

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF -1-

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Spécialité : Optique et Mécanique de Précision

Option : Matériaux et engineering

Par

Tahar BENNOUIOUA

Thème

*Etude de la résistance au choc thermique du verre
traité*

Soutenue le : 14/12/2022

devant le jury :

Président	BOUZID Said	Professeur	U. F. A Sétif -1
Rapporteur	HAMIDOUCHE MALOU Zahra	Professeur	U. F. A Sétif -1
Co-rapporteur	FANTOZZI Gilbert	Professeur	Laboratoire MATEIS INSA de Lyon
Examineur	BOUZIDI Ndjima	Professeur	Université de Bejaïa, Algérie
Examineur	BELGHALEM Hadj	MCA	Université de Tébessa, Algérie
Examineur	FACI Abdelaziz	MCA	U. F. A Sétif -1

Année universitaire : 2021 /2022



Remerciements

*En premier lieu, je remercie **Dieu**, le tout puissant de m'avoir accordé la patience, la force et le courage pour dépasser toutes les difficultés et achever ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein de deux entités, l'unité de recherche des matériaux émergents sous la direction du **Pr. Abdelghani MERDES** à qui J'adresse mes plus sincères remerciements, et au laboratoire des matériaux non métalliques, dont, je remercie vivement l'ex-directeur, **Pr. Nouredine BOUAOUADJA** et l'actuel directeur **Pr. Kamel LOUCIF** de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.*

*Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directeurs de thèse, **Mm Zahra MALOU** professeur à l'université de Sétif-1 et à **M. Gilbert FANTOZZI** professeur Emérite au laboratoire MATEIS, INSA de Lyon. Je voudrais leur exprimer ma profonde gratitude pour avoir brillamment dirigés ce travail de thèse et d'avoir partagés avec moi leur savoir et leurs multiples compétences, qu'ils trouvent entre ces modestes lignes les expressions de ma considération.*

Les remerciements suivants reviennent bien évidemment à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger mon travail de thèse :

*J'adresse mes remerciements à **M. Said BOUZID**, Professeur à l'université Sétif-1, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je suis très reconnaissant envers **Mm Ndjima BOUZIDI**, Professeur à Université de Bejaia qui m'a fait l'honneur d'être examinatrice de ce travail.*

*Que **M. Hadj BELGHALEM**, Maitre de conférences à l'université Tébessa et **M. Abdelaziz FACI**, Maitre de conférences à l'université de Sétif-1, qui m'ont fait l'honneur d'être examinateurs de mes travaux de thèse soient remercier pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement **M. Mohamed HAMIDOUCHE** professeur à l'université de Sétif 1.*

Je tiens à présenter mes profonds remerciements à tous les membres du laboratoire des matériaux non métalliques, de l'institut d'optique et de mécanique de précision, tous les membres de l'unité de recherche des matériaux émergents et mes collègues.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail de proche ou de loin.

Tahar BENNOUIOUA

Dédicace

A peine je viens de terminer la rédaction de cette thèse de doctorat, je voudrais

le dédier avec immense joie, un grand honneur et un cœur chaleureux :

A mes chers parents en signe de ma profonde reconnaissance pour toutes les sacrifices, tolérances et encouragements qu'ils ont bien voulu consentir pour moi, tous les mots restent faibles pour leurs exprimer mes sentiments et qu'ils

acceptent seulement ces lignes en guise de témoignage.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères, mes deux sœurs, tous mes amis, à tous ceux qui me sont chers et je suis cher.

Table des matières

Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
Introduction générale	01

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I. 1. Introduction	03
I. 2. Généralités sur le verre	04
1. 2. 1. Définition du verre	04
I. 2. 2. Structure du verre	05
I. 2. 3. Etat vitreux	06
I. 2. 4. Propriétés du verre	07
I.2.4.1. Propriétés mécaniques	07
I.2.4.1.1. Dureté	07
I.2.4.1.1.1. Comportement du verre vis-à-vis de l'indentation instrumentée	08
I.2.4.1.1.2. Fissuration des verres lors de l'indentation	09
I.2.4.1.2. Module élastique	10
I.2.4.1.3. Ténacité	11
I.2.4.2. Propriétés optiques	11
I.2.4.2.1. Transparence	11
I.2.4.3. Durabilité chimique	12
I.2.4.4. Défauts de verre	12
I.2.2.4.1. Défauts de surface	12
I.2.2.4.2. Défauts de volume	13
I. 3. Sablage	13
I. 3. 1. Définition du sablage	13
I. 3. 2. Erosion du verre	13
I. 3. 3. Paramètres influençant l'érosion	14
I.3.3.1. Paramètres liés aux conditions expérimentales	14
I.3.3.1.1. Vitesse de l'impact	14
I.3.3.1.2. Angle d'impact	14

I.3.3.1.3. Durée du sablage	15
I.3.3.1.4. Masse projetée	16
I.3.3.2. Paramètres liés aux particules érodantes	17
I.3.3.2.1. Forme des particules	17
I.3.3.2.2. Dureté des particules	18
I.3.3.3. Mécanismes d'arrachement de la matière	19
I.3.3.4. Quantification de l'érosion pour une cible fragile	20
I. 4. Renforcement du verre	21
I. 4. 1. Renforcement par voie chimique	21
I.4.1.1. Décapage par voie chimique	21
I.4.1.2. Echange ionique simple (trempe chimique)	22
I.4.1.3. Double échange ionique	24
I. 4. 2. Effet des paramètres technologiques sur l'échange ionique	25
I.4.2.1. Effet de la température du bain de trempe	25
I.4.2.2. Effet de la durée de l'échange	25
I.4.2.3. Effet de la composition du verre	26
I.4.2.4. Effet de la composition du bain	26
I. 4. 3. Effet de l'échange ionique sur les propriétés du verre	27
I.4.3.1. Propriétés mécaniques	27
I.4.3.1.1. Contrainte à la rupture	27
I.4.3.1.2. Dureté	28
I.4.3.1.3. Ténacité	29
I.4.3.2. Effet de l'échange ionique sur la morphologie de la surface du verre	29
I.4.3.3. Effet de l'échange ionique sur la résistance aux chocs thermiques	30
I. 4. 4. Renforcement par voie thermique	31
I.4.4.1. Trempe thermique	31
I.4.4.2. Recuit	31
I. 5. Techniques de dépôt de couches minces	32
I. 5. 1. Différentes techniques de dépôt de couches minces	32
I. 5. 2. Propriétés du ZnO	33
I.5.2.1. Structure et cristallographie	33
I. 5. 3. Principe du dépôt de couches minces par la technique du spray pyrolyse	34
I. 5. 4. Etapes du dépôt de couches minces par spray pyrolyse	35
I. 5. 5. Paramètres influençant le spray	37
I.5.5.1. Solution du précurseur	37

I.5.5.2. Température du substrat	37
I.5.5.3. Temps du dépôt	38
I.5.5.4. Distance buse-substrat	39
I.5.5.5. Type de solvant	39
I.5.5.6. Effet du dopage	40
I.5.5.7. Effet du recuit	40
I. 5. 6. Etapes de formation d'une couche mince	41
I. 5. 7. Revêtement par voie polymérique	43
I. 6. Choc thermique	44
I. 6. 1. Mécanismes de transfert de chaleur	44
I.6.1.1. Conduction	44
I.6.1.2. Convection	45
I.6.1.3. Rayonnement (radiation)	46
I. 6. 2. Choc thermique	46
I. 6. 3. Paramètres du choc thermique	47
I.6.3.1. Contraintes thermiques	47
I.6.3.2. Résistance aux chocs thermiques	49
I.6.3.2.1. Approche thermoélastique	50
I.6.3.2.2. Approche énergétique	53
I.6.3.2.3. Approche thermomécanique	54
I.6.3.2.4. Approche probabiliste	56
I.6.3.3. Comportement du verre vis-à-vis du choc thermique	56

Chapitre II

Procédures Expérimentales

II. 1. Objectif du travail	58
II. 2. Matériaux utilisés	58
II. 2. 1. Le verre	58
II. 2. 2. Nitrate de potassium	60
II. 2. 3 Acide fluorhydrique	60
II. 2. 4. Les solutions de précurseurs	61
II. 2. 5. Sable utilisé	62
II. 3. Dispositifs utilisés	62
II. 3. 1. Four de recuit	62

II. 3. 2. Dispositif d'échange ionique	63
II. 3. 3. Dispositif de sablage	63
II. 3. 4. Dispositif de spray pyrolyse	64
II. 3. 5. Dispositif de choc thermique	65
II.3.5.1. Partie mécanique	66
II.3.5.2. Partie commande (pilotage)	67
II. 4. Techniques de caractérisation	69
II. 4. 1. Analyse thermique	69
II. 4. 2. Caractérisation chimique par fluorescence des rayons « X »	70
II. 4. 3. Caractérisation mécanique	71
II.4.3.1. Flexion trois points	71
II.4.3.2. Indentation Vickers	72
II.4.3.2.1. Mesure de la dureté	73
II.4.3.2.2. Mesure de ténacité	73
II.4.3.2.3. Module instrumenté	74
II.4.3.2.4. Contrainte de compression induite échange ionique	74
II. 5. Spectroscopie UV-visible	75
II. 6. Profilomètre mécanique	75
II. 7. Diffraction des rayons « X »	76
II. 7. 1. Taille des cristallites	77
II. 8. Préparation des échantillons et déroulement des essais	77
II. 8. 1. Préparation des échantillons	77
II. 8. 2. Echange ionique simple	78
II. 8. 3. Echange ionique double	78
II. 8. 4. Dépôt de couches minces	79
II. 8. 5. Essais de choc thermiques	79

Chapitre III

Résultats et Discussions

III. 1. Introduction	81
III. 2. Résultats de la trempe chimique	81
III. 2. 1. Résultats de l'échange ionique simple	81
III.2.1.1. Effet des conditions de traitement sur la composition chimique de la couche trempée	81

III. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de traitement	81
III. 2. 1. 1. 2. Effet de la température du traitement	83
III. 2. 1. 2. Mesure de la profondeur de la couche trempée	85
III. 2. 1. 2. 1. Méthode 1 : Par décapage par HF et fluorescence des rayons X	85
III. 2. 1. 2. 2. Méthode 2 : Par micro-analyse (EDX)	86
III. 2. 1. 3. Evolution du taux d'échange en fonction du temps et de la température du traitement	88
III. 2. 1. 4. Caractérisation de la couche renforcée par indentation	89
III. 2. 1. 4. 1. Evolution des contraintes de compression en surface	89
III. 2. 1. 4. 2. Evolution de la dureté en fonction des conditions du traitement	90
III. 2. 1. 4. 2. 1. Effet de la température du traitement sur la dureté	90
III. 2. 1. 4. 2. 2. Effet du temps de traitement sur la dureté	91
III. 2. 1. 4. 2. 3. Evolution de la dureté à charge constante	92
III. 2. 1. 4. 3. Evolution de la ténacité en fonction des conditions de traitement	93
III. 2. 1. 4. 3. 1. Effet du temps de traitement	93
III. 2. 1. 4. 3. 2. Effet de la température de traitement	94
III. 2. 1. 4. 4. Evolution du module instrumenté (EiT) en fonction des conditions de traitement	95
III. 2. 1. 4. 4. 1. Effet du temps de traitement	95
III. 2. 1. 4. 4. 2. Effet de la température du traitement	95
III. 2. 2 Résultats du choc thermique de l'échange simple	96
III. 2. 2. 1. Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle après choc thermique	96
III. 2. 2. 2. Evolution de la différence de température critique (ΔT_c) en fonction du temps et la température de traitement	97
III. 2. 2. 3. Simulation des résultats expérimentaux du choc thermique (simple échange)	100
III. 2. 2. 3. 1. Températures transitoires	100
III. 2. 2. 3. 2. Contraintes transitoires	101
III. 2. 2. 3. 3. Contraintes en surface	101
III. 2. 2. 3. 4. Evolution du facteur d'intensité de contrainte	103
III. 2. 3 Résultats du double échange ionique	104
III. 2. 3. 1. Effet des conditions de traitement sur les propriétés mécaniques	105
III. 2. 3. 1. 1. Effet de la température de traitement	105
III. 2. 3. 1. 1. 1. Contrainte à la rupture	105

III. 2. 3. 1. 1. 2. Module élastique	106
III. 2. 3. 1. 2. Effet du temps du traitement	107
III. 2. 3. 1. 2. 1. Contrainte à la rupture	107
III. 2. 3. 1. 2. 2. Module élastique	107
III. 2. 4. Résultat du choc thermique (double échange ionique)	108
III. 2. 4. 1. Effet de la température de traitement	108
III. 2. 4. 1. 1. Contrainte à la rupture résiduelle	108
III. 2. 4. 1. 2. Module élastique résiduel	109
III. 2. 4. 2. Effet de la durée du traitement	110
III. 2. 4. 2. 1. Contrainte à la rupture résiduelle	110
III. 2. 4. 2. 2. Module élastique résiduel	111
III. 3. Résultats du sablage	112
III. 3. 1. Effet du sablage sur la transmission optique	112
III. 3. 2. Evolution de la rugosité induite par sablage	116
III. 3. 2. 1. Mesure de la rugosité par Profilomètre mécanique	116
III. 3. 2. 2. Topographie de surface par microscopie à force atomique AFM	118
III. 3. 3. Résultats du choc thermique des échantillons sablés et renforcés par trempé chimique	120
III. 3. 3. 1. Contrainte à la rupture résiduelle	120
III. 3. 3. 2. Module d'élasticité résiduel	120
III. 4. Résultats du dépôt de couche mince ZnO	121
III. 4. 1. Transmission optique des couches minces ZnO	122
III. 4. 1. 1. Effet de la molarité sur la transmission	122
III. 4. 1. 2. Effet de la température du substrat sur la transmission	124
III. 4. 1. 3. Evolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction de la nature de la solution	125
III. 4. 2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	126
III. 4. 3. Résultats de choc thermique des échantillons revêtus par des couches ZnO	131
III. 4. 3. 1. La contrainte à la rupture résiduelle après choc thermique	131
Conclusion générale et perspectives	133
Références	137
Résumé	153
Summary	154

Liste des figures

Figure I. 1	Représentation schématique du réseau de tétraèdres de SiO ₄	04
Figure I. 2	Représentation schématique : (a) réseau ordonné de SiO ₂ , (b) réseau vitreux désordonné, (c) structure désordonnée du verre dans le système SiO ₂ -CaO -Na ₂ O.	06
Figure I. 3	Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre : T _g est la température de transition vitreuse et T _c est la température de cristallisation.	07
Figure I. 4	Indenteur Vickers avec l'empreinte générée.	08
Figure I. 5	Empreintes d'indentations Vickers sous une charge de 29 N à gauche verre silico sodo calcique, à droite verre de silice M (fissures médianes), L (fissures latérales), C (cône d'Hertz).	09
Figure I. 6	Déformation élastique et plastique pendant l'essai d'indentation.	09
Figure I. 7	Différents types de fissures des verres normaux et anormaux.	10
Figure I. 8	Courbe typique d'indentation.	11
Figure I. 9	Fissures générées lors du sablage.	13
Figure I. 10	Taux d'érosion normalisé en fonction de la vitesse des particules.	14
Figure I. 11	Représentation schématique du taux d'érosion en fonction de l'angle d'impact pour les matériaux ductiles et fragiles.	15
Figure I. 12	Rugosité totale de surface en fonction de la durée de sablage pour différents angles.	16
Figure I. 13	Rugosité de la surface du verre en fonction de la masse projetée pour différents états.	17
Figure I. 14	Micrographies MEB des particules érodantes : (a) grenaille d'acier (400-500 μm), (b) billes de verre (63-106 μm), (c) SiO ₂ (106-125 μm), (d) Al ₂ O ₃ (106-125 μm), (e) WC (212 μm), (f) SiC (106-125 μm), (g) diamant (106-125 μm).	18
Figure I. 15	Variation du taux d'érosion d'un verre en fonction de la vitesse d'impact ayant une taille de (180-250) μm sous une incidence de 90°	19
Figure I. 16	Représentation schématique des mécanismes d'érosion possible : (a) micro usinage à faible angle d'attaque, (b) écaillage par fatigue à faible angle d'attaque, (c) déformation plastique ou rupture fragile à	20

	grand angle d'attaque, (d) micro fusion à la surface à grand angle d'attaque et (e) érosion macroscopique.	
Figure I. 17	Mécanismes de séparations des matériaux à partir d'une cible par érosion.	20
Figure I. 18	Transparence des échantillons en verre : (a) non traité, (b) érodé par sablage, (c) traité chimiquement par HF pendant 8h.	22
Figure I. 19	Echange ionique d'ions Na ⁺ (verre) par des ions K ⁺ contenus dans un sel fondu.	23
Figure I. 20	Distribution de la contrainte des échantillons traités dans KNO ₃ à 500°C puis dans NaNO ₃ /KNO ₃ 30/70% mol 30 min : (a) 12h, (b) 120h.	24
Figure I. 21	Epaisseur de la couche échangée en fonction du temps.	26
Figure I. 22	Résistance à la flexion en fonction du temps d'échange pour des bâtonnets de verre silico sodo calcique.	28
Figure I. 23	Dureté Vickers d'un verre en fonction du temps d'exposition sous une température de 565°C.	28
Figure I. 24	Micrographies optiques d'un verre d'aluminosilicate : (a) brut et (b) traité par échange ionique à 400°C durant 30 min.	29
Figure I. 25	Image AFM de la surface du verre brut.	29
Figure I. 26	Image AFM de la surface du verre après échange ionique.	30
Figure I. 27	Résistance aux chocs thermique d'un filtre de lumière en verre TPG en fonction de la durée d'échange traité à une température de 450°C.	30
Figure I. 28	Comparaison entre la distribution des contraintes résiduelles dans les verres renforcés par trempe chimique et thermique.	31
Figure I. 29	Courbe typique de recuit température- temps.	32
Figure I. 30	Techniques physiques et chimiques de dépôt des couches minces.	32
Figure I. 31	(a) Cellule primitive (lignes épaisses) du réseau de structure Wurtzite placé dans un prisme hexagonal, a et c sont les constantes du réseau, (b) schéma de surface découpé dans un monocristal avec différentes orientations cristallographiques.	33
Figure I. 32	Diffractogrammes des rayons "X" des couches minces à base de ZnO, solution (1) acétate de zinc, solution (2) chlorure de zinc avec une molarité de 0.2M/L sous une température de 400°C.	34
Figure I. 33	Représentation schématique de l'équipement de dépôts par spray pyrolyse.	35

Figure I. 34	Description des processus du dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.	37
Figure I. 35	Etapes de formation d'une couche mince : (1) nucléation, (2) croissance de noyaux et formation des îlots, (3) coalescence d'îlots et formation des grains, (4) coalescence des grains, (5) développement d'une couche continue.	42
Figure I. 36	Schéma de principe des trois principaux modes de croissance des couches : (a) croissance insulaire, (b) couche par couche et (c) mode de Stranski- Krastanov.	42
Figure I. 37	Etat des contraintes d'une plaque infinie choquée thermiquement : (a) choc descendant, (b) choc ascendant.	47
Figure I. 38	Réchauffement uniforme d'une barre maintenue par ses deux extrémités.	48
Figure I. 39	Exemples de génération de contraintes thermiques dans les céramiques. (a) contraintes dues à l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique ($\alpha_1 \neq \alpha_2$) (b) contraintes dues à la différence de dilatation thermique ($\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \dots$). (c) et (d) contraintes dues à la différence de dilatation thermique des composants Macroscopiques.	49
Figure I. 40	Variation du facteur de réduction de contrainte en fonction du temps et du nombre de Biot.	52
Figure I. 41	Evolution de la variation de température critique en fonction des longueurs de fissures.	54
Figure I. 42	Organigramme résumant l'aspect transitoire du choc thermique.	55
Figure I. 43	Evolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la taille du défaut normalisé (a/e) lors d'un choc thermique effectué à partir d'une température de 250°C.	56
Figure I. 44	Résistance mécanique en fonction de la différence de température imposée après un choc thermique.	57
Figure II. 1	Température de transition vitreuse du verre utilisé avec DSC ATG.	60
Figure II. 2	Représentation du procédé de détermination de la profondeur d'échange avec décapage et fluorescence des rayons "X".	61
Figure II. 3	Représentation de la poire de diffusion.	61
Figure II. 4	Micrographie du sable utilisé.	62
Figure II. 5	Four à parois métalliques utilisé pour l'opération du recuit.	63
Figure II. 6	Dispositif utilisé pour l'échange ionique.	63

Figure II. 7	Schéma du principe du dispositif de sablage.	64
Figure II. 8	(a) Appareil de type HOLMARC utilisé pour le dépôt de couche mince par spray pyrolyse, (b) l'interface graphique.	65
Figure II. 9	Illustration du dispositif du choc thermique.	66
Figure II. 10	Porte échantillon.	67
Figure II. 11	Composants utilisés dans le pilotage du dispositif.	68
Figure II. 12	Interface graphique de programmation du microcontrôleur.	68
Figure II. 13	Schéma du circuit électrique du montage du choc thermique.	69
Figure II. 14	Schéma d'alimentation électrique et pneumatique du dispositif.	69
Figure II. 15	Équipement d'analyse thermique de type SDT Q600.	70
Figure II. 16	Équipement de fluorescence des rayons « X » utilisé (Rigaku ZSX Primus IV).	71
Figure II. 17	Dispositif de flexion trois points.	71
Figure II. 18	Machine des essais mécaniques.	71
Figure II. 19	Micro Duromètre Zwick/Roell.	72
Figure II. 20	Empreinte d'indentation Vickers sur un verre traité par échange d'ions durant 5h à 400°C montrant les fissures latérales générées.	74
Figure II. 21	Spectrophotomètre de type UV-1800 Shimadzu utilisé.	75
Figure II. 22	Profilomètre mécanique de type KLA Tencor D- 500 utilisé.	76
Figure II. 23	Diffractomètre Bruker D8 utilisé.	77
Figure II. 24	Schéma explicatif de l'ensemble des étapes de préparation des échantillons.	78
Figure III. 1	Evolution du pourcentage massique du K ₂ O et Na ₂ O pour un verre brut et traité à 400°C à différentes durées.	82
Figure III. 2	Evolution du pourcentage massique du K ₂ O et Na ₂ O pour un verre brut et traité à 440°C à différentes durées.	83
Figure III. 3	Evolution du pourcentage massique du K ₂ O et Na ₂ O pour un verre brut et traité à 480°C à différentes durées.	83
Figure III. 4	Evolution de K ₂ O et Na ₂ O pour un verre brut et traité pendant 2 h dans différentes températures.	84
Figure III. 5	Evolution de K ₂ O et Na ₂ O pour un verre brut et traité pendant 5 h dans différentes températures.	84
Figure III. 6	Evolution de K ₂ O et Na ₂ O pour un verre brut et traité pendant 20 h dans différentes températures.	84

Figure III. 7	Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 30 h dans différentes températures.	85
Figure III. 8	Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 50 h dans différentes températures.	85
Figure III. 9	Evolution du pourcentage massique de K_2O et Na_2O en fonction de la profondeur pour un verre traité à $480^\circ C$ pendant 50 h obtenue par décapage avec HF et fluorescence des rayons « X ».	86
Figure III. 10	Représentation de la ligne d'analyse (100 μm) balayée sur la coupe transversale avec micro-analyse (EDX) du bord vers le cœur de l'échantillon.	87
Figure III. 11	Concentration de K_2O et Na_2O en fonction de la profondeur pour un verre traité à $480^\circ C$ pendant 50 h obtenue par EDX.	87
Figure III. 12	Evolution du taux d'échange entre le potassium et le sodium en fonction du temps de traitement.	88
Figure III. 13	Evolution du taux d'échange entre le potassium et le sodium en fonction de la température de traitement.	89
Figure III. 14	Evolution de la contrainte de compression en fonction de la profondeur pour un verre traité pendant 50h sous une température de $480^\circ C$.	90
Figure III. 15	Evolution de la dureté en fonction de la charge pour différentes températures pour un temps de maintien de 50 h.	91
Figure III. 16	Evolution de la dureté en fonction de la charge pour différents temps de maintien pour une température de traitement de $480^\circ C$.	92
Figure III. 17	Evolution de la dureté en fonction du temps de traitement avec une charge de 9 N à différentes températures de traitement.	92
Figure III. 18	Evolution de la dureté avec une charge de 5 N à différents temps et températures de traitement.	93
Figure III. 19	Evolution de la ténacité en fonction de la charge pour un verre traité pendant 50 h à différents temps.	94
Figure III. 20	Evolution de la ténacité en fonction de la charge pour un verre traité pendant 50 h à différentes températures.	94
Figure III. 21	Evolution du module instrumenté pour un verre traité à $480^\circ C$ à différents temps.	95
Figure III. 22	Evolution du module instrumenté pour un verre traité pendant 50 h à différentes températures.	96

Figure III. 23	Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de ΔT_c pour une durée de 50 h différentes températures.	97
Figure III. 24	Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de ΔT_c pour une température de 480°C pour différents temps.	98
Figure III. 25	Evolution de la différence de température critique du choc thermique pour différentes températures temps de traitement.	99
Figure III. 26	Evolution de la différence de température critique du choc thermique pour différentes temps de traitement.	99
Figure III. 27	Evolution des températures transitoires simulées d'un choc thermique en fonction de la demi-épaisseur.	100
Figure III. 28	Evolution des contraintes transitoires en fonction de la demi-épaisseur pour différentes températures de traitements.	101
Figure III. 29	Evolution des contraintes thermiques en surface en fonction du temps de refroidissement.	102
Figure III. 30	Contraintes superficielles et contraintes de compression induites en surface par le traitement d'échange d'ions en fonction de la profondeur.	102
Figure III. 31	Facteur d'intensité de contrainte thermique $K(a, t)$ en fonction de la longueur des fissures pour le verre brut et le verre traité par échange ionique à différentes températures.	104
Figure III. 32	Evolution du pourcentage massique des éléments alcalins Na_2O et K_2O en fonction du type de traitement d'échange ionique.	105
Figure III. 33	Evolution de la contrainte à la rupture pour un verre brut et traité par simple et double échange durant 15 min à différentes températures.	106
Figure III. 34	Evolution du module élastique pour un verre brut et traité par simple et double échange durant 15 min à différentes températures.	106
Figure III. 35	Evolution de la contrainte à la rupture d'un verre brut traité par simple et double échange à 400°C avec différents temps de traitement.	107
Figure III. 36	Evolution du module élastique pour un verre brut et traité par simple et double échange à 400°C avec différents temps de traitement.	108
Figure III. 37	Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de ΔT pour un verre brut et traité pendant 15 min différentes températures.	109
Figure III. 38	Evolution du module élastique résiduel en fonction de ΔT pour un verre brut et traité pendant 15 min différentes températures.	110

Figure III. 39	Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de ΔT pour un verre traité à 400°C différents temps d'immersion.	111
Figure III. 40	Evolution du module élastique résiduel en fonction de ΔT pour un verre traité à 400°C différents temps d'immersion	112
Figure III. 41	Evolution de la transmission optique d'un verre brut sablé avec différentes masses de sable.	113
Figure III. 42	Evolution de la transmission optique d'un verre sablé trempé avec différentes masses de sable.	114
Figure III. 43	Evolution de la transmission optique d'un verre trempé-sablé avec différentes masses de sable.	114
Figure III. 44	Spectres de la transmission des échantillons recuit-sablé, sablé-trempé et trempé-sablé.	115
Figure III. 45	Evolution de la transmission optique ($\lambda = 550$ nm) en fonction de la masse projetée.	116
Figure III. 46	Evolution de la rugosité arithmétique en fonction de la masse projetée pour différents états de traitement : Recuit sablé (R-S), trempé-sablé(T-S) et sablé-trempé(S-T).	117
Figure III. 47	Evolution de la rugosité totale en fonction de la masse projetée pour différents états de traitement : Recuit sablé (R-S), trempé-sablé(T-S) et sablé-trempé(S-T).	117
Figure III. 48	Topographies de surface des échantillons érodés avec une masse de sable de 300 g obtenues par AFM. Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de ΔT pour les différents états du verre.	119
Figure III. 49	Evolution du module élastique en fonction de ΔT pour les différents états du verre.	120
Figure III. 50	Evolution de la transmission optique d'un verre brut et revêtu en fonction de la molarité sous une température de 350°C : (a) chlorure de zinc, (b) acétate de zinc.	121
Figure III. 51	Evolution de la transmission optique d'un verre brut et revêtu d'une couche mince de zinc avec une molarité de 0.2M : (a) acétate de zinc, (b) chlorure de zinc.	122
Figure III. 52	Evolution de l'épaisseur de la couche déposée d'acétate et de chlorure de zinc en fonction du temps.	125
Figure III. 53	Fiche standard de base de données ICDD [01-070-2551].	126

Figure III. 54	Spectre de diffraction du substrat en verre silico sodo calcique.	127
Figure III. 55	Spectres de diffraction des films minces obtenus à partir d'acétate et	127
Figure III. 56	de chlorure de zinc avec une molarité de 0.2 M sous une température de 350°C.	128
Figure III. 57	Spectres de diffraction des films minces à base de chlorure de zinc avec une molarité de 0.2 M à 350°C et 400°C.	129
Figure III. 58	Spectres de diffraction des films minces obtenus à partir d'acétate de chlorure de zinc avec une molarité de 0.1 M sous une température de 350°C.	130
Figure III. 59	Spectres de diffraction des films minces de ZnO obtenus à partir d'acétate de zinc avec différentes molarités.	131
Figure III. 60	Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de ΔT à différents temps de traitement pour une couche obtenue à base de : a- Acétate de zinc, b- chlorure de zinc.	132

Liste des tableaux

Tableau I. 1	Classification des oxydes qui entrent dans formation du verre.	05
Tableau I. 2	Micro dureté de différents types de verre.	08
Tableau I. 3	Principaux modes de transfert de chaleur	44
Tableau I. 4	Coefficient de transfert superficiel de chaleur (estimation).	46
Tableau II. 1	Composition en pourcentage massique et molaire du verre silico sodo calcique utilisé.	58
Tableau II. 2	Caractéristiques physiques du verre utilisé.	58
Tableau II. 3	Caractéristiques usuelles du KNO_3 .	59
Tableau II. 4	Quelques propriétés des précurseurs utilisés.	62
Tableau II. 5	Composition chimique du sable utilisé en pourcentage massique.	62
Tableau II. 6	Paramètres fixes et variables du dépôt des couches de ZnO .	79

Liste des symboles

Si	: Silicium
Na	: Sodium
K	: Potassium
Ca	: Calcium
Al	: Aluminium
O	: Oxygène
T_g	: Température de transition vitreuse
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
T_c	: Température de fin de cristallisation
HV	: Dureté Vickers
HK	: Dureté KNOOP
F	: Charge d'indentation
d	: Diagonale moyenne de l'empreinte
E_{iT}	: Module élastique expérimental
E_d	: Module élastique de l'indenteur
ν	: Coefficient de poisson de l'indenteur
h_{max}	: Pénétration maximale de l'indenteur
F_{max}	: Force maximale exercée par l'indenteur
h_p	: Profondeur rémanente de l'empreinte plastique
h_r	: Profondeur plastique sous charge
I_t	: Intensité de lumière transmise
β	: Coefficient d'absorption
I₀	: Intensité initiale
x	: Epaisseur ou distance parcourue
HF	: Acide fluorhydrique
R_t	: Rugosité totale
R_a	: Rugosité arithmétique
V	: Volume de matière enlevé
C_r	: Fissure radiale
σ_r	: Résistance à la rupture
C	: Demi-profondeur de la fissure
K_{IC}	: Facteur d'intensité de contrainte

Z	: Facteur de forme du défaut
Li	: Lithium
Å	: Angström
AFM	: Microscopie à force atomique
TPG	: Thermally polished glass
PVD	: Physical vapor deposition
CVD	: Chemical vapor deposition
Cl	: Chlore
DRX	: Diffraction des rayons X
Cu	: Cuivre
eV	: Electron volt
Sr	: Strontium
In	: Indium
Ga	: Gallium
M	: Molarité
q_x	: Taux de transfert de chaleur
δT/δx	: Gradient de température dans la direction du flux
K	: Conductivité thermique du matériau
Q	: Flux de chaleur transmis par convection (W)
H	: Coefficient de transfert de chaleur par convection (Wm ² C ⁻¹).
T_{paroi}	: Température de surface du solide (°C).
T_{fluide}	: Température du fluide loin de la surface du solide (°C).
S	: Aire de la surface de contact fluide/solide (m ²).
T_i	: Température initiale
T_f	: Température finale
σ	: Contrainte thermique induite
E	: Module de Young
α	: Coefficient de dilatation thermique
FIC	: Facteur d'intensité de contrainte
f	: Facteur géométrique
ε	: Déformation
ψ	: Facteur de réduction de contrainte
β	: Nombre de Biot
	: Différence de température critique

ΔT_c	: Paramètre de choc thermique dur
R	: Paramètre de choc thermique doux
R'	: Compressibilité du matériau
χ	: Energie de surface du matériau
γ	: Densité de fissures
N	: Longueur initiale des fissures
L₀	: Longueur des fissures minimale
L_m	: Longueur finale des fissures
L_f	: Chaleur spécifique
C_p	: Taille du défaut
c	: Méditerranéen float glass
MFG	: Environnement de développement intégré
EDI	: Analyse thermo gravimétrique
ATG	: Analyse calorimétrique différentielle à balayage
DSC	: Contrainte de compression
σ_c	: Longueur d'onde
λ	: Angle de diffraction de Bragg
θ	: Taille des cristallites
D	: Longueur à mi-hauteur
FWHM	

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le verre est l'un des premiers matériaux de synthèse mis au point par l'homme. Il présente des caractéristiques bien spécifiques. Sa transparence et sa facilité de mise en forme n'ont fait que varier ses domaines d'application. Son inconvénient majeur, est sa grande fragilité. La résistance mécanique du verre est gouvernée non seulement par la présence des défauts internes comme les impuretés et autres bulles d'air emprisonnées lors de sa solidification, mais aussi et d'un degré plus important par les microfissures qui se trouvent en surface provenant du processus de fabrication et de manutention qui ont de surcroît une distribution aléatoire. Ces défauts jouent le rôle d'initiateurs et de concentrateurs de contraintes conduisant à la rupture prématurée.

Pour améliorer ces caractéristiques mécaniques, il suffit de neutraliser ces défauts superficiels par des procédés de renforcement surfacique. La trempe chimique basée sur les échanges ioniques se produisant par diffusion, la trempe thermique un procédé de renforcement thermomécanique, ou bien les revêtements oxydo-métalliques sont les plus appropriés. Parmi ces techniques de dépôt, la pulvérisation par spray pyrolyse, méthode très simple d'utilisation et peu onéreuse, qui connaît une grande expansion dans l'industrie du verre plat.

Dans nos régions sahariennes, le processus de l'érosion par le vent de sable est un phénomène très présent qui engendre un endommagement catastrophique superficiel des matériaux fragiles, en particulier les verres et constitue un danger progressif et permanent. Ces dégradations font du verre un matériau très vulnérable vis-à-vis des diverses sollicitations mécaniques et ou thermiques dues à des brusques changements de température conduisant à un choc thermique. Ce dernier est dû à un gradient de température qui résulte d'un réchauffement ou d'un refroidissement brusque d'une pièce fragile.

Dans ce travail de thèse, nous avons opté pour le renforcement d'un verre silico sodocalcique par échange ionique à base de nitrate de potassium KNO_3 afin d'étudier son comportement aux chocs thermiques descendants et doux par jet d'air comprimé et symétrique sur les deux faces. L'échange d'ions se produit suite à l'immersion du verre dans un bain de sel fondu. Dans le cas de l'utilisation du KNO_3 , des ions Na^+ sont remplacés par des ions K^+ . Le rayon atomique de ces derniers est nettement supérieur à celui des ions Na^+ . Ce traitement engendre des contraintes de compression superficielles. Les effets des paramètres technologiques comme la durée de l'immersion dans le bain et la température du traitement qui gouvernent les contraintes de compression générées et la profondeur de diffusion atteinte ont été étudiés.

Le deuxième moyen de renforcement adopté dans notre travail, c'est le dépôt d'une couche mince de ZnO par la technique de spray pyrolyse. Deux solutions de précurseur ont été utilisées à cet effet, le chlorure de zinc et l'acétate de zinc, tenant compte de la molarité et de la température de dépôt et bien d'autres paramètres comme le facteur de flux et le débit.

Dans le but de mettre en évidence l'effet de la présence des fissures superficielles du verre qui sont la cause principale de sa rupture ainsi que sa résistance au choc thermique, des essais d'érosion par sablage ont été menés, La taille et la distribution aléatoires de ces défauts volontairement introduits, dépend essentiellement de la masse, la granulométrie, la vitesse et la nature du sable projeté.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier le comportement aux chocs thermiques du verre silico-sodo-calcique renforcé par les différentes techniques citées précédemment. Pour atteindre le même but, nous avons également effectués un échange ionique double dans un bain mixte de nitrate de potassium KNO_3 et NaNO_3 , sous deux différentes températures. En outre l'effet du renforcement par échange ionique d'un verre érodé par sablage sur son comportement au choc thermique a été étudié.

Ce travail de thèse s'articule sur trois principaux chapitres :

Le **premier chapitre** est consacré aux rappels bibliographiques, dans lequel nous présentons l'aspect théorique des différentes techniques de renforcement du verre par le simple et le double échange ionique, de même que les conditions expérimentales de traitement et leurs effets sur l'ensemble des propriétés du verre renforcé. Ainsi que le dépôt de couche mince d'oxyde de zinc par la technique du spray pyrolyse et les paramètres technologiques à prendre en considération lors du dépôt. Le procédé de sablage et les facteurs qui le gouvernent et son influence sur la résistance mécanique du verre et par voie de conséquence sur la résistance au choc thermique a été aussi abordé. Les différentes approches utilisées pour l'analyse du choc thermique sont ensuite détaillées. Un regard plus pointu a été consacré à l'approche en termes de facteur d'intensité de contrainte.

Dans le **deuxième chapitre**, nous avons présentés les matériaux utilisés dans notre étude, les dispositifs de traitement ainsi que les techniques de caractérisation.

Dans le **troisième chapitre**, les différents résultats expérimentaux et simulés obtenus se rapportant à l'effet des diverses techniques de renforcement utilisées sur les propriétés mécaniques du verre et sur son comportement au choc thermique ont été analysés et interprétés.

Finalement, notre travail de thèse est achevé par une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants obtenus.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I. 1. Introduction

Le verre à base d'oxydes existe depuis des millions d'années, c'est un matériau qui a fasciné et suscité beaucoup d'intérêt à l'échelle scientifique et technologique. Ce mystérieux matériau a été uniquement utilisé comme émaux décoratifs en Mésopotamie et en Egypte, mais au fil des années l'homme a pu développer des connaissances et un savoir-faire afin d'élargir les domaines d'application, notamment dans l'architecture, la télécommunication, le transport, l'ingénierie...etc. La façon avec laquelle il est préparé peut modifier ses propriétés.

Aujourd'hui, l'industrie du verre a connu un développement considérable avec un taux de production élevé et une qualité meilleure. Il entre dans des nouvelles applications car il répond à beaucoup d'exigences vu qu'il est transparent, inerte chimiquement, résistant, écologique et recyclable. Donc les fabricants du verre visent toujours à concevoir des produits verriers fonctionnels en améliorant les performances et la qualité de ce matériau, et en l'impliquant ainsi dans de vastes domaines comme la chimie, l'optique, la mécanique et l'électronique.

L'amélioration des performances de ce matériau exceptionnel, dépend dans la majorité des cas, de la qualité de sa surface. Cette dernière est très souvent exposée aux agressions extérieures qui sont responsable de l'abaissement de ses propriétés optiques et mécaniques. La dégradation surfacique par impacts de sable des objets en verre dans les régions sahariennes algériennes est inévitable et permanente. Le phénomène de l'érosion par vent de sable consiste à l'arrachement des particules de la cible suite à un impact à grande vitesse par des particules de sable, ce qui affecte considérablement la surface de l'objet étant la première exposée et sa résistance mécanique suite aux nombreux défauts de surface ainsi générés. Sa répercussion directe sera sur la rugosité de surface qui va augmenter considérablement, ce qui a pour conséquence l'altération des propriétés optiques entre autres la diminution de la transmission optique.

Le recours à des traitements de surface est devenu donc indispensable pour renforcer le verre. Dans le but de limiter l'effet catastrophique des endommagements de surface, en freinant la propagation ou en induisant la fermeture des fissures superficielles qui s'activent suite à des sollicitations mécaniques ou thermiques, des contraintes de compression superficielles sont induites par différents procédés. Les procédés de trempe thermo-chimique par échange d'ions sont les mieux indiqués. Ces procédés consistent à la modification de la nature chimique de la surface du verre en l'immergeant dans un bain de sel ou par le dépôt d'un revêtement de couche mince transparente de ZnO qui sert à remplir les défauts de surface.

Parmi les sollicitations thermiques auxquelles les produits verriers peuvent être exposés, on distingue le choc thermique qui peut être qualifié de dur ou bien mou et cela selon sa sévérité.

Dans notre étude, le verre préalablement renforcé avec les différentes techniques précitées, est soumis à un choc thermique descendant et doux par jet comprimé. Dans un premier lieu et pour mettre en évidence de l'effet de la trempe thermo chimique ainsi que le dépôt de couche mince sur l'ensemble des propriétés du verre. Dans un deuxième lieu, l'amélioration de sa résistance aux chocs thermique.

I. 2. Généralités sur le verre

1. 2. 1. Définition du verre

De nombreuses définitions sont citées dans la littérature pour définir le verre, donc du point de vue opérationnel et selon Zarzicky, le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'est pas cristallisé et on désigne aussi le mot verre par « un *solide non cristallin, présentant le phénomène de transition vitreuse* » [1] [2]. Du point de vue physico-chimique, c'est un liquide surfondu figé. Selon Scholze [3], il présente une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse des solides cristallins qui possèdent une structure arrangée et périodique dans l'espace.

Les oxydes formateurs du réseau vitreux possèdent les plus grandes forces de liaisons, et une grande stabilité. Ces propriétés en font une charpente du réseau. Ils forment des liaisons fortes avec l'oxygène car l'atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène par des liaisons covalentes formant une entité appelée tétraèdre de silice SiO_4 ou bien des « briques ». Ces entités tétraédriques se joignent par les sommets formant des angles les uns par rapport aux autres ce qui donne un réseau tridimensionnel (**Fig. I. 1**).

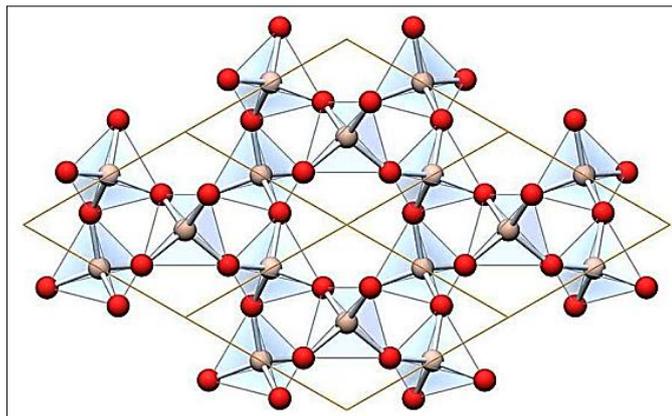


Fig. I. 1 : Représentation schématique du réseau de tétraèdres de SiO_4 [4]

Les oxydes modificateurs ou bien fondants qui sont généralement des alcalins ou des alcalino-terreux tels que le Na_2O et le CaO , possèdent un rayon atomique supérieur à celui des formateurs du réseau. Ils ont un effet remarquable sur la diminution de la viscosité du mélange

en fusion, et abaissent significativement la température du liquidus en provoquant la rupture des liaisons dans le réseau entre l'oxygène et les cations formateurs.

Les oxydes intermédiaires peuvent être introduits selon la fonction désirée. Ils peuvent jouer le rôle de formateurs ou bien modificateurs du réseau. L'oxyde le plus souvent utilisé est l'alumine (Al_2O_3) qui a un rôle très important dans la modification de la structure car il participe à la diminution de la mobilité des ions alcalins. Le tableau.1 regroupe l'ensemble des principaux oxydes qui rentrent dans la formation du verre.

Tableau I. 1 : Classification des oxydes qui entrent dans formation du verre [1].

Oxydes formateurs	Oxydes modificateurs	Oxydes intermédiaires
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_5	BaO	TiO_2
V_2O_5		

I. 2. 2. Structure du verre

Le réseau du verre est un réseau aléatoire et continu formé d'unités tétraédriques de silice SiO_4 liés par leurs sommets et organisés d'une manière anarchique dont l'angle entre eux est au tour de 145° (**Fig. I. 2. a**), alors que dans le cas du quartz leur arrangement est très régulier et l'angle est de 140° (**Fig. I. 2. b**). Ces liaisons à l'intérieur du réseau sont souvent des liaisons covalentes et ioniques ayant aussi une distribution aléatoire. Une structure du verre avec des oxydes modificateurs est représentée sur la figure (**Fig. I. 2. c**).

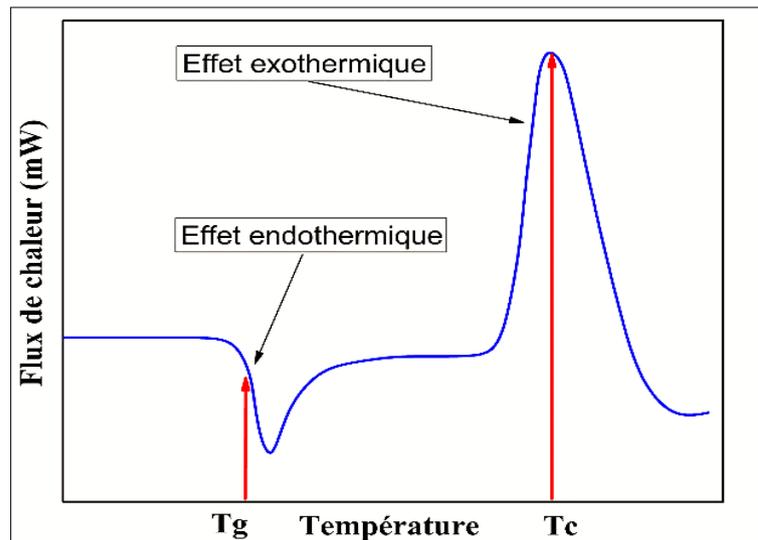


Fig. I. 3 : Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre : T_g est la température de transition vitreuse et T_c est la température de cristallisation.

I. 2. 4. Propriétés du verre

I. 2. 4. 1. Propriétés mécaniques

I. 2. 4. 1. 1. Dureté

La dureté est la résistance d'un matériau solide à sa pénétration [7]. Dans le cas d'une dureté Vickers, on utilise une pyramide en diamant supposée indéformable, ayant un angle de 136° entre les faces opposées (Fig. I. 4). Pour la dureté Knoop on utilise un pénétrateur sous forme de losange dont l'angle entre chaque deux facettes adjacentes est de 172.5° et 130° . Si on considère que la longueur la plus grande « d » du parallélogramme résultant, dans ce cas l'équation de la dureté s'écrit :

$$HV = 0.1855 \frac{F}{d^2} \quad (\text{I. 1})$$

$$HK = 1.4233 \frac{F}{d^2} \quad (\text{I. 2})$$

Où :

HV : dureté Vickers ;

HK : dureté Knoop ;

F : charge d'indentation ;

d : diagonale moyenne de l'empreinte.

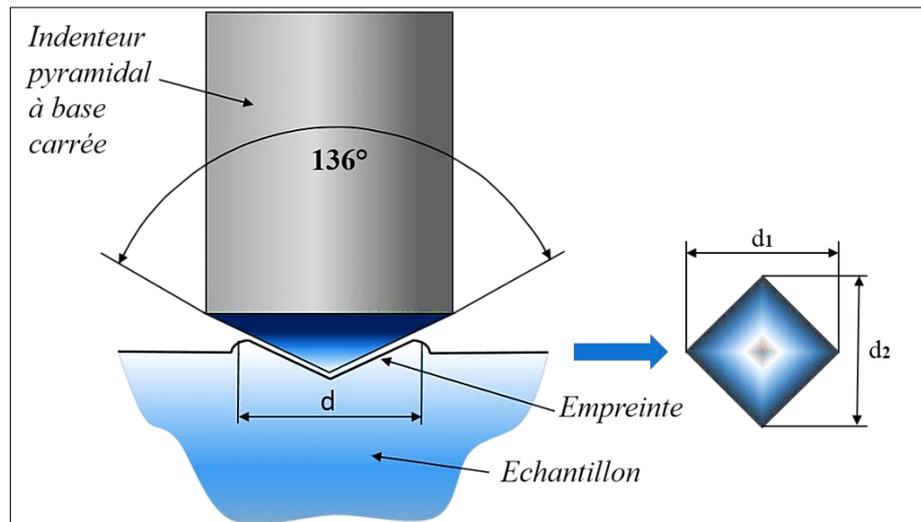


Fig. I. 4: Indenteur Vickers avec l'empreinte générée.

Les valeurs de la micro dureté de plusieurs types de verre sont représentées sur le tableau

(I. 2) :

Tableau I.1: Micro dureté de différents types de verre [8].

Type de verre	Micro dureté H (GPa)
Silice	7.0 - 7.5
Aluminosilicate	5.4 - 5.9
Borosilicate	5.8 - 6.6
Silico-sodo-calcique	5.4 - 6.6
Verre à plomb	4.5
Aluminophosphate	3.2

I. 2. 4. 1. 1. 1. Comportement du verre vis-à-vis de l'indentation instrumentée

La technique de l'indentation instrumentée est la méthode la plus indiquée pour la détermination de nombreuses propriétés du verre tels que : le module d'élasticité, la dureté, la ténacité. Quand l'indenteur diamanté entre en contact avec la surface du verre et sous l'effet d'un chargement localisé, lors du retrait de l'indenteur, un léger rétrécissement de la taille de l'empreinte aura lieu en raison de la récupération élastique. L'empreinte permanente (plastique) produite est souvent due à une densification et/ou des glissements locaux.

Les verres sont qualifiés de normaux et anormaux vu leur comportement vis-à-vis de l'indentation [9] [10] (Fig. I. 5), les verres anormaux sont des verres ayant peu ou pas d'ions modificateurs, comme le verre de silice qui est un verre anormal typique, Ils ont une limite d'élasticité élevée au cisaillement et une faible limite d'élasticité à la dilatation. Ils présentent des fissures par densification [11] sous l'indenteur appelées fissures en cône d'Hertz, ce qui leur permet de présenter une empreinte enfoncée par l'indentation. Inversement aux verres normaux ayant au taux élevé d'ions modificateurs (verre silico sodo calcique) qui présentent

une faible aptitude de densification et des fissures médianes et latérales et qui ont une faible limite d'élasticité au cisaillement ce qui permet l'apparition du phénomène de bourrelet sur les bords de l'indentation [12] [13] .

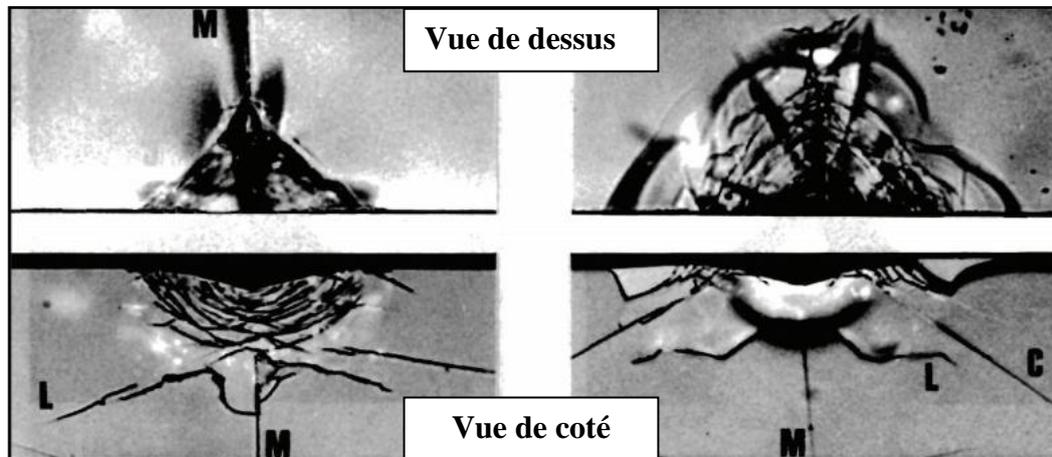


Fig. I. 5 : Empreintes d'indentations Vickers sous une charge de 29 N à gauche verre silico sodo calcique, à droite verre de silice M (fissures médianes), L (fissures latérales), C (cône d'Hertz) [14].

La figure (I. 6) regroupe l'ensemble des phénomènes qui peuvent avoir lieu lors de l'essai d'indentation du verre.

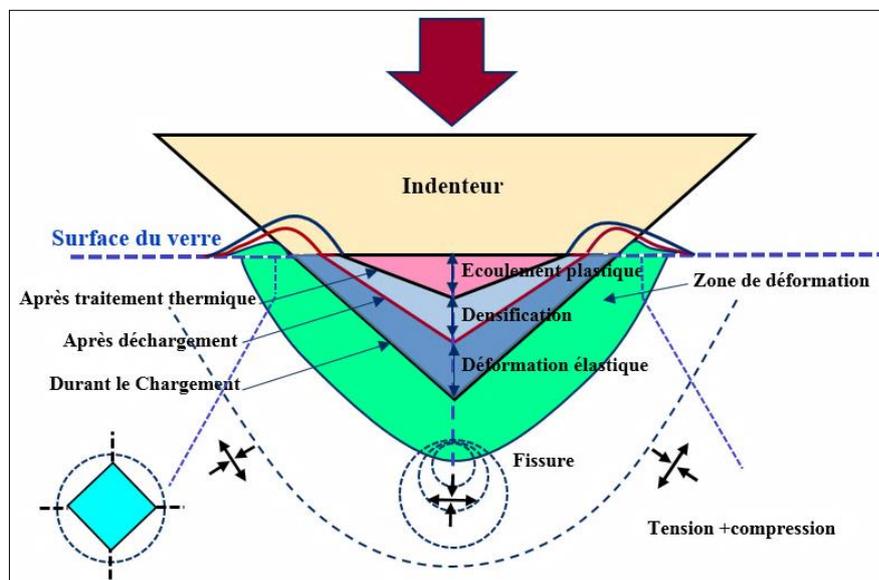


Fig. I. 6 : Déformation élastique et plastique pendant l'essai d'indentation [13].

I. 2. 4. 1. 1. 2. Fissuration des verres lors de l'indentation

La figure (I. 7) illustre les différents modes de fissuration lors d'une indentation. La fissuration conique (A) est produite par un indenteur conique, tandis que les fissures radiales, médianes et latérales (B, C, D, E) sont issues d'un indenteur pointu (Vickers ou de Berkovich). Les fissures combinées de type médianes (C), radiales (B) et palmqvist [15].

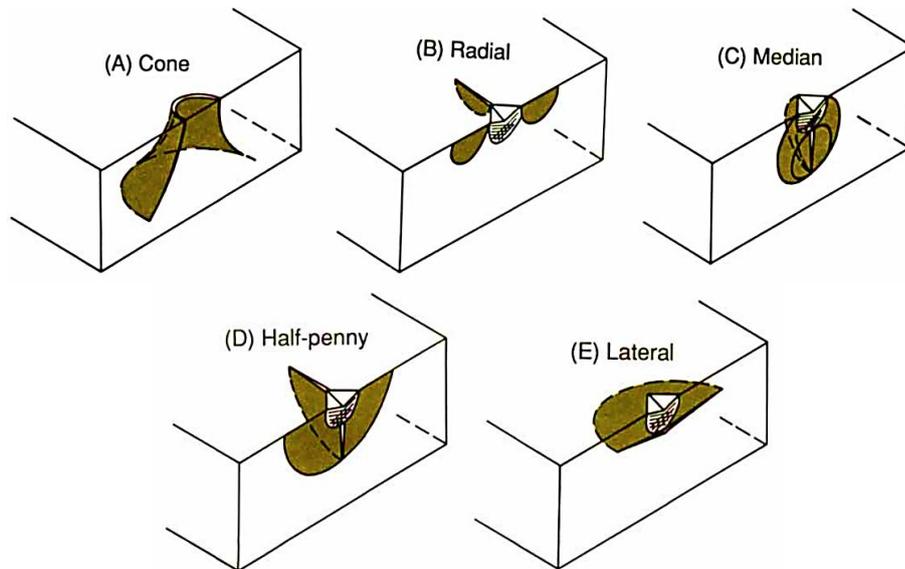


Fig. I. 7 : Différents types de fissures des verres normaux et anormaux [16].

I. 2. 4. 1. 2. Module élastique

Le module élastique est une grandeur intrinsèque du matériau, il est défini par le rapport de la contrainte à la déformation plastique provoquée par cette contrainte. L'indentation instrumentée est l'une des techniques les plus courantes de mesure du module élastique du verre. Les premiers travaux de recherche pour mesurer le module élastique expérimentalement remontent aux années 1970, par M. KH. Shorchorov et al [17]. Ces derniers ont utilisé la technique de la micro dureté instrumentée pour l'obtention de la courbe charge-décharge (**Fig. I. 8**). En 1992, la méthode d'Oliver et Pharr [18] a été introduite pour la première fois pour la détermination du module d'élasticité à partir des données de la courbe charge déplacement en utilisant la formule proposée par C. Ullner et al [19] :

$$EiT = (1 - \nu_s^2) \left(\frac{5.66 \left(h_{\max} - 0.64 \frac{F_{\max}}{S} \right)}{S} - \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} \right)^{-1} \quad (\text{I. 3})$$

Avec : $E_d = 1000$ GPa et $\nu = 0.3$, ce sont les constantes élastiques de l'indenteur diamanté.

Plusieurs grandeurs liées à la pénétration de l'indenteur peuvent être déterminées à partir de la courbe charge décharge tels que :

- h_{\max} : la pénétration maximale de l'indenteur ;
- F_{\max} : la force maximale exercée ;
- h_p : la profondeur rémanente de l'empreinte plastique ;
- h_r : la profondeur plastique sous charge.

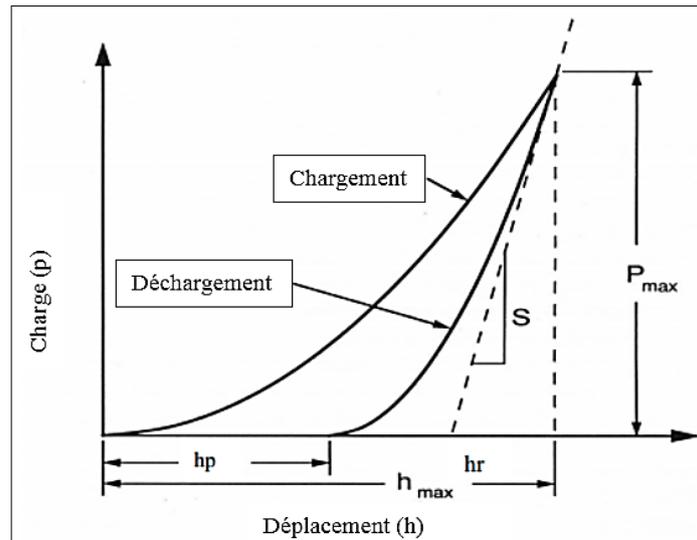


Fig. I. 8 : Courbe typique d'indentation [20] [21].

I. 2. 4. 1. 3. Ténacité

C'est une propriété mécanique qui caractérise la résistance à la propagation d'une fissure [22]. Lors des essais de duretés des matériaux fragiles, il y aura en plus de l'empreinte, une propagation des fissures à partir des extrémités de l'empreinte générée [23]. La relation entre la ténacité et la propagation des fissures a fait l'objet de plusieurs études. D'après Z. Tóth [24], suite à un traitement d'échange ionique à 370°C durant 60 min d'un verre silico sodocalcique dans un bain de KNO_3 avec implantation d'ions d'argon Ar^+ , la ténacité a évolué de $0.81 \pm 0.07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ jusqu'à $1.23 \pm 0.16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Quant à K. Ayadi et al [25], qui ont montré qu'un traitement par échange d'ions dans un bain de KNO_3 pendant 2 h, sous une température de 480°C, a conduit à la guérison des fissures issues d'une indentation avec une charge de 5 N.

I. 2. 4. 2. Propriétés optiques

I. 2. 4. 2. 1. Transparence

La propriété la plus remarquable du verre plat c'est sa grande transmittance de lumière dans le spectre du visible compris entre 0.4 et 0.75 μm . Cette propriété importante est expliquée par le fait que les transitions électroniques se produisent dans le domaine UV, aussi par le fait d'absence des défauts de grande taille responsable de la dispersion de la lumière. La manipulation courante du verre fait l'objet d'apparition de défaut de surface, ce qui altère facilement les couches superficielles et affecte les propriétés mécaniques et optiques.

La détermination de l'intensité de la lumière transmise par un matériau peut être déduite à partir de la formule de Beer- Lambert :

$$I_t = I_0 \exp(-\beta x) \quad (\text{I. 4})$$

Avec :

- β : Coefficient d'absorption (mm^{-1}) qui en fonction de la longueur d'onde ;
- I_0 : Intensité initiale ;
- x : Épaisseur ou la distance parcourue.

1. 2. 4. 3. Durabilité chimique

Le terme durabilité chimique du verre désigne sa résistance aux actions corrosives par l'eau, solutions aqueuses d'acide, les sels, les atmosphères humides et les agents chimique en général. La majorité des verres se dissolvent dans l'acide fluorhydrique (HF) car il provoque la rupture des liaisons du réseau vitreux ce qui est exploité dans la gravure du verre. Même les verres ayant des propriétés chimiques excellentes peuvent être attaqués significativement en présence d'un pH élevé et surtout sous l'effet de la température élevée [26]. La durabilité chimique peut être améliorée en diminuant la teneur des alcalins. Lors du contact du verre avec l'eau il y aura la formation de l'hydroxyde de sodium ce qui n'est pas néfaste à court terme, mais avec le temps cette solution formée provoque la corrosion du verre ce qui implique une coloration permanente et la formation d'un film de carbonate de sodium. Elle peut être améliorée aussi en attaquant la surface par des fumées d'oxyde de soufre, le trioxyde de soufre réagit avec le sodium de la surface et permet ainsi la formation de sulfate de sodium qui après lavage laisse une surface durable chimiquement [27] [28].

1. 2. 2. 4. Défauts de verre

La résistance mécanique du verre est gouvernée par la présence de défauts. Ces derniers sont généralement issus du processus d'élaboration et de la mise en forme du verre, ils peuvent être classés en deux catégories [29] :

1. 2. 2. 4. 1. Défauts de surface

Ils se subdivisent en quatre groupes essentiels :

- Fissures macroscopiques (longues) : ce sont des fissures ayant une longueur de quelques centaines de millimètres et leurs profondeurs peuvent être détectées manuellement ou bien par microscopie ;
- Fissures microscopiques : ce sont des fissures invisibles à l'œil nu qui peuvent être révélées uniquement par voie chimique, leur nombre est très important (des milliers/ cm^2). Ils apparaissent au cours de l'élaboration suite au contact du verre avec les objets.

- Particules adhérant à la surface : ce sont des défauts dus à la poussière de la fabrication, ils s'incorporent à la surface du verre avant solidification complète et provoquent sa fragilisation.

- Défauts de fabrication : Ils apparaissent accidentellement lors de la fabrication et conduisent à une concentration plus importante de la contrainte due à leur profondeur et leur forme très effilée, ce qui induit une faible résistance mécanique du produit verrier [29].

I. 2. 2. 4. 2. Défauts de volume

Ce type de défaut est très peu courant et presque négligeable relativement à ceux de la surface en termes d'efficacité. Ils sont souvent sous forme d'inclusion de sulfure de nickel, qui provoquent la rupture du verre par gonflement suite à l'augmentation de la température [30].

I. 3. Sablage

I. 3. 1. Définition du sablage

L'érosion par sablage est un phénomène néfaste qui se manifeste quand la surface du verre est impactée par une particule solide (sable) à grande vitesse, ce qui provoque un enlèvement de la matière dans la zone de l'impact. Dans les zones sahariennes, le vent de sable n'affecte pas seulement la faune et la flore, mais aussi et d'une façon considérable les surfaces de verres, en réduisant ainsi leur résistance mécanique et leur transmission optique [31]. Comme le cas des pare brises, des feux des véhicules [32] et aussi les cellules photovoltaïques [33] [34]. Il est néfaste aussi pour de nombreux autres cas tels que l'aéronautique, les pales des éoliennes [35], les turbines à gaz et les valves de conduites du pétrole.

I. 3. 2. Erosion du verre

Les défauts provoqués par le sablage (**Fig. I. 9**) sont similaires à des indentations Vickers. Les fissures latérales produites se développent et s'étendent vers la surface sous l'effet des contraintes résiduelles engendrées par l'impact ce qui conduit à la formation d'une fissuration par écaillage.

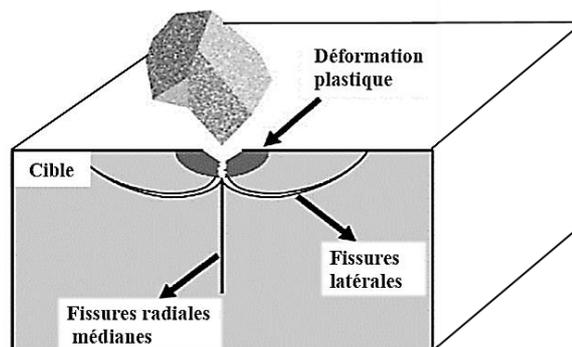


Fig. I. 9: Fissures générées lors du sablage [36].

I. 3. 3. Paramètres influençant l'érosion

Les principaux paramètres qui affectent l'érosion sont énumérés ci-dessous :

I. 3. 3. 1. Paramètres liés aux conditions expérimentales

I. 3. 3. 1. 1. Vitesse de l'impact

La quantité de matière enlevée de la surface érodée est gouvernée par les conditions expérimentales comme la vitesse d'impact qui a un effet notable sur le comportement à l'érosion, car l'accroissement de l'énergie cinétique des particules est dû à l'augmentation de leur vitesse. Il en résulte un taux d'érosion plus élevé. Selon P. C. Okonkwo et al [37], le taux d'érosion peut être calculé en divisant la perte en masse (g) par la masse des particules projetées. D'après les mêmes auteurs, le taux d'érosion sous un angle particulier augmente avec l'exposition de la cible à un jet de particules à grande vitesse (**Fig. I. 10**). Un enlèvement important de la matière provient de l'énergie cinétique associée à la grande vitesse des particules incidentes.

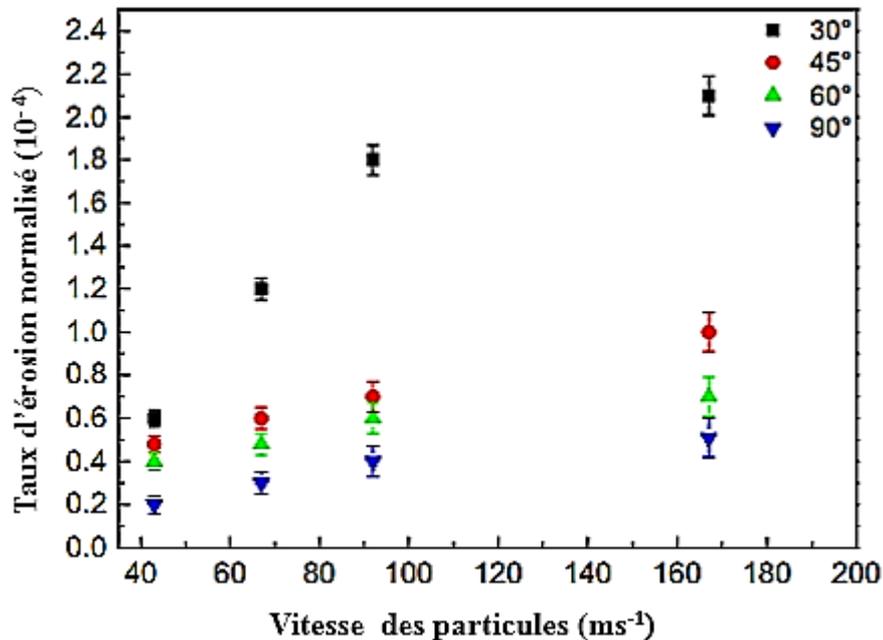


Fig. I. 10 : Taux d'érosion normalisé en fonction de la vitesse des particules [37].

I. 3. 3. 1. 2. Angle d'impact

L'effet de l'angle d'impact a été considéré par S. Bouzid et al [38]. Ils ont étudié l'influence de l'angle d'impact sur la rugosité de la surface sablée, ainsi que l'évolution de la transmission optique. Ils ont remarqué que la rugosité augmente considérablement avec l'augmentation de la durée du sablage surtout avec un angle de 90°. La dépendance du taux d'érosion avec l'angle d'impact des particules varie en fonction de la nature du matériau ductile ou fragile. D'après Ian. M. Hutchings [39], les matériaux ductiles tels que l'acier présentent un taux d'usure important à faible angle d'impact, tandis que les matériaux fragiles comme le verre

et l'acier trempé s'usent rapidement quand l'incidence des particules est sous un angle de 90° . Le taux d'usure par rapport à l'angle d'impact est représenté sur la figure (**Fig. I. 11**). L'aluminium commercial pur suit la courbe (a), alors que le verre sodo calcique, l'alumine frittée, le graphite moulé et l'acier trempé à outils ont montré un comportement similaire à la courbe (b).

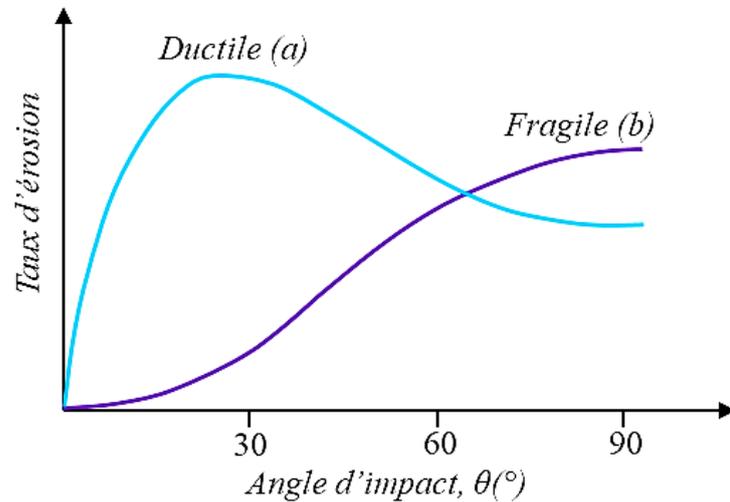


Fig. I. 11 : Représentation schématique du taux d'érosion en fonction de l'angle d'impact pour les matériaux ductiles et fragiles [40] [41].

I. 3. 3. 1. 3. Durée du sablage

La durée du sablage a un effet considérable sur l'ensemble des propriétés telles que la rugosité, la transmission optique, la résistance à la rupture et la perte en masse. Dans une étude effectuée par C. Bousbaa et al [42] sur l'effet de la durée de sablage sur la rugosité totale R_t (**Fig. I. 12**). Ils ont montré que la rugosité de surface est clairement affectée par la durée de sablage, vu que cette dernière augmente rapidement jusqu'à une durée de 20 min puis elle se stabilise au-delà de cette durée jusqu'à atteindre 60 min.

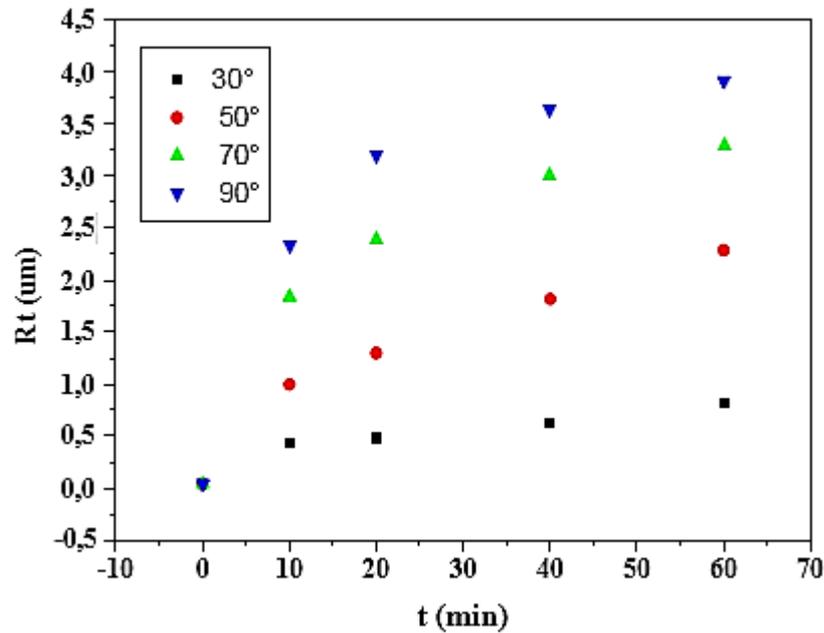


Fig. I. 12 : Rugosité totale de surface en fonction de la durée de sablage pour différents angles [42].

I. 3. 3. 1. 4. Masse projetée

L'effet de la masse projetée sur la rugosité a été étudié par C. Bousbaa et al [43]. Ils ont travaillé sur un verre sodo calcique sablé puis recuit, et un verre sablé puis traité thermo-chimiquement dans un bain de sel contenant 98% de KNO_3 et 2% d' Al_2O_3 . Après un sablage à une vitesse de 12 m/s avec un sable ayant une taille comprise entre 200 et 250 μm . Les résultats ont montré que la perte en masse augmente avec l'augmentation de la masse projetée pour tous les cas de traitement du verre. La rugosité la plus faible est obtenue pour les verres traités chimiquement (**Fig. I. 13**). Vu son caractère destructif, l'effet de l'érosion par sablage sur la chute de transmission optique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. N. Adjouadi et al [44] ont montré que pour un sablage avec une masse de 150 g, la transmission optique du verre silico sodo calcique a chuté jusqu'à 16 % alors qu'elle dépassait 90 % à l'état initial, donc soit une diminution de 76 % de la transmission initiale et cela suite à une évolution considérable de la rugosité qui passe de 0.035 μm à 2.27 μm avec une masse de 50g de sable. Le même phénomène a été observé par S. Benterki et al [45] pour une incidence normale d'une masse de sable ($\geq 50\text{g}$). La transmission baisse en fonction de la rugosité jusqu'à 18 % et cela correspond à une rugosité moyenne de 2.5 μm .

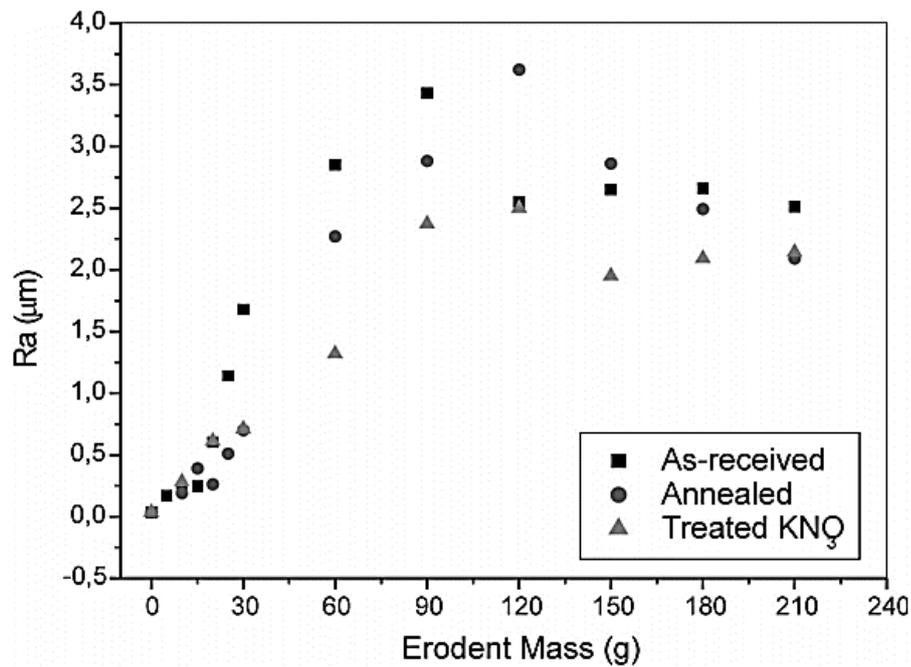


Fig. I. 13 : Rugosité de la surface du verre en fonction de la masse projetée pour différents états [43].

I. 3. 3. 2. Paramètres liés aux particules érodantes

I. 3. 3. 2. 1. Forme des particules

Souvent les particules les plus utilisées ont d'une dureté nettement supérieure à celle de la majorité des matériaux cibles. Donc il s'agit généralement de particules en alumine, silice ou bien en carbure de silicium. L'effet notable de la forme des particules sur le taux d'érosion réside dans le fait qu'un taux élevé est obtenu par des particules anguleuses, ce qui génèrent des impacts de type Vickers. Contrairement au taux d'érosion obtenu par des particules sphériques qui génèrent des impacts de type Hertzien quel que soit la nature de la cible (ductile ou fragile) [46]. Les différentes formes de particules érodantes utilisées sont illustrées dans la figure (I. 14). Dans notre cas, nous avons utilisé le sable d'Ouargla qui contient un mélange de grains de forme sphérique et anguleuse.

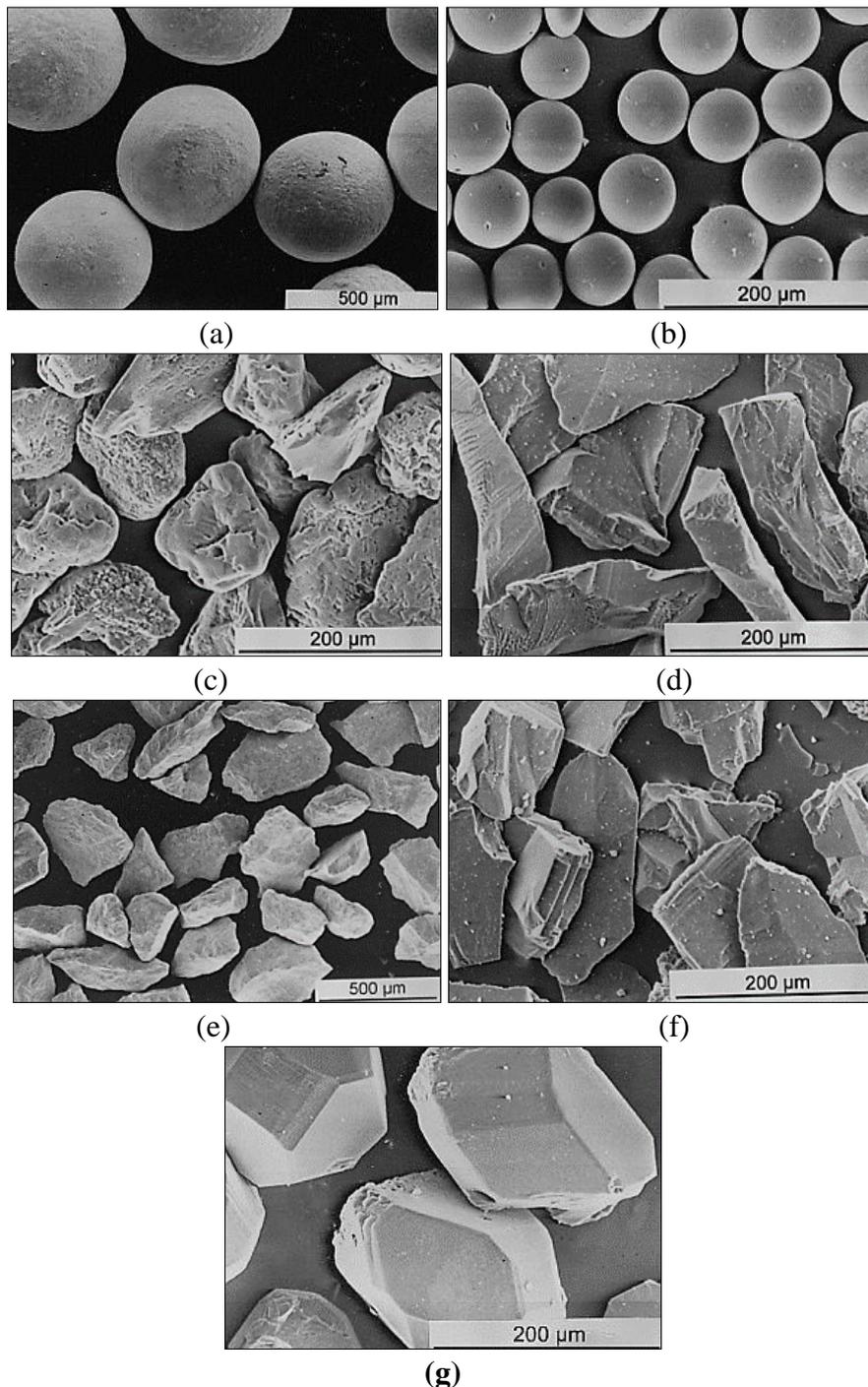


Fig. I. 14 : Micrographies MEB des particules érodantes :

(a) grenaille d'acier (400-500 μm), (b) billes de verre (63-106 μm), (c) SiO_2 (106-125 μm), (d) Al_2O_3 (106-125 μm), (e) WC (212 μm), (f) SiC (106-125 μm), (g) diamant (106-125 μm) [47].

I. 3. 3. 2. 2. Dureté des particules

Afin de montrer que le taux d'érosion du verre est en fonction de la nature des particules (leur dureté) et de la vitesse d'impact, Z. Feng et al [47] ont érodé un échantillon en verre avec six particules de nature différentes ayant une taille de grains comprise entre 180 et 250 μm , sous un angle d'incidence de 90°. Les résultats ont montré que le taux d'érosion augmente lorsque le rapport entre la dureté des particules et la dureté de la cible augmente, pour les particules de densité similaire comme les billes de verre, la silice, l'alumine, le carbure de silicium et le

diamant. Cependant le rapport le plus élevé obtenu correspond aux particules de tungstène (**Fig. I. 15**).

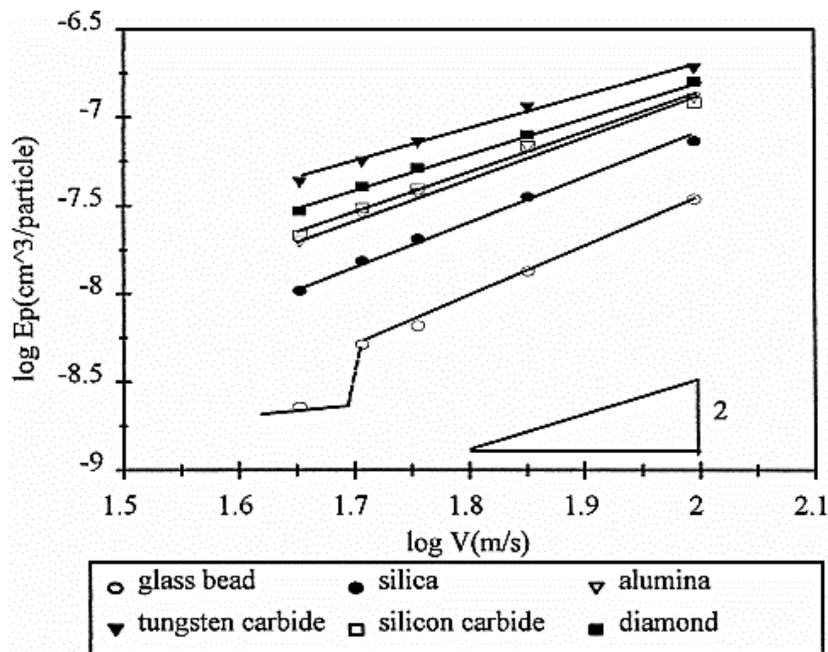


Fig. I. 15 : Variation du taux d'érosion d'un verre en fonction de la vitesse d'impact ayant une taille de (180-250) μm sous une incidence de 90° [47].

I. 3. 3. 3. Mécanismes d'arrachement de la matière

Lorsque les particules solides entrent en collision avec la surface du matériau, plusieurs phénomènes auront lieu en fonction de la vitesse et l'angle d'impact. Tandis que la déformation résultante est qualifiée d'élastique ou bien plastique en fonction de la dureté du substrat. Dans le cas des matériaux fragiles impactés par des particules solides et contondantes, il s'agit principalement d'une fissuration, une fragmentation ou un écaillage (fatigue). Donc un détachement de particules de la surface du matériau accompagnée d'une légère déformation plastique [48]. Contrairement à l'érosion des matériaux ductiles où il se produit un micro usinage et la formation de bourrelets qui vont être éjectés par la suite sous l'impact répété. L'ensemble de ces phénomènes est résumé par G. W. Stachowiak et al [49] sur la figure (**I. 16**).

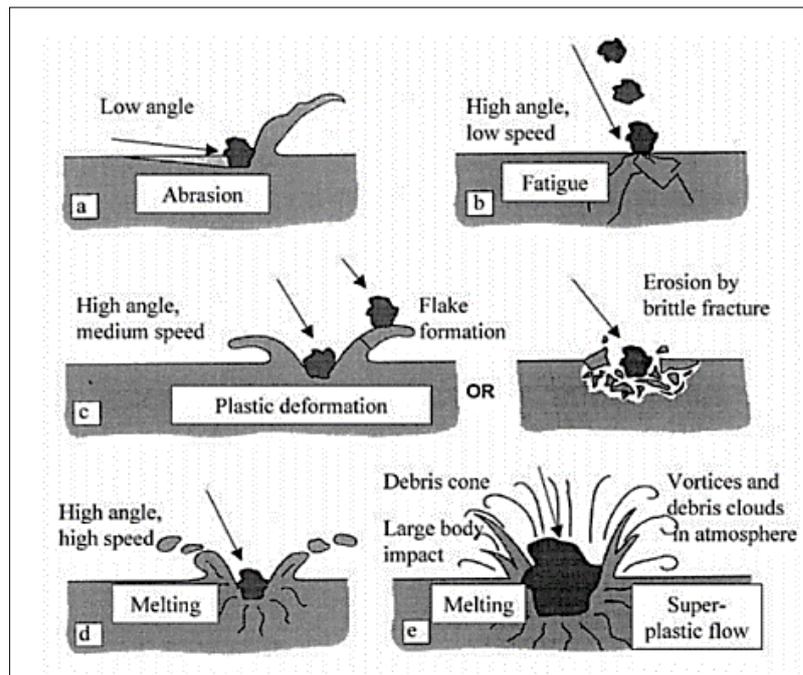


Fig. I. 16 : Représentation schématique des mécanismes d'érosion possible : (a) micro usinage à faible angle d'attaque, (b) écaillage par fatigue à faible angle d'attaque, (c) déformation plastique ou rupture fragile à grand angle d'attaque, (d) micro fusion à la surface à grand angle d'attaque et (e) érosion macroscopique.

L'arrachement de la matière par érosion avec des particules solides se fait par l'un des mécanismes illustrés dans l'organigramme d'hierarchie ci-dessous (Fig. I. 17) suggéré par H. C. Meng et al [50].

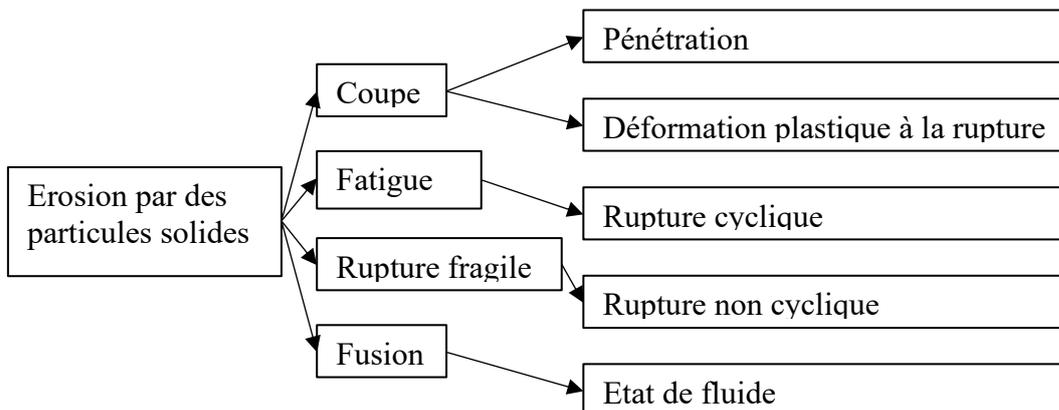


Fig. I. 17 : Mécanismes de séparations des matériaux à partir d'une cible par érosion [50].

I. 3. 3. 4. Quantification de l'érosion pour une cible fragile

Il existe dans la littérature deux modèles explicatifs pour le phénomène de l'érosion des matériaux fragiles développés par H. Meng et al [51]. La première repose sur l'hypothèse que l'érosion se produit entièrement par propagation des fissures, tandis que le deuxième est basé sur l'hypothèse que la déformation plastique contribue au processus de formation des fissures et de l'écaillage de la surface.

D'après P. J. Slikkerveer et al [52] cité par A. Marouani et al [53], le taux d'endommagement du verre érodé peut être lié directement à l'énergie cinétique dissipée par les particules incidentes durant le processus d'érosion. Selon les auteurs, l'énergie nécessaire pour arracher 1 cm² de matière avec une profondeur de 1 mm ne sera atteinte qu'avec l'exposition de la cible à une érosion avec 20 g de particules dures sous une vitesse de 100 m/s. Dans le même domaine d'intérêt, la théorie de A. G. Evans et al [54] explique le phénomène d'érosion par le comportement des fissures suite à un impact unique de la particule sur la surface de la cible, et prend en compte la formation des fissures latérales lors de l'érosion. Ce modèle d'érosion suppose que le taux d'érosion est proportionnel à la quantité de matière enlevée à chaque impact, le volume enlevé « V » est calculé à partir de la profondeur de pénétration « h » de la fissure latérale formée, et vu que la taille latérale est proportionnelle à la taille radiale des fissures « C_r », V est donné par l'équation :

$$V = \pi c_r^2 h \quad (\text{I. 5})$$

I. 4. Renforcement du verre

Les défauts de surface affectent la tenue mécanique du verre et provoquent sa rupture suite à une sollicitation mécanique ou thermique. De nombreuses méthodes se présentent dans la littérature afin d'améliorer ses propriétés.

I. 4. 1. Renforcement par voie chimique

Le renforcement du verre par voie chimique consiste à changer le coefficient de dilatation des couches superficielles par l'introduction d'un champ de contrainte de compression en surface. D'après S. S. Kistler et al [55], la profondeur de cette couche de compression est inférieure à 100 µm. Ce renforcement a pour but la neutralisation des défauts de surface en empêchant leur croissance et leur propagation sous l'effet d'une contrainte extérieure. Les défauts surfaciques se propagent sur des profondeurs typiques allant jusqu'à 200 µm [56]. Afin d'effectuer ce type de renforcement plusieurs procédés peuvent être adoptés :

I. 4. 1. 1. Décapage par voie chimique

Le décapage chimique par acide fluorhydrique HF dilué dans l'eau a été étudié pendant plusieurs années. Il a pour but l'amélioration de la résistance mécanique du verre qui est souvent gouvernée par les défauts de surface. Les premières recherches remontent à la découverte d'HF en 1771. Selon S. C. Kumar et al [57], c'est la technique la plus courante pour la restauration d'une grande partie de la résistance mécanique du verre. A cet effet B. R. Proctor et al [58] ont utilisé l'équation équivalente de Griffith afin de relier la résistance à la rupture avec la profondeur du défaut. L'équation s'écrit comme suit :

$$\sigma_f = \frac{Z}{\sqrt{\pi}} \frac{K_{IC}}{\sqrt{C}} \quad (\text{I. 6})$$

Où :

σ_f : Résistance à la rupture ;

C : Demi-profondeur du défaut ;

K_{IC} : Facteur d'intensité de contrainte ;

Z : Facteur de forme du défaut.

Les défauts de surface préexistants jouent le rôle de concentrateurs de contrainte, et affectent considérablement la résistance mécanique du verre [59]. La suppression de ces défauts par décapage chimique permet d'augmenter la contrainte à la rupture du verre sodo calcique de 100 jusqu'à 300 MPa avec un décapage de la surface de 100 μm . Pour un verre d'aluminosilicate, un décapage d'une couche de 30 μm a provoqué l'augmentation de sa résistance d'un facteur de quatre.

Une étude menée par M. Kolli et al [60] sur un verre érodé par sablage puis décapé chimiquement par acide fluorhydrique (**Fig. I. 18**) avec une masse de 200 g. Ce traitement a permis d'apporter des améliorations sur la résistance mécanique. Cette dernière a passée de 44.23 ± 0.91 MPa à 57.73 MPa et 181.43 ± 23.69 MPa pour des durées de décapage respectivement de 15 min et 1 h. Avec une augmentation de la transmission optique de 18.5 % jusqu'à 57 % pour une durée de 8 h.



Fig. I. 18 : Transparence des échantillons en verre : (a) non traité, (b) érodé par sablage, (c) traité chimiquement par HF pendant 8h [60].

I. 4. 1. 2. Echange ionique simple (trempe chimique)

Les techniques d'échange d'ions dans lesquels le sodium (Na^+) est remplacé par une autre espèce ionique, remonte à 1913, lorsque Schulze a démontré que les cations monovalents contenus dans le verre peuvent être échangés lorsqu'un verre silico sodo calcique est immergé dans un bain de nitrate d'argent [61]. En 1972, Izawa et H. Nakagome ont plongé un substrat de verre borosilicate pendant 72 h dans un bain de sel fondu à une température de 530°C qui contient des ions de thallium (Tl^+) dans le but d'avoir un gradient d'indice entre le cœur et la surface [62]. Avec le temps, des processus d'échange d'ions ont été industrialisés pour de nombreuses applications, comme le renforcement chimique d'articles en verre, qui consiste à modifier le coefficient de dilatation thermique « α » des couches superficielles du verre. Ces

techniques de renforcement sont basées sur des échanges ioniques qui se produisent par diffusion. En émergeant la pièce du verre à tremper chimiquement dans un bain de sel fondu approprié, des échanges superficiels entre les ions de la matrice du verre et ceux du bain de sel fondu auront lieu.

Deux variantes sont possibles :

1- Echange au-dessus de la température de transition vitreuse : Consiste à remplacer un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible. Par exemple Na^+ ($r = 0.98 \text{ \AA}$) est remplacé superficiellement par Li^+ ($r = 0.78 \text{ \AA}$) à partir d'un bain de sels fondus contenant Li^+ . Cette opération doit être conduite à une température supérieure à T_g pour permettre le fluage, c'est-à-dire, une relaxation complète des contraintes à la température du traitement. Le verre à base de Li^+ ayant un coefficient de dilatation plus faible que celui contenant le Na^+ , au refroidissement, il y a mise en compression des couches superficielles similaire au procédé Schott.

2- Echange au-dessous de la température de transition vitreuse : On remplace un cation de verre par un cation de rayon ionique plus élevé par exemple le Na^+ est remplacé par le K^+ ($r = 1.33 \text{ \AA}$) (**Fig. I. 19**). En effectuant l'échange ionique dans un bain de nitrate de potassium fondu à une température inférieure à la température de transition vitreuse, L'ion K^+ plus volumineux entrant dans le réseau provoque son expansion. Il s'agit d'un processus d'inter diffusion activé thermiquement. Ce qui conduit à la mise en compression des couches superficielles [63] [1].

Un verre ayant subi une trempe chimique présente les avantages suivants :

- Une augmentation significative de la résistance aux chocs thermiques [64] ;
- Une augmentation de la résistance à la flexion [65] [66] [67] ;
- Une augmentation de la résistance au rayage [68].

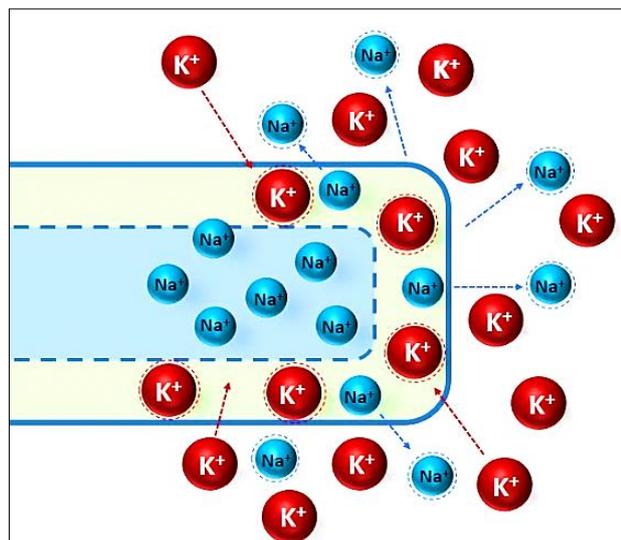


Fig. I. 19 : Echange ionique d'ions Na^+ (verre) par des ions K^+ contenus dans un sel fondu.

I. 4. 1. 3. Double échange ionique

Comme son nom l'indique, le double échange ionique se fait selon deux étapes successives, c'est une stratégie qui peut être envisagée dans le but de réduire les microfissures responsables de la rupture des verres suite aux diverses sollicitations mécaniques et thermiques. Plusieurs études ont été menées durant des années pour la mise en évidence de l'efficacité de cette technique. En 2001, V. M. Sglavo et al [69] ont utilisé la technique du double échange ionique pour renforcer des échantillons de verre (5mm×60mm), après avoir éliminé les contraintes résiduelles par un recuit à 560°C pendant 8 h. Ils ont effectué un échange dans un bain de KNO_3 pendant une durée allant de 24 h jusqu'à 120 h. Ensuite les échantillons ont été traités dans différentes compositions de KNO_3 et NaNO_3 pour des températures allant de 320°C jusqu'à 500°C avec une teneur en KNO_3 de 30 à 70 %. Le double échange dans ce cas a été utilisé afin de réduire partiellement la concentration des ions K^+ près de la surface en soulageant ainsi les contraintes de compression produite lors du premier échange. D'après ces auteurs, la contrainte à la rupture par flexion trois points du verre brut dans un bain d'huile de silicone est de $129 \pm 23 \text{ MPa}$. Elle atteint $537 \pm 41 \text{ MPa}$ et $425 \pm 22 \text{ MPa}$ après un traitement de double échange respectivement à 24 h et 120 h. Pour un bain d'eau déminéralisée, elle passe de $107 \pm 17 \text{ MPa}$ (brut) jusqu'à $553 \pm 45 \text{ MPa}$ et 438 ± 28 respectivement pour un traitement de double échange de 24 h et 120 h (Fig. I. 20).

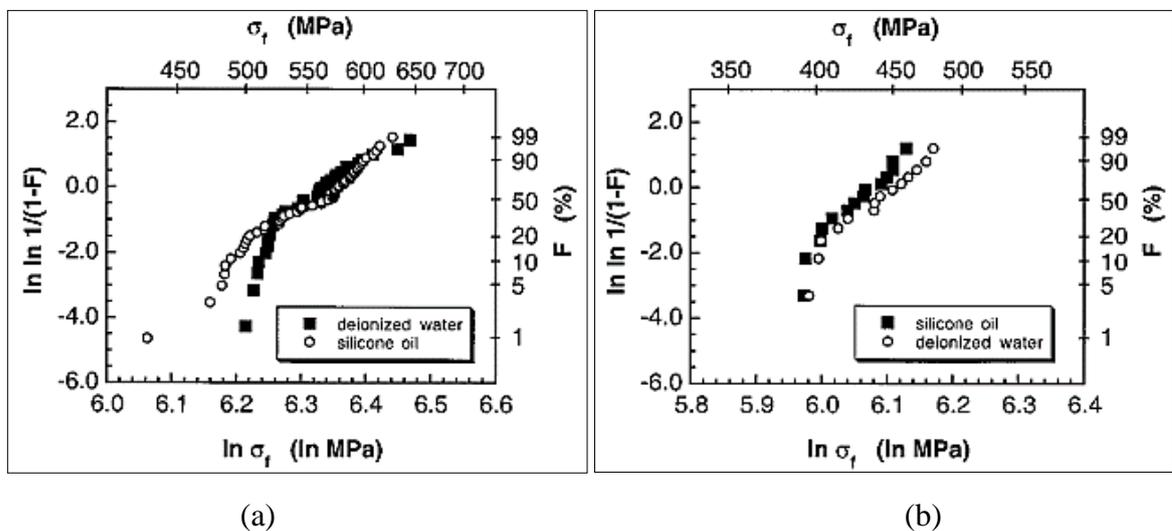


Fig. I. 20 : Distribution de la contrainte des échantillons traités dans KNO_3 à 500°C puis dans $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 30/70% mol 30 min : (a) 12h, (b) 120h.

D'après S. Berneschi et al [70], cette technique de double échange ionique a été utilisée par la société Apple, afin de renforcer le verre avant et arrière du smartphone iPhone 11. Ce renforcement consiste à un premier échange ionique dans un bain de NaNO_3 , durant 4 à 5h à une température comprise entre 350°C et 400°C. L'échange se fera entre le lithium et le sodium ($\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$). Ce premier échange entre les ions de sodium présents dans le bain de sel fondu

ceux du lithium plus petit se trouvant dans la matrice du verre, permet une accumulation des ions de sodium à la surface du verre. Puis un deuxième échange dans un bain de nitrate de potassium KNO_3 ($\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$), sous une température entre 300°C et 500°C durant 6 h à 20 h.

I. 4. 2. Effet des paramètres technologiques sur l'échange ionique

I. 4. 2. 1. Effet de la température du bain de trempe

L'augmentation de la température provoque l'augmentation de la mobilité des espèces diffusantes et par conséquent l'augmentation du taux d'échange [71] [72]. Souvent, pour un échange avec des nitrates de potassium, la température du bain est comprise entre 337°C et 550°C qui sont la température de fusion du sel et la température de transition vitreuse du verre respectivement.

I. 4. 2. 2. Effet de la durée de l'échange

La durée de maintien des échantillons dans le bain de sel fondu est un paramètre très important qui influe significativement les contraintes de compression créées par ce type de renforcement. Arun K. Varshneya et al [73] ont évoqué que la génération des contraintes de compression au niveau de la surface du verre silico sodo calcique est en fonction de la durée de l'échange ionique. Ces contraintes produites sont fonction de la température et surtout du temps de maintien. Ils ont conclu que les contraintes bi axiales de compression pour des verres traités sous différentes températures (425°C , 450°C et 475°C) décroissent avec l'augmentation de la durée d'échange. La mobilité des ions du sel influe à son tour le temps d'échange car les ions ayant une forte mobilité nécessitent un temps d'échange réduit [74]. L'effet de la durée d'échange sur l'ensemble des propriétés du verre a été étudié aussi par A. Süleyman Güzel et al [75]. Ils ont montré que pour un temps d'échange allant de 4 h à 16 h, le taux des ions K^+ augmente avec le temps, ce qui permet une augmentation de la profondeur de la couche de compression, et peut générer une relaxation des contraintes, et ainsi une diminution des contraintes de compression. Ceci a été confirmé par d'autres auteurs [76] [77] [78] [79] [80]. Quant à H. Wang et al [81] ont indiqué qu'il y'a une relation directe entre le gain de masse et le temps d'échange. Ils ont montré que l'épaisseur de la couche d'échange des ions de potassium dans la matrice du verre augmente rapidement et progressivement au début de l'échange puis elle présente un palier au fur et à mesure que la durée accroît (**Fig. I. 21**).

Le même phénomène a été confirmé par Ipek. Erdem et al [82], qui ont montré que la vitesse d'échange diminue avec l'augmentation du temps de maintien dans le bain de trempe. La même conclusion a été annoncée par V. M. Sglavo et al [83], où la profondeur d'échange a évolué en fonction de la durée de l'échange. Ils ont enregistré une profondeur de $14\ \mu\text{m}$ et $31\ \mu\text{m}$ pour des durées de 4 h et 24 h respectivement. Cependant, le choix de la durée de l'échange doit être fait soigneusement afin d'empêcher la relaxation des contraintes suite à des durées

prolongées, dans ce cas, il faut faire appel à d'autres techniques qui favorisent et accélèrent le processus d'échange telles que l'application d'un champ électrique qui a pour but d'une part de réduire le temps d'échange et d'autre part d'augmenter le taux d'échange.

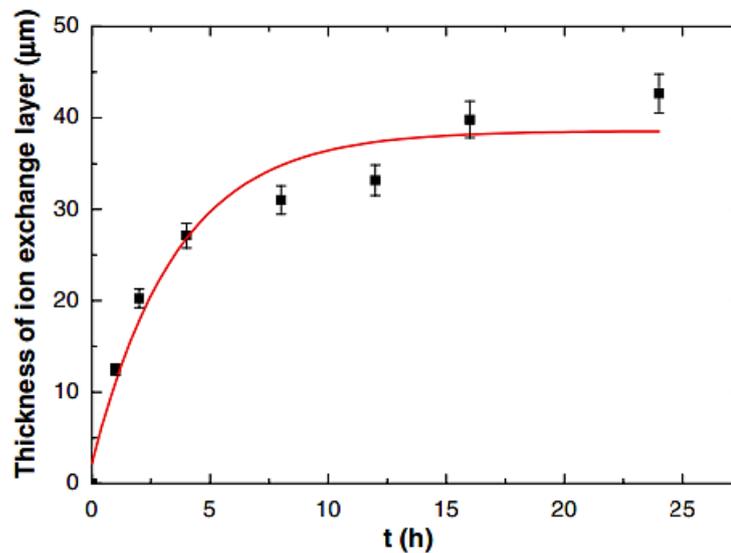


Fig. I. 21 : Epaisseur de la couche échangée en fonction du temps [84].

I. 4. 2. 3. Effet de la composition du verre

La diffusivité des ions alcalins comme l'ion K^+ dans la matrice du verre durant le processus d'échange ionique dépend de la composition chimique du verre utilisé. C. Sinton et al [85] ont étudié l'épaisseur de la couche d'échange ionique sur 17 types de verres silico sodocalciques de compositions chimiques différentes. Les résultats obtenus ont montré que la composition chimique a un effet considérable sur la profondeur de la couche échangée. Par exemple, en substituant un verre contenant 14.80 % de Na_2O par un autre n'en contenant que 12.60 %, le temps d'échange nécessaire pour avoir une profondeur d'échange de 25 μm est réduit de 19.6 h à 8.4 h. Il a été aussi démontré que les ions alcalins ont une meilleure mobilité dans les verres à base d'aluminosilicate que dans les verres à bases de silicates mais que celle-ci était moins importante dans les verres borosilicate. Des profondeurs d'échange plus importantes peuvent être atteintes avec ces derniers verres [86].

I. 4. 2. 4. Effet de la composition du bain

La nature ou bien la composition du bain est aussi un paramètre important dans le processus de la trempe chimique. D'après une étude faite par H. Hassani et al [87], il s'est avéré que l'ajout d'une faible quantité de $NaNO_3$ (jusqu'à 5% en masse) dans le bain de nitrate de potassium n'a aucun effet notable sur la résistance mécanique du verre silico sodocalcique lors d'un traitement effectué sur une durée de 4 h, contrairement au cas où le bain contient du KNO_3 de grande pureté, la contrainte résiduelle enregistrée est plus accrue. Par ailleurs, l'addition des

teneurs variables d' Al_2O_3 dans le bain le potassium lors de l'échange affecte certains de ses paramètres. L'augmentation de la teneur en Al_2O_3 provoque l'augmentation des contraintes de compression induites par l'échange, la dureté en surface et aussi le taux d'échange K^+/Na^+ , tandis que la profondeur d'inter-diffusion diminue [88]. Le problème de la composition du bain de sel de nitrate de potassium a été aussi évoqué par V. M. Sglavo et al [89] cité par V. Leboeuf [90]. Ils ont utilisé cinq bains de sels de nitrate de potassium à usage industriel et un sel qui avait déjà été utilisé pendant au moins 1000 h dans différentes opérations d'échange K^+/Na^+ . Il a été constaté que la présence du Na^+ dans le sel comme impureté principale ne semble pas être un problème critique pour une concentration de 5 % en masse. Contrairement à la présence de faible quantité d'ions alcalino-terreux qui limite l'efficacité de l'échange en provoquant un blocage à la surface suite à un échange successif de K^+/Na^+ .

I. 4. 3. Effet de l'échange ionique sur les propriétés du verre

I. 4. 3. 1. Propriétés mécaniques

I. 4. 3. 1. 1. Contrainte à la rupture

H. Kwan. Lee et al [91] ont étudié l'effet de l'échange ionique simple sur l'amélioration des propriétés mécaniques d'un verre silico sodo calcique. L'accent a été mis sur les paramètres de l'échange tels que la température du bain et le temps de maintien. Ils ont trouvé que la résistance mécanique du verre échangé a augmenté d'un facteur de sept fois relativement au verre non traité (soit un accroissement de 88.3 MPa à 617.8 MPa). Le même constat a été fait lors de l'étude effectuée par Ipek. Erdem et al [92] qui visait à améliorer les propriétés mécaniques du verre silico sodo calcique par trempe chimique. Ils ont utilisé un bain de KNO_3 , tout en variant la température et le temps de trempe, ce qui a conduit à une amélioration de la résistance mécanique en flexion du verre traité de 3.5 à 4 fois. L. D. Garcia et al [93] ont travaillé sur des bâtonnets de verre silico sodo calcique traité par échange ionique. Ils ont constaté que leur résistance à la flexion a augmenté significativement après un échange à 400°C pendant différents temps d'immersion (**Fig. I. 22**).

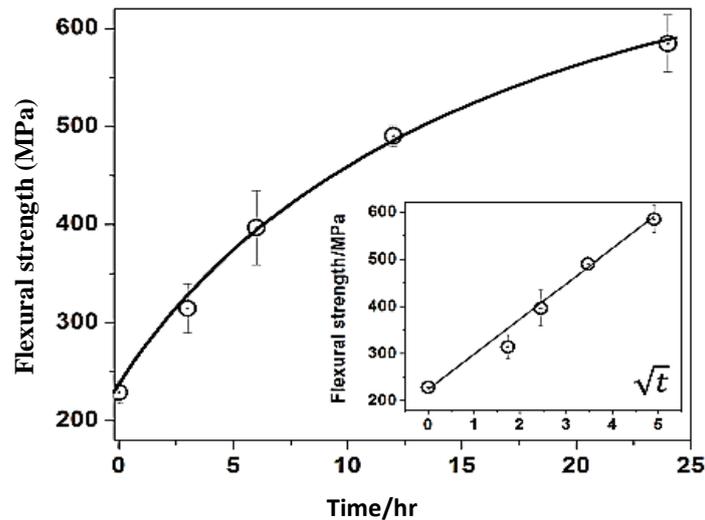


Fig. I. 22 : Résistance à la flexion en fonction du temps d'échange pour des bâtonnets de verre silico sodo calcique [94].

I. 4. 3. 1. 2. Dureté

L'effet de l'échange ionique sur la dureté du verre a fait l'objet de plusieurs études. D. Guldiren et al [95] ont étudié l'évolution de la dureté Vickers lors d'un échange d'ion K^+/Na^+ et Ag^+/Na^+ . Pour l'ensemble des échantillons traités, la dureté a montré une augmentation d'environ 20 % relativement aux échantillons non traités. Ce qui a été remarquée aussi avec l'accroissement de la température et du temps d'immersion. D'après B. Z. Saggiaro et al [96], une exposition du verre à une vapeur de KNO_3 durant 20 à 24 h sous une température de $565^\circ C$, induit une élévation de la concentration du potassium à la surface d'environ 10 %, en pourcentage massique du K_2O et cela correspond à une augmentation de 16 % de la dureté (Fig. I. 23).

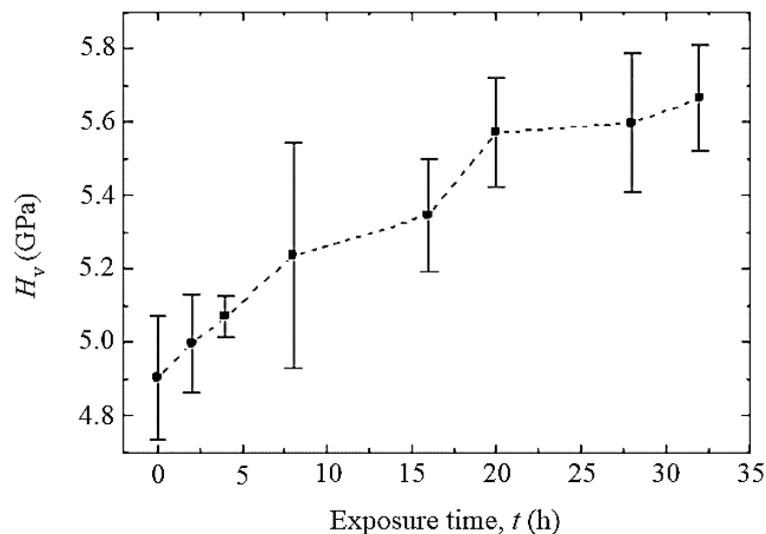


Fig. I. 23 : Dureté Vickers d'un verre en fonction du temps d'exposition sous une température de $565^\circ C$ [96].

I. 4. 3. 1. 3. Ténacité

D. J. Morris et al [97] ont effectué des essais d'indentation Vickers sous une charge de 150 N sur un verre aluminosilicate brut et traité par échange à une température de 400°C durant 30 minute. Les micrographies des indentations ont montré la formation des fissures radiales aux coins de l'empreinte pour le verre brut (**Fig. I. 24. a**). Tandis que pour le verre traité par l'échange (**Fig. I. 24. b**), on constate l'absence de fissuration due aux contraintes de compression induites par la trempe chimique.

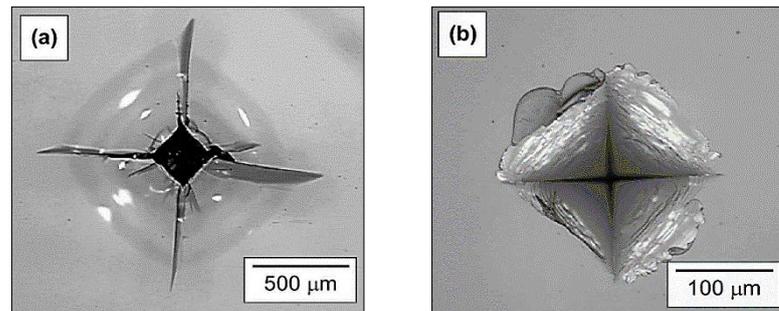


Fig. I. 24 : Micrographies optiques d'un verre d'aluminosilicate : (a) brut et (b) traité par échange ionique à 400°C durant 30 min [97].

I. 4. 3. 2. Effet de l'échange ionique sur la morphologie de la surface du verre

La morphologie de la surface du verre peut être affectée à son tour par l'échange ionique. Après une observation par AFM effectuée par H. Wang et al [84] sur un verre brut (**Fig. I. 25**) et traité par échange ionique (**Fig. I. 26**), Ils ont remarqué que la surface du verre devient plus homogène et plus lisse après le traitement par échange. La longueur et la profondeur des fissures sont réduites.

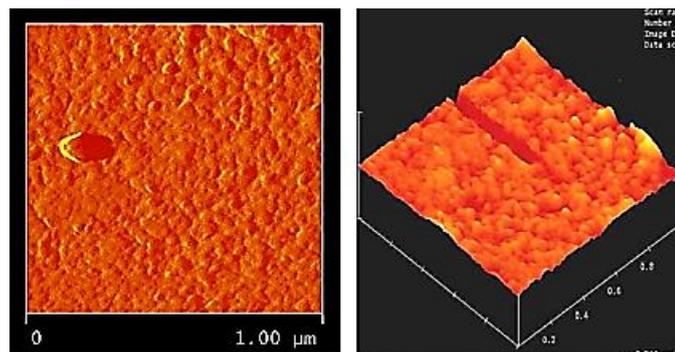


Fig. I. 25 : image AFM de la surface du verre brut [84].

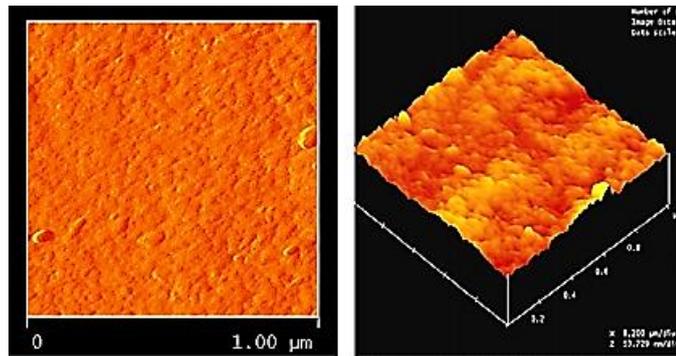


Fig. I. 26 : Image AFM de la surface du verre après échange ionique [84].

I. 4. 3. 3. Effet de l'échange ionique sur la résistance aux chocs thermiques

L'amélioration de la résistance aux chocs thermiques par la technique d'échange d'ions a été abordé par A. M. Butaev et al [94], qui ont travaillé sur un filtre de lumière en verre poli thermiquement (TPG) (thermally polished glass), choqué par refroidissement dans un bain d'eau et traité par la technique de l'échange ionique dans un bain de KNO_3 , en utilisant différentes durées d'immersion et différentes méthodes de caractérisation (a, b, c). La méthode (a) consiste à mesurer la résistance aux chocs thermique sur des échantillons de $30 \times 30 \text{ mm}^2$ ayant des extrémités polies, puis refroidies dans l'eau. Pour la méthode (b), la résistance aux chocs thermiques est déterminée à partir des échantillons circulaires de 60 mm de diamètre avec des extrémités ouvertes. Les extrémités sont isolées avec un ruban de verre c'est la méthode (c) (Fig. I. 27). Les résultats obtenus montrent clairement que la résistance aux chocs thermiques augmente d'une manière significative en fonction de la durée de l'échange, mise à part la méthode de caractérisation choisie.

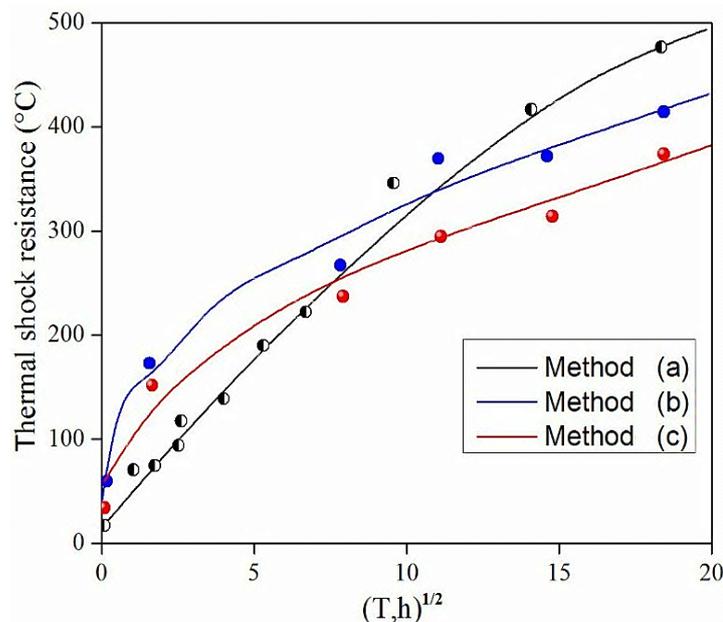


Fig. I. 27 : Résistance aux chocs thermique d'un filtre de lumière en verre TPG en fonction de la durée d'échange traité à une température de 450°C .

I. 4. 4. Renforcement par voie thermique

I. 4. 4. 1. Trempe thermique

L'une des méthodes pour renforcer une feuille de verre est le durcissement par refroidissement intense, en d'autres termes, la trempe thermique consiste à chauffer le verre à une température donnée pour laquelle il ne se déforme pas d'une manière significative et de le refroidir brutalement. Un tel traitement thermique induit des contraintes résiduelles dans la plaque en augmentant ainsi sa résistance mécanique. Le refroidissement s'établissant sur les deux faces de la lame du verre un gradient parabolique de température se produit (**Fig. I. 28**). Il faut donc que le verre subissant ce type de renforcement ait une faible conductivité thermique et une épaisseur suffisante minimum 3 mm [98]. Sous l'action de l'air froid, les couches superficielles du verre se rigidifient alors que les couches internes « le cœur » sont encore visqueuses. La température des zones internes reste proche à celle du ramollissement ce qui implique une absorption des contraintes par fluage et par conséquent l'annulation des contraintes dans le verre. La présence d'un défaut de surface engendre une fragmentation suite à la propagation de la fissure très rapide vers la zone interne. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans l'irréalisabilité de découpe après trempe ce qui nécessite une bonne mise en forme de la pièce avant le traitement.

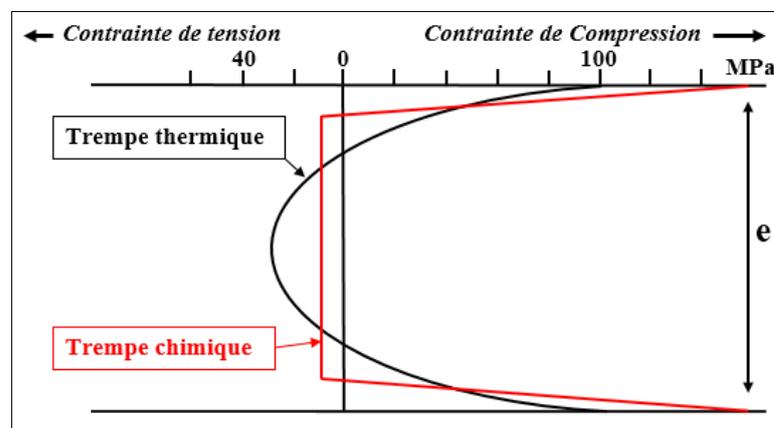


Fig. I. 28 : Comparaison entre la distribution des contraintes résiduelles dans les verres renforcés par trempe chimique et thermique.

I. 4. 4. 2. Recuit

Le recuit est l'un des principaux traitements thermiques contrôlés dans l'industrie verrière. Il consiste à chauffer le verre uniformément à une température voisine à celle de transformation (environ 550°C), dans le but d'uniformiser les écarts de température, suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 430°C afin que le verre reprenne l'état solide évitant ainsi la formation d'éventuelles contraintes et finalement un refroidissement plus rapide que celui de l'étape précédente jusqu'à la température ambiante (**Fig. I. 29**).

Cela peut générer des contraintes temporaires qui disparaissent à leur tour après le refroidissement complet de la pièce en question. Dans le cas du verre flotté par exemple le recuit se fait immédiatement après l'opération de la mise en forme, tandis que dans d'autres cas tels que le moulage et le soufflage des bouteilles, le verre est refroidi spontanément après avoir été formé puis il subit un traitement de recuit.

Il est aussi utilisé dans le cas du verre optique dans le but de réduire la variation spatiale de l'indice de réfraction et pour assurer un état structural uniforme. Contrairement au recuit du verre ordinaire qui se fait pendant des heures, le recuit du verre optique se fait pendant des durées plus ou moins prolongées par exemple des semaines, voire des mois [99].

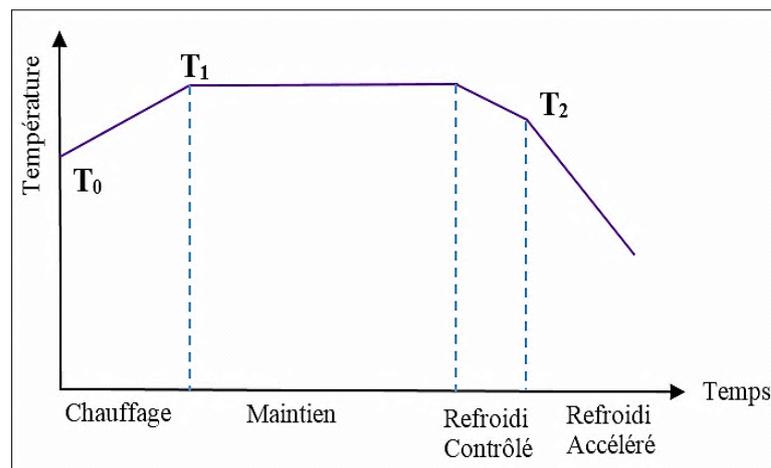


Fig. I. 29 : Courbe typique de recuit température- temps.

I. 5. Techniques de dépôt de couches minces

I. 5. 1. Différentes techniques de dépôt de couches minces

Il existe de nombreuses techniques pour déposer des couches minces, nous regroupons l'ensemble de ces techniques dans l'organigramme ci-dessous (Fig. I. 30).

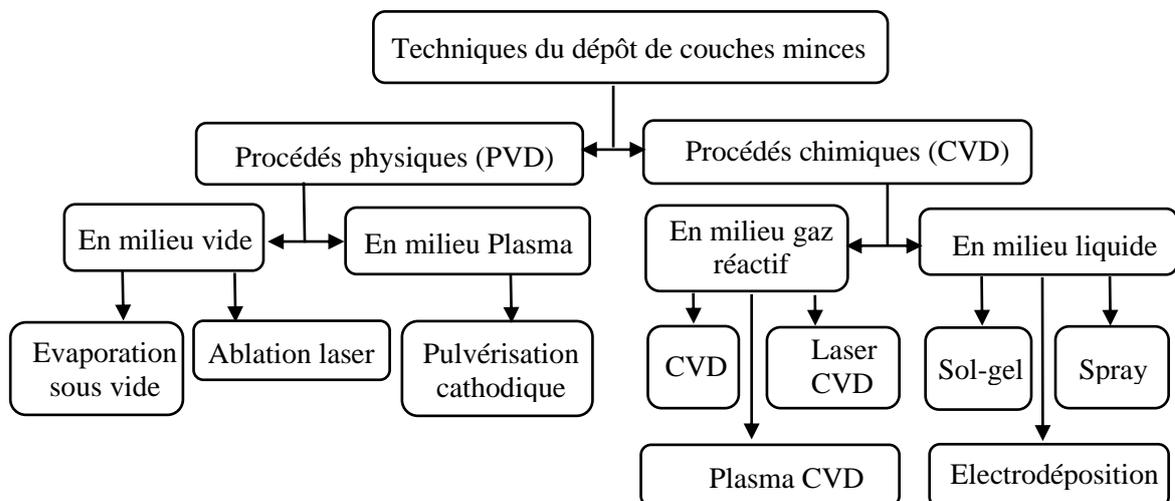


Fig. I. 30 : Techniques physiques et chimiques de dépôt des couches minces.

Parmi les techniques citées auparavant, la technique du spray pyrolyse dite « SPRAY » qui a été utilisée pour la première fois en 1966 par R. R. Chamberlin et al [100] pour le dépôt de couche mince à base de sulfate de cadmium (CdS), c'est une méthode chimique très simple, rentable et peu coûteuse en termes d'équipements. Nous avons utilisé cette technique pour déposer des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO).

1. 5. 2. Propriétés du ZnO

1. 5. 2. 1. Structure et cristallographie

Les premières études cristallographiques de l'oxyde de Zinc remontent aux années 30, le ZnO est considéré comme un composé II-VI qui peut cristalliser selon trois principales formes : Wurtzite, Blende de zinc ou Rocksalt (**Fig. I. 31**). La structure hexagonale de la Wurtzite est une structure stable thermodynamiquement à température ambiante, formée d'un empilement de plan d'atomes d'oxygène chargés négativement et d'un plan d'atomes de zinc chargés positivement le long de l'axe (0001). La structure Blende (cubique) se manifeste lors du dépôt du ZnO sur des substrats ayant une symétrie cubique, tandis que la troisième structure qui est le Rocksalt s'obtient lors de l'application d'une pression de 10-15 GPa sur la structure Wurtzite.

Selon J. Serrano et al [101], L. Bornstein et al [102] et C. Bundesmann et al [103], les paramètres de maille dans une structure sans défaut sont comme suit : $a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2060 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.6019$.

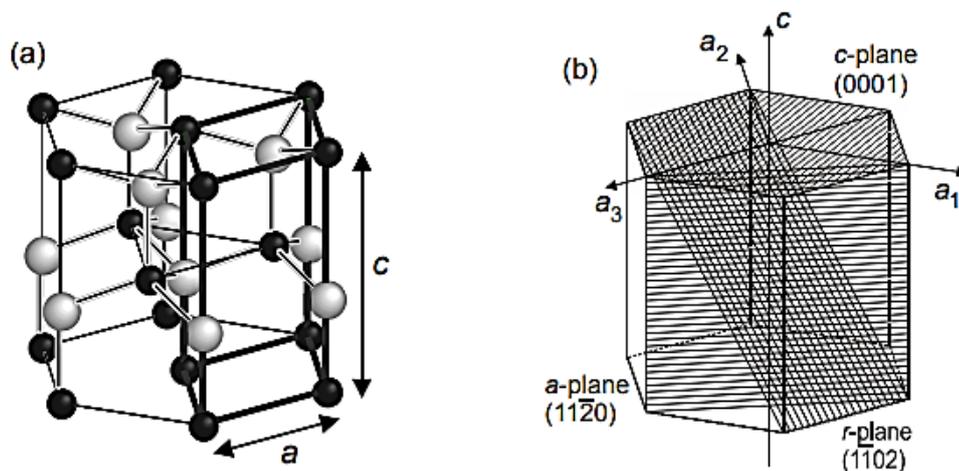


Fig. I. 31 : (a) Cellule primitive (lignes épaisses) du réseau de structure Wurtzite placée dans un prisme hexagonal, a et c sont les constantes du réseau, (b) schéma de surface découpé dans un monocristal avec différentes orientations cristallographiques [104].

La méthode la plus privilégiée pour la caractérisation structurale des couches minces à base de ZnO est la diffraction des rayons X, car c'est une technique facile à mettre en œuvre et

non destructive. Elle permet la détermination de la nature ainsi que des paramètres d'orientations des phases présentes dans un film mince.

Afin de déterminer les propriétés structurales et morphologiques des couches minces de ZnO à base d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) et de chlorure de zinc (ZnCl_2) plusieurs auteurs ont utilisé cette technique pour montrer si les couches sont cristallines, poly cristallines ou bien amorphes. Cela est souvent gouverné par les conditions expérimentales des dépôts tels que la molarité, la température du substrat, la durée de dépôt, la température de recuit et pas mal d'autres paramètres. Généralement, il y aura apparition de trois pics caractéristiques (100), (002) et (101) qui correspondent à une structure cristalline hexagonale [105], [106], [107]. Ces pics sont souvent situés à des positions de 31.7° , 34.36° et 36.2° respectivement d'après A. Andriamasinady et al [108]. Selon l'étude faite par H. Benzarouk et al [109], suite à un dépôt de couches de ZnO à base d'acétate et de chlorure de zinc en utilisant respectivement l'éthanol et l'eau distillée comme solvant, il a été montré que les films sont polycristallins avec une structure hexagonale Wurtzite (**Fig. I. 32**), les couches à base d'acétate de zinc (en rouge) représentent trois pics caractéristiques (100), (002) et (101) avec une orientation de croissance préférentielle (100). Tandis que celles à base de chlorure de zinc (en noir) ont un seul pic ayant une orientation préférentielle de (002).

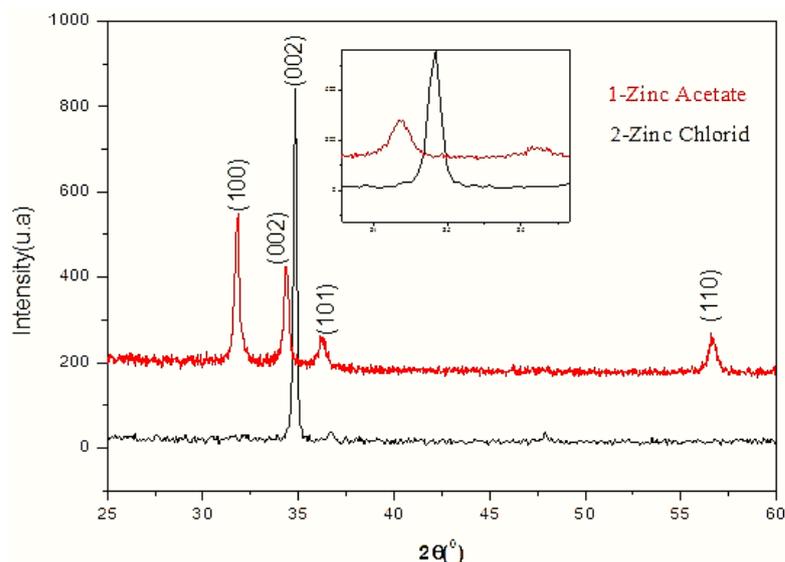


Fig. I. 32 : Diffractogrammes des rayons "X" des couches minces à base de ZnO, solution (1) acétate de zinc, solution (2) chlorure de zinc avec une molarité de 0.2M/L sous une température de 400°C [109].

I. 5. 3. Principe du dépôt de couches minces par la technique du spray pyrolyse

La méthode de spray pyrolyse par pulvérisation est un procédé dans lequel une couche mince est déposée en pulvérisant une solution sur la surface d'un substrat préalablement chauffé à une température allant de 200 à 600°C . Cette température du substrat fournit l'énergie

nécessaire dite énergie d'activation, indispensable pour le déclenchement de la réaction. La solution du précurseur doit comporter un ou plusieurs composés qui réagissent et donnent après l'étape de la pyrolyse une fine pellicule avec la composition chimique requise. Les réactifs chimiques doivent être choisis de telle sorte que les composés non souhaités dans la composition de la couche résultante soient volatils à la température du dépôt. Le dispositif typique du spray pyrolyse (**Fig. I. 33**) est constitué essentiellement d'un atomiseur qui peut être par soufflage d'air (la solution est exposée à l'air comprimé) [110], par ultrasons (les fréquences ultrasoniques produisent des courtes longueurs d'ondes nécessaires pour une fine atomisation) [111] ou bien le liquide est exposé à un champ électrique élevé, un contenant de la solution de précurseur, un système de chauffage du substrat et un régulateur de température. L'avantage majeur de la technique est que la taille et la morphologie des particules dépendent souvent de plusieurs paramètres tels que : la concentration des réactifs dans la solution, la nature des additifs, le débit des gouttelettes et des conditions expérimentales lors de la préparation de la solution. De plus, la technique n'exige pas l'utilisation des réactifs de haute qualité ce qui en fait une technique peu coûteuse et rentable [112].

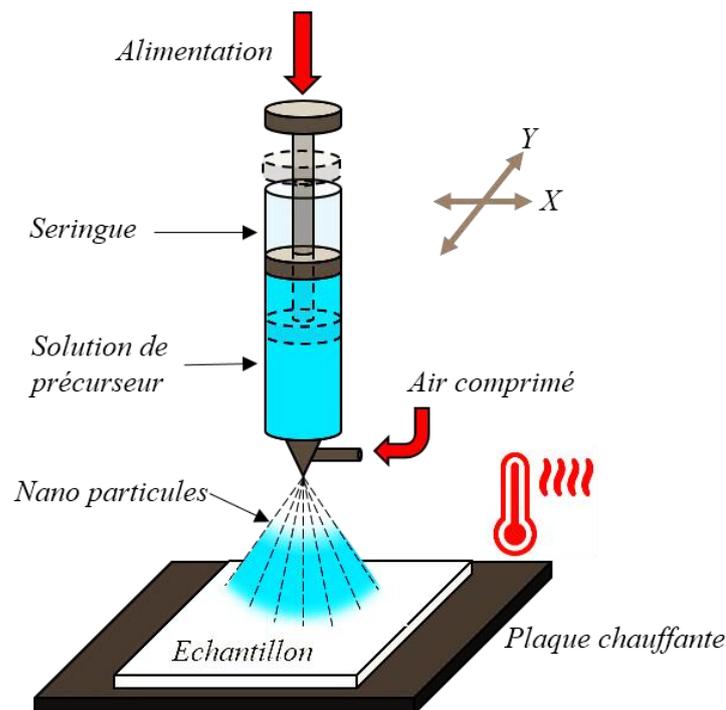


Fig. I. 33 : Représentation schématique de l'équipement de dépôts par spray pyrolyse [113].

I. 5. 4. Etapes du dépôt de couches minces par spray pyrolyse

La compréhension des différentes étapes du dépôt d'une couche mince mène à améliorer la qualité des films obtenus. Il s'agit notamment de l'atomisation de la solution du précurseur, du transport, l'évaporation des gouttelettes, l'étalement sur le substrat, le séchage, la

décomposition du précurseur et finalement la formation de la couche. A cet effet le dépôt par la technique du spray pyrolyse doit se faire en trois principales étapes :

- Atomisation de la solution du précurseur

Le type d'application et le mode d'exécution sont les deux principaux paramètres qui gouvernent le choix du type d'atomisation adéquat. On distingue trois types essentiels qui sont : l'air comprimé, les ultrasons et les pulvérisateurs électrostatiques.

- Transport de l'aérosol

Une fois les gouttelettes générées par l'une des techniques précitées, elles vont être transportées pour finir par se déposer puis se décomposer sur la surface du substrat préalablement chauffé et former ainsi une couche mince adhérente. La distribution de la taille de ces gouttelettes d'aérosol fixera les caractéristiques morphologiques du produit final. À cet effet, il faut qu'un grand nombre de gouttelettes soit transporté vers le substrat, et aussi prendre en considération les forces qui déterminent la trajectoire des particules lors du transport comme : les forces gravitationnelles, électriques, thermo phorétiques et de Stokes.

- Décomposition du précurseur

Dans les conditions expérimentales appropriées, quand les gouttelettes entrent en contact avec la surface du substrat préchauffé plusieurs processus peuvent avoir lieu simultanément comme l'évaporation des résidus du solvant, l'étalement des gouttelettes sur la surface ainsi que la décomposition du sel sous l'effet de la température. Afin de clarifier les phénomènes qui auront lieu suite à un dépôt par spray pyrolyse sur un substrat à température croissante, J. C. Viguié et al [114] et Y. Lee et al [115] ont proposé les processus suivants (**Fig. I. 34**) :

✓ Le procédé (A) relatif à la plus basse température : la gouttelette sera éclaboussée sur la surface et se décompose directement ;

✓ Le procédé (B) à une température plus élevée : le solvant s'évapore totalement lors du vol de la gouttelette et le précipité sec frappe la surface et se décompose ;

✓ Le procédé (C) encore à une température plus élevée : avant que la gouttelette atteigne le substrat le solvant s'évapore, ce qui permet au précipité solide de se fondre et de s'évaporer sans décomposition et la vapeur se diffuse vers le substrat ;

✓ Le procédé (D) toujours à une température plus élevée : le précurseur s'évapore avant d'atteindre la surface ce qui permet aux particules solides de se former après la réaction chimique dans la phase vapeur.

Il a été supposé que les procédés (A) et (D) conduisent à la formation des films adhérents à basse température.

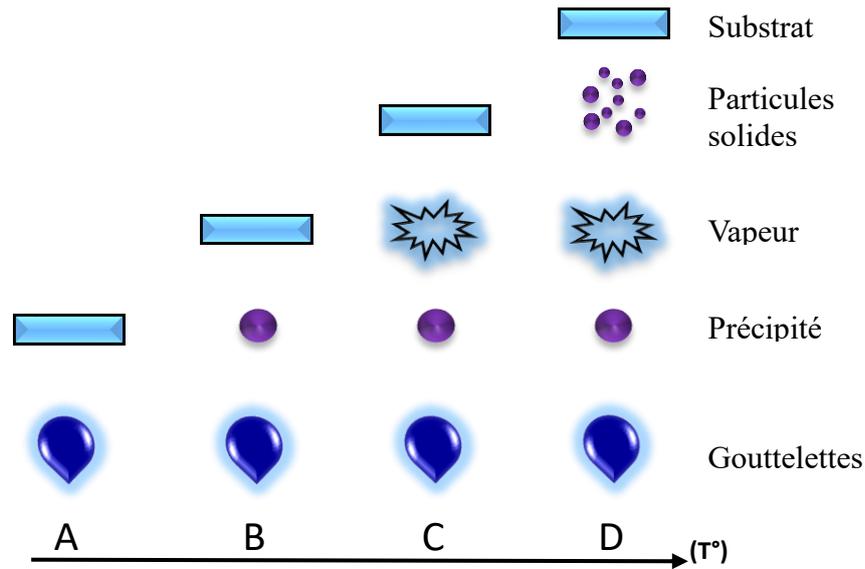


Fig. I. 34 : Description des processus du dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [114].

I. 5. 5. Paramètres influençant le spray

I. 5. 5. 1. Solution du précurseur

La structure et les propriétés d'une couche déposée par spray pyrolyse peuvent être modifiées en fonction de la composition de la solution, le solvant, le type de sel et sa concentration. P. Nuses et al [116] ont étudié l'effet des éléments de dopage sur les propriétés des couches de ZnO. Ils ont montré que l'utilisation du dopant provoque un changement significatif sur les propriétés structurales de la couche de ZnO se traduisant par la chute des valeurs de la résistivité. L'effet du changement de la concentration du précurseur de 0.1 ml jusqu'à 0.4 ml d'après S. Golshahi et al [117] a permis d'avoir des films minces de haute conductivité, le changement de l'orientation cristalline de (002) vers (100) et (001) et le changement morphologique de la surface et la taille des grains. A. Hafdallah et al [118] ont constaté que l'augmentation de la concentration de la solution de précurseur permet d'avoir des films minces poly cristallins avec une transmission de 80 % et d'une orientation de (002), les pics de diffraction sont plus intenses avec l'augmentation de la concentration.

I. 5. 5. 2. Température du substrat

La température du substrat est le principal paramètre qui contribue à la détermination des propriétés morphologiques du film. S. Benramache et al [119] ont montré que la température du substrat a donné un effet remarquable sur les propriétés optiques et morphologiques lors du dépôt du ZnO dopé au Co. Pour le ZnO non dopé, quand la température du substrat augmente de 300°C à 350°C, la transmission optique passe de 80% à 85%. Dans le

cas du ZnO dopé au Co pour des températures de 300°C, 350°C et 400°C, les films présentent une transmission comprise entre 62 % et 90 %. La majorité des couches obtenues sont des couches ayant une structure Wurtzite poly cristalline orientée selon le plan (002), et que la meilleure cristallinité est obtenue à une température de 350°C pour les couches dopées et non dopées au cobalt. Dans une autre étude faite par M. Krunks et al [120], le dépôt d'une couche de ZnO avec une température de substrat autour de 400°C a donné lieu à une couche avec une transmission optique de 70% avec des grains denses de taille allant de 50 à 500 nm. Pour la couche déposée à une température au-dessus de 450°C, la transmission optique est considérablement réduite avec une structure moins dense sous forme de cristaux cylindriques. A. Hafdallah et al [121] ont remarqué que pour une température de substrat de 100°C, les films obtenus sont amorphes, et que les couches cristallisent mieux au fur et à mesure que la température du substrat augmente. La meilleure cristallinité est obtenue pour une température de 300°C. Cela est accompagné par une évolution de la taille des grains et une nette amélioration de la transmission optique. Le même constat a été fait par G. Adamopoulos et al [122], pour une température de dépôt entre 200°C et 500°C, la taille des cristallites augmente de 7.5 nm jusqu'à 32 nm. Il est possible aussi de déposer des couches de ZnO à base d'acétate de zinc à une basse température (< 200°C) d'après H. Nishinaka et al [123], en utilisant la technique USCVD (*ultrasonic vapor chemical deposition*) qui est une technique prometteuse pour la croissance des couches ZnO à basse température.

I. 5. 5. 3. Temps du dépôt

Le temps de dépôts était l'objet de recherche de W. Daranféd et al [124]. Ils l'ont fait varier entre 5 et 20 min avec un pas de 5 min. Cela a provoqué la diminution de la cristallinité (faible intensité des pics) des couches. D'après les spectres de diffraction obtenus pour des temps longs, les couches deviennent amorphes dans cet intervalle de temps considéré. Ces films minces prennent une structure cristalline c'est-à-dire les pics de diffraction sont plus intenses pour un temps allant de 5 à 10 min avec un gap optique de 3.17 et 3.28 eV respectivement, qui est proche de l'idéal. Avec d'autres termes, l'augmentation du temps de dépôt a un effet néfaste sur les propriétés structurelles, morphologiques et optiques des couches de ZnO. Tandis que F. Khediri et al [125] ont constaté que les meilleures propriétés de couches obtenues correspondent à un temps de dépôt prolongé. À partir des spectres de DRX, les films minces résultants ont une structure poly cristalline avec une orientation préférentielle (002), hautement transparentes avec un gap optique de 3.28 eV.

I. 5. 5. 4. Distance buse-substrat

L'influence de la distance entre la buse et le substrat a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs dans le domaine du dépôt de couche par spray pyrolyse vu son impact sur la majorité des propriétés finales des couches. N. Darroudi et al [126] ont étudié ce paramètre important en changeant la distance entre la buse et le substrat de 35, 40 et 45 cm pour un dépôt de couche à base de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) sur un substrat en verre. Après analyse par EDX, il s'est avéré que l'augmentation de cette distance provoque l'augmentation de la taille des nano-grains et la diminution graduelle de l'épaisseur de la couche accompagnée par l'amélioration de la stœchiométrie. La meilleure valeur de la transmission optique enregistrée correspond à une distance de 45 cm entre le substrat et la buse. La transmission optique des couches de ZnO obtenues ne s'affecte pas par la distance entre la buse et le substrat. D'après A. Hafdallah et al [127], le taux de croissance des couches décroît avec l'augmentation de cette distance et la taille des grains qui présente une valeur minimale relativement à une distance de 30 cm. Pour les spectres de diffraction des rayons « X » des couches avec toutes les distances, un pic caractéristique a un angle de $2\theta = 34.34^\circ$ avec une orientation (002) apparaît clairement. Deux autres pics sont obtenus à des distances de 20 cm et 25 cm avec une orientation (001) et (101) respectivement, mais ils disparaissent à une distance de 30 cm. R. J. Deokate et al [128] ont mis en évidence l'effet de la distance entre la buse et le substrat lors d'un dépôt à base d'acétate de cadmium et d'indium. Ils ont remarqué que l'épaisseur, la conductivité et la concentration des porteurs augmentent lorsque la distance passe de 26 cm à 30 cm. La distance de 30 cm est considérée comme la distance optimale pour avoir des couches de haute qualité.

I. 5. 5. 5. Type de solvant

Deux différents solvants ont été utilisés (l'eau et le méthanol) lors d'un dépôt d'oxyde de cuivre CuO selon H. Serrar et al [129] sur un substrat en verre chauffé à 480°C . Les résultats ont montré que la transmission optique de la couche la plus mince (110 nm) obtenue par la solution à base du méthanol est plus importante que celle qui est plus épaisse (208 nm) relative à la solution basée sur l'eau comme précurseur. Concernant la morphologie de la surface, la couche mince du CuO avec l'eau distillée présente une structure dense. La taille des particules est comprise entre 40 et 160 nm, alors que les grains sont interconnectés avec pores isolés dans le cas de la couche avec précurseur à base de méthanol. A. A. Ajayi et al [130] ont utilisé l'éthylène glycol, l'eau déminéralisée et l'alcool comme solvants afin d'étudier leur effet sur l'ensemble des propriétés des couches ZnS déposé par spray pyrolyse. Ils ont montré que les films obtenus à base d'éthylène glycol présentent une phase cubique de ZnS. Tandis que pour ceux à base d'eau déminéralisée et d'alcool, ils ont montré qu'elles présentent une phase cubique et tétragonale à la fois. Il a été conclu qu'à partir de la petite taille des grains des films

d'éthylène glycol (2.67 nm), que la structure est nanocristalline avec une meilleure transmission optique et une haute énergie de gap de 3.61 eV et une faible résistivité de ($2.47 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$). Contrairement aux couches avec l'eau déminéralisée comme solvant, elles présentent une grande granulométrie (264.8 nm) et une résistivité de $74.28 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Pour les couches à base d'alcool comme solvant la résistivité enregistrée est $35.66 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

I. 5. 5. 6. Effet du dopage

L'effet du dopage sur les propriétés des couches de ZnO obtenues par la technique de spray pyrolyse a fait l'objet de plusieurs études. L'ajout de 0.03 M de chlorure d'aluminium à l'acétate de zinc dissoute dans le méthanol d'après A. Gahtar et al [131], a contribué à une modification de la cristallinité des couches à une orientation (002), alors que sans dopage la structure nanocristalline avait une orientation préférentielle de (001) et (002). Les valeurs de bandes interdites aussi ont augmentées de 3.10 eV jusqu'à 3.26 eV suite à ce dopage. P. V. Raghavendra et al [132] ont confirmé que l'incorporation du strontium « Sr » comme élément de dopage dans le site ZnO n'affecte pas la structure hexagonale Wurtzite, mais une augmentation de la taille des grains a été observée par AFM suite à ce type de dopage. P. Nunes et al [133] ont utilisé plusieurs types de dopage [Indium (In), Aluminium (Al) et Gallium (Ga)] avec des concentrations allant de 1 à 5 ml à la solution de précurseur de base qui est l'acétate de zinc dilué dans le méthanol. Ils ont conclu que l'utilisation du premier dopant a conduit à des changements significatifs dans les propriétés structurales des couches ZnO. Les propriétés électriques sont les plus affectées avec une diminution de la résistivité et cela pour 1% en masse d'Indium. Ce dopage avec l'indium a été utilisé aussi par K. Krunks et al [134] dans le but d'améliorer la conductivité électrique des couches de ZnO.

A. Hafdallah et al [135] ont utilisé l'indium comme dopage du ZnO à base d'acétate de zinc d'une molarité de 0.1M. Le dopage est obtenu en ajoutant une petite quantité de chlorure d'indium (InCl_3) en fonction du rapport In/Zn souhaité avec des masses allant de 0 à 8%. Ce qui a permis d'améliorer la cristallinité des couches surtout avec 8 %, ainsi que la conductivité électrique et a aussi diminuer le gap optique.

I. 5. 5. 7. Effet du recuit

Le traitement par recuit des couches déposées par la technique de spray pyrolyse a été pris en compte par plusieurs auteurs, vu qu'il affecte la cristallinité des films ainsi que le processus de croissance des grains. Charles et al [136] ont montré qu'un traitement de recuit à 300°C des couches ZnO obtenues à base d'acétate de zinc avec une molarité de 0.05 M, a contribué à l'amélioration de la cristallinité ce qui a fourni une énergie suffisante aux grains pour s'orienter à leur position d'équilibre, aussi à l'augmentation de la transmission optique

dans le domaine du visible. P. Nunes et al [137] ont étudié l'effet du traitement du recuit sur les propriétés des couches ZnO déposées par spray pyrolyse à base d'acétate de zinc diluée dans le méthanol avec une molarité de 0.1 M. Le substrat en verre silico sodo calcique est préchauffé à 340°C suivis d'un recuit à 200°C et 400°C durant 2 heures. D'après les résultats obtenus, il a été constaté que la cristallinité et la résistivité des films s'améliorent avec l'augmentation de la température de recuit (de 200°C à 400°C), le coefficient d'absorption augmente jusqu'à une température de 200°C (en fonction de la température de recuit toujours) mais au-delà de cette température il décroît. Cela peut être lié d'après les auteurs à la variation de la cristallinité des couches.

La température de recuit affecte aussi la résistivité électrique des couches ZnO à base d'acétate de zinc, d'après Jin-Hong Lee et al [138], elle diminue en appliquant un traitement de recuit, plus que la température de recuit augmente, plus que la valeur de résistivité devient plus faible. La taille des grains dépend à son tour de la température de recuit, ce phénomène a été confirmé par M. Oztas et al [139], qui ont constaté que la taille des grains d'une couche de ZnO à base de chlorure de zinc avec une molarité de 0.5M augmente avec l'élévation de la température de recuit.

T. P. Rao et al [140] et P. Sagar et al [141], ont montré que l'augmentation de la température de recuit a permis d'avoir une croissance de la taille des grains ainsi qu'une amélioration de la cristallinité des couches, une diminution de la résistivité électrique et aussi l'énergie du gap. Le recuit a contribué aussi d'après les auteurs à réduire les contraintes générées lors du dépôt à une température de 340°C.

I. 5. 6. Etapes de formation d'une couche mince

Le processus de formation des couches minces est fonction de nombreux paramètres, certains d'entre eux concernent le substrat comme sa température, son matériau et son état de surface, ou bien des paramètres liés à la solution de précurseur [142]. Ce processus de croissance des films minces se fait selon plusieurs étapes qui sont : la nucléation, la croissance, impact et coalescence, formation d'ilots et de canaux poly cristallins et finalement le développement d'une couche continue et croissance du film [143] (Fig. I. 35).

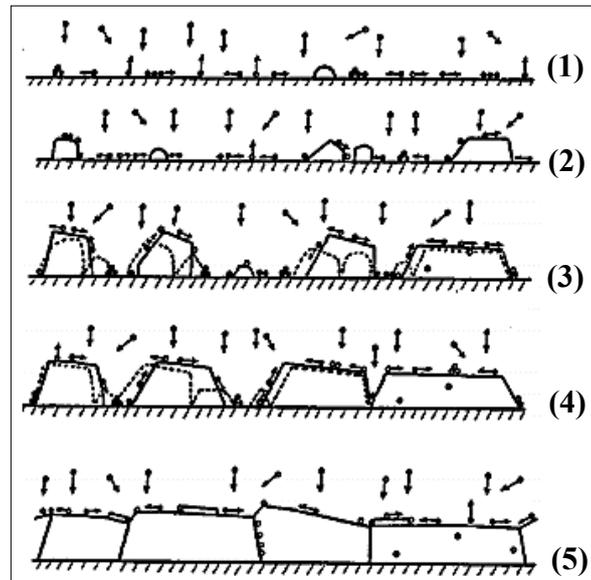


Fig. I. 35 : Etapes de formation d'une couche mince : (1) nucléation, (2) croissance de noyaux et formation des îlots, (3) coalescence d'îlots et formation des grains, (4) coalescence des grains, (5) développement d'une couche continuee [143].

D'après la littérature [135] [136] [137] [138], il existe trois principaux modes de croissance des couches minces (**Fig. I. 36**), suite des considérations topologiques et en fonction des interactions entre les atomes du substrat et ceux du dépôt, ces trois modes de croissance épitaxiale sont les suivants :

- Îlots ou mode de Vollmer-weber ;
- Couche par couche ou mode de Frank-van der Merwe ;
- Couche plus îlot ou mode de Stranski-Krastanov.

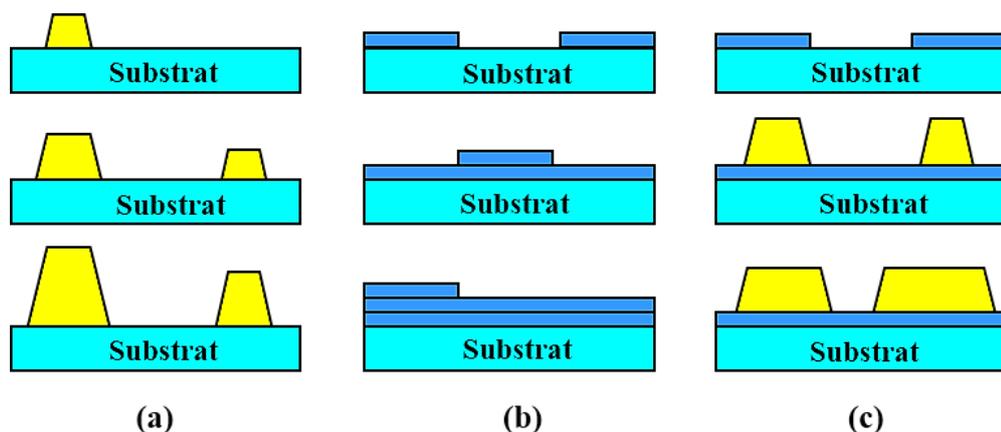


Fig. I. 36 : Schéma de principe des trois principaux modes de croissance des couches : (a) croissance insulaire, (b) couche par couche et (c) mode de Stranski- Krastanov [144].

Mode (1) Vollmer-weber (croissance en îlot) : le processus de croissance aura lieu lorsque la cohésion entre les atomes de la cible est supérieure à l'adhésion entre les atomes de la cible et le substrat. Les atomes de surfaces seront plus liés les uns aux autres qu'aux atomes du substrat, ce qui permet la formation des amas [145]. Il permet d'avoir des îlots tridimensionnels (3D) dont leur taille et leur stabilité augmentent à mesure que davantage d'atomes soient déposés sur le substrat et le lien avec l'îlot. Ce mode est observé dans le cas des métaux sur des isolants et quelques composés comme le mica.

Mode (2) Frank-van der Merwe (couche par couche) : la croissance des couches se produit quand l'adhésion entre les atomes de surfaces (adatomes) et le substrat est supérieure à la cohésion entre les atomes eux-mêmes. Ce qui permet une croissance bidimensionnelle (2D) et ainsi, la formation des monocouches lisses sur la surface du substrat [146]. Lors du dépôt, une monocouche complète se forme sur le substrat avant que la deuxième ne sera constituée. Ce mode de croissance se manifeste dans les systèmes d'homoépitaxie tels que métal sur métal ou bien semi-conducteur sur semi-conducteur.

Mode (3) Stranski-Krastanov (couche plus îlot) : cette croissance dite mixte aura lieu lorsque les îlots (3D) se forment après la formation des monocouches sur la surface du substrat.

I. 5. 7. Revêtement par voie polymérique

Cette méthode consiste à déposer des revêtements polymères ormosil (organically modified silica) sur des substrats en verre. R. Hand et al [147] ont étudié l'effet du dépôt d'un composé de résine époxy avec un durcisseur aminé et un silane sur un verre silico sodo calcique commercial avec des bords polis, contenant des défauts contrôlés volontairement introduits par indentation Vickers avec une charge de 30 N. Un effet de renforcement a été observé, il est dû à la pénétration du revêtement dans les défauts ce qui donne lieu à une réaction très importante entre ces matériaux hybrides et le verre. La durabilité hydrolytique de ces revêtements contrôle leur degré de renforcement.

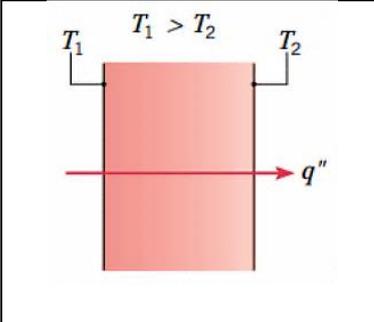
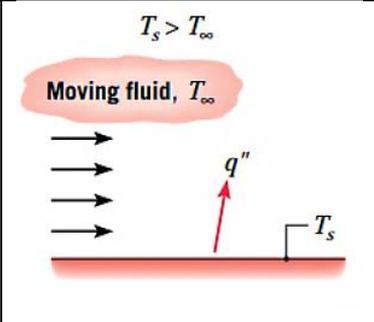
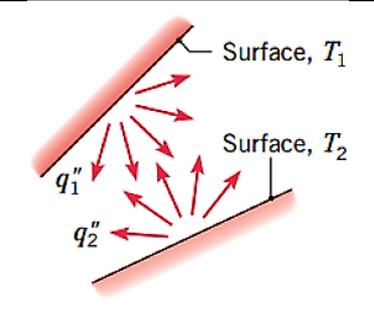
Les différentes techniques de renforcement précédemment citées ont pour but la prolongation de la durée de vie en service du verre, en faisant neutraliser ou diminuer les défauts de surface qui jouent le rôle de concentrateurs de contraintes. Ce renforcement a pour résultats l'amélioration des différentes propriétés du verre traité spécialement sa résistance mécanique. Cette dernière est très vulnérable face aux contraintes mécaniques et ou thermiques induites par un gradient de température qui peut être dû entre autres à un choc thermique. L'utilisation du verre dans des conditions ou un brusque changement de températures est imposée nécessite une bonne maîtrise du phénomène choc thermique et de ces nombreuses approches explicatives.

I. 6. Choc thermique

I. 6. 1. Mécanismes de transfert de chaleur

Le second principe de la thermodynamique stipule que l'énergie thermique ne peut être transférée entre deux milieux sans qu'il y ait un gradient de température entre les deux (déséquilibre thermique). Donc la température est le seul potentiel qui provoque ce transfert d'énergie, et qui en son absence les deux points matériels tendent à un équilibre thermique. On peut affirmer donc que le transfert thermique provient de la tendance d'un système hors équilibre thermodynamique à uniformiser la température de ses parties. On peut distinguer trois principaux mécanismes de transfert de chaleur (**Tableau. I. 3**) : La conduction, la convection et le rayonnement. Ils dépendent de la température, la pression, la densité, la nature du matériau et finalement le gradient de température.

Tableau I. 3 : Principaux modes de transfert de chaleur [142]

Conduction à travers un solide ou un fluide stationnaire	Convection à partir d'une surface chaude vers un fluide en mouvement.	Echange de chaleur par rayonnement entre deux surfaces
		

I. 6. 1. 1. Conduction

La présence d'un gradient de température entre deux corps ou deux parties du même corps provoque le transfert de l'énergie thermique, qui est définie par l'activité atomique ou bien moléculaire sous forme de vibration des atomes [148]. Ce transfert d'énergie se fait de la région à haute température vers la région à basse température.

L'énergie transférée par conduction est le taux de transfert par unité de surface est proportionnel à la température normale.

$$\frac{q_x}{A} \sim \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{I. 7})$$

Lorsque la constante de proportionnalité est insérée :

$$q_x = -KA \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{I. 8})$$

Avec :

- q_x : le taux de transfert de chaleur ;
- $\frac{\partial T}{\partial x}$: est le gradient de température dans la direction du flux de chaleur ;
- K : est une constante positive appelée conductivité thermique du matériau.

Le signe moins est inséré pour que le second principe de la thermodynamique soit satisfait, c'est-à-dire que la chaleur circule dans le sens descendant. Cette loi est appelée la loi de conduction d'après le physicien mathématicien « *Josef Fourier* » dont « K » est exprimé en Watt par mètre par degré Celsius et le flux de chaleur en Watt [149].

I. 6. 1. 2. Convection

La convection est un mode de transfert d'énergie entre une surface solide et un liquide ou un gaz adjacent en mouvement, en présence d'un gradient de température entre les deux. Il existe deux principaux modes de convection dont il faut faire la distinction. Le premier, c'est la convection forcée, dans laquelle le déplacement du fluide est activé par un agent extérieur, qui peut être un ventilateur ou une pompe. Le second mode, c'est la convection naturelle ou bien libre, dans laquelle un liquide chaud ou froid passe à proximité de la limite du solide et provoque ainsi la circulation du fluide en raison de la différence de densité résultante de la variation de température [150] [151]. On parle de convection mixte lorsque les deux types de convection coexistent dans un seul système. Il existe d'autres processus de convection pour lesquels il y a un échange de chaleur latente qui est généralement associé à un changement de phase du fluide entre l'état liquide et l'état vapeur, donc on parle d'ébullition et de condensation [150].

Le taux de transfert de chaleur par convection est exprimé par la première loi de Newton (1907) nommée équation de taux de Newton ou bien la loi de refroidissement de Newton, qui quantifie la chaleur échangée entre un solide et un fluide environnant [148] [149] [152].

$$Q = h S (T_{\text{paroi}} - T_{\text{fluide}}) \quad (\text{I. 9})$$

Avec :

- Q : Flux de chaleur transmis par convection (W).
- h : Coefficient de transfert de chaleur par convection (Wm^2C^{-1}).
- T_{paroi} : Température de surface du solide ($^{\circ}\text{C}$).
- T_{fluide} : Température du fluide loin de la surface du solide ($^{\circ}\text{C}$).
- S : Aire de la surface de contact fluide/solide (m^2).

La valeur du coefficient de transfert de chaleur par convection « h » est en fonction de la nature du fluide, sa vitesse et sa température ainsi que les caractéristiques de la surface solide de contact entre le fluide et le solide. Le tableau ci-dessous montre les valeurs estimées couramment rencontrées du coefficient de transfert de chaleur superficiel « h ».

Tableau I. 4: Coefficient de transfert superficiel de chaleur (estimation) [153].

Condition		h (Btu/ft ² . hr. °F)
Convection libre	Gaz	1-5
	Eau	20-150
Convection forcée	Gaz	2-50
	Eau	50-2000
	Huiles visqueuses	10-300
	Métaux liquides	1000-20000
Changement de phase	Liquides bouillants	500-10000
	Condensation de vapeurs	1000-20000

I. 6. 1. 3. Rayonnement (radiation)

Contrairement aux deux mécanismes précités, dont le transfert de chaleur se fait à travers un support matériel, la chaleur peut être transférée aussi entre deux surfaces entre lesquelles il existe un vide parfait. C'est le cas du rayonnement électromagnétique (thermique) qui est émis par un corps solide en raison de sa température et au détriment de son énergie interne [149] [154]. L'émission de l'énergie peut également se produire par des liquides et des gaz. Cette émission peut être attribuée aux changements dans les configurations électroniques des atomes et des molécules et transportée par des ondes électromagnétiques (ou photons) [155].

I. 6. 2. Choc thermique

Lorsqu'un solide de température initiale (T_i) est soumis à un changement brutal de température pour atteindre la température (T_f) supérieure ou bien inférieure à (T_i), on dit qu'il a subi un choc thermique. Il y aura une apparition d'un gradient de températures entre la surface de la pièce et son cœur qui induit à son tour un gradient de contraintes.

En fonction du sens de la variation de la température on distingue deux principaux types de chocs thermiques, qui sont le choc ascendant et le choc descendant.

- Le choc thermique descendant autrement dit choc par refroidissement ($T_i > T_f$), se manifeste quand la surface est à un niveau bas de température alors que le cœur reste chaud est

dilaté [156] [157]. Par conséquent la surface sera soumise à des contraintes de tension alors que le cœur sera en compression. (Fig. I. 37. a).

- Le choc thermique ascendant ($T_f > T_i$) ou bien par réchauffement : dans ce cas c'est l'inverse qui va se produire (Fig. I. 37. b).

Le choc thermique descendant est le plus dangereux pour les matériaux fragiles, puisque ces derniers résistent mieux aux contraintes de compression qu'aux contraintes de tension. De ce fait, il ne sera considéré à la suite de ce travail, que le choc thermique descendant par refroidissement.

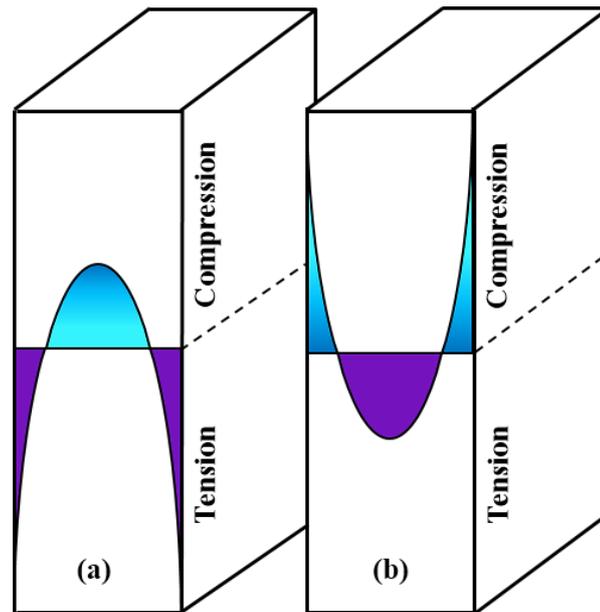


Fig. I. 37 : Etat des contraintes d'une plaque infinie choquée thermiquement : (a) choc descendant, (b) choc ascendant.

I. 6. 3. Paramètres du choc thermique

I. 6. 3. 1. Contraintes thermiques

Les changements du flux de chaleur produisent des distributions hétérogènes et non uniformes de température, il en résulte que les parties chaudes de ces composants seront comprimées alors que les parties froides seront soumises à une tension ou bien tendues. Cet état de contraintes se manifestent quand le corps se trouve dans un champ de température non uniforme, et même dans le cas d'un composite avec un changement homogène de température mais en présence d'un coefficient de dilation différent entre les deux entités du matériau.

Les contraintes thermiques apparaissent au sein d'un matériau s'il est soumis à [158]:

- Une température uniforme s'il possède des liaisons extérieures rigides qui s'opposent à toute modification dimensionnelle ;
- Une température uniforme s'il existe des anisotropies de dilatation au niveau du grain ;

- Une température uniforme s'il existe des différences de dilatation d'un grain à un autre ;

- Un gradient de température provoquant des dilatations inhomogènes du solide.

Prenons, par exemple, le cas d'une barre parfaitement élastique fixée rigidement par deux extrémités et soumise à une variation de température uniforme ΔT (**Fig. I. 38**), la loi de Hooke en état de sollicitation uni axiale ($\sigma = \varepsilon.E$) entraîne :

$$\sigma = E.\alpha.\Delta T \quad (\text{I. 10})$$

Avec :

- σ est la contrainte thermique induite ;
- E est le module d'Young ;
- α est le coefficient de dilatation thermique.

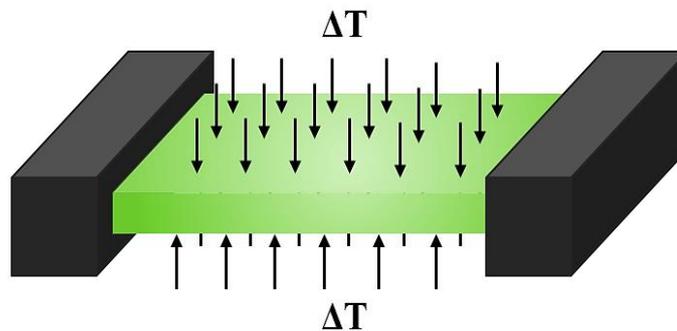


Fig. I. 38 : Réchauffement uniforme d'une barre maintenue par ses deux extrémités.

La figure (**I. 39**) illustre quelques exemples de contraintes thermiques dans les céramiques.

Les contraintes thermiques engendrées lors d'un choc thermique peuvent amener le matériau à la rupture dans le cas où elles sont importantes. Or, si elles sont faibles mais prolongées dans le temps, le matériau se rompt de façon retardée, cela est dû au fait que la fissure de taille sous critique prend du temps pour atteindre la taille critique qui provoque la rupture.

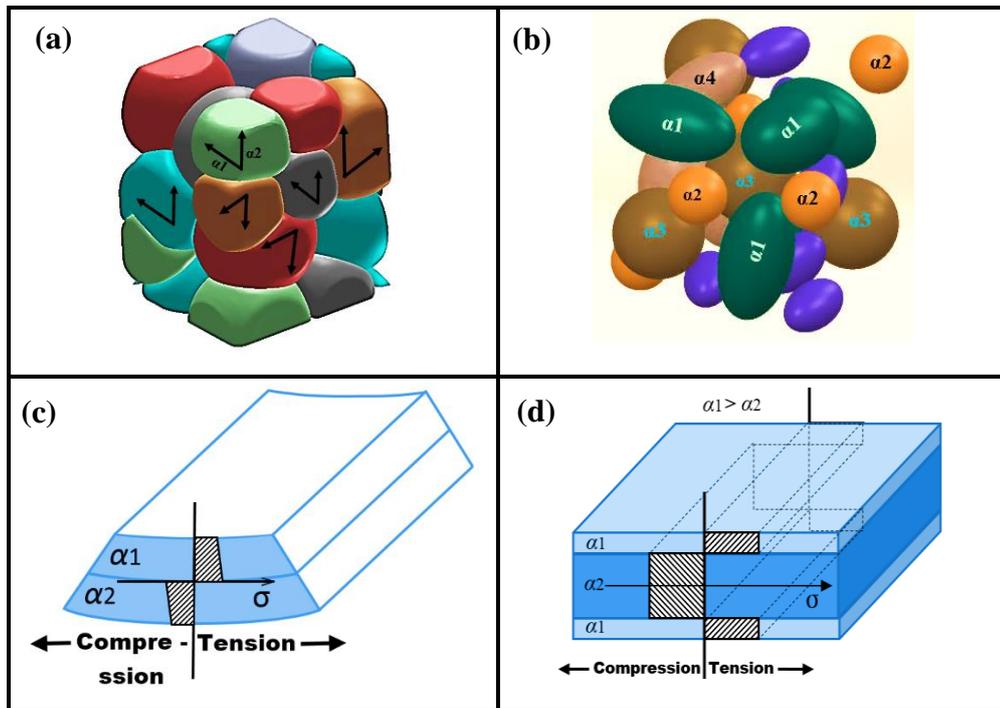


Fig. I. 39 : Exemples de génération de contraintes thermiques dans les céramiques. [158]

(a) contraintes dues à l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique ($\alpha_1 \neq \alpha_2$)

(b) contraintes dues à la différence de dilatation thermique ($\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \dots$).

(c) et (d) contraintes dues à la différence de dilatation thermique des composants

Macroscopiques.

I. 6. 3. 2. Résistance aux chocs thermiques

Le choc thermique engendre des contraintes thermiques qui provoquent la rupture instantanée ou bien retardée du matériau, en fonction de leur amplitude autour du défaut et de la taille de ce dernier. Afin de prédire la résistance aux chocs thermiques des matériaux fragiles (verre et céramique), plusieurs chercheurs [159] [160] [161] [162] [163] [164] [165] [166] [167] ont étudié ce phénomène théoriquement et expérimentalement.

Les principales approches qui ont été prises en compte lors de ces études sont :

- L'analyse de Kingery [168] : qui a abordé l'approche thermoélastique basée sur la considération que le matériau sollicité est homogène et isotrope avec un comportement linéaire parfaitement fragile et exempt de pré fissuration. Cette approche relie la dégradation de la pièce soumise à un choc thermique avec la contrainte générée en surface. ;

- L'analyse de Hasselman [169] : basée sur l'approche énergétique, qui considère que le matériau est déjà pré fissuré. Elle met en évidence la stabilité et l'instabilité des défauts, donc l'endommagement aura lieu suite à la propagation des fissures initialement présentes sous l'effet d'un gradient de température imposé ;

- L'approche thermomécanique (locale) : elle prend en compte le caractère transitoire du choc thermique en se basant sur le facteur d'intensité de contrainte FIC. En utilisant les concepts de base de la mécanique de la rupture et de la théorie thermoélastique.

- L'approche probabiliste : c'est une analyse statistique qui étudie la probabilité de rupture des matériaux fragiles soumis à un choc thermique, avec une corrélation linéaire entre les paramètres d'endommagement et la taille du défaut le plus critique, en utilisant le modèle statistique de Weibull.

I. 6. 3. 2. 1. Approche thermoélastique

Cette approche a été développée par « KINGERY » en 1955, elle permet de définir les paramètres qui interviennent lors d'un choc thermique d'un matériau continu, homogène et isotrope avec un comportement élastique linéaire, porté à une température initiale « T_i », refroidi brusquement afin d'atteindre une température finale « T_f ». Donc le cœur subira des contraintes de compression qui s'opposent à la tension de la surface. Ce gradient de contraintes résultant est donné par la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \cdot f(\nu) \quad (\text{I. 11})$$

Avec :

- E : le module de Young du matériau ;
- $f(\nu)$: facteur géométrique qui dépend du coefficient de poisson selon le type de contraintes pour une contrainte biaxiale ;

$$f(\nu) = \frac{1}{1-\nu} \quad (\text{I. 12})$$

- ε : la déformation de la surface, $\varepsilon = \alpha(T_i - T_f)$ ou α est le coefficient de dilatation thermique.

L'équation peut s'écrire comme suit :

$$\sigma_{ideal} = \frac{E\alpha(T_i - T_f)}{(1-\nu)} \quad (\text{I. 13})$$

L'endommagement n'aura pas lieu si la contrainte induite par choc thermique n'atteint pas la contrainte de rupture du matériau. Pour que cette équation soit valable il faut que la surface refroidie passe instantanément de la température initiale à la température finale, ce qui est physiquement impossible car les échanges calorifiques s'effectuent avec une vitesse finie et n'obéissent pas à des lois continues.

Dans ce cas, la contrainte induite en surface est nettement inférieure à la contrainte idéale. On doit introduire un facteur de réduction de contrainte appelé « ψ » afin de prendre en

compte les conditions réelles du choc thermique. La contrainte maximale induite réellement en surface s'écrit alors comme suit [162]:

$$\sigma_{réel} = \Psi \frac{E_a (T_i - T_f)_{app}}{(1 - \nu)} \quad (\text{I. 14})$$

$$\sigma_{réel} = \Psi \cdot \sigma_{idéal} \quad (\text{I. 15})$$

Avec $\beta = \frac{ah}{\lambda}$ et $0 \leq \Psi \leq 1$

- β : Nombre de Biot il permet de caractériser la sévérité du choc thermique ;

$$\beta = \frac{ah}{K} \quad (\text{I.16})$$

- a : dimension de l'échantillon (rayon pour un cylindre, demi épaisseur pour une plaque) ;
- h : coefficient d'échange superficiel de chaleur ;
- K : conductivité thermique du matériau.

La variation de « ψ » en fonction de β est représentée dans la figure (I. 40) :

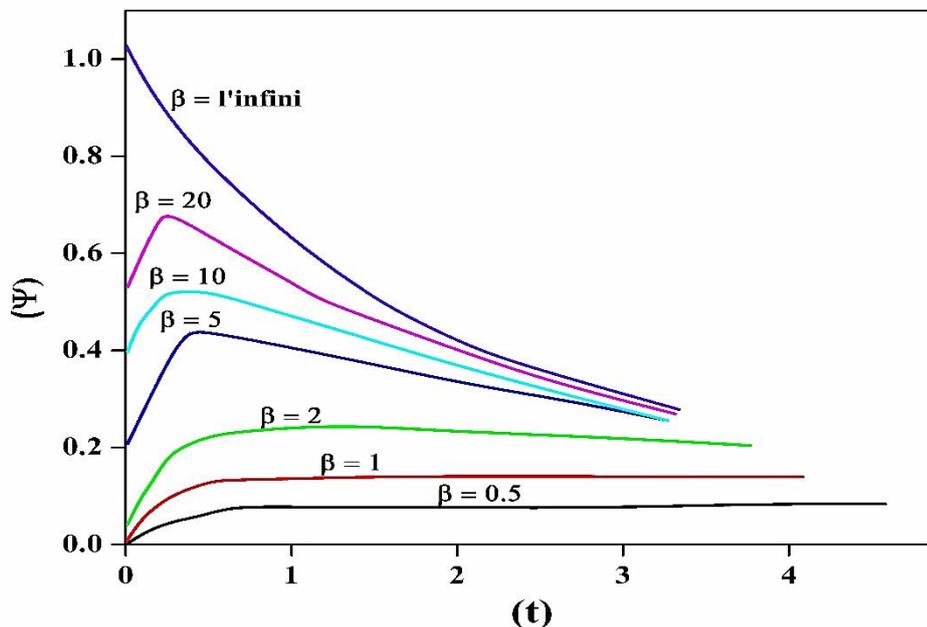


Fig. I. 40 : Variation du facteur de réduction de contrainte en fonction du temps et du nombre de Biot [170] [171].

L'écart critique de température conduit à l'endommagement par chocs thermiques lorsque le niveau de contrainte thermique atteint localement celui de la contrainte de rupture du matériau ($\sigma_{théo} = \sigma_{réel}$). Cet écart a été défini par KINGERY comme le premier paramètre de

résistance aux chocs thermiques (ΔT_c) à partir duquel le matériau se fissure. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$\Delta T_c = \frac{1}{\Psi} \frac{\sigma_r (1-\nu)}{\alpha E} = \Psi^{-1} \cdot R \quad (\text{I. 17})$$

$$\text{Avec : } R = \frac{\sigma_r (1-\nu)}{\alpha E} \quad (\text{I. 18})$$

Le nombre de Biot est très élevé quand le coefficient de réduction de contrainte « ψ » est au voisinage de 1. On peut dire que le choc est idéal ou bien dur, donc le paramètre « R » est le premier paramètre de résistance au choc thermique dur. Ce type de choc dit dur ou sévère convient généralement aux types de trempe en milieu liquide. Selon ce critère, on dit qu'un matériau présente une bonne tenue au choc thermique si la déformation est faible entre la surface refroidie et le cœur chaud. Sa contrainte à la rupture est importante pour faire face aux tensions de surface imposées.

Le second paramètre de choc thermique « R' » adapté généralement aux chocs mous, correspond à un faible nombre de Biot « β » et un facteur de réduction de contrainte très réduit. Dans le cas d'une plaque infinie :

$$\Psi(\beta) = \frac{\beta}{3,25} \quad (\text{I. 19})$$

Donc ΔT_c s'écrit :

$$\Delta T_c = \left(\frac{3,25}{L.h} \right) \left(K \frac{(1-\nu)\sigma_r}{E.\alpha} \right) \quad (\text{I. 20})$$

$$R' = K \frac{(1-\nu)\sigma_r}{E\alpha} \quad (\text{I. 21})$$

I. 6. 3. 2 .2. Approche énergétique

Cette approche a été proposée et développée par Hasselman [169] [172]. La base de cette approche est l'analyse de la stabilité des fissures préexistantes dans un matériau, permettant ainsi de définir un critère de résistance à l'endommagement par choc thermique. Cette théorie suppose l'existence des défauts initiaux qui ont tendance à évoluer vers la configuration dimensionnelle qui minimise l'énergie mécanique totale du système. Cette approche suppose que les défauts sont identiques, uniformément répartis, circulaires et leurs champs de contraintes voisins ne présentent pas d'interaction les uns avec les autres, et que les contraintes mécaniques induites sont de type triaxial qui est le cas le plus défavorable.

Etant donné que le système est mécaniquement isolé, l'énergie globale dite « U » est la somme de l'énergie de surface et l'énergie élastique emmagasinée. Donc leurs expressions sont respectivement :

$$W_{surf} = 2\gamma N\pi L^2 \quad (\text{I. 22})$$

Où :

- γ : l'énergie de surface du matériau ;
- N : la densité de fissures ;
- L : le rayon des disques représentant les fissures ;

$$W_{ela} = \frac{9}{2} \frac{1}{\chi} (\alpha \cdot \Delta T)^2 \quad (\text{I. 23})$$

Où :

- χ : c'est la compressibilité du matériau

$$\chi = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta y}{\Delta p} = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (\text{I.24})$$

- E : le module de Young du matériau ;
- ν : le coefficient de poisson du matériau ;
- α : le coefficient de dilatation du matériau ;
- ΔT : l'écart de température imposée.

La figure (I. 41) illustre l'évolution de la température critique ΔT_c en fonction de la longueur des fissures, elle diminue avec l'augmentation de L_o ($L_o \approx L_m$) elle est minimale quand ($L = L_m$). Donc quand on soumet une fissure de taille L_o à un écart de température, elle a tendance à se propager brutalement cela est accompagné par une chute de son énergie totale. Au-delà de L_m , c'est l'état stable. Puis elle continue à se propager sous l'effet de l'énergie cinétique dont l'excès sera absorbé par l'énergie de surface et elle atteint ainsi la longueur finale L_f .

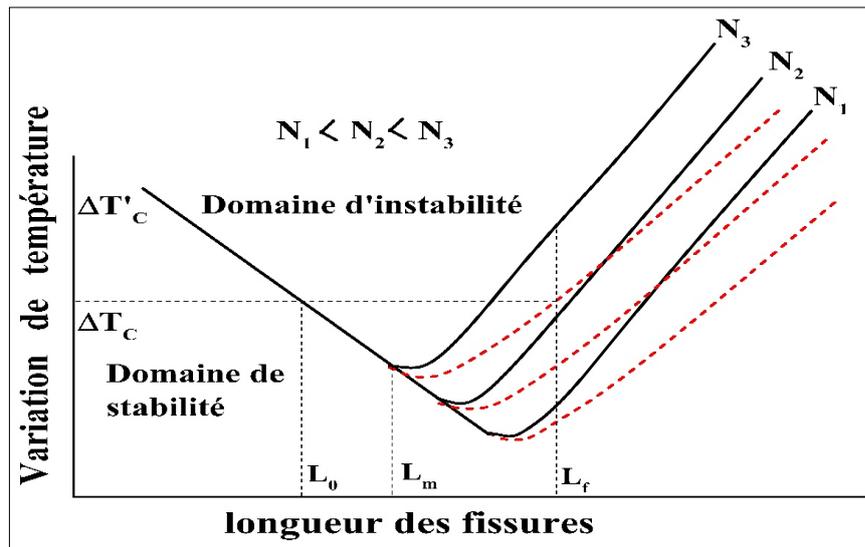


Fig. I. 41 : Evolution de la variation de température critique en fonction des longueurs de fissures [173].

I. 6. 3. 2. 3. Approche thermomécanique

C'est une approche basée sur le facteur d'intensité de contrainte (FIC), appelée aussi approche locale. Elle a été développée pour la première fois par Evans et al en 1975 [174] [175], puis Schneider et al [176]. Cette approche permet une simulation précise du choc thermique pour définir l'endommagement du matériau en fonction de la taille du défaut.

Afin de fournir une analyse complète de l'endommagement du matériau sous l'effet d'un choc thermique, de nombreux facteurs rentrent en jeu. Il est nécessaire de calculer la température en tout point de l'échantillon choqué et cela par la détermination de la cinétique de l'échange de chaleur. Pour le calcul des contraintes transitoires résultantes, il faut tenir compte de l'évolution des propriétés élastiques du matériau en fonction de la température. En se référant aux contraintes transitoires obtenues, on peut aboutir au facteur d'intensité de contrainte en fonction de la taille du défaut. D'après A. G. Evans [177], il est impératif de tenir compte de la ténacité du matériau lors du calcul et non pas la contrainte à la rupture comme critère de rupture. L'intégration de la géométrie de l'échantillon ainsi que la taille des défauts préexistants est nécessaire afin de quantifier l'endommagement. L'ensemble des étapes et les paramètres nécessaires pour avoir une analyse complète de la dégradation du matériau sont résumés dans l'organigramme (Fig. 1. 42).

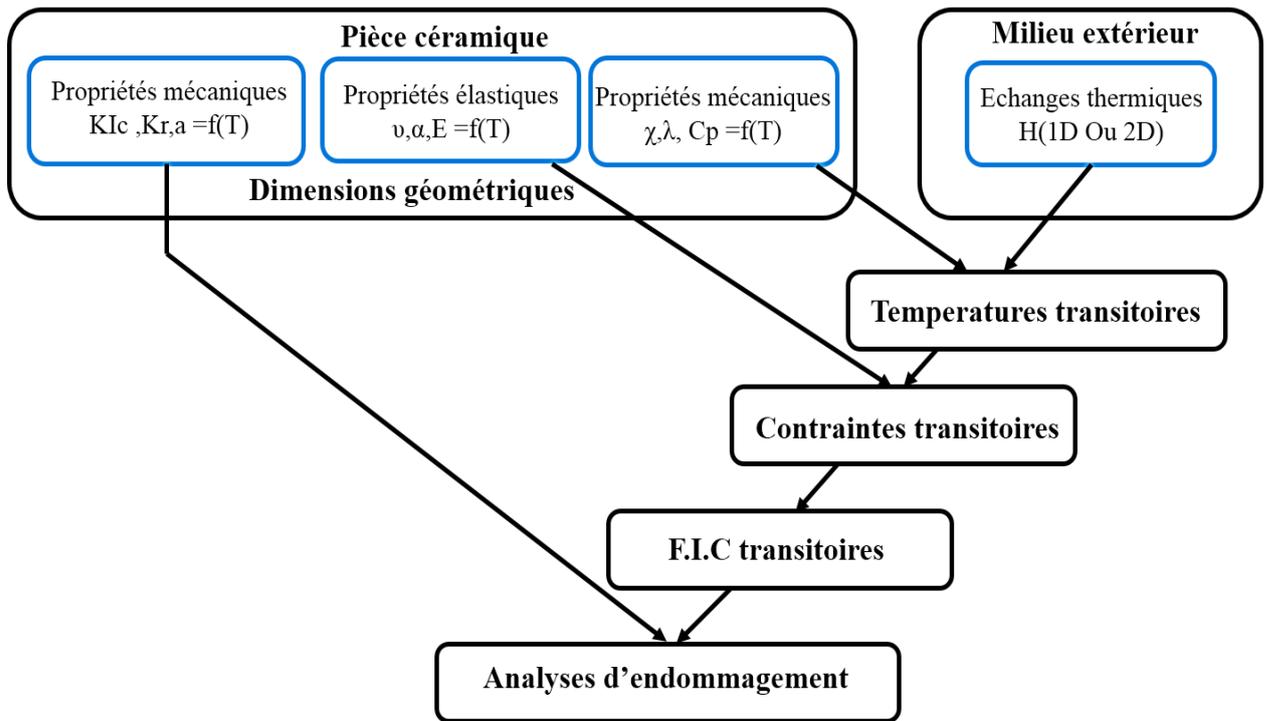


Fig. I. 42 : Organigramme résumant l'aspect transitoire du choc thermique [178].

Où :

- Ψ : la diffusivité thermique ;
- K : la conductivité thermique ;
- C_p : la chaleur spécifique ;
- α : le coefficient de dilatation thermique ;
- E : le module élastique ;
- K_{IC} : facteur d'intensité de contrainte ;
- a : taille initiale du défaut ;
- σ : la contrainte thermique ;
- w : l'épaisseur de l'éprouvette ;
- c : la taille finale du défaut.

Cette approche a été exploitée pour la modélisation d'un choc thermique doux d'un verre silico sodo calcique par Z. Malou et al [179]. Ce qui leurs a permis la détermination les températures transitoires en fonction de la demi épaisseur, puis les contraintes transitoires et finalement les facteurs d'intensités de contraintes critiques pour différentes épaisseurs, induit lors d'un choc thermique par refroidissement à 250°C. Les résultats ont montré que les FIC augmentent à des valeurs maximales puis diminuent en fonction de la taille du défaut mais également en fonction de l'épaisseur du verre utilisé (Fig. I. 43).

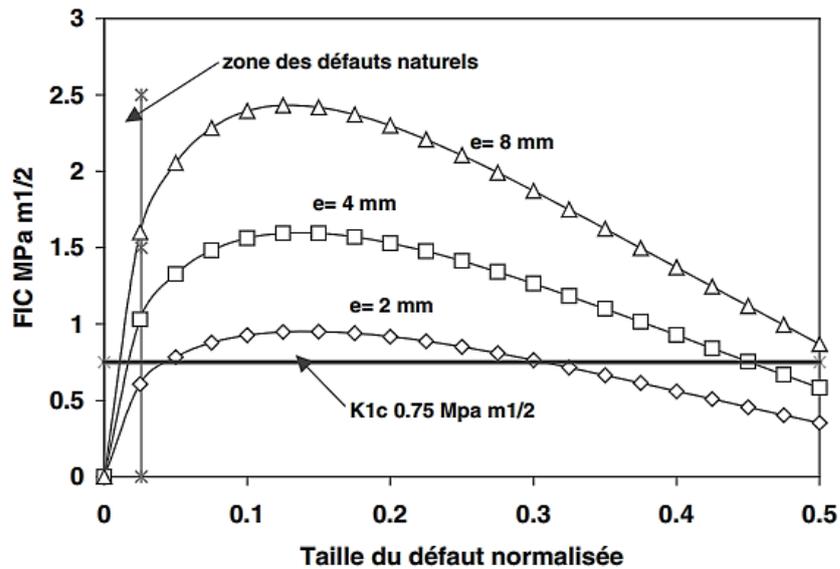


Fig. I. 43 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la taille du défaut normalisé (a/e) lors d'un choc thermique effectué à partir d'une température de 250°C [179].

I. 6. 3. 2. 4. Approche probabiliste

Dans le but d'étudier l'aspect probabiliste de la rupture des matériaux fragiles tels que les verres et les céramiques, suite à la forte dispersion des résultats gouvernée par la distribution aléatoire, la taille et la densité des défauts initiateurs de rupture, un modèle statistique très répandu est utilisé appelé modèle de Weibull. Il est basé sur le lien le plus vulnérable appelé (maillon de chaîne le plus faible), qui assimile le matériau à une chaîne sollicitée par un effort de traction et que la rupture aura lieu au niveau du maillon le moins résistant. Z. Malou et al [180] ont constaté que lors d'un choc thermique d'un verre silico sodo calcique, une meilleure évaluation de la variation de la température critique ΔT_c est obtenue par le module de Weibull. Au voisinage de l'état critique, la dispersion devient plus importante et cela se traduit par l'apparition d'une seconde population de défauts, caractérisée par des courbes bimodales de Weibull dans la représentation de la résistance mécanique.

I. 6. 3. 3. Comportement du verre vis-à-vis du choc thermique

La résistance aux chocs thermiques du verre est souvent gouvernée par les défauts surfaciques et par la sévérité du choc subi. Le comportement du verre silico sodo calcique érodé par sablage et soumis à un choc thermique a été étudié par Z. Malou et al [181]. Des échantillons recuits puis sablés avec différentes masses de sable ont été utilisés. La contrainte à la rupture résiduelle après choc thermique a été déterminée par l'essai de flexion trois points. D'après les résultats trouvés, la contrainte à la rupture a chuté de 84.5 ± 2.7 jusqu'à 63.05 ± 2.3 suite à un sablage avec une masse de 200 g. Le gradient de température critique ΔT_c du verre non sablé ($\Delta T_c = 310^{\circ}\text{C}$) est supérieur à celui du verre dégradé par sablage ($\Delta T_c = 290^{\circ}\text{C}$) (Fig. I. 44). Ce

qui conduit à conclure que la résistance au choc thermique du verre est très influencée par l'état de sa surface.

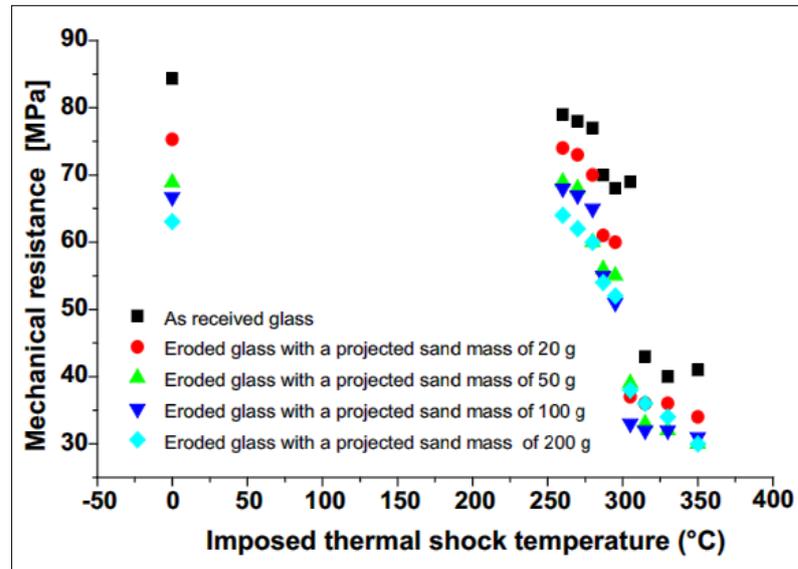


Fig. I. 44 : Résistance mécanique en fonction de la différence de température imposée après un choc thermique [181]

Chapitre II

Procédure expérimentale

II. 1. Objectif du travail

Malgré les multiples avantages de ce matériau, son inconvénient majeur qui limite son usage réside dans la présence des microfissures responsable de sa rupture prématurée sous l'effet d'une contrainte mécanique ou thermique. Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail de thèse est l'étude du comportement aux chocs thermiques du verre silico sodo calcique traité par trempe chimique, dépôt de couche mince et dégradé par sablage.

Cette partie englobe la description des différentes étapes suivies pour la réalisation du traitement du verre silico sodo calcique par différentes méthodes, afin d'améliorer sa résistance vis-à-vis du choc thermique mou et descendant par jet d'air comprimé. Le travail est divisé en trois étapes :

En premier lieu, nous avons utilisé un traitement thermo-chimique, qui est une technique de renforcement par échange ionique simple et double avec l'utilisation des nitrates de potassium comme bain de trempe dans différentes conditions. Un intérêt particulier a été porté à l'influence des paramètres technologiques tels que la température et le temps de maintien.

En deuxième lieu, afin d'étudier l'effet de l'état de surface sur le comportement du verre envers les contraintes thermiques induites par choc thermique, nous avons introduit des fissures artificielles par sablage. L'effet de ces fissures sur le comportement au choc thermique doux ainsi que sur les propriétés mécaniques a été pris en compte. L'accent a été mis sur quelques paramètres du sablage (masse projetée, granulométrie...).

En troisième lieu, un autre traitement a été effectué avec le dépôt d'une couche mince à base de ZnO réalisé par la technique de spray pyrolyse. Les paramètres du dépôt qui ont été mis en avant sont : le facteur de flux, la nature de la solution de précurseur (chlorures ou acétates), le temps de dépôt et la température de l'échantillon.

Après ces traitements, tous les échantillons ont subi un choc thermique descendant. La caractérisation de ce dernier s'est faite par la mesure de la contrainte à la rupture en flexion trois points et le module élastique. Ces propriétés ont été quantifiées avant et après traitement et finalement après choc thermique.

II. 2. Matériaux utilisés

II. 2. 1. Le verre

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons un verre commercial silico sodo calcique de dimensions $(50 \times 15 \times 3) \text{ mm}^3$, élaborés par flottage (verre float) de provenance de la société Méditerranéen Flot Glass MFG, filiale du groupe CEVITAL Algérie. Le pourcentage massique et molaire du verre utilisé (déterminé par la technique de fluorescence des rayons

« X » au niveau de l'Unité de Recherche Matériaux Emergents (URME) ainsi que les propriétés physiques sont détaillés respectivement dans les tableaux (II. 1 et II. 2).

Tableau II. 1: Composition en pourcentage massique et molaire du verre silico sodo calcique utilisé.

Oxydes	Pourcentage Massique %	Pourcentage Molaire %
Na ₂ O	14.52	19.96
MgO	4.92	7.275
Al ₂ O ₃	0.81	0.471
SiO ₂	69.66	68.576
SO ₃	0.12	0.091
K ₂ O	0.53	0.333
CaO	9.03	9.265
Fe ₂ O ₃	0.07	0.026
Somme	99.99	99.99

Tableau II. 2 : Caractéristiques physiques du verre utilisé.

Caractéristique	Valeur
Densité	2.45 g/cm ³
Dureté	5.45 GPa
Module de Young	72 GPa
Coefficient de Poisson	0.22
Résistance à la flexion (3 points)	86 MPa
Résistance à la compression	1500 MPa
Chaleur spécifique	0.19 Kcal /Kg/°C
Dilatation linéaire	9*10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique	1.16 W/m°C
Indice de réfraction	1.52
Température de transition T _g (dsc)	583 °C

La température de transition vitreuse (T_g) du verre en question a été préalablement déterminée par la technique de l'analyse thermique différentielle au niveau de l'unité de recherche des matériaux émergents en utilisant avec un appareil de type **SDT-Q600**, elle est de l'ordre de 583.35°C (Fig. II. 1).

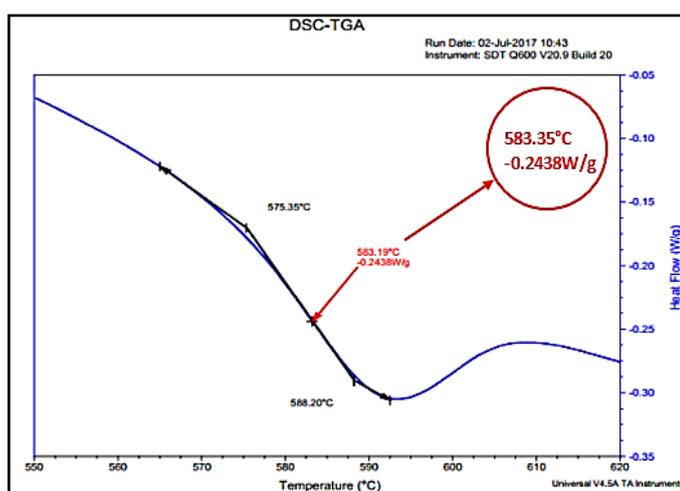


Fig. II. 1 : Température de transition vitreuse du verre utilisé avec DSC ATG.

II. 2. 2. Nitrate de potassium

Le sel utilisé dans notre étude c'est le nitrate de potasse ou de potassium appelé aussi salpêtre qui veut dire sel de pierre. Il se présente sous forme d'un sel blanchâtre ou des cristaux blancs. Sa formule chimique brute est « KNO_3 ». Il est moins soluble dans l'eau à la température ambiante mais cette solubilité croit rapidement avec l'augmentation de la température. Le tableau (II. 3) résume l'ensemble des propriétés du KNO_3 .

Tableau II.3: Caractéristiques usuelles du KNO_3 [182].

Propriétés	Valeurs
Température de fusion	333 - 334 °C
Densité	2.105 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	383 g/L à 25°C
Masse molaire	101.103 ± 0.0012 g/mol

II. 2. 3. Acide fluorhydrique

Le décapage du verre avec de l'acide fluorhydrique HF est une technique utilisée dans de nombreux domaines de recherche. Dans notre cas, nous l'avons utilisée pour le décapage de plusieurs couches de verre traité par trempe chimique, afin de déterminer la profondeur maximale atteinte par les ions de potassium diffusés dans la matrice du verre.

Avec un ruban adhésif, nous avons masqué la moitié de l'échantillon ayant subi un traitement par échange ionique sous une température de 480°C durant 50 h. Ensuite, il a été immergé dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 5% durant des lapses de temps allant d'une minute jusqu'à 75 min, ce qui permet d'avoir des hauteurs de marche très claires et bien distinctes. Les échantillons seront par la suite contrôlés à l'aide du Profilomètre mécanique et

la moitié de l'échantillon découpée sera analysée par fluorescence des rayons « X » pour déterminer l'évolution du taux de potassium échangé dans la matrice du verre (**Fig. II. 2 et II. 3**).

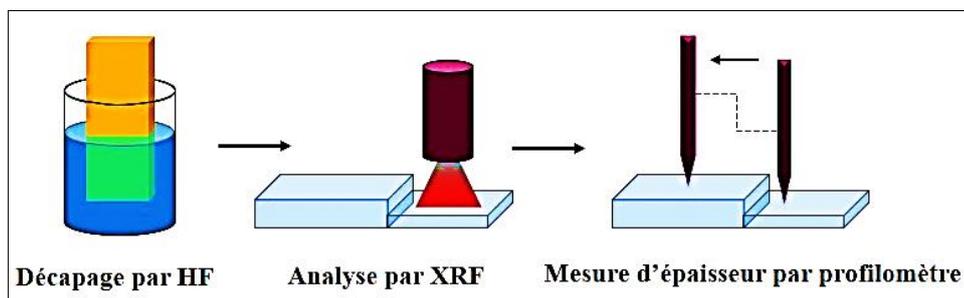


Fig. II. 2 : Représentation du procédé de détermination de la profondeur d'échange avec découpage et fluorescence des rayons "X".

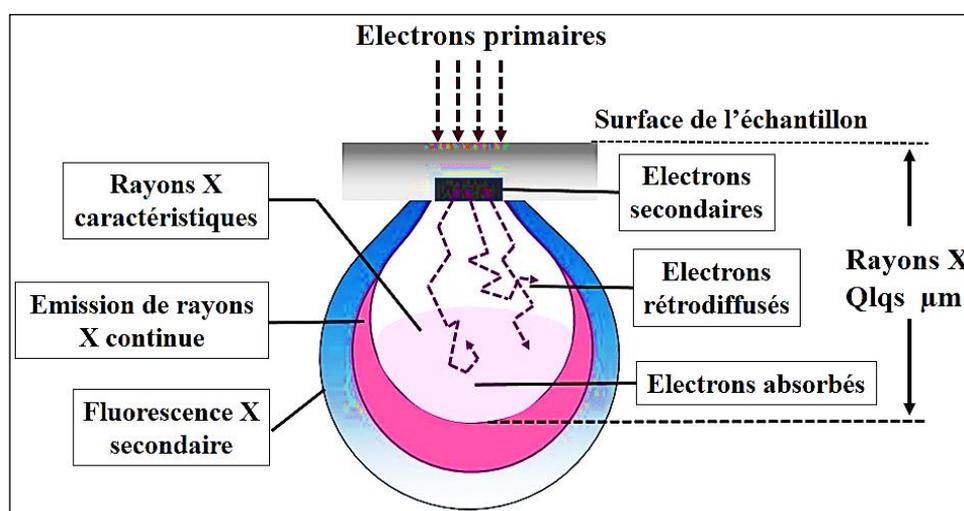


Fig. II. 3 : Représentation de la paire de diffusion.

II. 2. 4. Les solutions de précurseurs

Parmi les techniques de traitement du verre utilisées dans ce travail c'est le dépôt de couches minces de ZnO par la technique du spray pyrolyse, à partir de deux solutions de départ. Les solutions ont été préparées à partir de l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn$) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) de la marque allemande sigma Aldrich avec une pureté de 99.5 % (**tableau II. 4**). Ces solutions ont été dissoutes dans de l'eau distillée avec une molarité de 0.1, 0.2 et 0.5 M. La préparation se fait sous agitation magnétique à 60°C pendant 20 min. Dans le but de favoriser la dissolution, des faibles quantités d'acide acétique ont été ajoutées aux solutions (0.4 ml pour les chlorures et 0.1 ml pour l'acétate) ce qui permet d'obtenir des solutions de précurseur stables de haute transparence.

Les deux solutions produites ont été déposées par technique de la seringue tout en fixant une distance de 15 cm entre la sortie de la seringue et les échantillons préalablement chauffés, sous une pression d'air comprimé d'un bar et une température de dépôt de 350°C et 400°C.

Tableau II. 4: Quelques propriétés des précurseurs utilisés.

Propriétés	Acétate de zinc	Chlorure de zinc
Formule brute	$C_4H_6O_4Zn$	$ZnCl_2$
Masse molaire	$183.47 \pm 0.2 \text{ g/mol}$	$136.29 \pm 0.02 \text{ g/mol}$
Température de fusion	237°C	275°C
Masse volumique	1.84 g/cm^3 (anhydre) 1.735 g/cm^3 (di hydraté)	2.9 g/cm^3

II. 2. 5. Sable utilisé

Afin d'étudier l'effet de l'état de surface dégradée par sablage sur le comportement du matériau vis-à-vis des contraintes thermiques induites par un choc thermique, nous avons utilisé un sable de provenance de la wilaya d'Ouargla de la région de *sidi khouiled*. Les grains sont de couleurs différentes et de forme irrégulière. On distingue des formes anguleuses et d'autres qui constituent la grande partie sont sphériques ou bien rondes (**Fig. II. 4**). La taille des particules est comprise entre 250 μm et 500 μm . Sa composition chimique est détaillée dans le tableau (II. 5) [183].



Fig. II. 4 : Micrographie du sable utilisé.

Tableau II. 5 : Composition chimique du sable utilisé en pourcentage massique [2].

Oxydes	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Autres	Perte au feu
% en masse	94.33	1.11	0.98	0.4	0.3	0.24	0.18	2.46

II. 3. Dispositifs utilisés

II. 3. 1. Four de recuit

Utilisé pour l'échauffement du verre à une température proche de la température de ramollissement suivi d'un maintien afin d'éliminer les contraintes résiduelles. Dans notre cas, nous avons chauffé les échantillons jusqu'à la température de 530°C avec une vitesse de montée de 5°/min suivi d'un maintien d'une heure. Le refroidissement s'est fait en éteignant le four et en laissant les échantillons jusqu'à l'ambiante. Pour cela nous avons utilisé un four à parois

métalliques fabriqué par **NABERTHERM** qui peut atteindre à la température de 850°C (**Fig. II. 5**).



Figure II. 5 : Four à parois métalliques utilisé pour l'opération du recuit.

II. 3. 2. Dispositif d'échange ionique

En vue de réaliser le traitement de l'échange ionique sur les échantillons en verre silico sodo calcique, nous avons utilisé le dispositif illustré sur la figure (**II. 6**). Il est composé d'un récipient en inox contenant du nitrate de potassium, d'un porte échantillon avec une capacité de 20 échantillons à la fois, un système de balançoire qui permet d'immerger les échantillons dans le sel fondu une fois que ce dernier atteint sa température de fusion et de les retirés une fois la durée du traitement fixée atteinte. L'ensemble est installé dans un four.

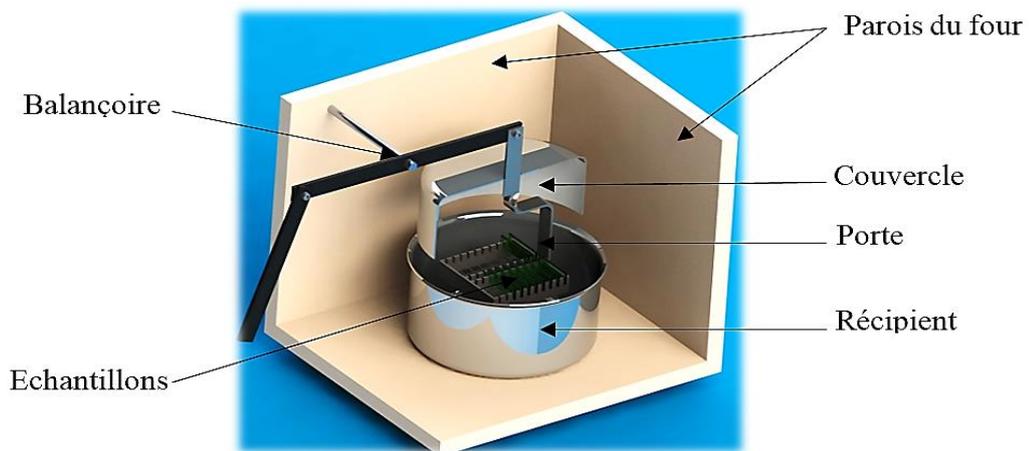


Fig. II. 6 : Dispositif utilisé pour l'échange ionique.

II. 3. 3. Dispositif de sablage

Le procédé de sablage consiste à bombarder l'échantillon avec des particules de sable transportées avec de l'air comprimé par l'intermédiaire d'un ventilateur permettant d'avoir des

vitesse réglables semblables aux vitesses du vent réel. La figure (II. 7) illustre le dispositif de sablage utilisé dans cette étude. Il a été réalisé au niveau du Laboratoire des Matériaux Non Métalliques (LMNM). Il est composé essentiellement d'un ventilateur entraîné par un moteur, une trémie contenant le sable munie d'une vanne de réglage de débit selon le besoin, et d'un canaliseur servant à transporter le flux d'air et les particules de sable pour les projeter sur l'échantillon en verre. Il offre aussi la possibilité de fixer l'angle d'impact désiré relativement au flux d'air et des particules de sable, ceci à l'aide d'un système de pivotement de l'échantillon.

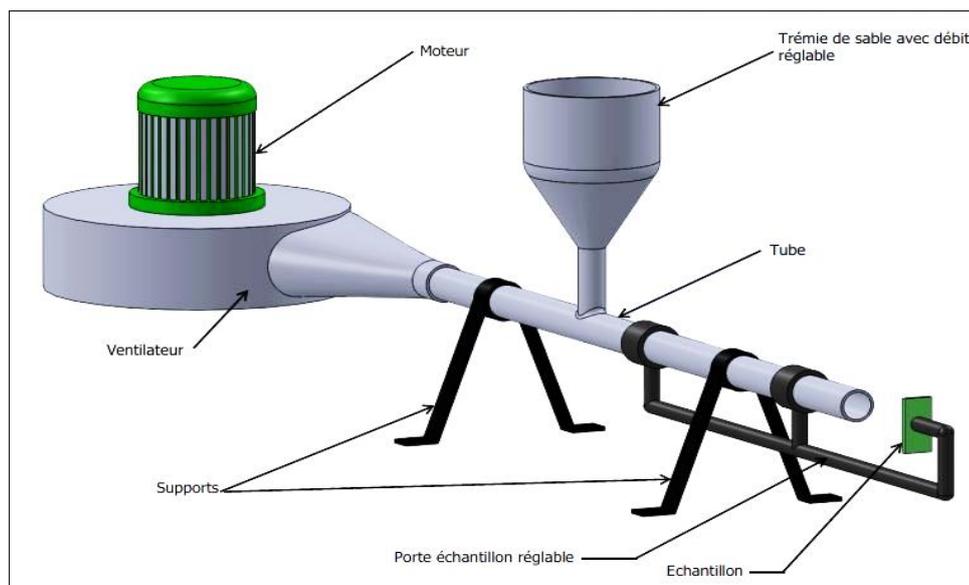


Figure II. 7 : Schéma du principe du dispositif de sablage.

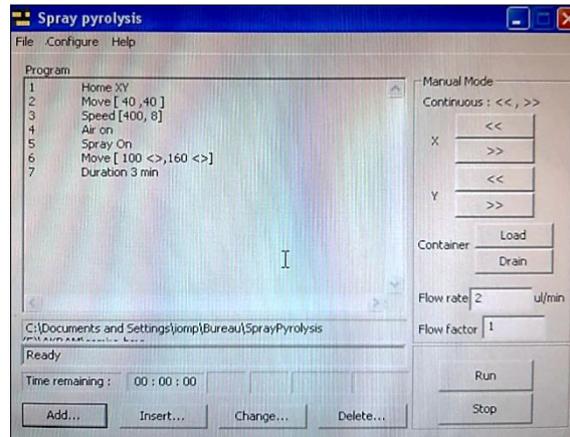
II. 3. 4. Dispositif de spray pyrolyse

Il s'agit d'un équipement produit par **HOLMARC** model **HO-TH-04** (Fig. II. 8. a) destiné au dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique (spray pyrolyse). Il est composé d'un système de pulvérisation qui peut être une seringue connectée à la buse de pulvérisation. Cette dernière contient la solution de départ ayant un débit inférieur à (1mm/min) ou bien une buse d'atomisation à ultrason qui génère des vibrations d'une fréquence ultrasonique de 40 KHz, ce qui permet d'avoir des gouttelettes fines d'une taille moyenne de 50 μm . Ce système assure un balayage selon les deux axes (X, Y) à l'aide de deux moteurs pas à pas dont la vitesse est comprise entre 0 et 200 mm/s sur l'axe « X » et entre 0 et 12 mm/s sur l'axe « Y ». Le chauffage du substrat se fait à l'aide d'une plaque chauffante, de dimensions 160*160 mm² dont la température est réglée par l'intermédiaire d'un thermorégulateur, un thermocouple de type K avec une tolérance de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ pouvant atteindre un maximum de 500°C. L'alimentation avec de l'air comprimé se fait par un compresseur de type **AKBS** intégré dans le bâti qui a une capacité de 8 bars équipé à sa sortie d'un régulateur de pression. L'équipement est piloté par un ordinateur à l'aide d'une interface graphique (Fig. II. 8. b). Ce qui permet de

contrôler avec une grande précision les différents paramètres expérimentaux tels que les vitesses de déplacement, le débit de la solution, la durée du traitement...etc. assurant ainsi une reproductibilité des couches déposées.



-a-



-b-

Figure II. 8 : (a) Appareil de type HOLMARC utilisé pour le dépôt de couche mince par spray pyrolyse, (b) l'interface graphique.

II. 3. 5. Dispositif de choc thermique

Le dispositif de choc thermique utilisé dans cette étude (**Fig. II. 9**) a été conçu et réalisé par Philippe PEIGNÉ au laboratoire de **G.E.M.P.P.M** de l'INSA de Lyon. Le montage de l'équipement de choc thermique après sa récupération en pièces séparées du laboratoire de **G.E.M.P.P.M** était réalisé lors de mon travail de master.

Son principe de fonctionnement consiste à chauffer l'échantillon dans un four, c'est la partie chaude du dispositif. Après sa sortie du four, il sera refroidi brusquement à l'aide de deux souffleries symétriques, c'est sa partie froide. Le transfert entre les deux parties se fait par un verin pneumatique à double effet l'ensemble est composé de deux parties essentielles : La partie mécanique et la partie de pilotage.

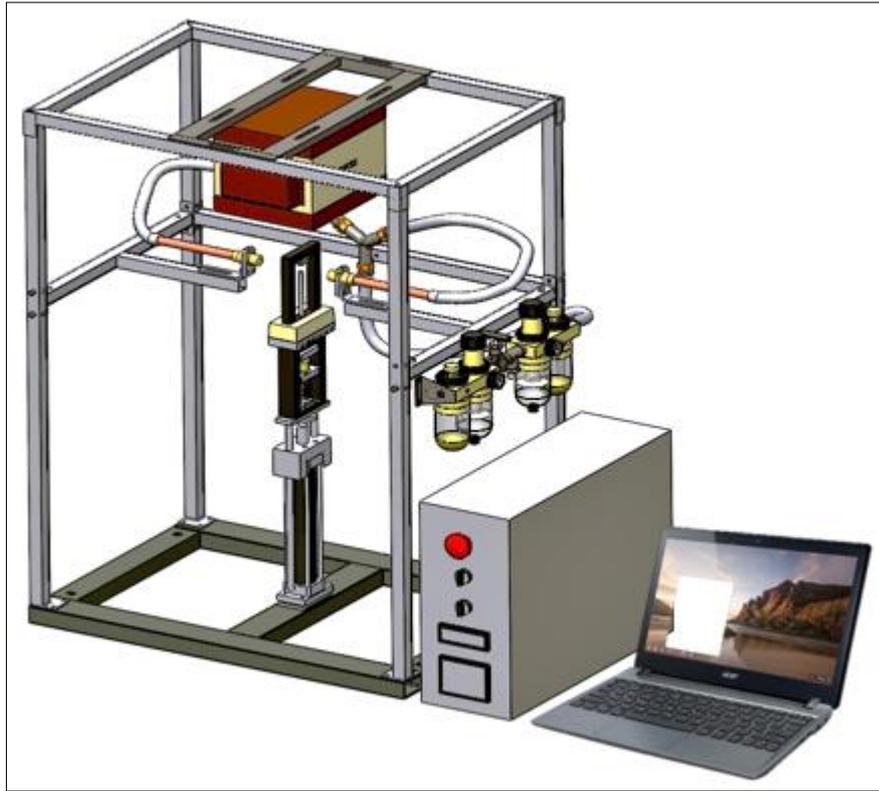


Fig. II. 9 : Illustration du dispositif du choc thermique.

II. 3. 5. 1. Partie mécanique

Le dispositif est composé essentiellement d'un bati métallique sur lequel est fixé l'ensemble des composants et un boitier de commande relié à un ordinateur. La partie chaude est composée d'un four de marque **PYROX** pouvant atteindre 1400°C sous air. Ses quatre éléments resistifs sont des baguettes en carbure de silicium.

Le refroidissement se fait symétriquement à travers deux canaux (souffleries) par un jet d'air d'une pression de 4 bars qui provient d'un compresseur pneumatique de type **KEISER**. Le dispositif est muni d'un système de régulation d'air permettant la limitation de la pression destinée au refroidissement de l'échantillon et à l'alimentation verin pneumatique avec la possibilité du filtrage des particules et les gouttelettes d'eau. Le porte échantillon est illustré sur la figure (II. 10).

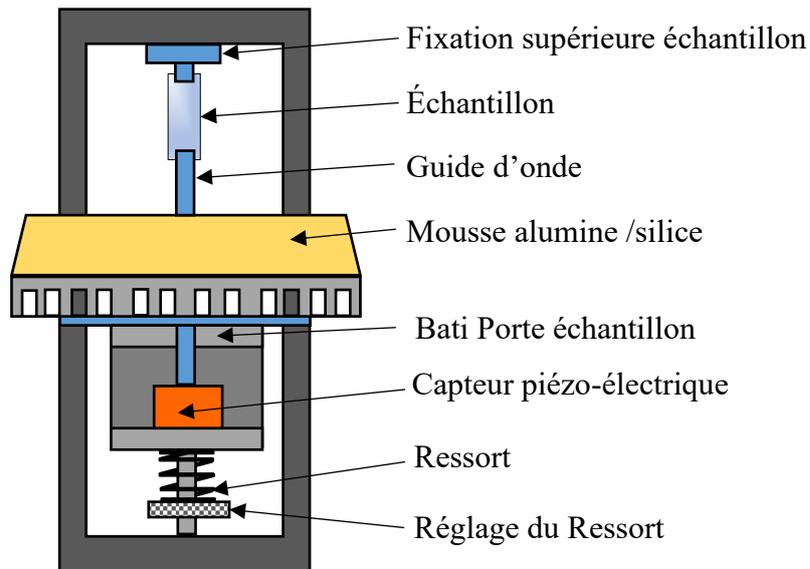


Fig. II. 10 : Porte échantillon.

II. 3. 5. 2. Partie commande (pilotage)

La commande de l'ensemble des composants mécaniques comme le système de translation verticale et la commande de refroidissement (vérin pneumatique et électro vanne de refroidissement) sont pilotés par un ordinateur de type **286-12** par l'intermédiaire d'une carte **FPC 046 INETECH**. Nous avons apporté des modifications au dispositif en utilisant un microcontrôleur de type **ATMega 368p-pu** (Fig. II. 11) dans le but de mieux contrôler les déplacements des éléments mécaniques (en millisecondes). Il offre aussi l'avantage de faciliter la programmation avec son logiciel **Arduino** permettant de modifier le programme à tout moment sans passer par un programmeur. Le passage de la partie commande à la partie puissance est assuré par deux relais module de 5V avec 4 canaux et un optocoupleur de type **EVO 845**.

Afin d'assurer l'alimentation du ventilateur destiné au refroidissement du capteur piézo-électrique, nous avons conçu et réalisé un circuit de redressement afin d'avoir un courant continu de 12 V au lieu de 220 V alternatif. Le pilotage de l'alimentation de ce ventilateur est assuré par le microcontrôleur **Arduino**, il s'active lorsque l'échantillon est en position haute quand le capteur est proche du four mais une fois l'échantillon en position basse, le ventilateur se désactive à l'aide du microcontrôleur.

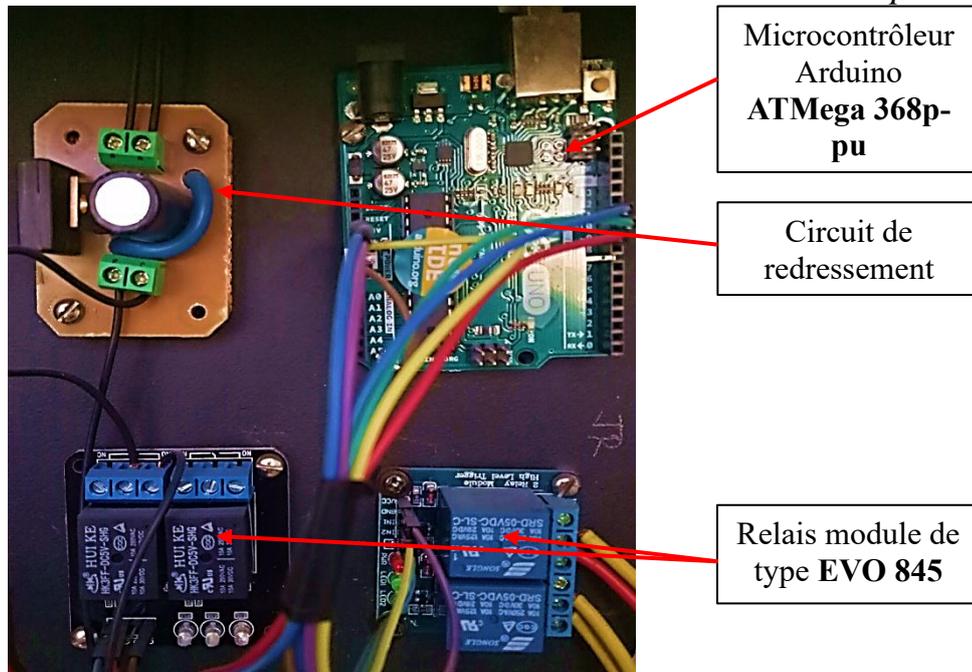


Figure II. 11 : Composants utilisés dans le pilotage du dispositif.

Afin de pouvoir utiliser le microcontrôleur Arduino, un logiciel de programmation a été développé, appelé EDI (*environnement de développement intégré*). Il permet de programmer la carte Arduino selon le besoin à travers une fenêtre graphique (**Fig. II. 12**). Cette programmation se fait à l'aide d'un éditeur de texte permettant la saisie, l'enregistrement, la compilation, la vérification ainsi que le transfert vers le microcontrôleur qui transmet à son tour les commandes vers les différents organes.

```

arduino | Arduino 1.8.9
File Edit Sketch Tools Help
arduino
String command,v,j;
unsigned long int verin,jetdair;
void setup() {
  pinMode(10,OUTPUT);
  pinMode(11,OUTPUT);
  Serial.begin(9600);
}
void loop() {
  verin=0;
  jetdair=0;
  cycle :
  digitalWrite(10,LOW);
  digitalWrite(11,HIGH);
  delay(verin);
  digitalWrite(11,LOW);
  digitalWrite(10,HIGH);
  delay(jetdair);
  digitalWrite(11,LOW);
  digitalWrite(10,LOW);
  while(1) {
  
```

Arduino/Genuino Uno

Fig. II. 12 : Interface graphique de programmation du microcontrôleur.

Les schémas du montage, d'alimentation électrique et pneumatique sont détaillés dans les figures (II. 13 et II. 14) respectivement.

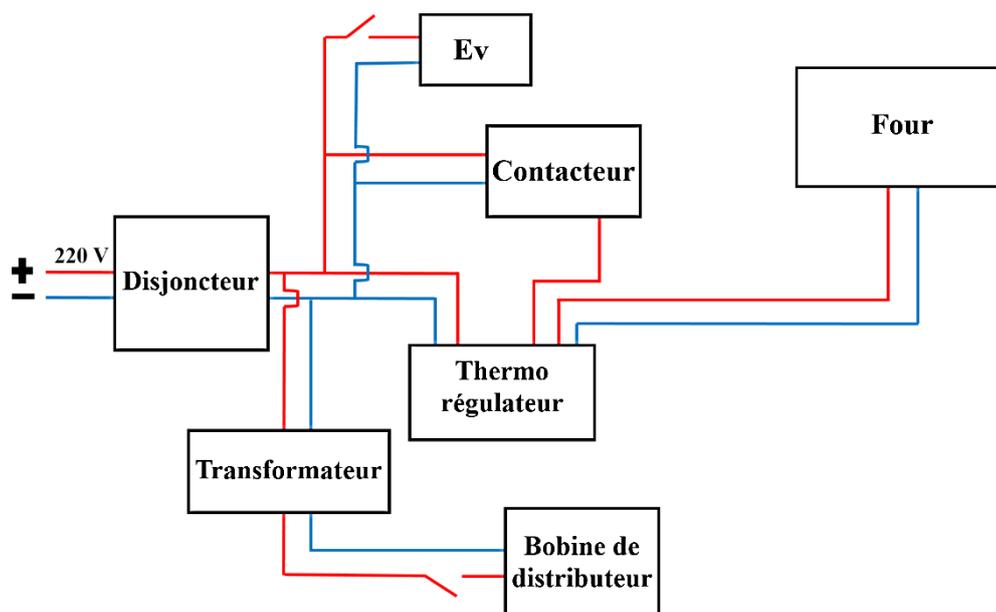


Fig. II. 13 : Schéma du circuit électrique du montage du choc thermique.

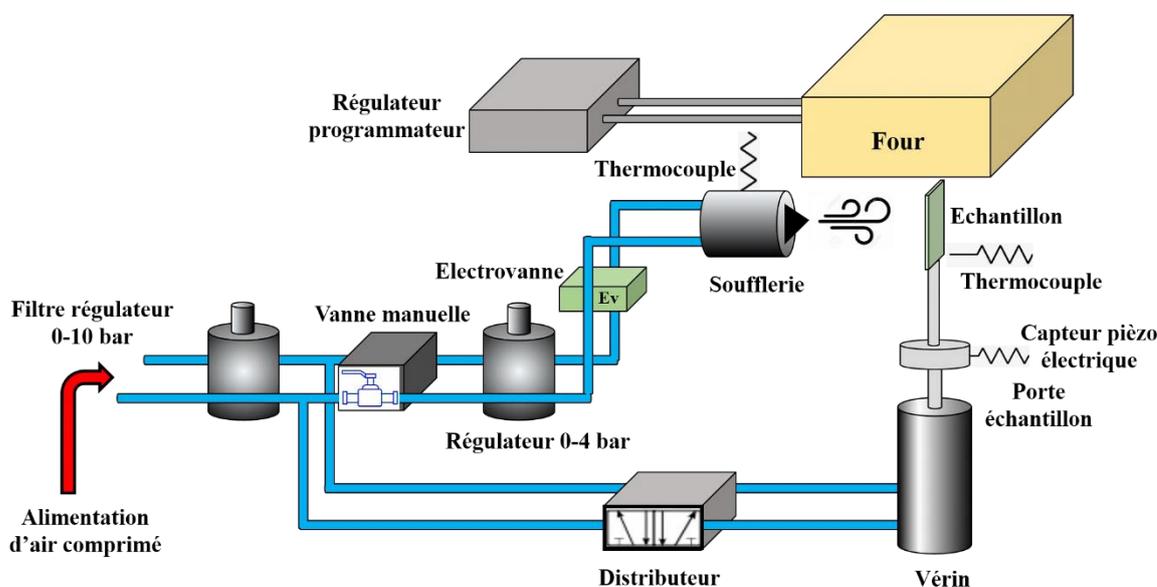


Fig. II. 14 : Schéma d'alimentation électrique et pneumatique du dispositif.

II. 4. Techniques de caractérisation

II. 4. 1. Analyse thermique

La température de transition vitreuse du verre utilisé a été mesurée par un appareil de type **SDT Q600** ou bien DSC, ATG simultané (**Fig. II. 15**). Il combine deux techniques d'analyse thermique qui sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En d'autres termes, il sert à mesurer le flux de chaleur ainsi que tout changements de masse suite aux réactions et aux transitions qui peuvent avoir lieu lors du chauffage sur une plage de température allant de l'ambiante jusqu'à 1500°C assurant une

résolution de 0.001°C. Les informations fournies par cette analyse différencient les événements endothermiques et exothermiques. Avec un système de refroidissement à air et un soufflet en métal, un module de pesée (micro balance) avec une sensibilité de 0.1 µg. Un thermocouple pour régler la température et un ordinateur pour piloter l'ensemble et faire l'acquisition des données.



Fig. II. 15 : Équipement d'analyse thermique de type SDT Q600.

II. 4. 2. Caractérisation chimique par fluorescence des rayons X

La spectroscopie « X » ou la spectroscopie par fluorescence des rayons « X » (*X-Ray fluorescence*) est une technique d'analyse chimique élémentaire qui peut être qualitative avec les éléments dont la masse atomique est comprise entre 11 et 92 (*du sodium Na jusqu'à l'uranium U*) ou quantitative allant d'une détection de l'ordre du ppm jusqu'à 100% de l'élément. Elle présente l'avantage d'être non destructive, rapide et aussi elle couvre une large gamme de matériaux. Les échantillons peuvent être solides, poudre ou bien liquides. Le principe est d'exposer l'échantillon à un faisceau de rayon « X » ce qui provoque le passage des atomes constituant l'échantillon d'un état fondamental à un état instable et excité, ces derniers libèrent de l'énergie sous forme de photons « X » quand ils ont tendance à revenir à leur état fondamental. Les énergies et les longueurs d'ondes des photons émis dépendent d'un atome à un autre. Un atome peut émettre plusieurs types de photons comme les raies $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ selon la notation de **Siegbahn**. Cette technique d'analyse permet non seulement l'identification des éléments chimiques présent dans un échantillon mais aussi leur pourcentage massique [184]. La technique permet d'analyser des couches allant jusqu'à 10^5 Å (presque 10 µm). Dans notre cas, nous l'avons utilisé pour quantifier le pourcentage massique des ions de potassium diffusés dans la surface du verre, qui sont fonction des paramètres technologiques tels que la température et le temps d'immersion des échantillons dans le bain de sel en fusion. La figure (II. 16) illustre l'équipement de fluorescence des rayons « X » de type **Rigaku ZSX Primus IV**.

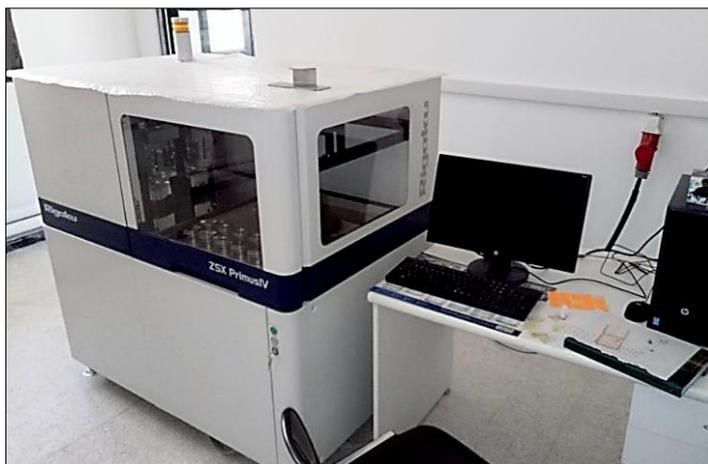


Fig. II. 16 : Equipement de fluorescence des rayons « X » utilisé (Rigaku ZSX Primus IV).

II. 4. 3. Caractérisation mécanique

II. 4. 3. 1. Flexion trois points

Nous avons utilisé la machine des essais mécaniques universelle de marque **MTS Criterion Model 45**, pour déterminer la contrainte à la rupture en flexion trois points (**Fig. II. 17**) des échantillons traités avant et après le choc thermique. Elle est munie de deux cellules de charge 10 KN et 50 KN. (**Fig. II. 18**). La distance entre les appuis en flexion est fixée à 40 mm (avec une vitesse de sollicitation de 0.5 mm/min).

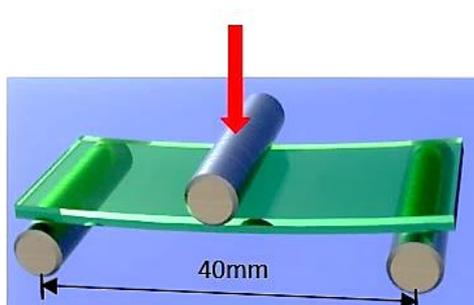


Fig. II. 17 : dispositif de flexion trois points.



Fig. II. 18 : Machine des essais mécaniques.

Le calcul de la contrainte à la rupture des échantillons traités et choqués s'est fait en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \frac{3 F.L}{2 b.h^2} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

- F : la force à la rupture ;
- L : la distance entre les appuis (portée) ;
- b et h : l'épaisseur et la largeur de l'échantillon.

II. 4. 3. 2. Indentation Vickers

Nous avons utilisé un micro duromètre de type **Zwick/Roell** (Fig. II. 19) pour déterminer la dureté et la ténacité des échantillons dans les différents états de traitement. Il est composé d'un système mécanique motorisé qui assure la fixation de l'indenteur diamanté et l'application de la charge, d'un système optique assurant la visualisation et la quantification de la taille des fissures contenant une série d'objectifs (10×,20×,40×), une table sur laquelle repose l'échantillon à analyser munie de deux vis micrométriques pour faire un déplacement de haute précision.

L'équipement en question sert à la détermination d'une dureté de type Martens, avec un pénétrateur pyramidal à base carrée d'un angle de 136° (Vickers). La vitesse de chargement et celle de déchargement sont de 250 µm/min, avec un temps de maintien de 15 secondes.



Fig. II. 19: Micro Duromètre Zwick/Roell.

II. 4. 3. 2. 1. Mesure de la dureté

La dureté des différents états du verre est donnée par l'équation suivante d'après R. Tandon et al [185] :

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} = 0.4636 \frac{P}{a^2} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

- P : la charge d'indentation en newton ;
- d = 2a : la taille de la diagonale d'indentation.

II. 4. 3. 2. 2. Mesure de ténacité

L'indentation Vickers est l'une des techniques pour la quantification du facteur d'intensité de contrainte K_{IC} . En se basant sur la longueur des fissures radiales (**Fig. II. 20**) qui se propageront des quatre coins de l'empreinte suite à un essai d'indentation sur un matériau fragile. D'après D. Bouteghmes et al [186], il existe plusieurs méthodes pour mesurer la ténacité mais l'indentation c'est la technique la plus adéquate vu sa simplicité, rapidité, son faible cout et aussi la dimension très faible des échantillons. Dans notre étude la ténacité est déterminée à partir de l'équation suivante de G. R. Anstis et al [187] :

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{C} \right)^{3/2} \left[MPa.m^{1/2} \right] \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

- E : le module d'élasticité ;
- Hv : la dureté Vickers ;
- P : la charge appliquée ;
- C : la longueur des fissures radiales.

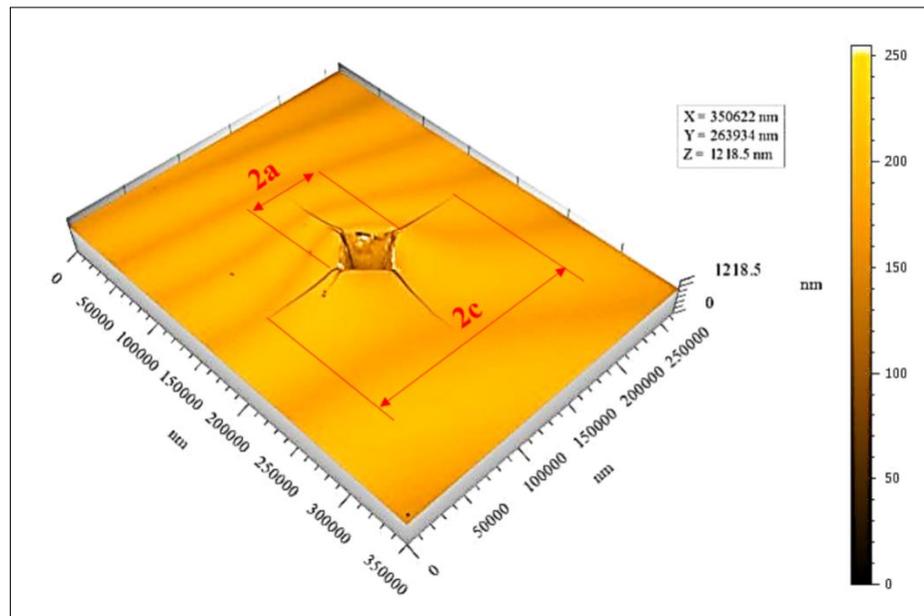


Fig. II. 20 : Empreinte d'indentation Vickers sur un verre traité par échange d'ions durant 5h à 400°C montrant les fissures latérales générées.

II. 4. 3. 2. 3. Module instrumenté

Le module instrumenté EiT est déterminé à partir de la pente de déchargement de la courbe charge déplacement, en utilisant la formule proposée par C. Ullner et al [19].

$$EiT = (1 - \nu_s^2) \left(\frac{5.66 \left(h_{\max} - 0.64 \frac{P_{\max}}{S} \right)}{S} - \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} \right)^{-1} \quad (\text{II. 4})$$

Avec $E_d = 1000$ GPa et $\nu = 0.3$ sont les constantes élastiques de l'indenteur diamanté.

Plusieurs grandeurs liées à la pénétration de l'indenteur peuvent être déterminées à partir de la courbe charge décharge tels que :

- h_{\max} : la pénétration maximale de l'indenteur ;
- P_{\max} : la force maximale exercée ;
- h_p : la profondeur rémanente de l'empreinte plastique ;
- h_r : la profondeur plastique sous charge.

II. 4. 3. 2. 4. Contrainte de compression induite échange ionique

La trempe thermo chimique permet d'introduire des contraintes de compressions en surface des échantillons traités. Elles ont le rôle d'augmenter la résistance mécanique du verre, et cela en luttant contre la propagation des fissures suite à une sollicitation mécanique ou thermique. Ces contraintes sont gouvernées par les conditions expérimentales du processus d'échange ionique tels que la température et le temps de maintien ainsi que le type d'échange

simple ou bien double. Elles peuvent être calculées en utilisant l'équation de D. B. Marshall et al [188] :

$$\sigma_c = \frac{\left(\frac{P}{C^{3/2}} - \frac{P}{C_0^{3/2}} \right) \sqrt{\pi} K_{IC}}{2mC^{1/2} \left(\frac{P}{C_0^{3/2}} \right)} \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

- P : la charge appliquée ;
- C : la demi-longueur de la fissure radiale du verre traité ;
- C₀ : la demi-longueur de la fissure radiale du verre non traité (brut) ;
- K_{IC} : la ténacité ;
- m : constante =1 (dans le cas du verre).

II. 5. Spectroscopie UV-visible

Dans le but de quantifier la transmittance du verre avant et après le sablage dans différents états (recuit, recuit sablé, sablé trempé, trempé sablé), ainsi que celle des couches ZnO déposées par spray pyrolyse, un appareil de type **UV-1800 Shimadzu** (Fig. II. 21) a été utilisé. Il nous offre la possibilité de tracer les spectres de transmission optique en balayant un domaine allant de 200 à 1200 nm en termes de longueur d'onde.



Fig. II. 21 : Spectrophotomètre de type UV-1800 Shimadzu utilisé.

II. 6. Profilomètre mécanique

Afin de mesurer l'épaisseur de la couche décapée par l'acide fluorhydrique (HF) dans le but de déduire la profondeur atteinte par les ions diffusés dans la matrice du verre, nous avons utilisé un profilomètre à contact de type **KLA Tencor D- 500** (Fig. II. 22). Ce dernier est capable de faire des mesures 2D de la hauteur de marche, la rugosité, la courbure et les contraintes dans les couches tendres avec une haute résolution allant de quelques nanomètres jusqu'à 1200 μm. Il est muni d'une table en platine de 140 mm de diamètre, un capteur moderne

à levier optique et des commandes vidéo améliorées pour une visualisation polyvalente d'échantillons. Il offre la possibilité de mesurer avec de très faibles charges 0.03 à 15 mg. Son avantage réside dans la possibilité d'effectuer des mesures de haute précision sur une large gamme de matériaux afin de quantifier le taux de matière enlevée ou bien déposée.

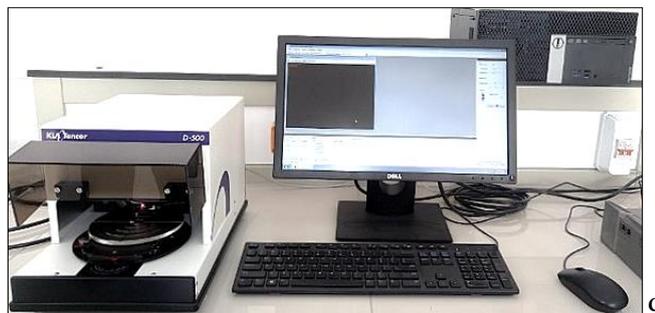


Fig. II. 22 : Profilomètre mécanique de type KLA Tencor D- 500 utilisé.

II. 7. Diffraction des rayons « X »

La diffraction des rayons « X » est une technique de caractérisation des matériaux cristallins massifs ou bien sous forme de poudre, elle a été mise au point en 1895 par le physicien allemand Röntgen. Ces ondes électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'angström.

Un diffractomètre est composé généralement d'un tube à rayons « X » dont l'anode est en cuivre ou en molybdène qui produisent des rayons de longueur d'onde respectivement $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$, d'un goniomètre, un système de fentes et d'un détecteur.

Le signal généré par ce type d'analyse est sous forme de spectres qui, après analyse, permettent de caractériser des phases cristallines présentes dans l'échantillon. La position des pics permet l'identification des phases cristallines donc une analyse qualitative, quant à la largeur des pics, elle donne une idée sur la forme et la taille de cette cristallite. L'estimation de la composition chimique et l'orientation préférentielle est donnée par l'intensité des pics donc une analyse quantitative.

Le principe de mesure par la présente technique c'est que le faisceau monochromatique à rayons « X » généré par le tube est envoyé sur la surface de l'échantillon à analyser sous un angle « θ ». Le détecteur est placé en face avec le même angle « θ », le balayage de cet angle compris entre 5° et 85° est assuré par le goniomètre. Le faisceau incident va être diffracté par l'échantillon selon des directions privilégiées ce qui permet de déduire l'arrangement des atomes qui constituent la structure cristalline ainsi que sa nature. Nous avons utilisé un diffractomètre **Bruker D-8 (Fig. II. 23)** pour l'identification des phases cristallines de ZnO formées dans les couches déposées par la technique de spray pyrolyse. Les conditions expérimentales de l'analyse utilisé dans notre étude sont : la tension électrique 35 KV,

l'intensité de courant 30 milli ampères, un angle de balayage allant de zéro jusqu'à 90°, un pas de 0.02 et finalement une vitesse de scan de 0.1°/min.



Fig. II. 23 : Diffractomètre Bruker D8 utilisé.

II. 7. 1. Taille des cristallites

Il est possible de déterminer la taille d'une cristallite qui est une partie de la matière qui a la même structure qu'un monocristal, à partir d'un ou de plusieurs pics de diffraction. Ce calcul de la taille d'une cristallite « D » provient de la méthode de Debye-Scherrer [189] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II. 6}$$

Où

- D est la taille des particules en nm.
- β : la valeur de largeur à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radian ;
- K : un coefficient égal à 1 ;
- λ : la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.54418$ nm) ;
- θ : l'angle de diffraction de Bragg.

II. 8. Préparation des échantillons et déroulement des essais

II. 8. 1. Préparation des échantillons

Le processus de préparation des échantillons (Fig. II. 24) consiste à découper des échantillons parallélépipédiques de dimensions 50×15×3 mm adaptés au dispositif de choc thermique, à partir d'une plaque de verre à l'aide d'un stylo à tête diamantée appelé coupe-verre et parfois il est muni d'une roulette en tungstène. Puis, les échantillons ont subi un chanfreinage

de $1 \times 45^\circ$ à l'aide d'une meule diamantée puis le chanfrein est affiné avec un papier abrasif de très faible taille de grains, dans le but d'éliminer l'effet du bord qui est indésirable pour les essais de flexion trois points et ceux du choc thermique.

Un traitement de recuit d'une durée d'une heure sous une température de 530°C a été effectué sur les échantillons ayant pour but la relaxation des contraintes résiduelles, avec vitesse de montée de $5^\circ/\text{min}$ puis un refroidissement lent dans le four.

Avant de lancer l'opération de traitement de renforcement, les échantillons ont été nettoyés et dégraissés dans un bain à ultrason.

Les étapes de préparation des échantillons sont détaillées sur le schéma suivant :

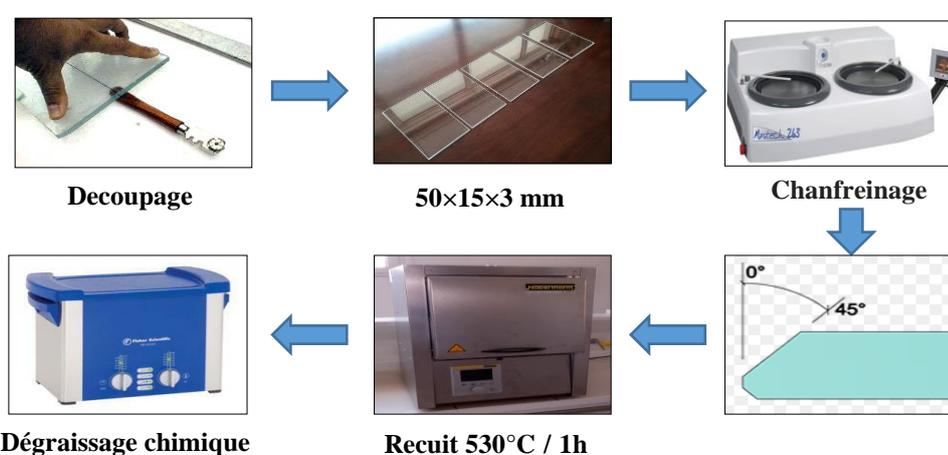


Fig. II. 24 : Schéma explicatif de l'ensemble des étapes de préparation des échantillons.

II. 8. 2. Echange ionique simple

Le traitement de renforcement par la technique de d'échange ionique simple a été effectué en immergeant les échantillons dans un bain de nitrate de potassium fondu KNO_3 , tout en faisant varier la température de traitement ainsi que le temps de maintien. Dans notre étude nous avons choisi trois températures de traitement 400°C , 440°C et 480°C et trois temps de maintien 2 h, 20 h et 50 h, cela a pour but d'étudier l'effet des paramètres de traitement sur les propriétés du verre renforcé. Le dispositif de trempe chimique utilisé est muni d'un système en balançoire qui permet de faire sortir les échantillons du bain de sel en fusion une fois le temps d'immersion écoulé et les faire égoutter, tout en gardant l'ensemble dans four jusqu'à la température ambiante.

II. 8. 3. Echange ionique double

Le renforcement du verre par double échange ionique est similaire au premier processus d'échange d'ion simple, mais ce dernier se fait selon deux étapes successives, une première étape, qui consiste à un échange d'ion simple dans un bain de sel fondu KNO_3 a une température

de 480°C durant 50 h, en deuxième étape, les mêmes échantillons préalablement renforcés sont immergés dans un autre bain de mélange de sels fondus contenant 30% de nitrate de potassium NaNO_3 et 70% de nitrate de potassium KNO_3 . Des températures de 400°C et 520°C ont été adoptées, quant au temps d'immersion, il a été fixé à 15 min, 45 min et 2 h.

II. 8. 4. Dépôt de couches minces

Les films minces d'oxyde de zinc à base d'acétate et de chlorure de zinc ont été déposés par la technique du spray pyrolyse, les solutions de précurseurs de départ sont composées d'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$) et de chlorure de zinc (ZnCl_2) avec une molarité de 0.1 M et 0.2 M. Nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant avec une petite quantité d'acide acétique qui permet d'avoir un maximum de solubilité suivi d'une opération d'agitation du mélange durant 20min à 60°C.

Une fois les paramètres de dépôt fixés, les solutions de précurseurs sont ensuite pulvérisées à l'aide du dispositif de spray pyrolyse sur les échantillons du verre préchauffés à 350°C en utilisant la technique de la seringue vu sa facilité de mise en œuvre. Une fois les couches déposées, un traitement de recuit à 400°C a été appliqué sur l'ensemble des échantillons dans le but d'activation de la réaction chimique et la cristallisation des couches. Les paramètres fixes et variables utilisés dans le processus de dépôt sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 6 : Paramètres fixes et variables du dépôt des couches de ZnO.

Paramètre	Valeur
La température	350°C
La pression d'air	01 bar
La vitesse de traverse	$V_x = 400 \text{ mm/s}$, $V_y = 20 \text{ mm/s}$
La durée de pulvérisation	3 min
Le débit	1 ml/min
Le facteur de débit	0.4/0.6/ 0.8
Distance buse/substrat	150 mm

II. 8. 5. Essais de choc thermiques

Les essais de choc thermiques qui visent la détermination de température critique ΔT_c se sont déroulés selon l'ordre chronologique suivant :

- Fixation de l'échantillon sur le porte échantillon du dispositif du choc thermique ;
- Fixation de la température consigne ;

- Actionnement du vérin pneumatique ce qui permet d'introduire l'échantillon dans le four ;
- Sortie de l'échantillon du four après un temps de maintien de 12 minutes ;
- Refroidissement brusque sur les deux faces de l'échantillon par jet d'air comprimé de 4 bars durant six secondes ;
- Refaire l'essai dans le cas où il n'y a pas apparition de fissures visibles à l'œil nu en utilisant des températures plus ou moins plus élevées.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1. Introduction

La majorité des propriétés mécaniques du verre sont gouvernées par la présence des défauts de surface. Afin d'améliorer l'ensemble des performances des produits verriers, il est possible de faire un renforcement avec l'une techniques usuelles, soit par modification de la composition chimique de surface, ou par dépôt de couche mince.

Dans ce chapitre, nous allons exposer une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques de renforcement utilisées. Dans un premier lieu, nous présentons les résultats de l'effet des paramètres technologiques tels que le temps de maintien et la température du bain sur l'évolution des propriétés mécaniques du verre. Le taux d'échange et son évolution pour les deux cas d'échange simple et double sont aussi traités ainsi que le comportement au choc du verre renforcé. Une deuxième partie des résultats est réservée à l'étude du comportement du verre ayant des défauts de surface volontairement introduits par sablage sous différentes conditions, puis renforcé par trempe chimique.

Finalement, nous avons mis en valeur les résultats obtenus par le dépôt de couche mince de ZnO déposée par spray pyrolyse à base de deux solutions de précurseurs avec différentes molarités et températures de substrat ainsi que leurs discussions détaillées.

III. 2. Résultats de la trempe chimique

La durée de l'échange et la température du bain de trempe sont les deux principaux paramètres à contrôler dans le processus d'échange d'ions, vu qu'ils gouvernent l'ensemble des propriétés de la couche renforcée. Nous citons à titre d'exemple : la profondeur de l'échange, le profil des contraintes et la mobilité des ions alcalins.

Dans cette partie, nous mettons l'accent sur l'effet de la température du bain de sel fondu, ainsi que le temps de maintien des échantillons sur le taux de potassium diffusé dans la matrice du verre.

III. 2. 1. Résultats de l'échange ionique simple

III. 2. 1. 1. Effet des conditions de traitement sur la composition chimique de la couche trempée

III. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de traitement

Afin d'étudier l'effet de la durée de l'échange ionique sur la composition chimique en surface des verres traités, nous avons effectué des traitements de différentes durées 2 h, 5 h, 20 h, 30 h et 50 h et ce à des températures de 400°C, 440°C et 480°C. Les résultats de la fluorescence des rayons « X » pour les deux éléments sodium et potassium des échantillons traités sont illustrés dans les figures (III. 1, III. 2 et III. 3) pour les températures de 400°C, 440°C et 480°C respectivement.

Pour le verre brut non traité, les taux des deux éléments sont de 14.52 % Na^+ et 0.53 % K^+ . Après échange, le taux de Na^+ diminue significativement alors que celui du K^+ augmente considérablement. Les taux Na^+ mesurés après échange varient en fonction de la durée d'immersion, pour le cas du bain à 400°C (**Fig. III. 1**), ces taux vont de 13.3 % après 2 h d'échange à 4.03 % après 50 h d'échange. Les taux de K^+ , en revanche, passent de 0.63 % pour 2 h de traitement à 10 % pour 50 h, constituant ainsi le taux le plus élevé pour cette température de traitement.

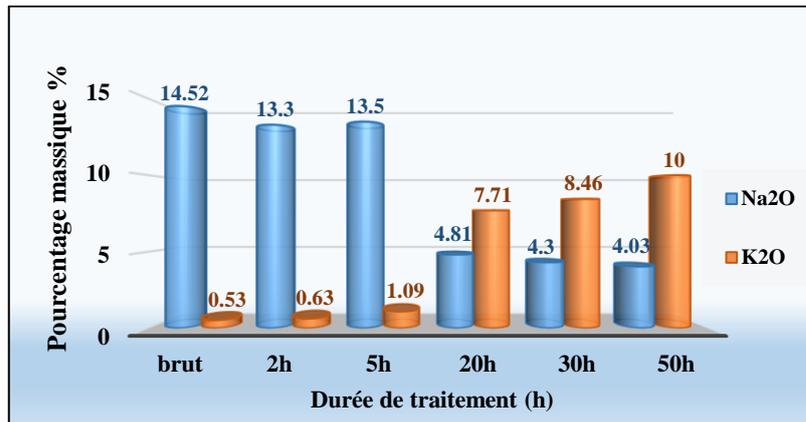


Fig. III. 1 : Evolution du pourcentage massique du K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité à 400°C à différentes durées.

Les mêmes tendances de comportement pour les deux éléments K^+ et Na^+ , en fonction de la durée d'échange, ont été constatées pour les deux températures de 440°C et 480°C (**Fig. III. 2, III. 3**), le taux de Na^+ décroît et celui de K^+ croît pour les mêmes durées d'échange. Les pourcentages massiques des ions Na^+ à différentes durées de traitement à 440°C (**Fig. III. 2**) sont de 6.84 % et 2.66 % pour des durées de 2 h, 50 h respectivement. Celles du taux de K^+ sont de 5.4 % et 14.6 % pour respectivement, les mêmes durées d'échange. Pour le cas des traitements à 480°C (**Fig. III. 3**), les valeurs de Na^+ et K^+ enregistrées sont de 4.38 %, 9.89 % et 1.36 %, 20.5 % respectivement pour les mêmes durées. Le pourcentage maximum de potassium obtenu correspond à une température de traitement de 480°C. Il atteint une valeur de 20.5 % pour la durée de 50 h.

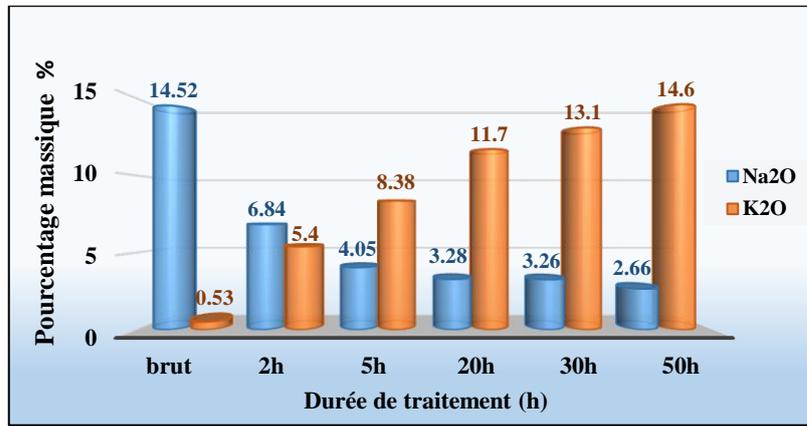


Fig. III. 2 : Evolution du pourcentage massique du K₂O et Na₂O pour un verre brut et traité à 440°C à différentes durées.

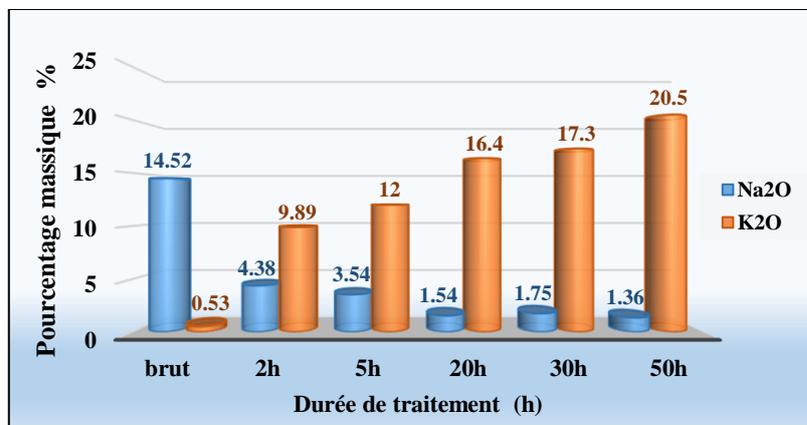


Fig. III. 3 : Evolution du pourcentage massique du K₂O et Na₂O pour un verre brut et traité à 480°C à différentes durées.

III. 2. 1. 1. 2. Effet de la température du traitement

L'évolution du pourcentage des éléments alcalins en fonction des différentes températures de traitement pour les différents temps de maintien utilisés dans cette étude est montrée sur les figures (III. 4, III. 5, III. 6, III. 7 et III. 8).

Ces figures illustrent le changement remarquable du pourcentage massique du K₂O et celui de Na₂O au fur et à mesure que le temps de maintien s'étend. En effet, pour un traitement de 2 h (Fig. III. 1) sous une température 400°C, les pourcentages massiques de Na₂O et K₂O sont de 13.3%, 0.63%, puis ils passent à 6.84 %, 5.4% pour un bain à 440°C, alors que pour un bain à 480°C, ils atteignent 4.38 %, 9.89 %. Nous avons fait le même constat pour le reste des traitements 5h, 20 h, 30 h et 50 h respectivement les figures (III. 5, III. 6, III. 7 et III. 8). Cela montre clairement l'effet notable de la température du traitement sur l'augmentation de la concentration des ions K⁺ contrairement à celle des ions Na⁺, qui ne cesse de diminuer quand la température et le temps de traitement deviennent plus accentués. La meilleure concentration

de K^+ enregistrée est attribuée à un traitement à 480°C durant 50 h (**Fig. III. 8**), avec un pourcentage massique de 20.5 %.

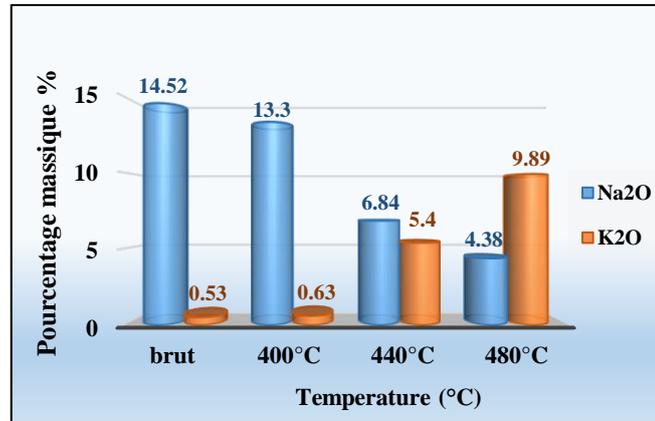


Fig. III. 4 : Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 2 h dans différentes températures.

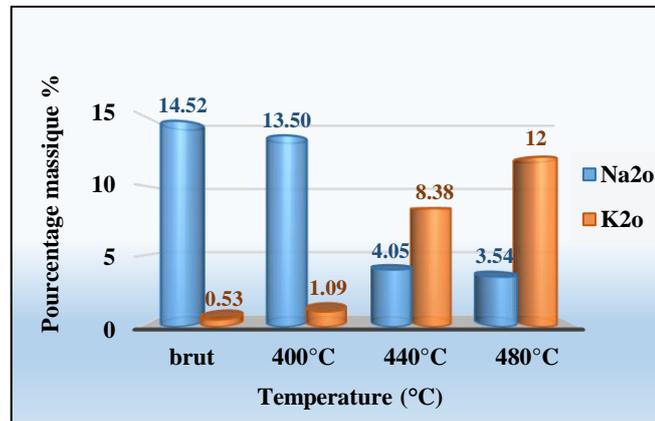


Fig. III. 5 : Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 5 h dans différentes températures.

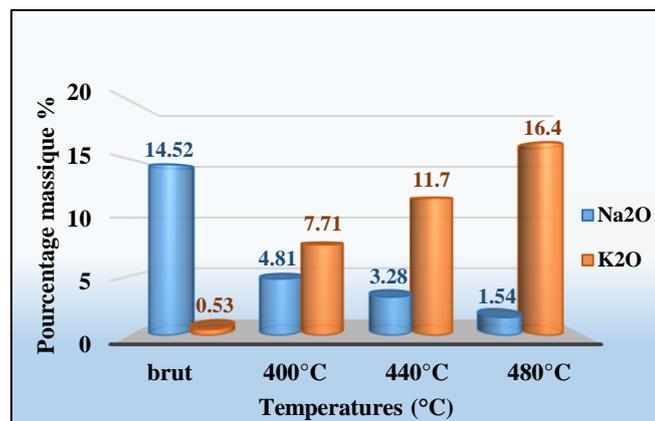


Fig. III. 6 : Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 20 h dans différentes températures.

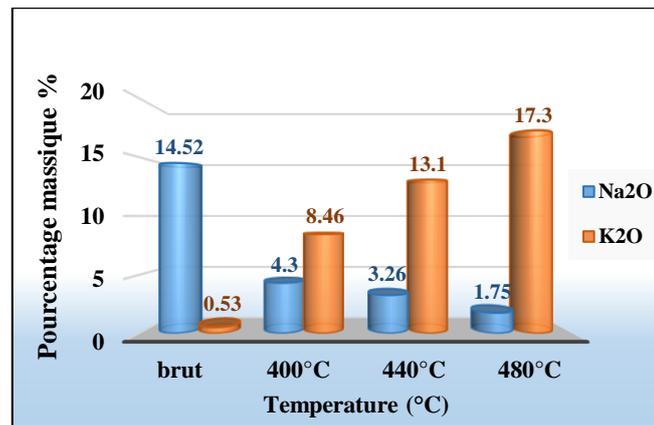


Fig. III. 7 : Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 30 h dans différentes températures.

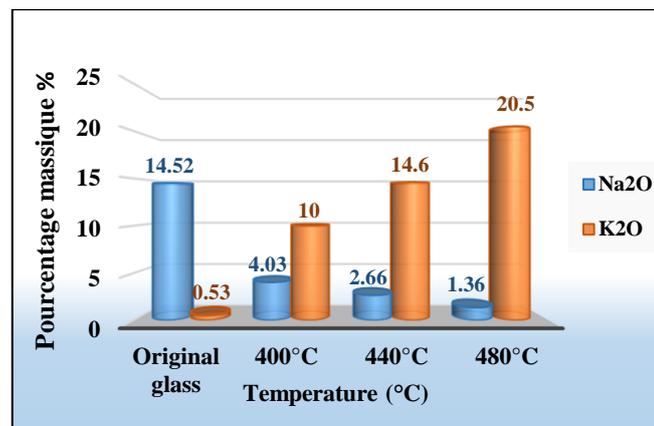


Fig. III. 8 : Evolution de K_2O et Na_2O pour un verre brut et traité pendant 50 h dans différentes températures.

III. 2. 1. 2. Mesure de la profondeur de la couche trempée

III. 2. 1. 2. 1. Méthode 1 : Par décapage par HF et fluorescence des rayons « X »

Nous avons effectué un décapage sur des échantillons ayant subi un renforcement par échange ionique durant 50 h sous une température de 480°C (Le cas optimal dans le cas de nos résultats). Cela nous a permis d'avoir des marches bien claires dont les épaisseurs dépendent de la durée de l'immersion. L'analyse par fluorescence des rayons « X » effectuée afin de déterminer le pourcentage massique des éléments alcalins de chaque niveau, la mesure de la couche décapée équivalente réalisée par profilomètre à contact, nous ont permis de tracer l'évolution des deux éléments alcalins concernés par l'échange ionique en fonction de la profondeur de leur pénétration au sein de la matrice verre (**Fig. III. 9**). Nous constatons à partir de la figure que la profondeur de pénétration maximale atteinte par les ions de potassium dans le verre est comprise entre 50 et 60 μm , ce qui correspond à un pourcentage massique de 0.53%. En même temps, le pourcentage massique du sodium à son tour est autour de 13%. Pratiquement le même pourcentage obtenu dans le cas du verre brut non traité.

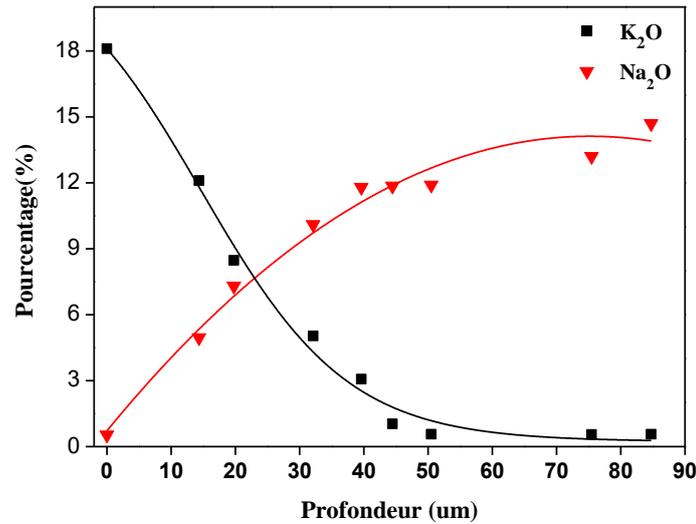


Fig. III. 9 : Evolution du pourcentage massique de K_2O et Na_2O en fonction de la profondeur pour un verre traité à $480^\circ C$ pendant 50 h obtenue par décapage avec HF et fluorescence des rayons « X ».

III. 2. 1. 2. 2. Méthode 2 : Par micro-analyse (EDX)

Afin de confirmer les résultats obtenus par la méthode 1, nous avons utilisé la technique de la micro-analyse. C'est une technique facile à mettre en œuvre car elle n'exige aucune contrainte géométrique sur l'échantillon d'une part, et d'autres part son avantage majeur est sa rapidité (100 spectres / seconde).

La méthode consiste à tracer une ligne du bord de l'échantillon vers son cœur perpendiculairement à sa surface (**Fig. III. 10**). Ce qui permet d'effectuer une analyse ponctuelle. Dans notre cas, cette ligne est d'une profondeur de 100 µm présentant des points dont la distance entre deux spectres consécutifs est de l'ordre de 2 µm afin d'éviter l'extrapolation des résultats. En faisant une série de point d'analyse selon la ligne choisie, nous aurons une variation de l'intensité des raies qui correspondent à la concentration des éléments concernés par l'échange ionique. Ainsi, nous avons pu tracer le profil de diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse.

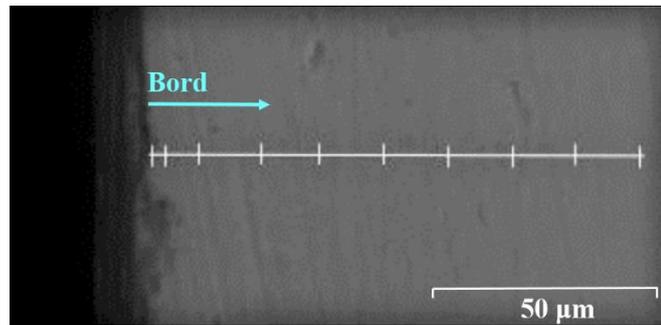


Fig. III. 10 : Représentation de la ligne d'analyse (100 μm) balayée sur la coupe transversale avec micro-analyse (EDX) du bord vers le cœur de l'échantillon.

La figure (III. 11) présente l'évolution obtenue par microanalyse EDX des deux éléments alcalins, le potassium et le sodium, en fonction de la profondeur de pénétration. Nous remarquons que leur évolution a la même allure que celle obtenue par la première méthode. Le pourcentage de potassium décroît en allant de la surface vers le cœur, il atteint sa valeur minimale aux alentours de 50 à 60 μm de profondeur. L'effet inverse est observé pour le sodium dans les mêmes conditions de traitement (50 h, 480°C).

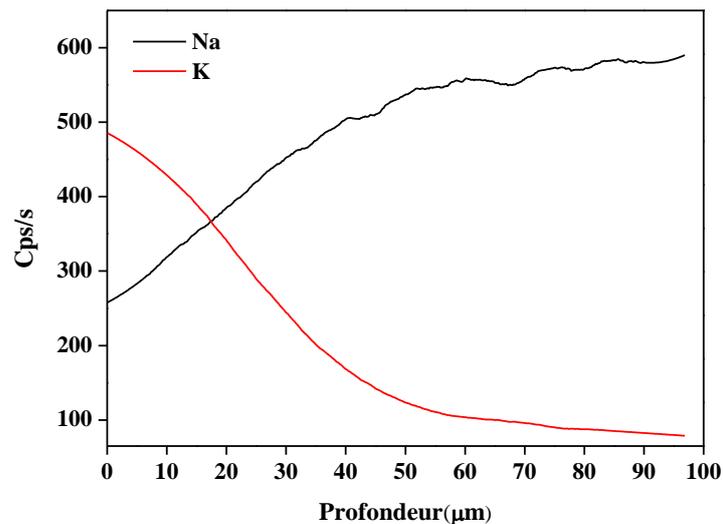


Fig. III. 11 : Concentration de K_2O et Na_2O en fonction de la profondeur pour un verre traité à 480°C pendant 50 h obtenue par EDX.

III. 2. 1. 3. Evolution du taux d'échange en fonction du temps et de la température du traitement

Le rapport entre les éléments alcalins Na₂O et K₂O a été calculé à partir des pourcentages massiques obtenus par la technique de fluorescence des rayons « X » convertis en pourcentage molaire. A. Talimian et al [190] ont utilisé le rapport molaire (K₂O / (Na₂O + K₂O)) comme un paramètre indicatif de la variation de la composition chimique de la surface.

Nous constatons dans les figures (III. 12) et (III. 13) respectivement que l'augmentation du temps et de la température du traitement induit une augmentation du rapport molaire de l'échange. En outre, l'échange à des températures et des temps plus élevés entraîne une plus grande diffusion du K⁺ dans le verre. Nous remarquons également que le meilleur rapport obtenu est celui de 89.7 %. Il correspond à un traitement de 50 h à une température de 480°C alors qu'il n'excède pas 3.05 % pour un traitement de 2 h à une température de 400°C. L'échange semble se stabiliser à partir de ces conditions extrêmes de traitement (50 h, 480°C). Probablement, une saturation de la réaction est atteinte dans ce cas.

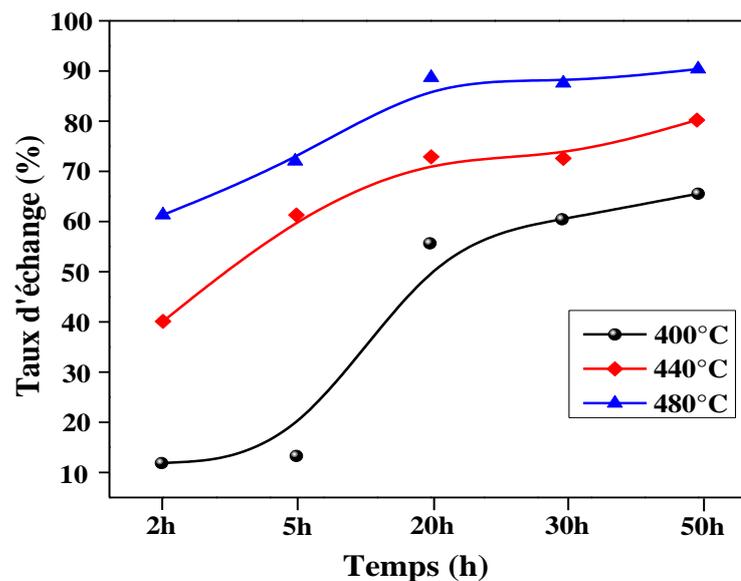


Fig. III. 12 : Evolution du taux d'échange entre le potassium et le sodium en fonction du temps de traitement.

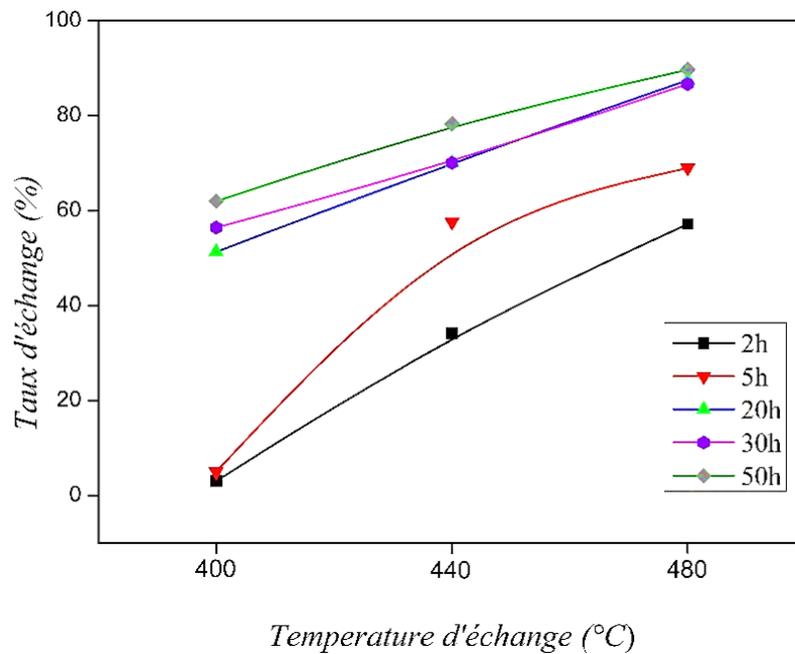


Fig. III. 13 : Evolution du taux d'échange entre le potassium et le sodium en fonction de la température de traitement.

III. 2. 1. 4. Caractérisation de la couche renforcée par indentation

III. 2. 1. 4. 1. Evolution des contraintes de compression en surface

La figure (III. 14) résume le profil des contraintes de compression résiduelles mesurées en profondeur dans le cas d'un verre traité pendant 50 h à 480°C. L'intensité des contraintes de compression résiduelles, générées par l'échange d'ions en surface et allant vers la profondeur de l'échantillon, est fonction de la concentration des ions de potassium diffusés de la surface vers la profondeur de l'éprouvette. Elles présentent une allure décroissante. A partir d'une valeur maximale de 988.9 MPa en surface due à la forte teneur des ions de potassium, puis elle décroît graduellement jusqu'à s'annuler alentours de 50 à 60 μm . Ce qui a été préalablement confirmé par la technique de décapage à HF et la microanalyse par EDX.

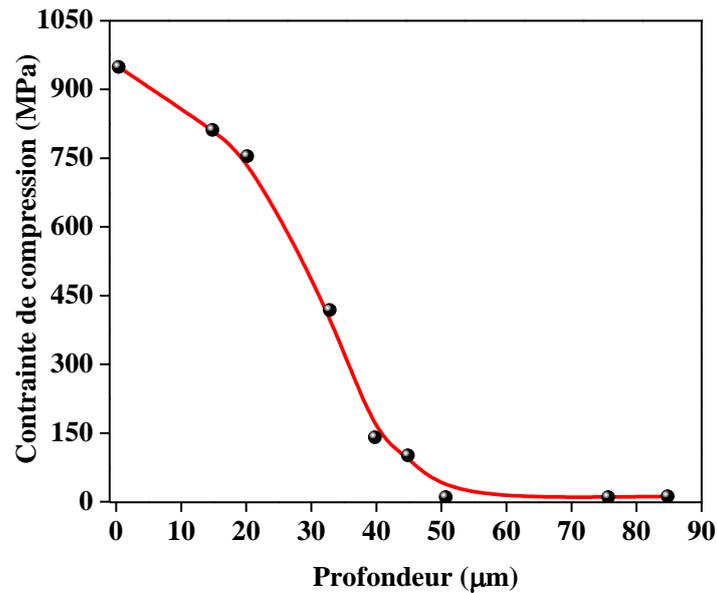


Fig. III. 14 : Evolution de la contrainte de compression en fonction de la profondeur pour un verre traité pendant 50h sous une température de 480°C.

III. 2. 1. 4. 2. Evolution de la dureté en fonction des conditions du traitement

III. 2. 1. 4. 2. 1. Effet de la température du traitement sur la dureté

La dureté est l'une des propriétés mécaniques qui mérite d'être contrôlée après un traitement superficiel de renforcement par échange ionique. Les valeurs de la charge que nous avons utilisée dans notre étude sont comprises entre 5 et 9 N.

La figure (III. 15) montre l'évolution de la dureté Vickers en fonctions de la charge pour un verre recuit et des verres traités aux trois températures utilisées dans ce travail. Nous constatons une nette amélioration de la dureté pour les trois températures de traitement par rapport au verre recuit. Elle passe de presque 5.8 GPa jusqu'à 7.1 GPa pour le cas extrême (50 h et 480°C), soit 16 % d'augmentation par rapport à la valeur initiale pour un chargement de 5N. Cela est probablement dû aux contraintes de compression superficielles issues du processus de l'échange ionique. Nous remarquons aussi qu'au fur et à mesure que la charge d'indentation augmente (jusqu'à 9 N) la dureté décroît. Nous avons enregistré une chute de 9.3 % pour le verre recuit et 12.5 % pour le verre renforcé pendant 50 h à 480°C lors du passage d'un chargement de 5 N vers 9 N. Cette variation de la valeur de la dureté en fonction de la charge a été évoquée aussi par M. Suszynska et al [191] qui ont constaté que pour un verre silico sodocalcique renforcé par échange d'ion avec $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ et par KNO_3 , la valeur de la dureté diminue typiquement avec l'augmentation de la charge pour les échantillons qui ne contiennent pas d'argent.

La diminution de la dureté dans le cas du verre silico sodo calcique avec l'augmentation de la charge peut être due au faible retour élastique après déchargement. Ceci est attribué à la présence des oxydes modificateurs tels que le Na_2O et le CaO qui conduisent à la formation d'oxygène non pontant, donc des faibles liaisons telles que celles entre le sodium et l'oxygène (Na^+ , O). Par conséquent, une structure plus compacte entraîne une grande déformation permanente c'est-à-dire une petite récupération élastique d'après T. Miura et al [192].

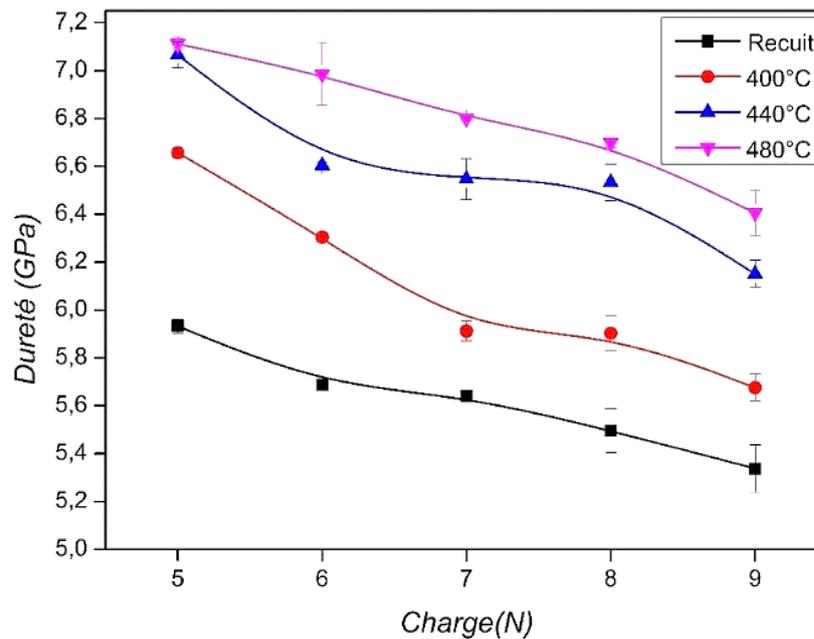


Fig. III. 15 : Evolution de la dureté en fonction de la charge pour différentes températures pour un temps de maintien de 50 h.

III. 2. 1. 4. 2. 2. Effet du temps de traitement sur la dureté

Une amélioration significative de la dureté Vickers a été aussi obtenue pour différents temps de traitement et une température de 480°C (**Fig. III. 16**). Elle atteint un maximum au voisinage de 7,1 GPa pour un temps de maintien de 50 h avec une charge de 5 N, alors qu'elle n'excède pas 6.4 GPa pour une charge de 9 N pour les mêmes conditions de traitement. Pour le deux autres temps 2 h et 20 h considérés, les valeurs de la dureté sont moindres, nous avons enregistré 6.8 GPa, 5.9 GPa et 6.7 GPa, 6.2 GPa respectivement pour des charges de 5 et 9 N.

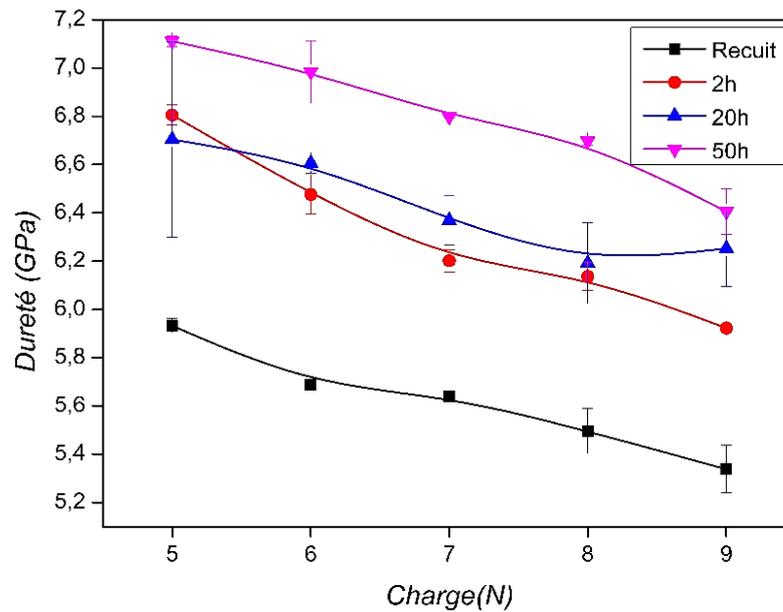


Fig. III.16 : Evolution de la dureté en fonction de la charge pour différents temps de maintien pour une température de traitement de 480°C.

III. 2. 1. 4. 2. 3. Evolution de la dureté à charge constante

Nous avons effectué des indentations Vickers avec une charge de 9 N sur des échantillons bruts et d'autres préalablement renforcés par échange ionique sous des températures de traitement de 400°C, 440°C et 480°C.

Les valeurs enregistrées de la dureté montrent un ordre croissant en fonction de l'évolution de la température de traitement et du temps d'immersion. Pour un maximum de maintien (50 h), elle passe de 5.3 GPa pour un verre brut jusqu'à 5.6 GPa, 6.1 GPa puis 6.4 GPa respectivement pour un traitement à 400°C, 440°C et 480°C (**Fig. III. 17**).

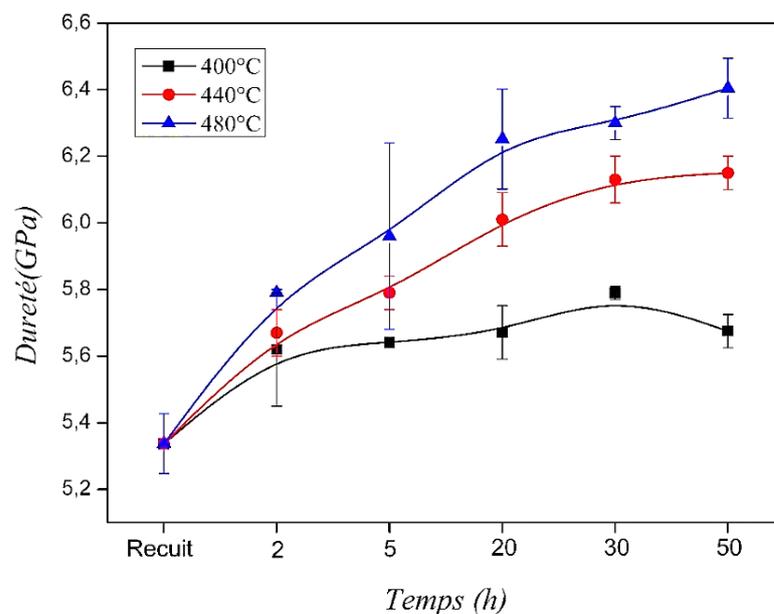


Fig. III. 17 : Evolution de la dureté en fonction du temps de traitement avec une charge de 9 N à différentes températures de traitement.

Ensuite, des indentations ont été pratiquées sur des verres traités à différentes températures avec une charge de 5 N (**Fig. III. 18**). Les valeurs de la dureté Vickers ont augmenté, relativement à celles obtenues avec la charge de 9N. La valeur maximale notée dans le cas de 50 h à une température de traitement de 480° C est de 7.1 GPa. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par A. Chorfa [193], qui a montré que la dureté décroît avec l'augmentation de la charge pour le verre silico sodo calcique et le verre borosilicaté en utilisant trois charges successives 3 N, 5 N et 9 N.

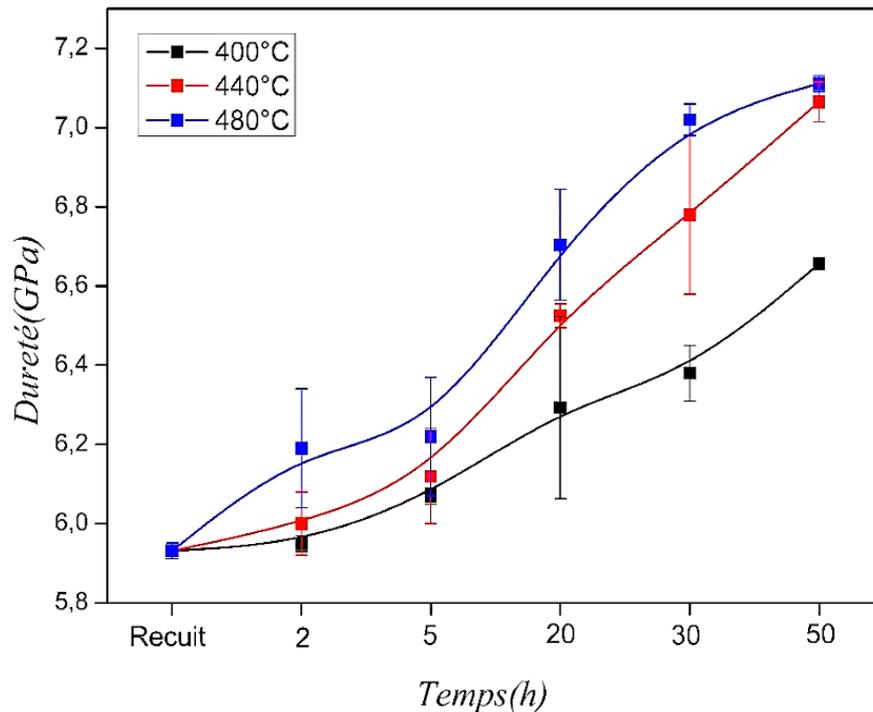


Fig. III. 18 : Evolution de la dureté avec une charge de 5 N à différents temps et températures de traitement.

III. 2. 1. 4. 3. Evolution de la ténacité en fonction des conditions de traitement

III. 2. 1. 4. 3. 1. Effet du temps de traitement

La figure (III. 19) présente l'évolution de la ténacité relative à un traitement d'échange ionique durant trois temps de maintien 2 h, 20 h et 50 h et sous une température de traitement de 480°C en fonction de la charge d'indentation. Nous observons une amélioration claire de la ténacité du verre traité relativement à celle du verre recuit non traité. L'optimum de ténacité est de 1.8 MPa.m^{1/2} enregistré pour un traitement d'échange durant 50 h sous une température de 480°C. Cela est attribué au plus grand pourcentage massique du potassium en surface. Plusieurs auteurs ont confirmé l'effet des contraintes de compression issues du processus d'échange d'ions dans le blocage de la propagation des fissures [194] [195] [196].

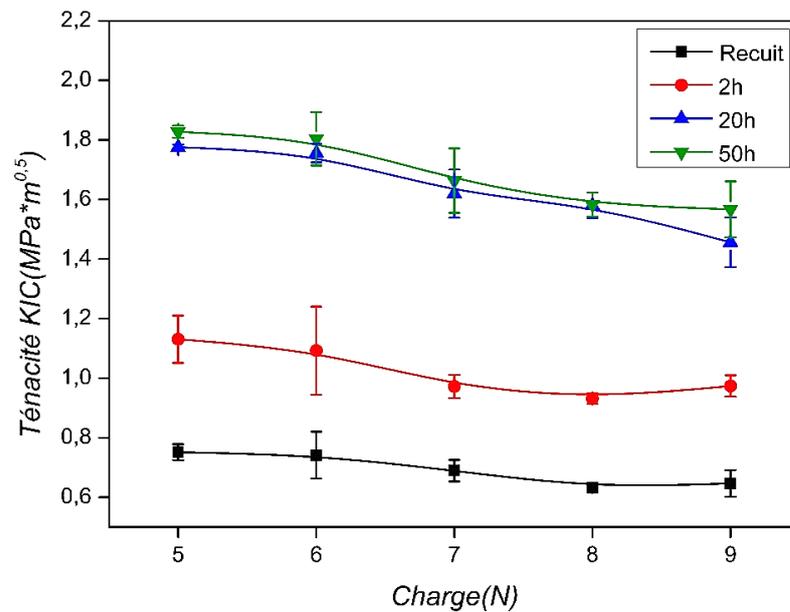


Fig. III. 19 : Evolution de la ténacité en fonction de la charge pour un verre traité pendant 50 h à différents temps.

III. 2. 1. 4. 3. 2. Effet de la température de traitement

La figure (III. 20) Montre l'évolution de la ténacité en fonction de la charge pour différentes températures de traitement pendant une durée de 50 h. Nous remarquons une nette amélioration de la ténacité de l'ensemble des échantillons surtout ceux traité avec une température de 480°C. La valeur maximale de la ténacité obtenue dans ce cas est de l'ordre de 1.8 MPa.m^{1/2} pour une charge de 5 N. La diminution des valeurs du K_{IC} en fonction de la charge appliquée peut être expliquée par le fait que la profondeur atteinte sous une charge de 9 N dépasse la couche traitée par trempé chimique.

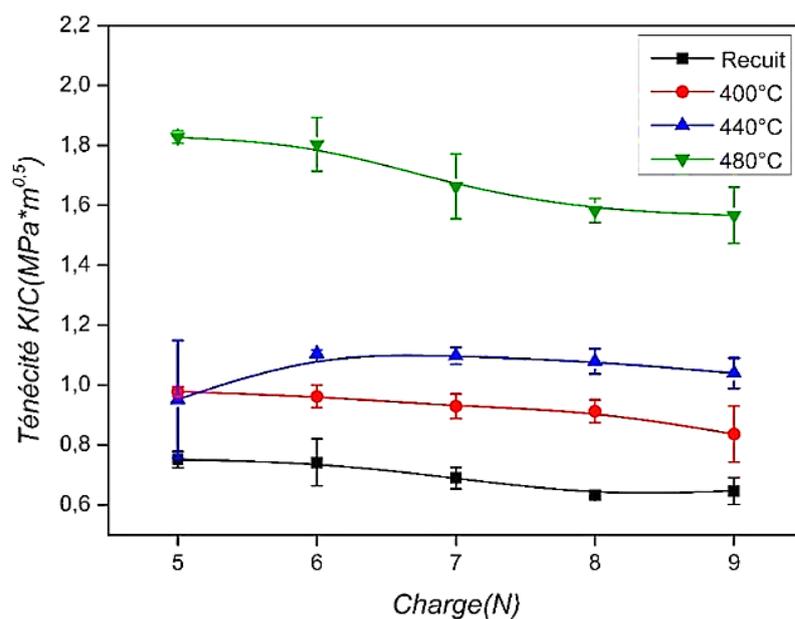


Fig. III. 20 : Evolution de la ténacité en fonction de la charge pour un verre traité pendant 50 h à différentes températures.

III. 2. 1. 4. 4. Evolution du module instrumenté (EiT) en fonction des conditions de traitement

III. 2. 1. 4. 4. 1. Effet du temps de traitement

La figure (III. 21) présente l'évolution du module élastique instrumenté en fonction de la charge pour des échantillons traités à une température de 480°C pendant 2 h, 20 h et 50 h. Il apparait clairement une amélioration de la valeur du module avec l'augmentation du temps d'immersion dans le bain de sel fondu pour la même charge. Cela se traduit par l'influence de la durée de traitement sur la concentration en ions K^+ en surface. Tandis que cette valeur du module décroît légèrement avec l'augmentation de la charge et ceci pour l'ensemble des durées d'immersion.

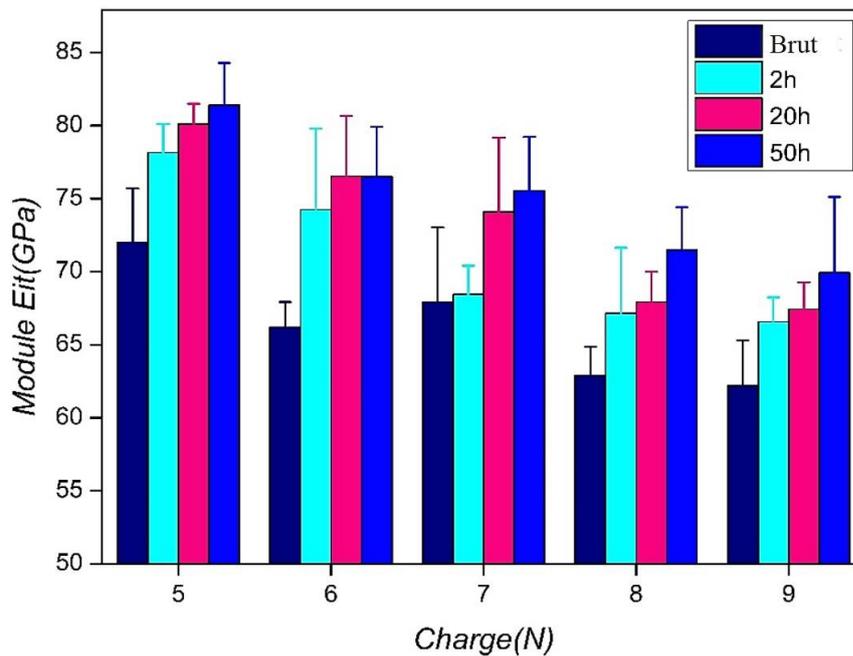


Fig. III. 21 : Evolution du module instrumenté pour un verre traité à 480°C à différents temps.

III. 2. 1. 4. 4. 2. Effet de la température du traitement

La figure (III. 22) montre l'effet de la température de traitement sur le module élastique instrumenté. Nous avons remarqué que l'évolution des courbes est similaire à celle du temps de traitement, c'est à dire que pour des hautes températures, la valeur du module enregistré est élevée surtout avec les faibles charges d'indentation (5 N). Cela est attribué à l'effet de la température qui favorise l'accroissement de la teneur des ions K^+ en surface. Puis elle décroît avec l'augmentation de la charge d'indentation. Cela est en accord avec les résultats trouvés par A. Chorfa [193], qui a montré que le module élastique décroît avec l'augmentation de la charge d'indentation.

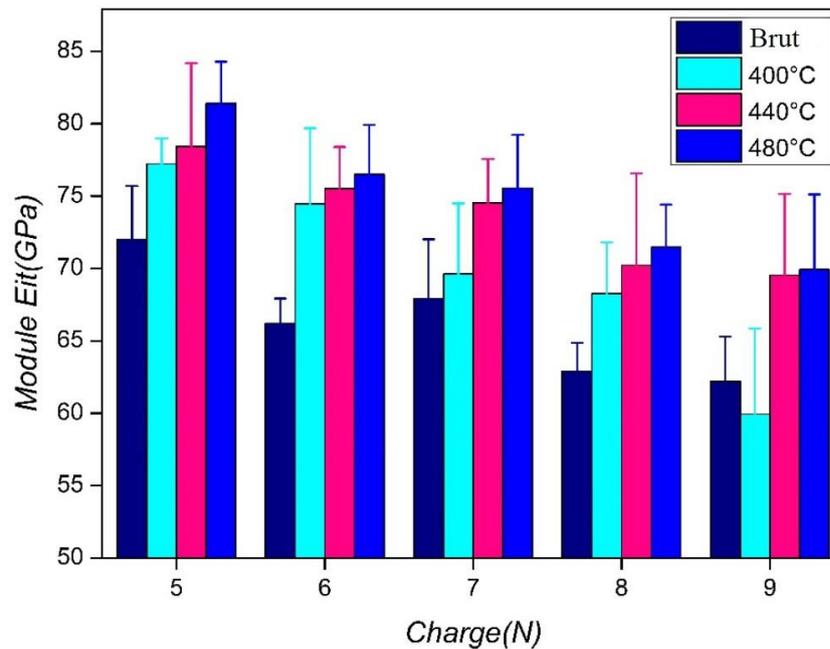


Fig. III. 22 : Evolution du module instrumenté pour un verre traité pendant 50 h à différentes températures.

Cette décroissance du module élastique en fonction de la charge a été l'objet de plusieurs autres travaux de recherche. M. Suszyńska et al [197] ont étudié l'effet de la charge sur la dureté Vickers d'un verre silico sodo calcique renforcé par KNO_3 , AgNO_3 et CuCl . Ils ont conclu que le module élastique du verre silico sodo calcique renforcé par échange ionique dépend de la charge tout comme la dureté.

III. 2. 2 Résultats du choc thermique de l'échange simple

III. 2. 2. 1. Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle après choc thermique

Les figures (III. 23, III. 24) montrent l'évolution de la contrainte à la rupture résiduelle après choc thermique en fonction de la différence de température ΔT pour différentes températures de traitement pendant 50 h et différents temps de maintien à 480°C respectivement. Nous observons une amélioration considérable de la résistance mécanique résiduelle après choc thermique pour le verre traité thermo-chimiquement dans les deux figures. Elle atteint une valeur maximale d'environ 380 MPa pour une température de 480°C et un temps de maintien de 50h, tandis que, la résistance mécanique du verre brut avant traitement n'est que de 86 MPa. Pour le verre traité par trempe chimique, et soumis à un choc thermique, les différences de températures critiques (ΔT_C) sont poussées vers des valeurs plus élevées. Pour un temps de 50 h à différentes températures (Fig. III. 23), Les valeurs de (ΔT_C) du verre brut et traité à des températures de 400°C, 440°C et 480°C sont respectivement ($\Delta T_C = 245^\circ\text{C}$, $\Delta T_C = 370^\circ\text{C}$, $\Delta T_C = 425^\circ\text{C}$ et $\Delta T_C = 455^\circ\text{C}$). Pour une température de 480°C à différents temps de

maintien (**Fig. III. 24**). Les valeurs de (ΔT_C) du verre brut et traité à 2 h, 20 h et 50 h sont respectivement ($\Delta T_C = 245^\circ\text{C}$, $\Delta T_C = 310^\circ\text{C}$, $\Delta T_C = 370^\circ\text{C}$, $\Delta T_C = 455^\circ\text{C}$).

Les conditions qui semblent être les meilleures conditions à partir desquelles les meilleures propriétés mécaniques et thermiques ont été enregistrées, sont le temps le plus long de 50 h et la température de traitement maximale de 480°C .

Les contraintes de compression induites à la surface du verre par le traitement thermochimique sont responsables de ce comportement au moment du choc thermique.

Lors du choc thermique descendant du verre, des contraintes thermiques de tension transitoires apparaissent en surface. Lorsque la différence de température de choc thermique est inférieure à ΔT_C , les contraintes de compression superficielles induites par le traitement par échange d'ions s'opposent à ces contraintes de tension. Lorsque ΔT est important, c'est-à-dire que la température est élevée et se rapproche de la température de transition vitreuse du verre, les contraintes de compression thermochimiques se relâchent. Les microfissures superficielles s'activent sous l'effet des contraintes thermiques induites par choc thermique. Par contre, il semble que l'effet de la température de traitement par échange d'ions soit plus prononcé que celui du temps de maintien [198].

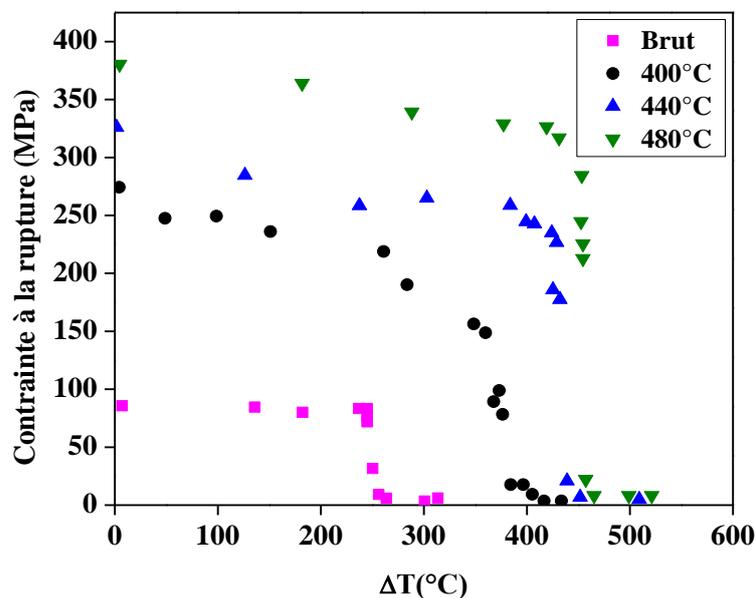


Fig. III. 23 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de ΔT_C pour une durée de 50 h différentes températures.

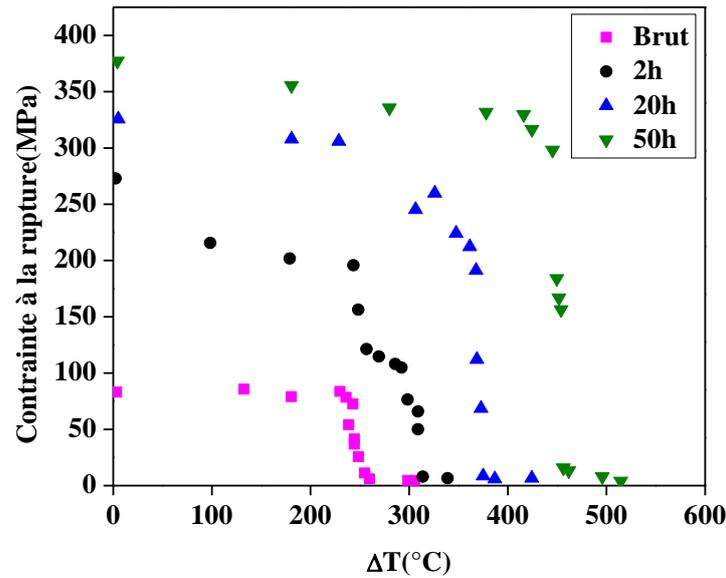


Fig. III. 24 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de ΔT_c pour une température de 480°C pour différents temps.

III. 2. 2. 2. Evolution de la différence de température critique (ΔT_c) en fonction du temps et la température de traitement

Sur les figures (III. 25, III. 26), nous présentons la différence de température critique du choc thermique pour le verre traité à différentes températures (Fig. III. 25) et différents temps de traitement (Fig. III. 26). On remarque que lorsqu'on allonge la durée du traitement, le ΔT_c est plus élevé, et le verre par conséquent devient résistant au choc thermique. D'après A. M. Butaev [199], la technique d'échange d'ions permet une augmentation de 200 à 400 % de la résistance aux chocs thermiques du verre. De même, cette technique permet l'augmentation de la résistance aux chocs thermiques de 170 à 180 % des phares des voitures sans altérer les propriétés optiques d'après Dr. Chem et al [200]. De plus, A. M. Butaev et al [201] ont montré que la résistance mécanique aussi peut être améliorée 3 à 5 fois par le même procédé.

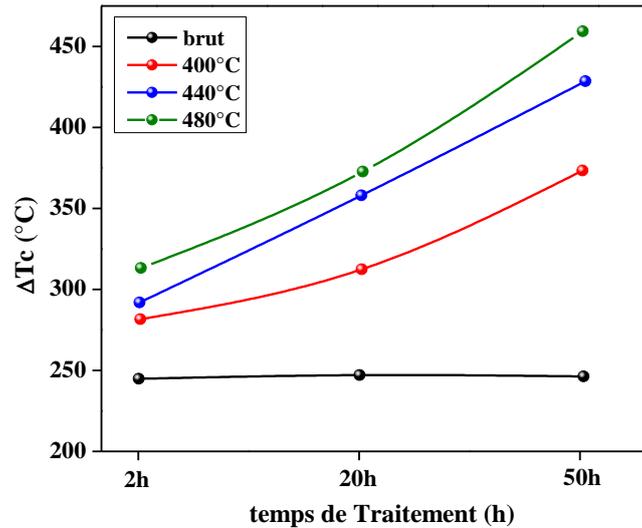


Fig. III. 25 : Evolution de la différence de température critique du choc thermique pour différentes températures temps de traitement.

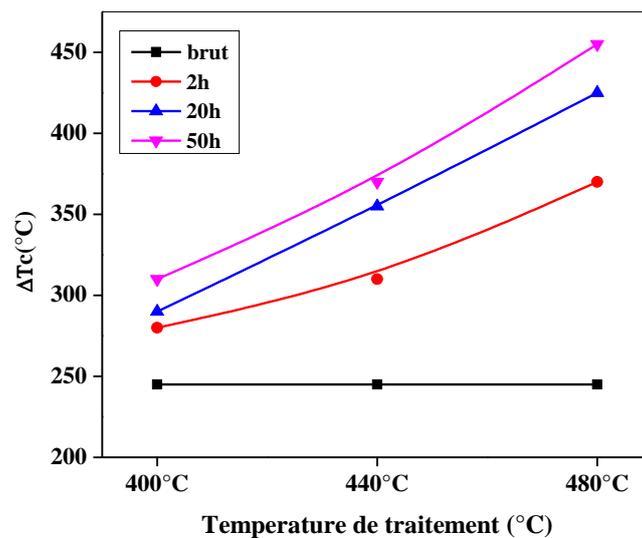


Fig. III. 26 : Evolution de la différence de température critique du choc thermique pour différentes temps de traitement.

III. 2. 2. 3. Simulation des résultats expérimentaux du choc thermique (simple échange)

Afin de modéliser nos résultats pratiques par l'approche thermomécanique, nous avons fait appel à un programme bidimensionnel de calcul numérique [202]. Les hypothèses prises en compte lors de la simulation sont comme suit :

Le refroidissement des échantillons en verre chauffés à différentes températures, inférieures à sa température de transition, est fait par jet d'air à 20°C pendant 6 secondes. Le coefficient de transfert de chaleur est de 600 W/°C.m². Lors des calculs, nous avons intégré

l'évolution en fonction de la température, des propriétés thermoélastiques du verre. Nous avons déterminé les températures et les contraintes transitoires dans l'échantillon à tout instant du choc thermique. A partir des profils des températures transitoires et ceux des contraintes transitoires, en utilisant le principe de superposition, nous avons calculé le facteur d'intensité de contrainte F_{IC} à tout instant du choc thermique. Les calculs de simulation ont été faits pour les différentes températures de traitement (400, 440, 480) °C par échange ionique.

III. 2. 2. 3. 1. Températures transitoires

Les profils des températures transitoires maximales obtenues par simulation lors d'un choc thermique pour des températures de traitement de (400, 440, 480)°C, sont tracés en fonction de la demi-épaisseur (**Fig. III. 27**). La température transitoire la plus importante enregistrée correspond à un verre traité à 480°C pour un temps de 129 ms correspondant au début du refroidissement. Pour les autres états de verre (400°C et 440°C) les températures transitoires équivalentes sont plus basses.

Les gradients de température entre la surface et le centre de l'échantillon induits lors du choc thermique, sont respectivement 53.6°C, 75.5°C, 84.7°C et 89.3°C, pour le verre brut et le verre traité à 400°C, 440°C et 480°C. Le gradient de température le plus élevé est celui obtenu pour un traitement à une température de 480°C pendant 50 h. Ce dernier induira une contrainte de surface maximale de 54.8 MPa.

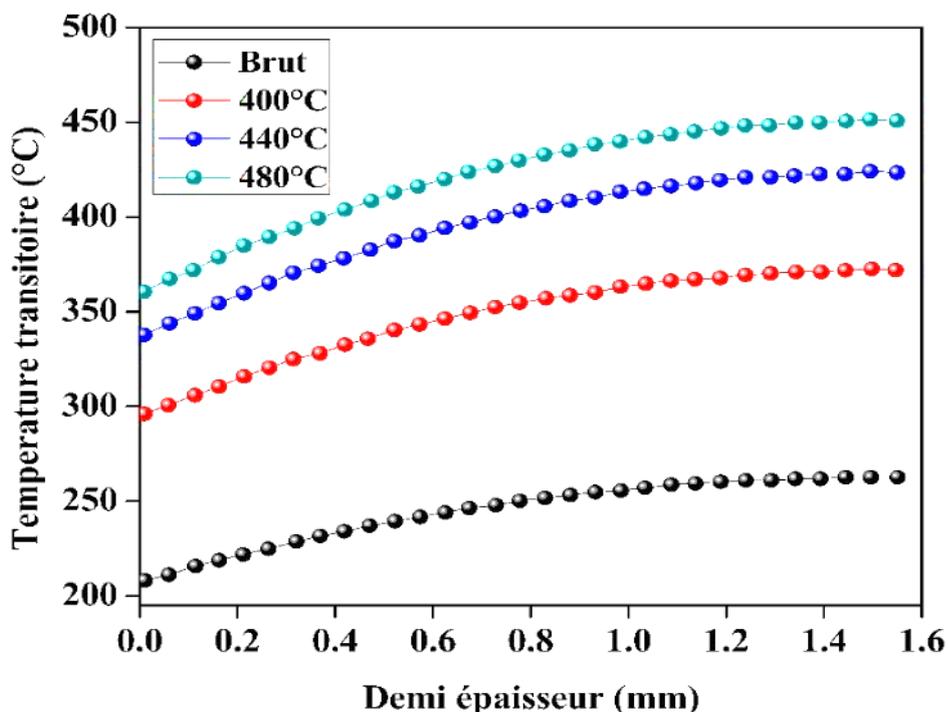


Fig. III. 27 : Evolution des températures transitoires simulées d'un choc thermique en fonction de la demi-épaisseur.

III. 2. 2. 3. 2. Contraintes transitoires

En utilisant les températures transitoires, nous avons pu calculer numériquement les contraintes transitoires à l'aide des équations linéaire d'élasticité. Dans ces calculs, nous avons également pris en compte la dépendance des propriétés élastiques en fonction de la température [203]. La contrainte thermique superficielle est maximale à la surface ou le gradient de température est maximal.

La figure (III. 28) montre l'évolution de la contrainte transitoire en fonction de la profondeur pour différents états de verre. Pour tous les échantillons, les contraintes thermiques transitoires sont maximales à la surface et diminuent à mesure que l'on se rapproche du centre (cœur). Elles deviennent compressives après une profondeur correspondant à $x = e/5$, (e : épaisseur). Les contraintes de compression au centre de l'échantillon sont environ la moitié des contraintes de tension maximales en surface. La contrainte thermique transitoire maximale enregistrée est obtenue pour un verre traité à 480°C pendant 50 h. Sa valeur maximale en surface est de 54.8 MPa, elle s'inverse en profondeur pour atteindre la valeur de 26.2 MPa.

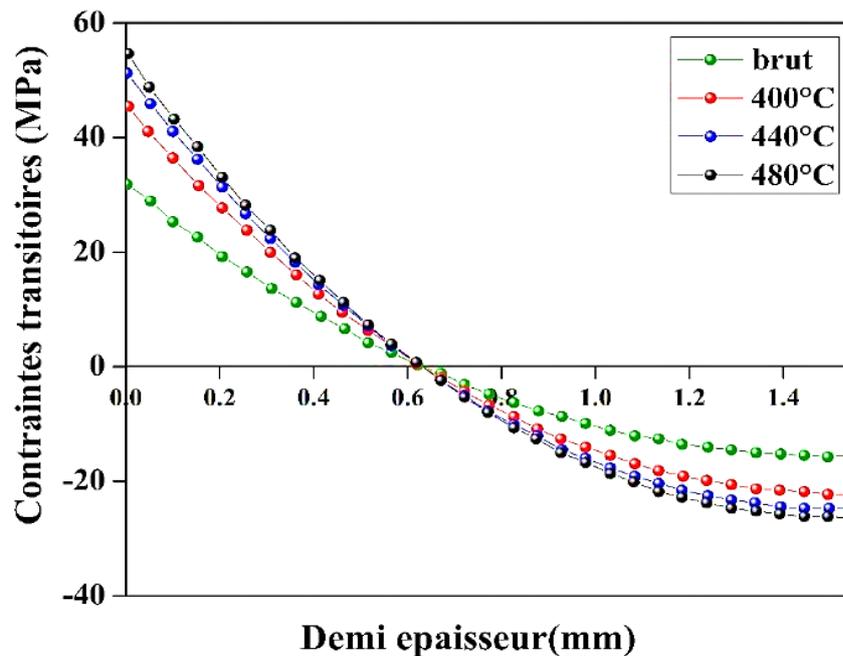


Fig. III. 28 : Evolution des contraintes transitoires en fonction de la demi-épaisseur pour différentes températures de traitements.

III. 2. 2. 3. 3. Contraintes en surface

La figure (III. 29) illustre l'évolution des contraintes thermiques en surface en fonction du temps de refroidissement pour les différents états de verre. Les contraintes de tension superficielle, pour tous les états du verre, augmentent pour atteindre une valeur maximale, puis elles diminuent en fonction du temps de refroidissement. La contrainte maximale de 54.8 MPa est obtenue pour un verre ayant subi un traitement thermochimique à 480°C après un temps de

refroidissement de 129 ms. Cette contrainte transitoire causée par le choc thermique est contre balancée par les contraintes de compression induites à la surface par le traitement d'échange d'ionique (**Fig. III. 30**). Ce fait a conduit à déplacer les différences de température critiques vers des températures plus élevées. La différence de température critique (ΔT_c), pour le verre traité par échange ionique à 480°C pendant 50 h est de 455°C alors qu'il n'est que 245°C pour un verre brut ou bien non traité.

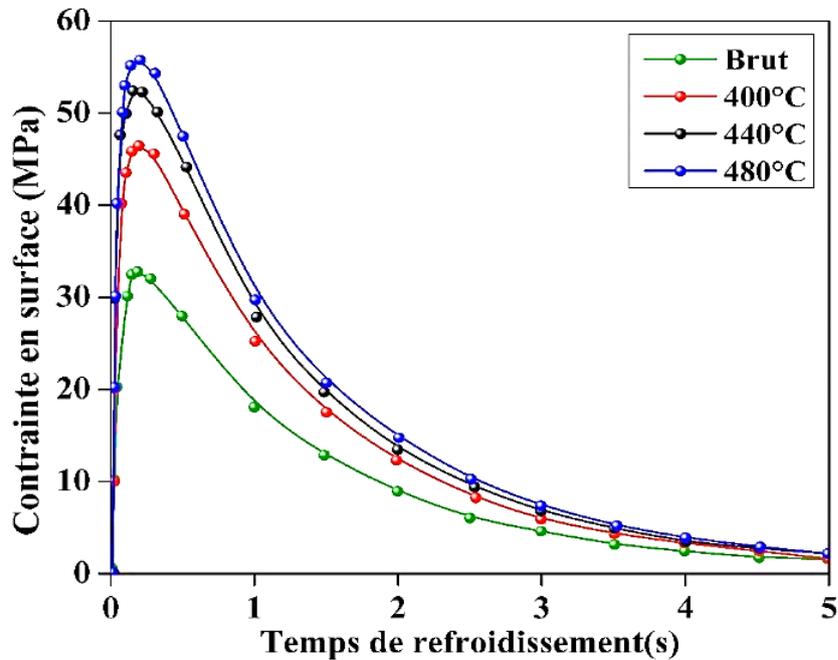


Fig. III. 29 : Evolution des contraintes thermiques en surface en fonction du temps de refroidissement.

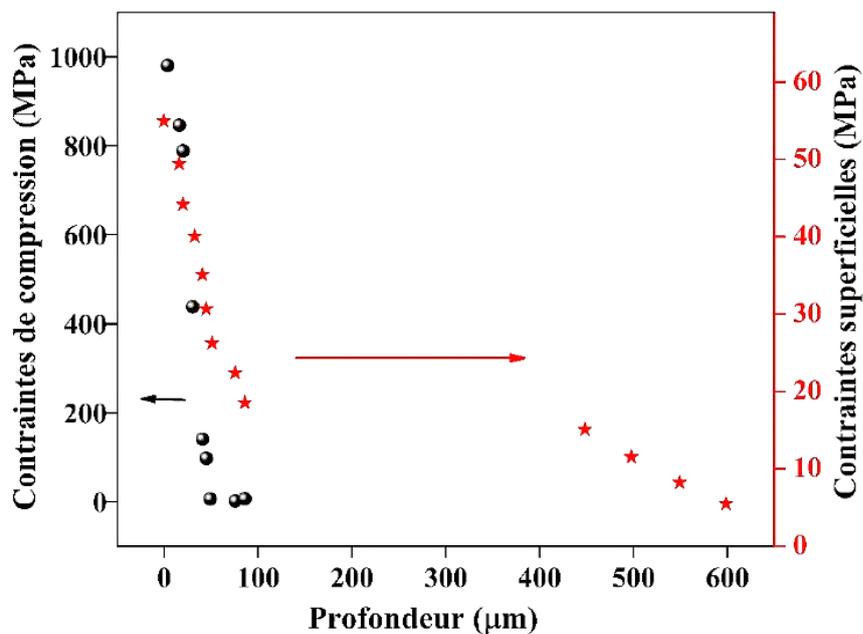


Fig. III. 30 : Contraintes superficielles et contraintes de compression induites en surface par le traitement d'échange d'ions en fonction de la profondeur.

III. 2. 2. 3. 4. Evolution du facteur d'intensité de contrainte

Dans cette étude, nous avons évalué le facteur d'intensité de contrainte en utilisant les hypothèses de Wu. X. R [204], pour la propagation unidirectionnelle des fissures soumises à un profil de contrainte $\sigma_{xx}(x, t)$. Sur la figure (III. 31), nous avons montré les variations du facteur d'intensité de contrainte thermique $K(a, t)$ en fonction de la profondeur de la fissure, pour les différences de températures critique de choc thermique de 274°C, 390°C, 445°C et 475°C. Ces températures ont été trouvées expérimentalement, pour le verre brut et le verre traité par échange ionique à 400°C, 440°C et 480°C respectivement. Dans les courbes, nous avons également représenté les facteurs d'intensité de contrainte critique K_{IC} pour les verres non traités et les verres traités par échange d'ions à différentes températures (K_{IC} verre brut, K_{IC} TT400 °C, K_{IC} TT 440 °C et K_{IC} TT 480 °C). La taille critique des fissures (a_c) pour le verre non traité est aussi incorporée ($a_c = 54\mu\text{m}$).

Nous avons supposé que le défaut critique (a_c) est de même taille pour le verre brut et le verre traité tant qu'il n'y a pas eu de guérison des fissures dans les conditions d'échange d'ions. Ce phénomène ne peut se produire qu'autour de la température de transition vitreuse qui est de 583°C.

Nous avons constaté que les courbes correspondant au verre brut et au verre traité par échange d'ions à 400°C et 440°C sont supérieures à la courbe du K_{IC} du verre brut, K_{IC} TT 400°C et K_{IC} TT 440°C dans la zone des défauts critiques. Nous avons conclu que ces températures de : 274°C, 390°C et 445°C sont les températures chaudes critiques, pour le verre brut et le verre traité à 400°C et 440°C, dans ces conditions de choc thermique.

Ces résultats confirment ceux que l'on a trouvés expérimentalement. La dégradation du verre est inévitable pour un choc thermique doux (par jet d'air) pour ces températures chaudes critiques.

La taille critique de la fissure initiale ($a_c = 54 \mu\text{m}$) dépassera une longueur finale correspondant à environ 1300 μm pour le verre brut et 1400 μm pour le verre traité par échange d'ions à 400°C et 440 °C après le choc thermique. Ces valeurs correspondent au second passage de la courbe du facteur d'intensité de contrainte thermique $K(a, t)$ par la droite du K_{IC} .

Pour le verre traité par échange d'ions à 480°C, les contraintes induites par le renforcement sont très importantes. Elles ont conduit à une amélioration significative de la ténacité du verre. Théoriquement, pour le verre traité à 480°C, la rupture par choc thermique doux devrait se produire à des températures beaucoup plus élevées.

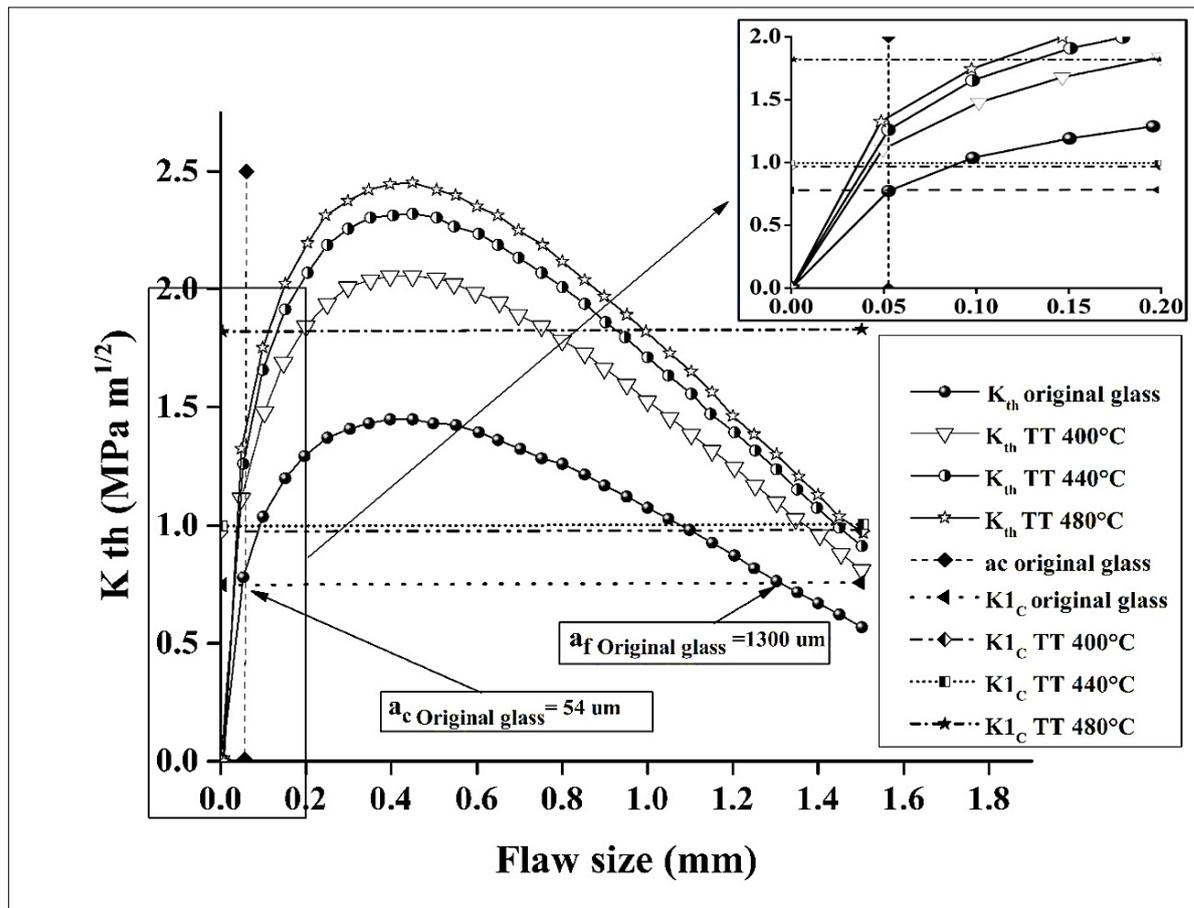


Fig. III. 31 : Facteur d'intensité de contrainte thermique $K(a, t)$ en fonction de la longueur des fissures pour le verre brut et le verre traité par échange ionique à différentes températures.

III. 2. 3 Résultats du double échange ionique

Dans le but d'étudier le comportement au choc thermique des échantillons renforcés par le procédé d'échange ionique double sous une température de 480°C durant 50 h qui est le cas optimal pour l'échange ionique simple. Ces échantillons sont immergés de nouveau dans un bain de sel composé d'un mélange de nitrate de sodium (NaNO_3) et de nitrate de potassium (KNO_3) avec des proportions respectivement de 30 % et 70 %, sous des températures de 400°C et 520°C et cela pour des temps d'immersion de 15 min, 45 min et 2 h. Ce procédé d'échange ionique double a pour but la réduction partielle de la teneur du potassium issue de l'opération de l'échange ionique simple et voir son effet sur la contrainte à la rupture et le module élastique ainsi que le comportement au choc thermique.

La figure (III. 32) montre l'évolution du pourcentage massique des deux éléments alcalins concernés par le processus d'échange ionique pour un verre brut et traité dans différentes conditions (temps et température). On constate que le pourcentage du sodium diminue de 14.52 % pour un verre brut jusqu'à 1.36 % suite à un traitement d'échange simple,

en revanche le pourcentage du potassium en surface a augmenté de 0.53 % jusqu'à 20.5 %. Ces valeurs sont les valeurs maximales obtenues pour un traitement de simple échange. Pour l'échange ionique double dans les différentes conditions, nous observons une nette diminution du pourcentage du potassium et une augmentation du sodium. Après un échange double à 400°C/15 min, la teneur en masse des ions de potassium a chuté jusqu'à 16.3%. Par contre, nous notons une hausse de la teneur en sodium de 6.03 %. Le même constat pour le reste des cas de 400°C/45 min, 400°C/2 h et 520°C/15 min ou la température de traitement ne semble pas avoir un effet remarquable. L'échange semble se produire aux premiers instants du processus (15 min), au-delà, la prolongation du temps n'aura désormais aucun effet notable.

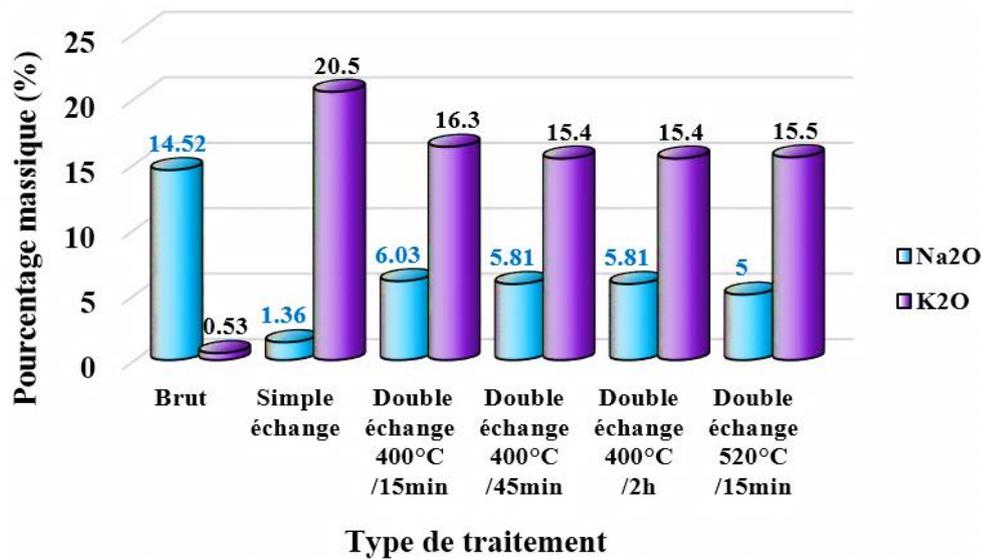


Fig. III. 32 : Evolution du pourcentage massique des éléments alcalins Na₂O et K₂O en fonction du type de traitement d'échange ionique.

III. 2. 3. 1. Effet des conditions de traitement sur les propriétés mécaniques

III. 2. 3. 1. 1. Effet de la température de traitement

III. 2. 3. 1. 1. 1. Contrainte à la rupture

La figure (III. 33) présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du type de traitement : brut, simple et double échange (400°C/15 min et 520°C/15 min). Nous remarquons que la valeur maximale de la résistance mécanique enregistrée correspond à un traitement d'échange simple est supérieur à 350 MPa, tandis qu'elle ne dépasse pas 87 MPa pour un verre-brut non traité. Pour le cas de l'échange double à 400°C/15 min et 520°C/15 min ou la teneur en potassium en surface a diminué, la contrainte à la rupture a baissé, ce qui nous a permis d'enregistrer des valeurs inférieures à 350 MPa pour 400°C et uniquement de 250 MPa dans le cas de 520°C.

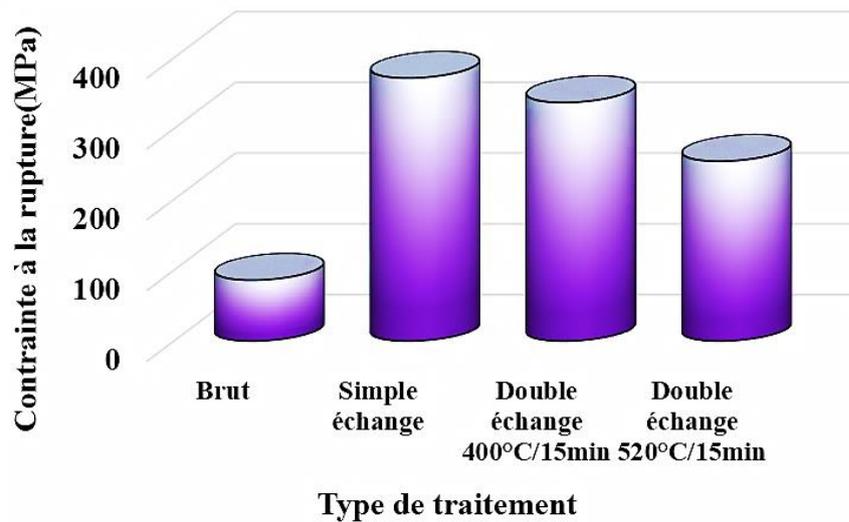


Fig. III. 33 : Evolution de la contrainte à la rupture pour un verre brut et traité par simple et double échange durant 15 min à différentes températures.

III. 2. 3. 1. 1. 2. Module élastique

La figure (III. 34) présente l'évolution du module élastique du verre brut et traité sous différentes conditions. Nous constatons une augmentation du module élastique du verre traité par un simple échange relativement au cas du verre brut. Puis cette valeur décroît pour le traitement double échange avec les deux températures 400°C et 520°C. Ce constat d'augmentation du module élastique suite à un traitement par échange d'ions a été fait par O. Peitl et al [205], ils ont montré que la valeur du module élastique calculé à partir des mesures de micro dureté a évoluée de 40% suite à un échange ionique simple.

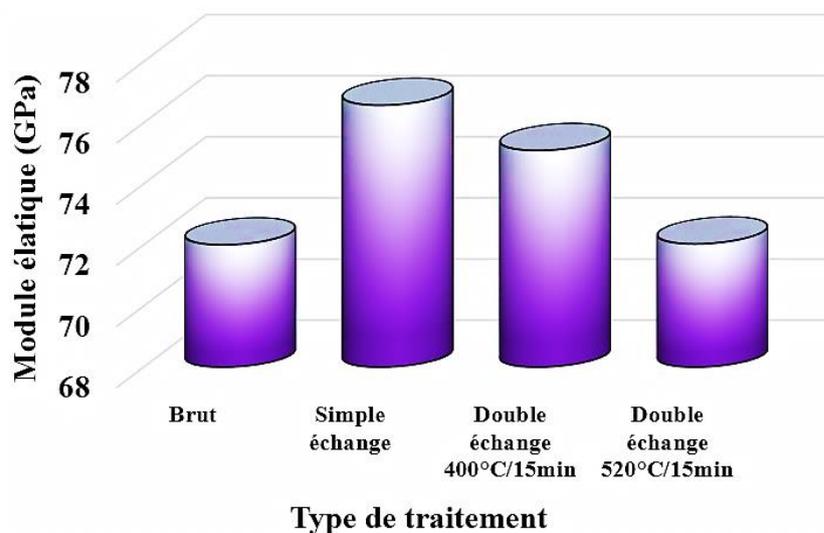


Fig. III. 34 : Evolution du module élastique pour un verre brut et traité par simple et double échange durant 15 min à différentes températures.

III. 2. 3. 1. 2. Effet du temps du traitement

III. 2. 3. 1. 2. 1. Contrainte à la rupture

La figure (III. 35) montre l'évolution de la contrainte à la rupture d'un verre brut et traité sous différentes conditions. Le maximum de la contrainte d'environ 350 MPa a été enregistré pour le traitement simple échange ionique. Pour les cas du double échange ionique, les valeurs des contraintes ont légèrement baissé en fonction du temps de traitement qui n'a pas d'effet notable. Une saturation des échanges semble se mettre en place, au fur et à mesure qu'on prolonge la durée du traitement [206].

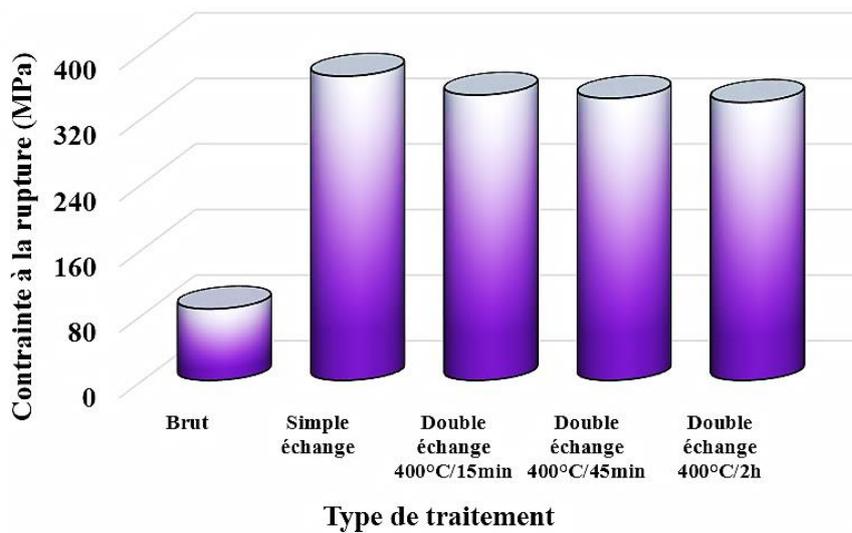


Fig. III. 35 : Evolution de la contrainte à la rupture d'un verre brut traité par simple et double échange à 400°C avec différents temps de traitement.

III. 2. 3. 1. 2. 2. Module élastique

L'évolution du module élastique pour différents types de traitement est présentée sur la figure (III. 36). L'effet du temps de traitement du double échange ionique sur le module élastique est similaire à celui évoqué dans le cas de contrainte à la rupture.

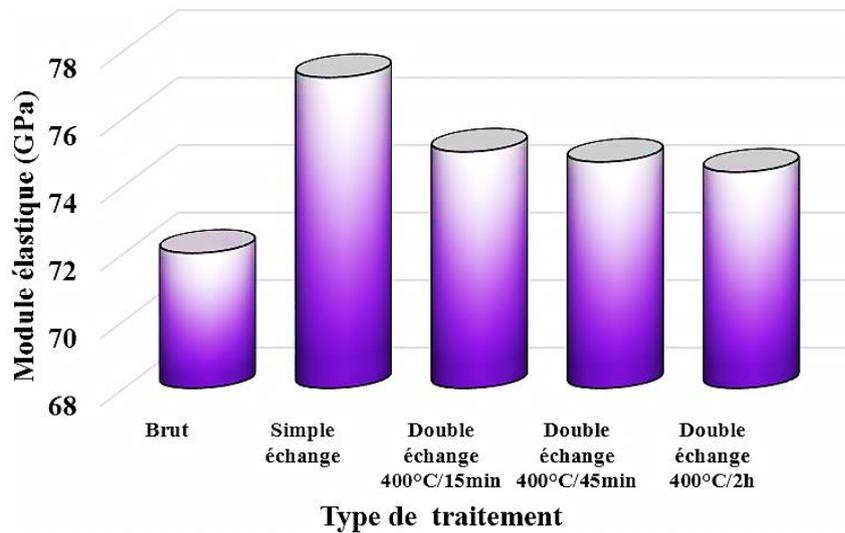


Fig. III. 36 : Evolution du module élastique pour un verre brut et traité par simple et double échange à 400°C avec différents temps de traitement.

III. 2. 4. Résultat du choc thermique (double échange ionique)

III. 2. 4. 1. Effet de la température de traitement

III. 2. 4. 1. 1. Contrainte à la rupture résiduelle

Comme on peut le voir sur la figure (III. 37), l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la différence de température ΔT pour un verre qui a subi un traitement de double échange ionique durant 15 minutes sous deux différentes températures. Les valeurs maximales obtenues correspondent au cas du verre traité sous une température de 400°C. En effet elles atteignent 332 MPa alors qu'elles ne dépassent pas 254 MPa pour un verre traité à 520°C. Cette dernière est au voisinage de la température de transition vitreuse. Ce qui induit des relaxations des contraintes de compressions superficielles préalablement générées par le traitement avec simple échange. Et aussi par la diminution du pourcentage de potassium en surface de 20.5 % dans le cas du simple échange à 16.3 % et 15.5 % respectivement pour le double échange à 400°C et 520°C.

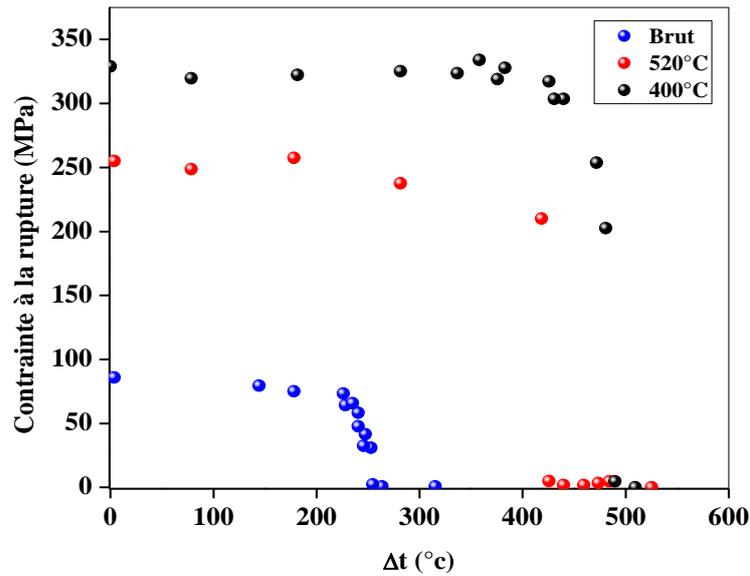


Fig. III. 37 : Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de ΔT pour un verre brut et traité pendant 15 min différentes températures.

III. 2. 4. 1. 2. Module élastique résiduel

La figure (III. 38) présente l'évolution du module élastique résiduel en fonction de ΔT pour des échantillons bruts et traités sous différentes températures durant 15 min. A première vue, l'ensemble des courbes du module élastique sont presque similaires, ils ont la même allure que celle de la contrainte à la rupture car au passage de la température critique ΔT_C , la valeur du module élastique résiduel chute d'une manière catastrophique. Il est à noter aussi que la sensibilité du module élastique envers les différentes températures de traitement est presque nulle.

Les valeurs enregistrées du module sont 72 GPa pour un verre brut, 73 GPa pour un verre trempé à 400°C durant 15 min et 71 GPa pour un verre trempé à 520°C durant 15 min. On constate que ces valeurs sont très proches. Une fois les échantillons sont soumis au choc thermique, il se produit une propagation catastrophique des fissures préexistantes suite aux contraintes thermiques induites par choc thermique. Par conséquent les valeurs du module élastique baissent considérablement.

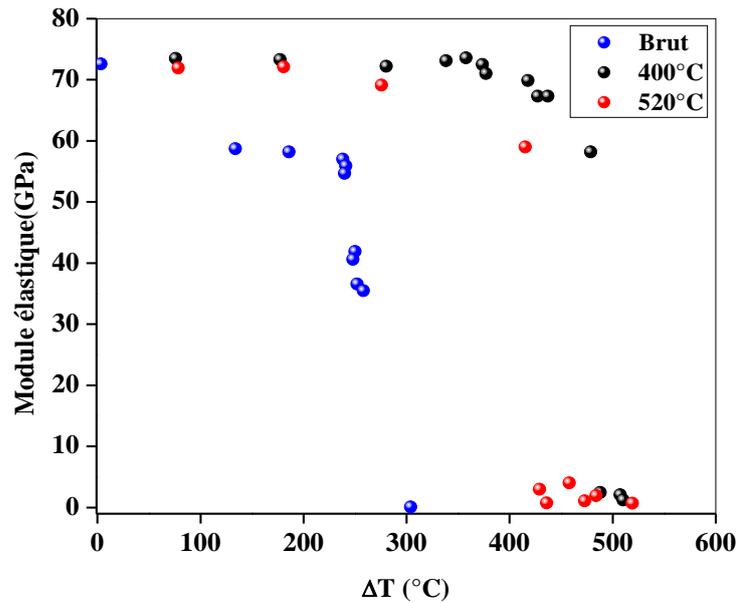


Fig. III. 38 : Evolution du module élastique résiduel en fonction de ΔT pour un verre brut et traité pendant 15 min différentes températures.

III. 2. 4. 2. Effet de la durée du traitement

III. 2. 4. 2. 1. Contrainte à la rupture résiduelle

L'évolution de la contrainte à la rupture résiduelle d'un verre renforcé par le double échange ionique, en fonction de la différence de température ΔT pour différents temps d'immersion (15 min, 45 min et 2 h) représentée sur la figure (III. 39). Nous remarquons une nette amélioration de la contrainte à la rupture (entre 300 et 350 MPa) pour les trois temps considérés relativement à celle du verre brut qui ne dépasse pas 86 MPa, soit une amélioration de 73 % et une augmentation significative de la température critique de 50 %. Pour un temps d'immersion plus prolongé, nous avons décelé un affaiblissement de la résistance au choc thermique, la différence de température critique est plus élevée pour les temps réduits. Ce qui nous conduit à conclure qu'avec un court temps d'immersion, un meilleur comportement au choc thermique est obtenu.

Relativement à l'influence de la température dans ce type de renforcement, l'effet du temps d'immersion semble avoir un effet moins accentué sur la contrainte à la rupture résiduelle.

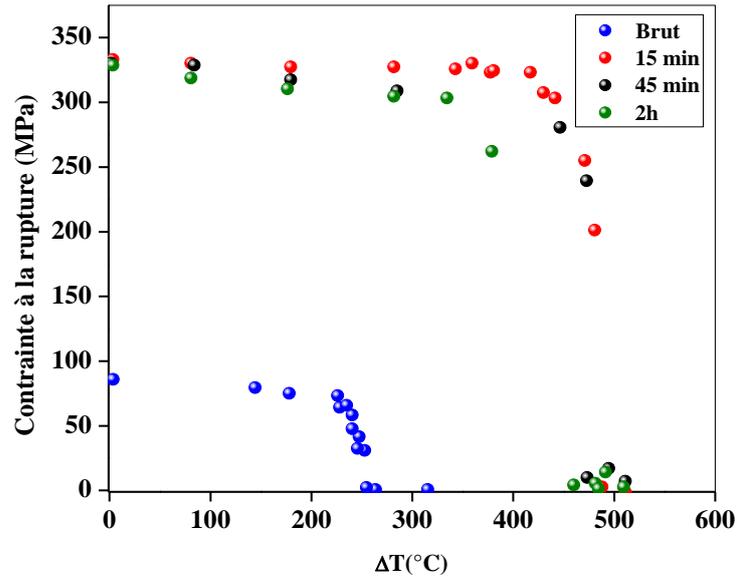


Fig. III. 39 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de ΔT pour un verre traité à 400°C différents temps d'immersion.

III. 2. 4. 2. 2. Module élastique résiduel

Dans ce deuxième cas, nous avons mis l'accent sur l'effet du temps d'immersion sur le module élastique résiduel. La figure (III. 40) présente l'évolution du module élastique en fonction de la différence de température ΔT pour des échantillons traités à 400°C durant 15 min, 45 min et 2 h. La même constatation que celle annoncée précédemment semble être aussi valable pour la durée du traitement qui n'a pas un effet considérable sur les valeurs du module élastique résiduel. Ces valeurs sont inchangées par rapport aux trois temps de traitement. Par contre au passage de ΔT , les échantillons traités durant le temps le plus long se dégradent à des différences de températures plus faibles.

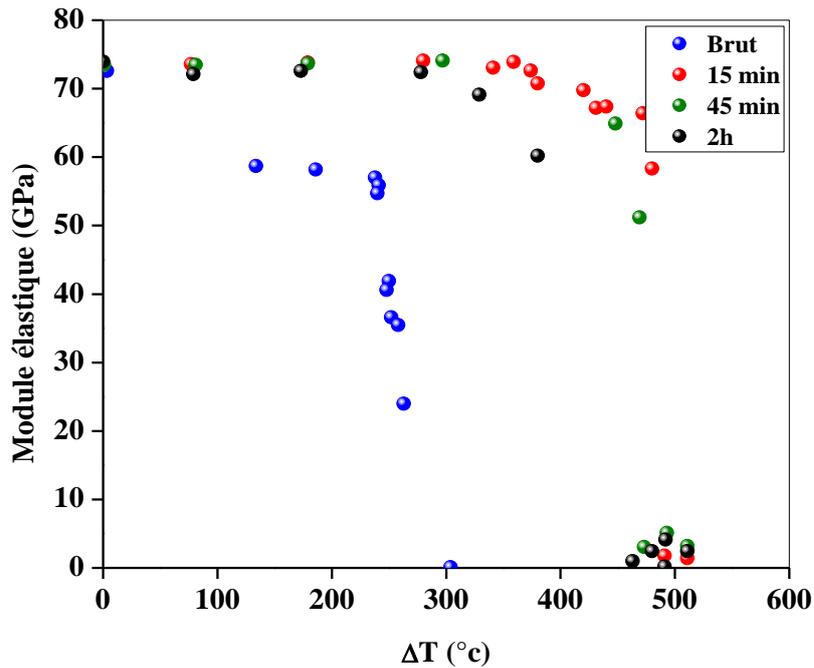


Fig. III. 40 : Evolution du module élastique résiduel en fonction de ΔT pour un verre traité à 400°C différents temps d'immersion

III. 3. Résultats du sablage

Afin de mettre en évidence l'effet de l'état de surface du verre silico-sodo-calcique vis-à-vis des contraintes thermiques induites par choc thermique, nous avons introduit volontairement des défauts artificiels par sablage. Ces fissures se propagent souvent d'une manière catastrophique sous l'effet des contraintes mécaniques ou thermiques.

Pour renforcer un verre ainsi dégradé par érosion, nous avons utilisé un renforcement de trempe thermo-chimique. Cette partie de notre étude sera consacrée au comportement du verre érodé par sablage et renforcé par échange ionique, tenant compte de l'influence des paramètres technologiques.

III. 3. 1. Effet du sablage sur la transmission optique

L'érosion par sable affecte considérablement l'état de surface du verre, ce qui a pour conséquence inévitable une dégradation de la transmission optique. Cette dégradation est traduite par l'apparition des défauts individuels voisins qui interagissent entre eux. La densité de ces défauts est fonction de la masse projetée, formant ainsi une zone superficielle endommagée. Les spectres de transmission pour les différents états du verre et les différentes masses projetées sont présentés sur les figures (III. 41, III. 42, III. 43), qui correspondent respectivement à un verre recuit sablé (R-S), sablé trempé (S-T) et trempé sablé (T-S). La trempe thermo chimique a été réalisée pour un temps de 50 h sous une température de 480°C .

Les spectres de transmission ont tous la même allure pour les différents cas du traitement, mais les valeurs de la transmission diminuent progressivement avec l'augmentation de la masse du sable projetée [207].

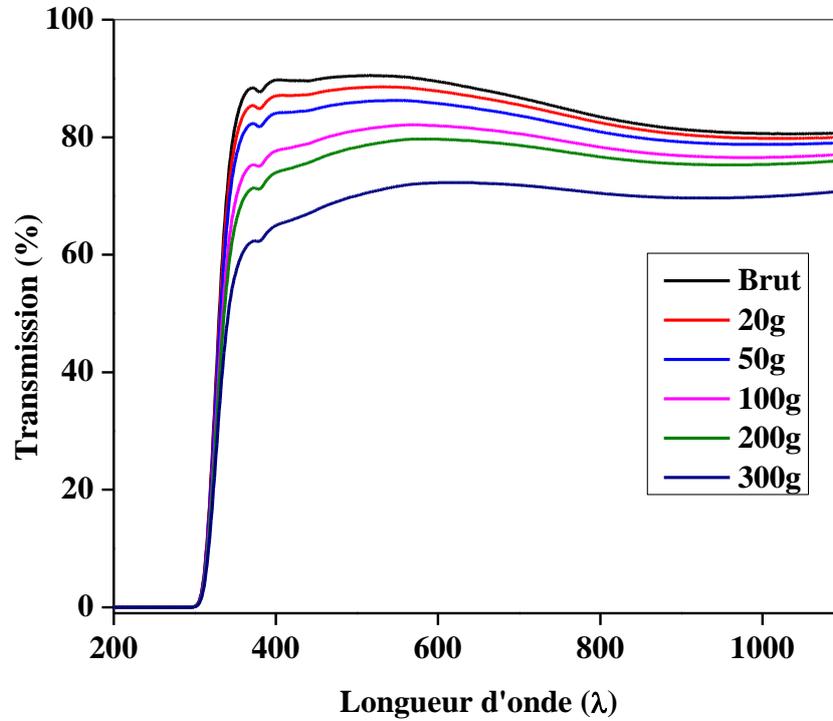


Fig. III. 41 : Evolution de la transmission optique d'un verre brut sablé avec différentes masses de sable.

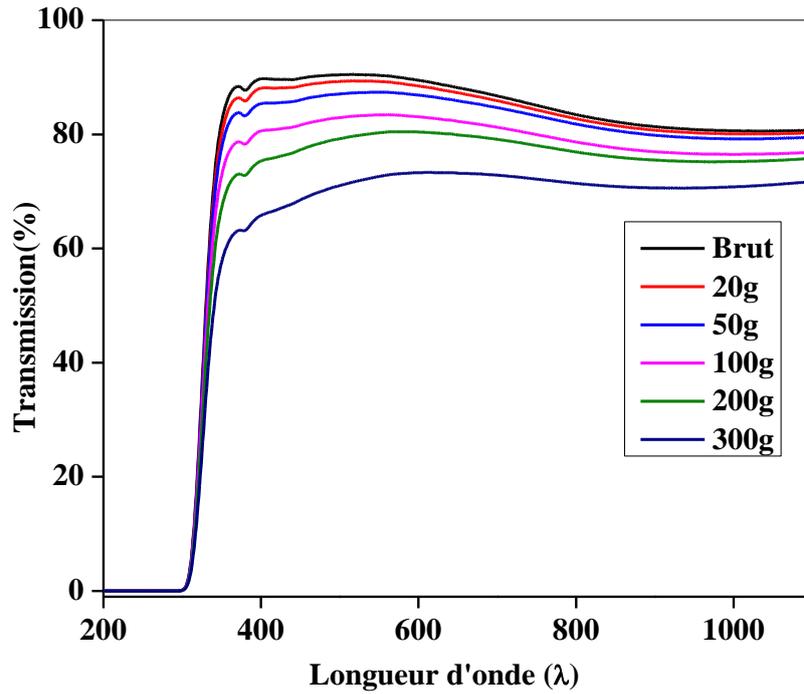


Fig. III. 42 : Evolution de la transmission optique d'un verre sablé trempé avec différentes masses de sable.

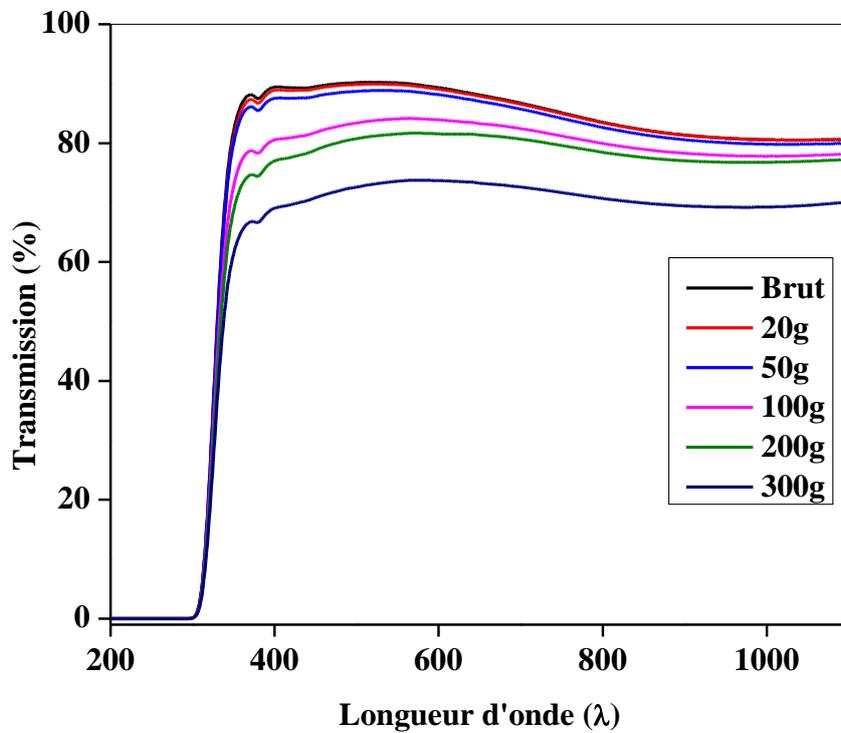


Fig. III. 43 : Evolution de la transmission optique d'un verre trempé-sablé avec différentes masses de sable.

Les valeurs de la transmission les plus élevées correspondent à la plus faible quantité du sable projetée (20 g) tandis que les valeurs de transmission optique les plus basses résultent de l'érosion avec une masse plus importante (300 g) (**Fig. III. 44**), cette remarque est généralisée sur l'ensemble des cas de traitements du verre recuit sablé (R-S), sablé trempé (S-T) et trempé sablé (T-S) En raison du nombre important de défauts qui gênent le passage de la lumière.

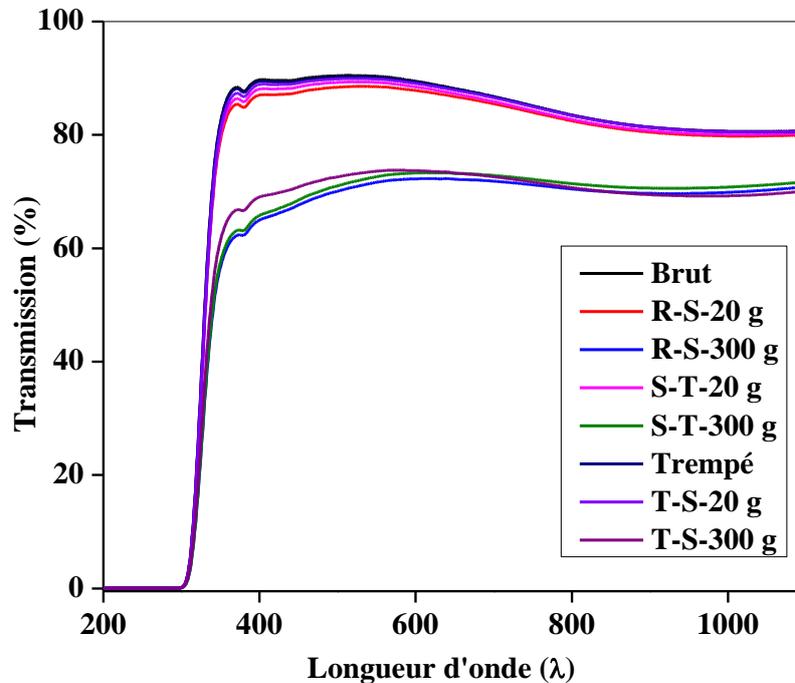


Fig. III. 44 : Spectres de la transmission des échantillons recuit-sablé, sablé-trempé et trempé-sablé.

A partir Les spectres de transmission optique pour une longueur d'onde ($\lambda = 550 \text{ nm}$) en fonction de la masse projetée du sable pour des différents cas du verre (recuit sablé, sablé trempé et trempé sablé) donnés par la figure (**III. 45**). Nous remarquons que la meilleure transmission correspond aux échantillons trempés sablés pour les différentes masses du sable. Cela peut être expliqué par la forte résistance à l'érosion suite aux fortes contraintes de compression en surface induites par le processus d'échange ionique. Pour les échantillons en verre sablé puis trempé, la transmission présente des valeurs relativement moindres au premier cas. Cela est due au fait que les contraintes de compression engendrées par l'échange referment les fissures de surface, ce qui contribue à l'amélioration de la transmission. Tandis que, les échantillons non renforcés (recuit) puis sablés se dégradent rapidement sous l'effet de l'érosion, ce qui implique l'apparition de plus de défauts de surface qui s'opposent au passage de la lumière et provoque une chute remarquable de la transmission.

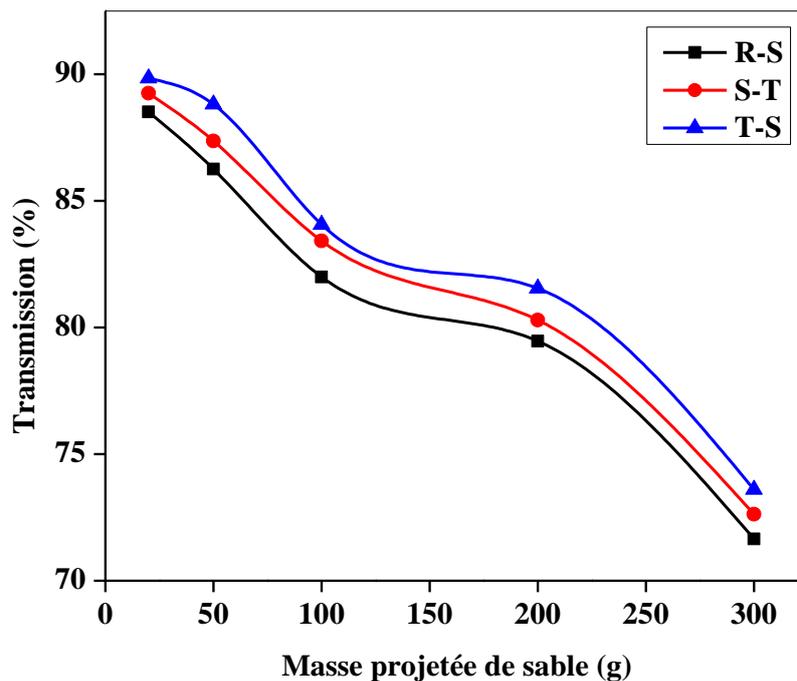


Fig. III. 45 : Evolution de la transmission optique ($\lambda = 550 \text{ nm}$) en fonction de la masse projetée

III. 3. 2. Evolution de la rugosité induite par sablage

III. 3. 2. 1. Mesure de la rugosité par Profilomètre mécanique

Les figures (III. 46 et III. 47) montrent l'évolution de la rugosité arithmétique et totale en fonction de la masse projetée du sable, pour les trois états du verre : recuit sablé, trempé sablé et sablé trempé. L'opération du sablage a été effectuée avec une vitesse moyenne d'impact de 20 m/s et un angle d'impact de 90°. Cet angle a été choisi par rapport aux travaux de C. Bousbaa et al [208]. Ces derniers ont trouvé que la densité maximale des microfissures correspond à un angle d'impact de 90°.

Nous remarquons une légère augmentation de la rugosité en fonction de la masse projetée pour les rugosités arithmétiques et totales pour les deux états, recuit sablé et trempé sablé. Pour le cas du verre sablé trempé, les valeurs de la rugosité R_a et R_t sont les plus élevées. Pour une masse de sable projetée de 300g, ces deux rugosités croissent rapidement jusqu'à atteindre un maximum de presque 1.4 μm pour R_a , alors que la rugosité totale R_t la valeur maximale atteinte est de 9.5 μm . Ce maximum de rugosité totale est attribué aux distorsions de la surface suite à l'échange ionique et aussi au nombre important de défauts engendrés par le processus d'érosion par sablage. Mais il reste relativement faible par rapport à celui obtenu par M. Kolli et al [209] qui est 38.6 μm avec une masse de 200 g pour un verre non traité. Cette

différence est obtenue suite aux contraintes de compression en surface induite par le traitement qui améliore la résistance à l'érosion du verre trempé sablé.

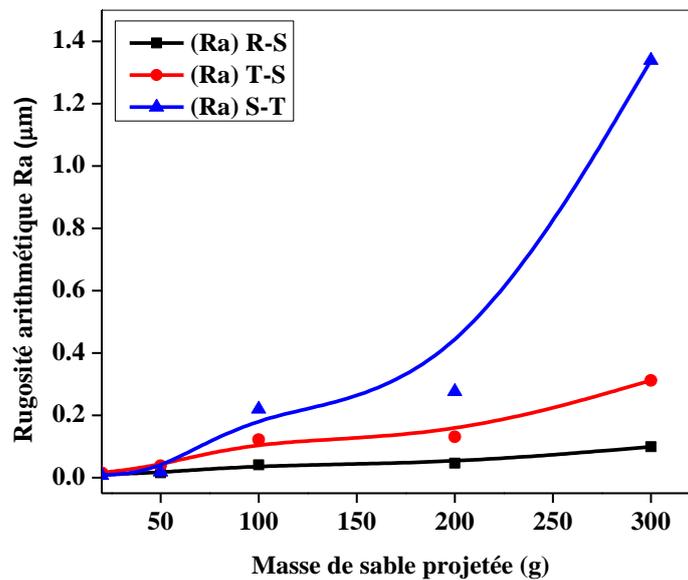


Fig. III. 46 : Evolution de la rugosité arithmétique en fonction de la masse projetée pour différents états de traitement : Recuit sablé (R-S), trempé-sablé(T-S) et sablé-trempé(S-T).

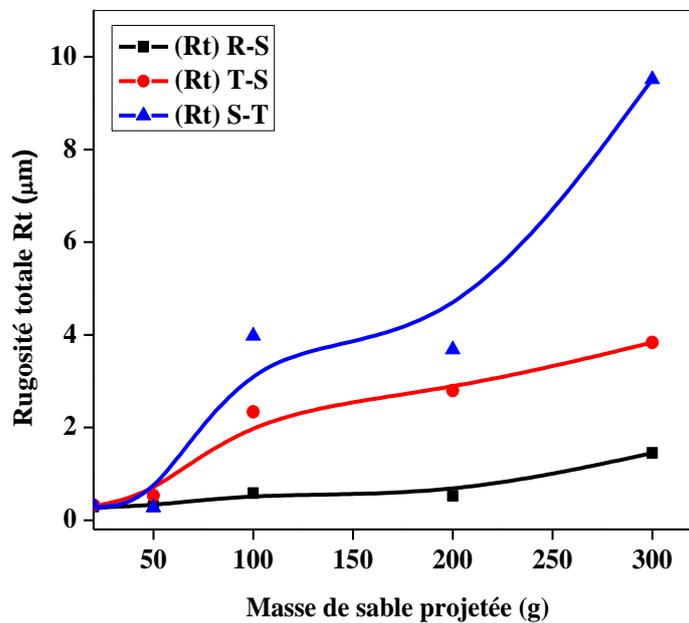
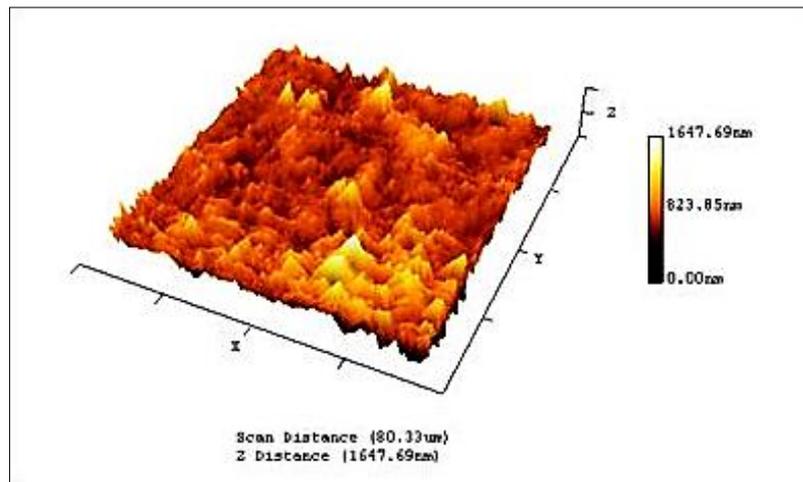


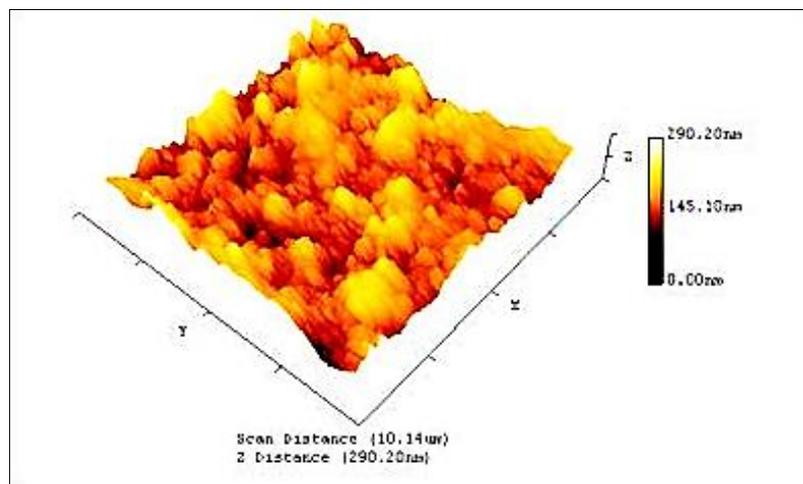
Fig. III. 47 : Evolution de la rugosité totale en fonction de la masse projetée pour différents états de traitement : Recuit sablé (R-S), trempé-sablé(T-S) et sablé-trempé(S-T).

III. 3. 2. 2. Topographie de surface par microscopie à force atomique AFM

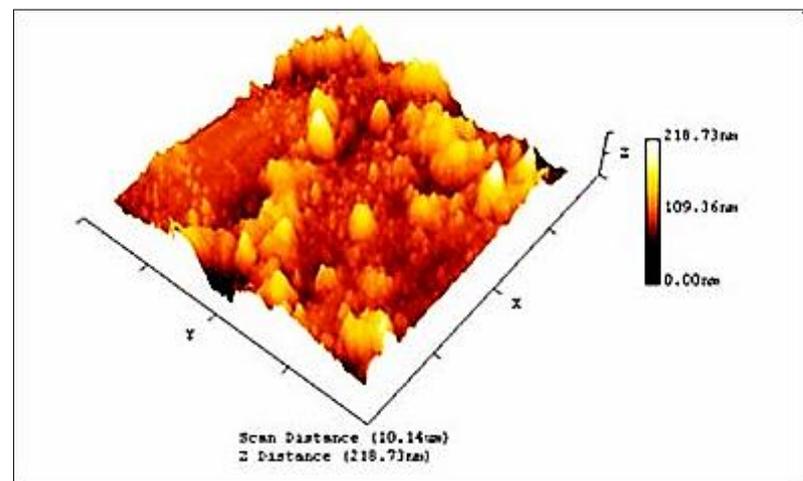
Les images interactives tridimensionnelles (**Fig. III. 48. a, b et c**) présentent des zones de balayage obtenues par microscopie à force atomique (AFM) d'un verre recuit-sablé, sablé-trempé et trempé sablé, suite à un sablage effectué avec une masse de sable de 300 g. Nous observons que les minuscules cratères et les pics sont répartis sur l'ensemble de la surface et que le maximum de hauteur des pics attribué au cas du verre recuit sablé est autour de 1645 μm , quoi que, pour le cas du verre sablé trempé et trempé sablé, l'aspect de la surface semble être moins rugueux. Les hauteurs des pics enregistrées sont respectivement 290.20 μm et 218.73 μm . Ce qui justifie que la résistance à l'érosion du verre renforcé par trempe chimique est nettement supérieure relativement à celle du verre brut non traité. Ces résultats sont en accord avec ceux évoqués dans le paragraphe précédemment et concorde avec ceux obtenu par O. Gridi [210].



(Recuit sablé)



(Sablé trempé)



(Treppe sablé)

Fig. III. 48 : Topographies de surface des échantillons érodés avec une masse de sable de 300 g obtenues par AFM.

III. 3. 3. Résultats du choc thermique des échantillons sablés et renforcés par trempe chimique

III. 3. 3. 1. Contrainte à la rupture résiduelle

L'évolution de la contrainte résiduelle à la rupture pour différents états du verre en fonction de la différence de la température ΔT entre la température chaude et la température ambiante ($T_{\text{chaude}} - T_{\text{ambiante}}$) (**Fig. III. 49**). Nous soulignons un abaissement clair et brutal de la contrainte à la rupture résiduelle lors du passage par l'état critique ΔT_c après un choc thermique. La meilleure valeur de la contrainte à la rupture enregistrée correspond à l'état du verre sablé puis trempé, elle atteint une valeur de 382 MPa alors qu'elle ne dépasse pas 74 MPa pour un verre brut sablé à 300 g. L'écart de température critique ΔT_c des divers cas de traitement du verre est de 385°C, 330°C, 231°C, 215°C et 202°C respectivement pour le verre sablé trempé 300 g et 50 g, verre recuit et finalement un verre recuit sablé à une masse de 50 et 300 g.

Cela justifie clairement la contribution significative du traitement par la trempe chimique dans l'amélioration considérable de la résistance aux chocs thermique. Ce qui explique l'effet des contraintes de compression superficielles sur la guérison des défauts de surface.

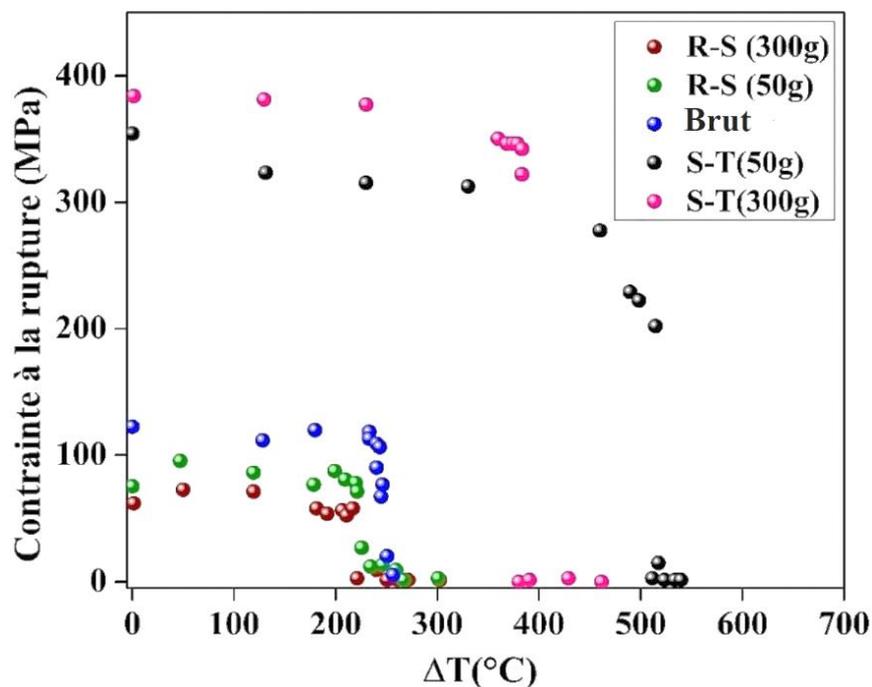


Fig. III. 49 : Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de ΔT pour les différents états du verre.

III. 3. 3. 2. Module d'élasticité résiduel

En comparant les valeurs du module d'élasticité pour un verre recuit sablé et sablé trempé après le choc thermique représentées en fonction de l'écart de température ΔT (**Fig. III. 50**), nous remarquons que le comportement du module résiduel est similaire à celui de la

contrainte à la rupture résiduelle. Au passage de ΔT_c , un abaissement clair est noté. Cette diminution du module élastique s'effectue d'une manière graduelle du verre sablé trempé avec les deux masses de sable (50 et 300 g) par rapport au verre recuit sablé avec les mêmes masses de sable projetées. Nous avons enregistré 62 GPa pour un verre sablé trempé et uniquement 32 GPa pour un verre recuit sablé. Ces valeurs du module d'élasticité sont relativement faibles par rapport à celui du verre brut qui est de l'ordre de 72 GPa.

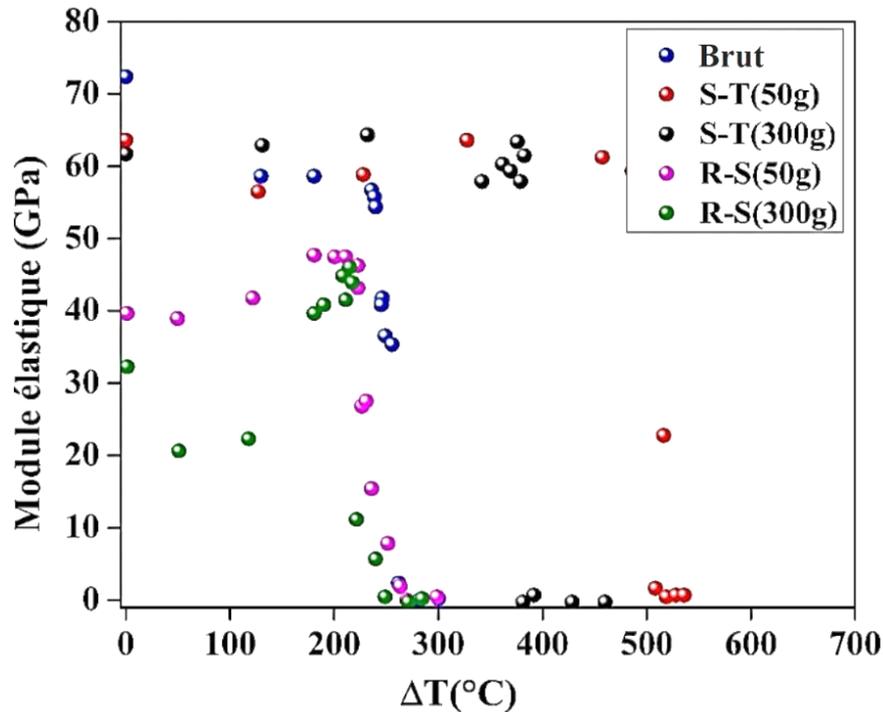


Fig. III. 50 : Evolution du module élastique en fonction de ΔT pour les différents états du verre.

III. 4. Résultats du dépôt de couche mince ZnO

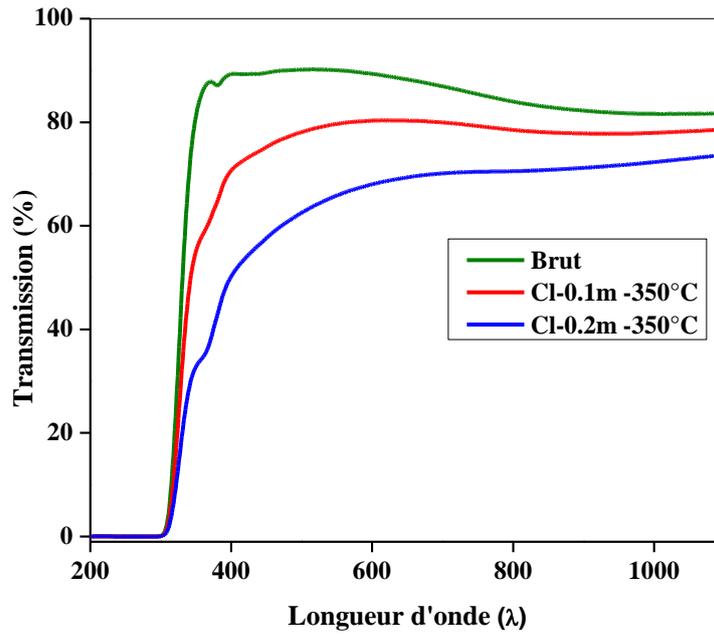
Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés d'une part à l'effet d'un revêtement par une couche mince et transparente d'oxyde de zinc, déposée par la technique de spray pyrolyse sur le comportement d'un verre silico sodo calcique vis à vis d'un choc thermique doux et descendant.

D'autres part, à l'effet de certains paramètres de dépôt comme la nature, la molarité de la solution de précurseur, le flux de déposition, la température du substrat lors du dépôt ainsi que le temps de recuit après dépôt sur l'ensemble des propriétés optiques, mécaniques, thermiques et structurelles de la couche déposée.

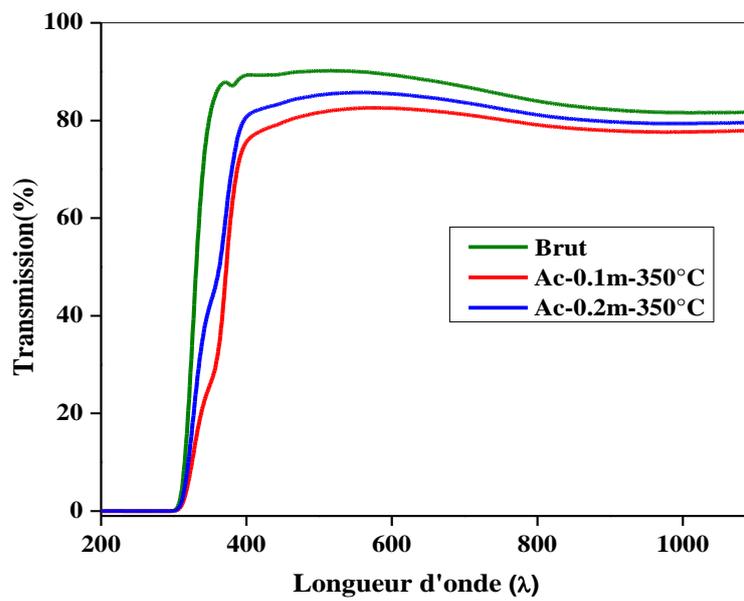
III. 4. 1. Transmission optique des couches minces ZnO

III. 4. 1. 1. Effet de la molarité sur la transmission

Les figures (III. 51. a et b) montrent les spectres de la transmission enregistrés dans une plage allant de 200 nm jusqu'à 1100 nm. Ces spectres correspondent à des couches minces déposées à base d'acétate et de chlorure de zinc avec deux molarités différentes de 0.1M et 0.2M pour une température de 350°C. Nous remarquons une bonne transmission optique de la couche à base d'acétate de zinc ou les valeurs sont aux alentours de 85 % pour les deux molarités. Par contre, celle obtenue à base de chlorure sont plus faibles, elles sont de l'ordre de 80 % jusqu'à 66 % lors du passage de la molarité de 0.1M vers 0.2M. L'effet de la molarité sur la valeur de la transmission a été étudié par S. Golshahi et al [211] qui ont montré que sur quatre molarités utilisées la plus faibles d'entre elles (0.1M) a donné la meilleure valeur de la transmission [212].



(a) Chlorure de zinc



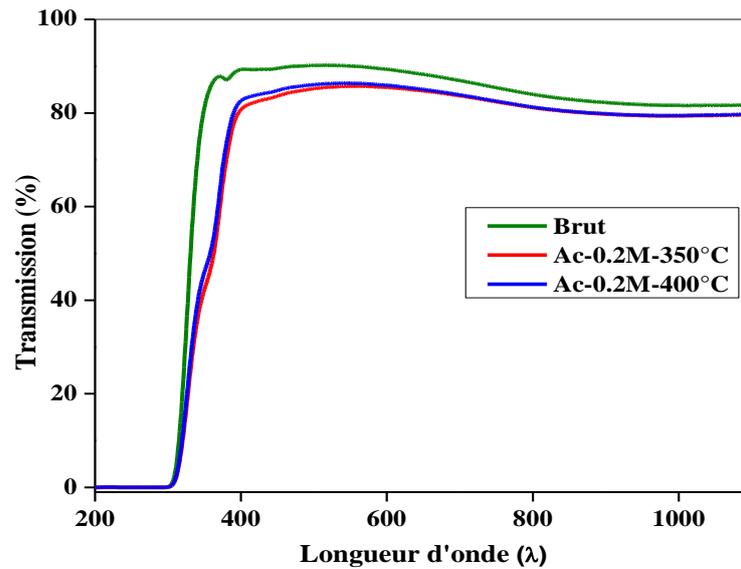
(b) Acétate de zinc

Fig. III. 51 : Evolution de la transmission optique d'un verre brut et revêtu en fonction de la molarité sous une température de 350°C : (a) chlorure de zinc, (b) acétate de zinc.

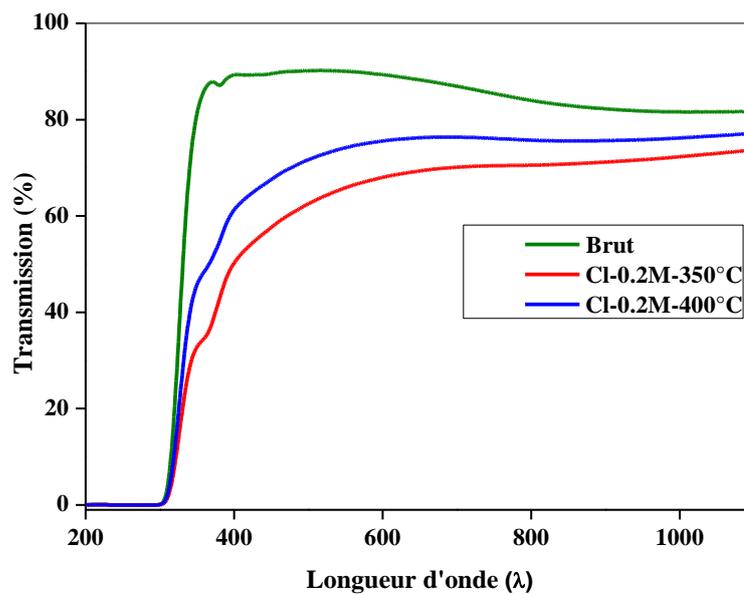
III. 4. 1. 2. Effet de la température du substrat sur la transmission

La température du substrat est l'un des paramètres importants qui doit être choisi soigneusement lors du dépôt de couche par la technique du spray pyrolyse. Dans notre étude, nous avons utilisé deux températures (350°C et 400°C) avec la même molarité (0.2 M) pour les deux solutions de précurseur. La température du substrat n'a pas d'effet notable pour le cas des couches à base d'acétate (**Fig. III. 52. a**). Les valeurs maximales atteintes de la transmission optique sont presque égales pour les deux températures soit 84 % et 86 % respectivement pour 350°C et 400°C. Cependant, pour le cas du dépôt de couche à base de chlorure de zinc, nous remarquons une amélioration de la transmission optique entre 65 % et 75% respectivement pour 350°C et 400°C (**Fig. III. 52. b**).

S. Benramache et al [213] ont montré que quand la température du substrat passe de 300°C à 350°C la transmission optique des couches déposées s'améliore de 80 % à 85 %. Le même constat a été fait par A. Hafdallah et al [214] et F. Ynineb [215] qui ont révélé qu'une valeur de transmission de 85 % est obtenue pour des températures de substrat allant de 200°C jusqu'à 400°C, alors que, pour 100°C la transmission ne dépasse pas 60 %. Pour les mêmes conditions de dépôts que celles utilisées dans notre étude, les mêmes valeurs de transmission ont été trouvées par H. Benzarouk et al [216]. D'après S. A. Aly et al [217] et H. Belkhalifa [218], la transmission optique des couches augmente avec l'augmentation de la température de recuit après dépôt.



(a) Acétate de zinc



(b) Chlorure de zinc

Fig. III. 52 : Evolution de la transmission optique d'un verre brut et revêtu d'une couche mince de zinc avec une molarité de 0.2M : (a) acétate de zinc, (b) chlorure de zinc.

III. 4. 1. 3. Evolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction de la nature de la solution

La figure (III. 53) Montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de ZnO formée à partir des deux solutions de précurseurs (acétate et chlorure de zinc) avec une molarité de 0.2 M. Nous indiquons que l'épaisseur augmente avec le temps de déposition. Un maximum d'environ 100 nm pour un temps d'une heure est observé pour les couches à base d'acétate. H. Belkhalifa et al

[218] ont enregistré 91.55 nm dans presque les mêmes conditions que les nôtres. Pour la solution de chlorure de zinc, et pour le même temps de traitement, l'épaisseur est beaucoup plus importante, elle est de l'ordre de 370 nm.

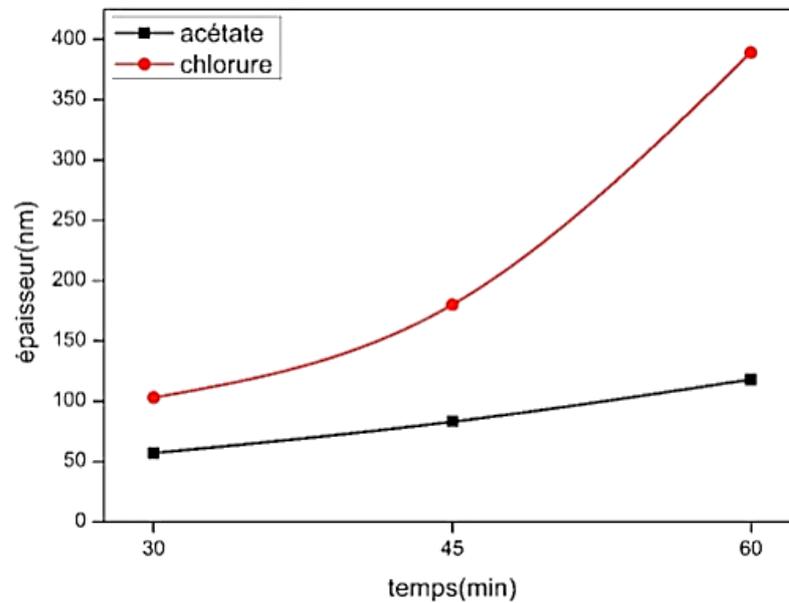


Fig. III. 53 : Evolution de l'épaisseur de la couche déposée d'acétate et de chlorure de zinc en fonction du temps.

III. 4. 2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes révèlent une structure poly-cristalline de Zincite de ZnO de forme hexagonale, avec trois pics caractéristiques (100), (002) et (101). L'intensité de ces pics caractéristiques ainsi que leurs positions sont obtenues par comparaison avec la base de données des normes « ICDD » [01-070-2551] (Fig. III. 54).

<u>Name and formula</u>	
Reference code:	01-070-2551
Mineral name:	Zincite, syn
Compound name:	Zinc Oxide
ICSD name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO
<u>Crystallographic parameters</u>	
Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2490
b (Å):	3,2490
c (Å):	5,2070
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,68
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47,60
Z:	2,00
RIR:	5,87

Fig. III. 54 : Fiche standard de base de données ICDD [01-070-2551].

Le spectre de diffraction des rayons « X » correspondant au substrat du verre silico sodo calcique amorphe utilisé dans notre étude est présenté par la figure (III. 55).

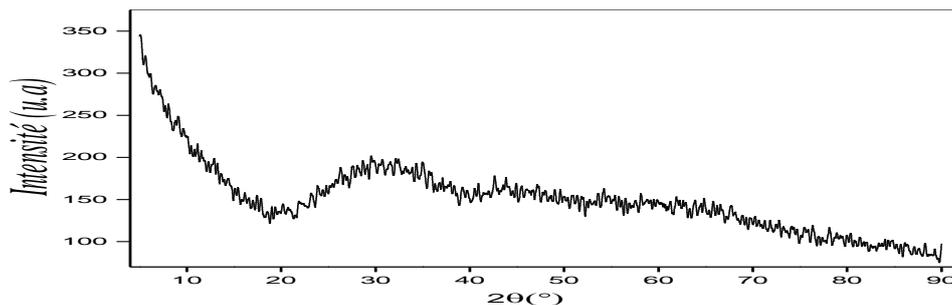


Fig. III. 55 : Spectre de diffraction du substrat en verre silico sodo calcique.

La figure (III. 56) illustre les spectres de diffraction des rayons « X » des films minces obtenus à base d'acétate et de chlorure de zinc avec une molarité de 0.2 M à une température de dépôt de 350°C suivi d'un recuit à 400°C. Nous constatons que les conditions expérimentales du dépôt ont permis une bonne cristallisation des couches. Les pics obtenus à partir d'une solution de précurseur d'acétate de zinc sont plus intenses que ceux obtenus à base de chlorure de zinc. Les spectres obtenus à partir des deux précurseurs présentent une orientation

préférentielle (002). Cela concorde avec les résultats obtenus par O. Gridi [210]. La taille des cristallites des films à base de chlorure de zinc est de 19.53 nm et celle à base d'acétate de zinc est de 12.82 nm.

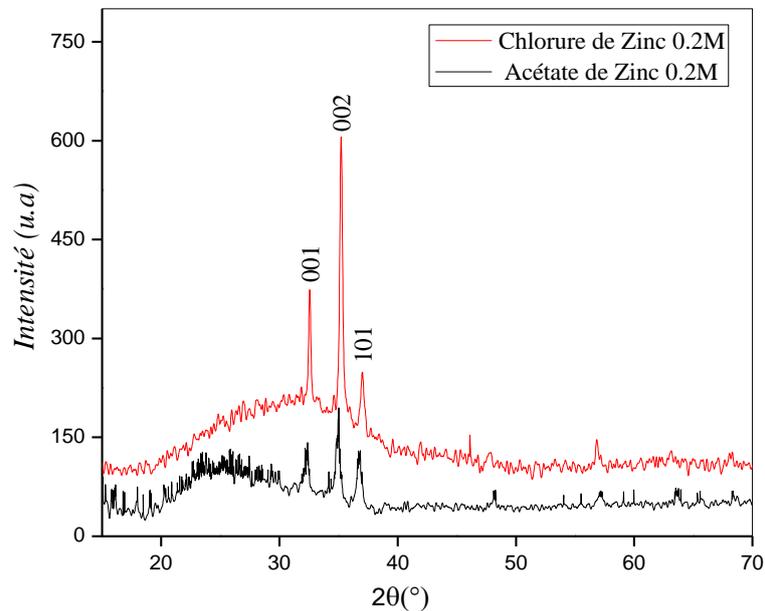


Fig. III. 56 : Spectres de diffraction des films minces obtenus à partir d'acétate et de chlorure de zinc avec une molarité de 0.2 M sous une température de 350°C.

L'effet de la température de dépôt sur la cristallinité des couches obtenues à base de chlorure de zinc avec une molarité de 0.2 M suivi d'un recuit à 400°C est donné par la figure (III. 57). Il apparait clairement la présence des pics qui correspondent à la formation de la phase cristalline hexagonale de Zincite. Ces pics de diffraction deviennent de plus en plus intenses quand la température de dépôt passe de 350°C à 400°C. Ce qui est en bon accord avec la littérature rapporté par H. H. Afify et al [219]. L'augmentation de la température affecte aussi la taille des cristallites qui passe de 17.53nm à 27.91nm pour 350°C et 400°C respectivement.

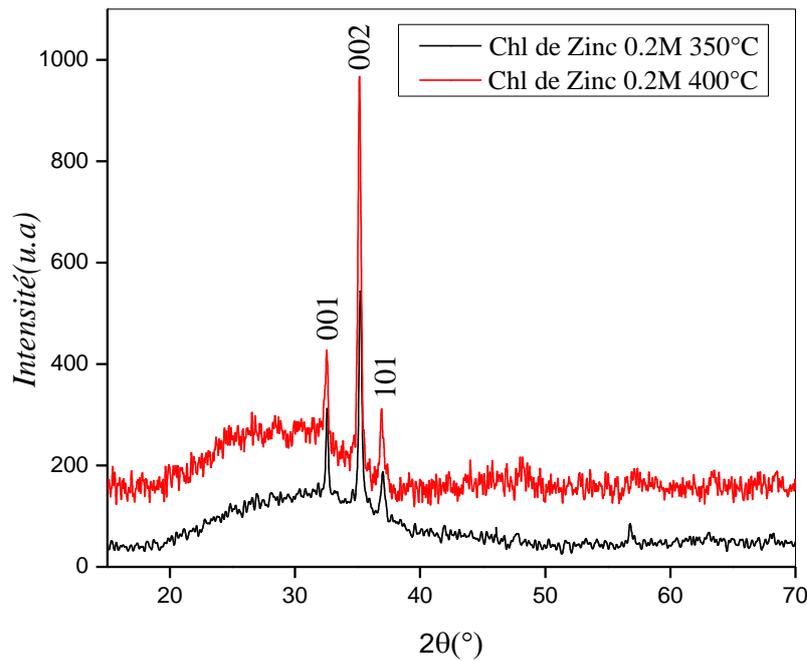


Fig. III. 57 : Spectres de diffraction des films minces à base de chlorure de zinc avec une molarité de 0.2 M à 350°C et 400°C.

La figure (III. 58) montre les spectres de diffraction des couches ZnO obtenues à partir de chlorures et d'acétate de zinc avec une molarité de 0.1M déposées sur un substrat en verre silico sodocalcique préchauffé à 350°C suivi d'un recuit à 400°C. Nous constatons que pour des faibles molarités, les couches à base de d'acétate de zinc n'ont pas bien cristallisé, cela apparaît clairement sur la faible intensité des pics de diffraction enregistrés, contrairement à ceux de chlorure de zinc. Cette faible cristallinité peut être due à la faible épaisseur de la couche qui empêche la détection du ZnO par la technique de DRX, ce qui nécessite un temps de recuit plus prolongé sous une température plus ou moins haute, afin de fournir l'énergie suffisante pour une meilleure cristallisation des films.

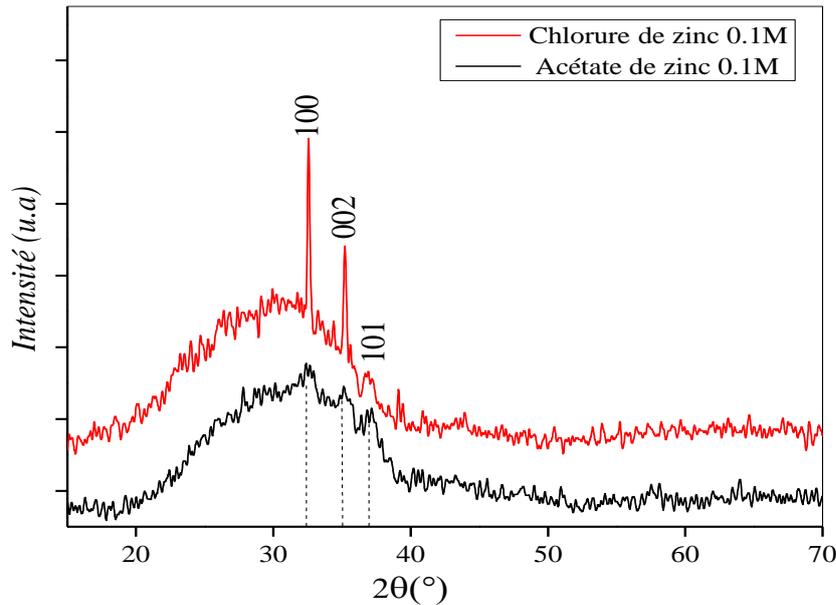


Fig. III. 58 : spectres de diffraction des films minces obtenus à partir d'acétate de chlorure de zinc avec une molarité de 0.1 M sous une température de 350°C.

L'effet de la molarité sur l'intensité des pics de diffraction apparaît clairement sur la figure (III. 59), qui présente les spectres de diffractions des films minces de ZnO obtenus à partir d'une solution de précurseur de départ d'acétate de zinc avec différentes molarités (0.1 M, 0.2 M et 0.5 M). Le substrat est préchauffé à 350°C puis recuit à 400°C durant une heure. L'intensité des pics devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la molarité de la solution augmente. Ce qui se traduit par une bonne cristallinité des couches pour les molarités 0.2M et 0.5M, Cette amélioration de la cristallinité en fonction de la molarité a été confirmée par F. Bouaichi et al [220]. Comparées à la molarité de 0.1 M ou les couches obtenues sont des couches de ZnO non cristallisées, les conditions expérimentales adoptées n'ont pas permis la cristallisation.

Les tailles des cristallites correspondantes sont 12.82 nm et 33.9 nm respectivement pour une molarité de 0.2 M et 0.5 M.

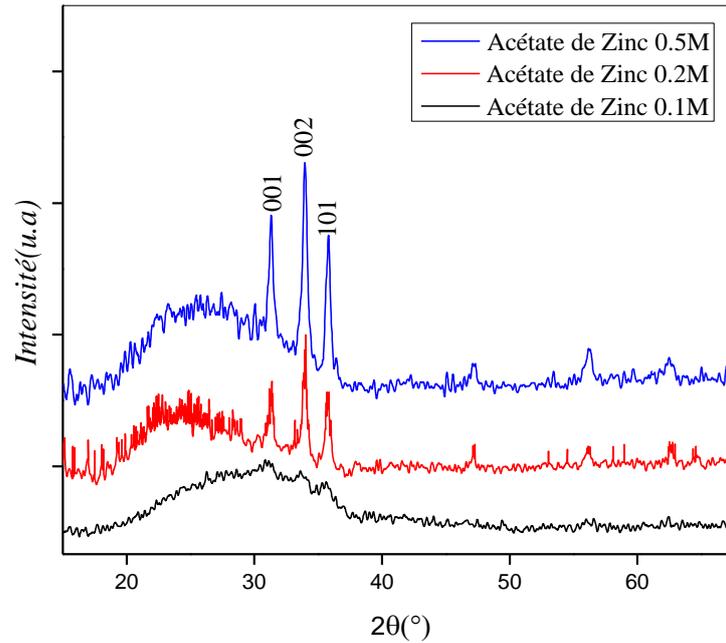
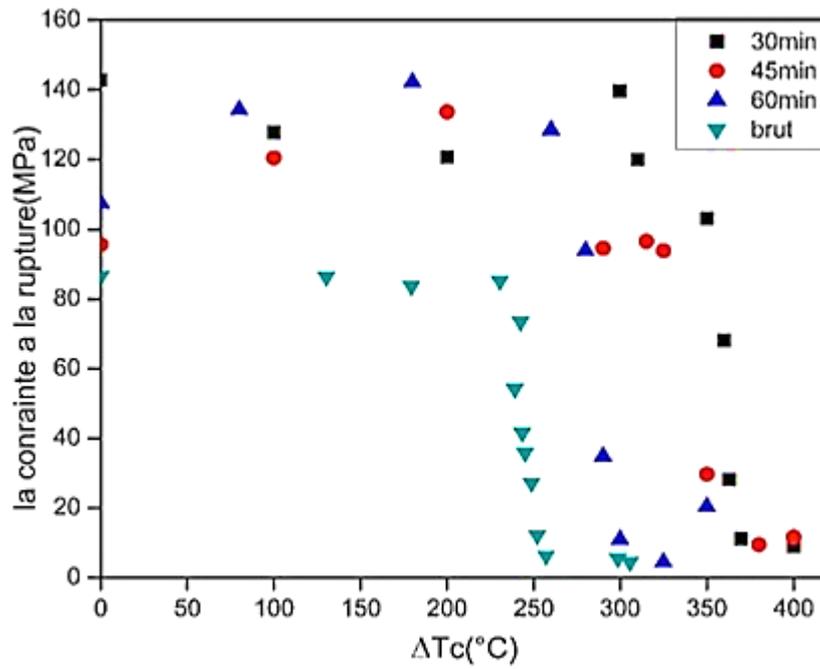


Fig. III. 59 : spectres de diffraction des films minces de ZnO obtenus à partir d'acétate de zinc avec différentes molarités.

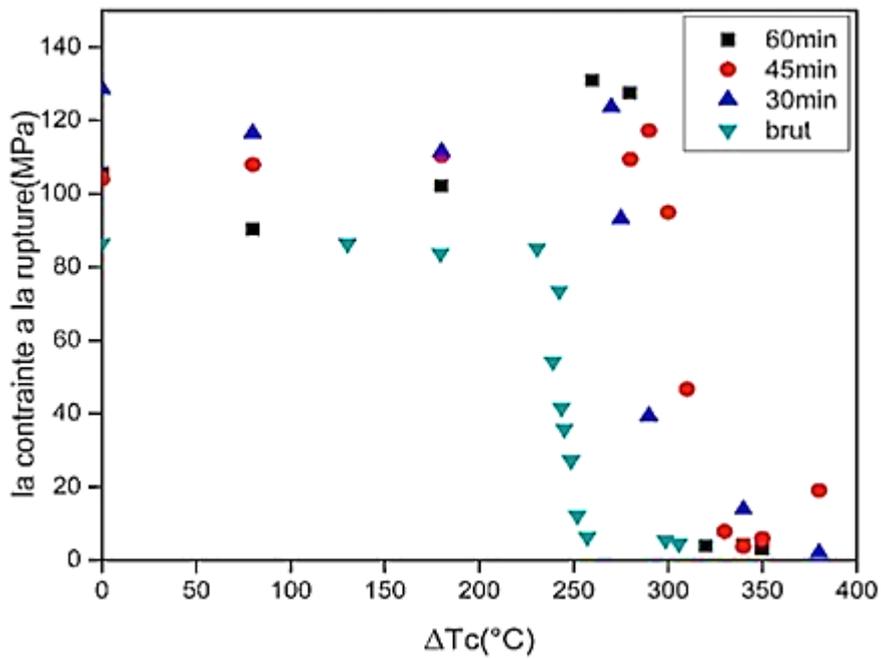
III. 4. 3. Résultats de choc thermique des échantillons revêtus par des couches ZnO

III. 4. 3. 1. La contrainte à la rupture résiduelle après choc thermique

Les figures (III. 60. a et b) montrent l'évolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de la différence de température ΔT d'un verre revêtu avec des couches minces à base d'acétate et de chlorure de zinc avec une température de substrat de 350°C ayant une molarité de 0.2 M, et différents temps de traitement. Les résultats dévoilent une bonne amélioration de la contrainte à la rupture pour le verre revêtu avec la couche formée à base d'acétate de zinc. Nous enregistrons une valeur maximale de 145 MPa et une différence de température critique ΔT_c d'environ 300°C à 310°C, soit une amélioration de 40,6 % de la contrainte à la rupture et 18 % de la différence de température critique par rapport au verre non traité. Les mêmes constatations peuvent être annoncées pour le verre avec le dépôt à base de chlorure de zinc ou les valeurs de contrainte à la rupture résiduelle et celle de la différence de température critique sont légèrement faibles.



a : Acétate de zinc.



b : chlorure de zinc.

Fig. III. 60 : Evolution de la contrainte à la rupture résiduelle en fonction de ΔT à différents temps de traitement pour une couche obtenue à base de : a- Acétate de zinc, b- chlorure de zinc.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif recherché à travers ce travail de thèse est l'étude du comportement d'un verre silico sodo calcique soumis à un choc thermique doux et descendant par jet d'air comprimé préalablement traité par plusieurs techniques de renforcement et dégradé avant ou après traitement par érosion par sablage. Le travail s'est organisé comme suit :

Dans un premier lieu, le verre étudié a subi un traitement d'échange ionique simple dans un bain de nitrate de potassium KNO_3 . L'accent a été mis sur l'effet de la température et du temps d'immersion, nous avons utilisé trois températures (400°C , 440°C et 480°C) et trois temps (2 h, 20 h et 50 h). En deuxième lieu, un traitement de double échange ionique a été appliqué sur les échantillons déjà traités par échange d'ions simple pour une température de 480°C durant 50h en utilisant un bain de sel fondu composé de 30 % de nitrate de sodium NaNO_3 et 70 % de nitrate de potassium KNO_3 . Le double échange ionique a été pratiqué avec des températures de traitement de 400°C et 520°C et des temps d'immersion de 15 min, 45 min et 120 min. Un troisième traitement a été réalisé par dépôt de couche mince de ZnO en se servant de la technique de spray pyrolyse. Deux solutions de précurseur ont été utilisées à cet effet, l'acétate et le chlorure de zinc avec des molarités de 0.1 M et 0.2 M. Les substrats en verre ont été chauffés à deux températures (350°C et 400°C). Le dépôt est suivi d'un traitement de recuit à 400°C durant une heure afin de fournir l'énergie nécessaire pour la cristallisation des couches.

L'évolution des propriétés mécaniques telles que la dureté, la ténacité et le module instrumenté en fonction des différentes conditions de traitement a été effectuée par la technique de l'indentation instrumentée. Pour la mesure de la contrainte à la rupture résiduelle et le module de Young élastique avant et après choc thermique, la technique de flexion trois points a été adoptée. Afin de quantifier l'épaisseur de la couche trempée par échange d'ions, deux méthodes ont été exploitées. Nous avons utilisé la technique de décapage par acide fluorhydrique et la fluorescence des rayons « X ». Les résultats obtenus ont été confirmés par microanalyse EDX.

Les résultats du traitement par simple échange d'ions ont montré que la température et le temps de traitement influent significativement sur le taux d'échange ionique entre les ions de potassium et ceux du sodium à la surface du verre traité. Le pourcentage massique des ions de KNO_3 évolue considérablement au fur et à mesure que la température passe de 400°C à 480°C . Nous avons enregistré 0.53% de potassium pour le brut et 20.5 % pour un verre traité à un temps

de 50 h à 480°C. Contrairement au taux de sodium qui a baissé de 14.52 % jusqu'à 1.36 % pour un verre non traité et traité dans les mêmes conditions.

Ce taux élevé d'ions de potassium en surface a généré des contraintes de compression au niveau des couches superficielles du verre traité, par conséquent l'amélioration de l'ensemble des propriétés mécaniques. Nous notons que pour un traitement pendant un maximum de temps d'immersion de 50 h à 480°C, nous avons enregistré une augmentation de la dureté jusqu'à 7.11 MPa avec une charge de 5N et une ténacité avoisinant la valeur de 1.8 MPa.m^{1/2}. Les valeurs de ces deux propriétés n'étaient que de 5.9 MPa et 0.75 MPa.m^{1/2} pour le verre non traité. Une amélioration de la valeur du module instrumenté était aussi observée. Le comportement aux chocs thermiques des échantillons renforcés par échange ionique simple a connu une progression remarquable de la résistance au choc thermique, représenté par un accroissement notable de la différence de température critique qui passe de 245°C pour le verre brut à 455°C pour le verre traité durant 50 h à 480°C. Ce constat peut être généralisé pour l'ensemble des cas de traitement utilisés dans le cadre de ce travail. Les calculs de simulation numérique concordent parfaitement avec les résultats obtenus expérimentalement.

Les résultats du traitement de double échange d'ions ont révélé une nette amélioration de la contrainte à la rupture (entre 300 et 350 MPa) pour les trois temps considérés relativement à celle du verre brut qui ne dépasse pas 86 MPa soit une amélioration de 73 %. Pour un temps d'immersion plus prolongé, nous avons décelé un affaiblissement de la résistance au choc thermique. La différence de température critique est plus élevée pour les temps réduits. Ce qui nous conduit à conclure qu'avec un temps d'immersion court, un meilleur comportement au choc thermique est obtenu.

Les résultats de l'érosion par sablage ont révélé que le taux de dégradation de la surface est gouverné par la masse de sable projetée, quel que soit le type du traitement subi (recuit sablé (R-S), sablé trempé (S-T) et trempé sablé (T-S)). Cela apparaît clairement sur l'ensemble des spectres de transmission, où la transmission optique baisse au fur et à mesure que la masse de sable projetée augmente. En raison du nombre important de défauts induits par sablage gênant ainsi le passage de la lumière, nous avons noté un maximum de la rugosité arithmétique R_a (1.4 μm) et 9.5 μm pour la rugosité totale R_t pour une masse de 300 g de sable dans le cas du verre sablé puis trempé. Les rugosités les plus faibles sont obtenues pour l'état du verre trempé puis sablé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par transmission optique et par AFM.

Dans le cas du choc thermique, la contribution significative du renforcement par échange ionique dans la guérison des fissures est incontestable. Nous avons noté une valeur de la contrainte à la rupture de 382 MPa pour un verre sablé puis trempé, tandis qu'elle ne dépasse

pas 74 MPa pour un verre brut sablé avec une masse de 300 g de sable, accompagné d'une nette amélioration de la différence de température critique ΔT_c .

Par rapport aux résultats du dépôt de couche mince de ZnO à partir des solutions de précurseurs (d'acétate et de chlorure de zinc), nous avons remarqué que la meilleure transmission optique est attribuée au verre avec un dépôt de couches minces à base d'acétate de zinc avec une molarité de 0.1M. Ce dépôt est meilleur par rapport à celui à base de chlorure de zinc (85 % contre 80 % respectivement). La température de traitement n'a pas d'effet notable sur la transmission pour les couches d'acétate. Pour le dépôt à base de chlorures, une augmentation de 10% de la transmission est obtenue en passant de 350°C à 400°C. La prolongation du temps de traitement a un effet considérable sur l'évolution de l'épaisseur des couches déposées.

L'analyse par diffraction des rayons «X» a montré que les films minces déposés par la technique de spray pyrolyse ont une structure cristalline hexagonale de Zincite ayant une orientation préférentielle de (002). L'intensité des pics résultants augmente lors du passage de la température de 350°C à 400°C, accompagné d'une augmentation de la taille des cristallites qui passe de 17.53 nm à 27.91 nm dans les mêmes conditions. La cristallinité des couches de chlorure est meilleure relativement à celle des couches d'acétate dans le cas d'une molarité de 0.1 M.

La molarité à son tour influe considérablement sur l'intensité des pics de diffraction. Ces derniers deviennent de plus en plus intenses, nous avons enregistré des tailles de cristallites de 12.82 nm et 33.9 nm pour des molarités 0.2 M et 0.5 M respectivement.

La contribution du dépôt de couche mince de ZnO sur l'évolution de la contrainte à la rupture et la résistance au choc thermique montre une bonne amélioration de la contrainte à la rupture pour le verre revêtu avec la couche formée à base d'acétate de zinc. Nous avons enregistré une valeur maximale de 145 MPa et une différence de température critique ΔT_c d'environ 300°C à 310°C soit une augmentation de 40.6 % de la contrainte à la rupture et 18 % de la différence de température critique par rapport au verre non traité. Les mêmes constatations peuvent être annoncées pour le verre avec un dépôt à base de chlorure de zinc ou les valeurs de contrainte à la rupture résiduelle et celle de la différence de température critique sont relativement plus faibles.

Aussi, selon nos résultats, nous avons conclu que les échantillons traités par simple échange d'ions présentent les meilleures propriétés mécaniques et aussi une meilleure différence de température critique lors du choc thermique, relativement à ceux traités par double échange d'ions et par dépôt de couche mince ZnO.

En perspectives, nous tenons à recommander de continuer ce travail par ce qui suit :

- Équiper le dispositif de choc thermique d'une chaîne d'émission acoustique pour faire l'enregistrement de l'activité acoustique surtout pour le cas d'initiation et propagation des fissures suite au choc thermique.
- Établir un programme de pilotage permettant d'effectuer des essais de fatigue thermiques quand c'est nécessaire.
- Étudier le comportement au choc thermique du verre renforcé par d'autres couches minces comme le ZnO dopé ou par des revêtements à base de silice.

Références

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Paris: Masson, 1982.
- [2] W.H.Zachariassen, «The atomic arrangement in glass,» vol. 10, n° 154, pp. 3841-3851, 1932.
- [3] H. Scholze, Glass :Nature, Structure, and Properties, New York: Springer-Verlag, 1991.
- [4] S. Karazi, I. Ahad et K. .Benyounis, Laser Micromachining for Transparent Materials, dublin: Elsevier , 2017.
- [5] M. Vallet-Regí, «Ceramics for medical applications,» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pp. 97-108, 2001.
- [6] J. Barton et C. Guillemet, Le verre : Science et technologie, EDP Sciences, 2005.
- [7] F. Cardarelli, Materials Handbook, 2 éd., London: British Library Cataloguing in Publication Data, 1966.
- [8] H. Aben et C. Guillemet, Photoelasticity of Glass, Berlin: Springer , 1993.
- [9] A. K. Bodon, Déformation plastique des verres silicates sous différentes sollicitations mécaniques, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1: Thèse de doctorat, 2014.
- [10] Massimo.Bertoldi et V. Sglavo, «Soda–borosilicate glass: normal or anomalous behavior under Vickers indentation?,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 344, p. 51–59, 2004.
- [11] Tanguy.Rouxel, Jean-Christophe.Sanglebœuf, Claude.Moysan et Bernard.Truffin, «Tanguy Rouxel *, Jean-Christophe Sanglebœuf, Claude Moysan, Bernard Truffin,» *Journal of Non-Crystalline Solids* , vol. 344, p. 26–36, 2004.
- [12] A. .Giannakopoulos et S.Suresh, «Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation,» *Scripta materialia* , vol. 40, n° 110, pp. 1191-1198, 1999.
- [13] A. Varshneya et J. C. Mauro, «Elastic properties and hardness of glass,» chez *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 2019.
- [14] Arora.A, D.Marshall, B. Lawn et M. Swain, «Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses,» *Journal of non crystalline solids* , vol. 31, p. 415, 1979.
- [15] A.Chorfa, Etude de fissuration du verre par l'indentation instrumentée, Université farhet abbas Sétif 1: Thèse de doctorat, 2010.

- [16] R.F.Cook et G.M.Pharr, «Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics .,» *Journal of american ceramic society*, vol. 73, n° %14, pp. 787-817, 1990.
- [17] M. Shorshorov, S. Bulychev et V.P.Alekhin, *Soviet physics Dokl*, vol. 26, p. 769, 1981.
- [18] W.C.oliver et G.M.Pharr, «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,» *Journal of research society*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [19] C.Ullner, J.Beckmanna et R.Morrellb, «Instrumented indentation test for advanced technical ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, p. 1183–1189, 2002.
- [20] K. Zeng, E. Soderlund, A. Giannakopoulos et D. Rowcliffe, «Controlled indentation: A general approach to determine mechanical properties of brittle materials,» *Acta mater*, vol. 44, n° %12, pp. 1127-1141, 1996.
- [21] R. R. .Kumar et M. Wang, «Modulus and hardness evaluations of sintered bioceramic powders and functionally graded bioactive composites by nano-indentation technique,» *Materials Science and Engineering*, vol. 338, pp. 230-236, 2002.
- [22] Yihui.Feng et Taihua.Zhang, «Determination of fracture toughness of brittle materials by indentation,» *Acta Mechanica Solida Sinica*, vol. 28, pp. 221-234, 2015.
- [23] A. Iost, «Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l’essai d’indentation,» *Revue de Métallurgie*, vol. 110, p. 215–233, 2013.
- [24] Z. Tóth, A. Nagy, G. Steinbach et A. Juhász, «Investigation of indentation-caused cracking in surface-modified silica glasses,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 387–389, p. 542–545, 2004.
- [25] K. Ayadi, L. Younes, Z. Malou, M. Kolli et M. Hamidouche, «Effect of storage and thermochemical treatments on glass indentation cracks and residual stresses,» *International Journal of Physical Sciences* , vol. 7, pp. 5754-5764, 2012.
- [26] M. Hasanuzzaman, A. Rafferty, M. Sajjia et A.-G. Olabi, *Properties of Glass Materials*, Elsevier, 2015.
- [27] R. Persson, *flat glass technologie*, New York: Springer Science+Business Media, 1969.
- [28] E. L. Mochel et M. .. N. a. T. H. Elmer, «Strengthening of Glass Surfaces by Sulfur Trioxide Treatment,» *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 49, n° %111, 1966.
- [29] H. Carre, *Etude du comportement à la rupture d’un matériau fragile précontraint : le verre trempé*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: thèse de doctorat, 1996.
- [30] Laouamri.Hind, *Caractérisation des couches déposées par pulvérisation sur un verre sablé*, université farhat abbes - Sétif 1: Thèse de doctrat, 2016.

- [31] M.Kolli, M.Hamidouche, N.Bouaouadja et G.Fantozzi, «HF etching effect on sandblasted soda-lime glass properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, p. 2697–2704, 2009.
- [32] Nora.Adjouadi, Naamane.Laouar, C. Bousbaa, N. b et Gilbert.Fantozzi, «Study of light scattering on a soda lime glass eroded by sandblasting,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 3221- 3229, 2007.
- [33] B.Agea-Blanco, C.Meyer, R.Müller et J.Günster, «Sand erosion of solar glass: Specific energy uptake, total transmittance, and module efficiency,» *International journal of energy research*, pp. 1-10, 2017.
- [34] N.Bouaouadja, S. Bouzid, M. Hamidouche, C.Bousbaa et M.Madjoubi, «Effects of sandblasting on the efficiencies of solar panels,» *Applied energie*, vol. 65, pp. 99-105, 2000.
- [35] Ahmida.Rezig, Ahmed.Yousfi, Sylvain.Fréour et Frédéric.Jacquemin, «Effet de l'érosion par des particules de sable sur la performance des pales d'éoliennes dans les zones arides et semi-arides,» chez *CIFMA 2018*, 2019.
- [36] Henk.Wensink et M. Elwenspoek, «A closer look at the ductile–brittle transition in solid particle erosion,» *Wear*, vol. 253, pp. 1035-1043, 2002.
- [37] P. Okonkwo, M. Sliem, Mobbassar.Hassan.Sk, Rana.Abdul.Shakoor, Adel.Mohamed.Amer.Mohamed, A. Abdullah et Ramazan.Kahraman, «Erosion Behavior of API X120 Steel: Effect of Particle Speed and Impact Angle,» *Coatings*, vol. 8, pp. 1- 14, 2018.
- [38] Said.Bouzid et Nourredine.Bouaouadja, «Effect of impact angle on glass surfaces eroded by sand blasting,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 481-488, 2000.
- [39] Ian.M.Hutchings, «Ductile-brittle transitions and wear maps for the erosion and abrasion of brittle materials,» chez *the International Conference an Frontiers of tribology*, Cambridge, 1991.
- [40] J. Malik, I.H.Toor, W.H.Ahmed, Z.M.Gasem, M.A.Habib, R. Ben-Mansour et H. Badr, «Evaluating the Effect of Hardness on Erosion Characteristics of Aluminum and Steels,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014.
- [41] G.L.Sheldon et I.Finnie, «On the ductile behavior of nominally brittle materials during erosive cutting,» *Journal of engineering for industry*, pp. 387-392, 1966.
- [42] C.Bousbaa, M.A.Madjoubi, Z.Hamidouche et Bouaouadja, «Effect of sand Bblasting on soda lime glass properties,» *Engineering Journal of the University of Qatar*, vol. 16, pp. 125-138, 2003.
- [43] Chabane.Bousbaa, Abderrahim.Madjoubi, Mohamed.Hamidouche et Nourredine.Bouaouadja, «Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, p. 331–343, 2003.

- [44] Nora.Adjouadi, N.Laouar, C.Bousbaa, N.Bouaouadja et G.fantozzi, «Study of light scattering on a soda lime glass eroded by sandblasting,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, p. 3221–3229, 2007.
- [45] S.Benterki, N.Laouar, C.Bousbaa, N.Bouras et N.Bouaouadja, «Influence of the angle of illumination on light scattering by sandblasted soda–lime–silica glass,» *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 53, pp. 53-59, 2012.
- [46] B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, Cambridge Solid State Science Series, 1993.
- [47] Z.Feng et A. Ball, «The erosion of four materials using seven erodents -towards an understanding,» *Wear*, vol. 233–235, p. 674–684, 1999.
- [48] Levy.A, «Erosion mechanisms in ductile and brittle matériaux,» chez *International Conference on Erosion by Liquid and solid impact*, Cambridge, 1983.
- [49] Stachowiak.G.W et Batchelor.A.W, *Engineering Tribology*, vol. 24, tribology series, 1993, pp. 586-872.
- [50] H. Meng et K. Ludema”, «Wear models and predictive equations: their form and content,» *Wear*, Vols. %1 sur %2181-183, pp. 443-457, 1995.
- [51] R. W et W. M, «Erosion by Solid Particle Impact,» chez *Treatise on Material Science and Technology*, vol. 16, 1979, pp. 69-126.
- [52] P. Slikkerveer, P. Bouten et F. d. Haas, «High quality mechanical etching of brittle materials by powder blasting,» *Sensors and Actuators*, vol. 85, p. 296–303, 2000.
- [53] A.Marouani et N.Bouaouadja, «Repair and Restoration of the Optical Properties of Sandblasted Glasses By Silica-Based Sol-Gel Coatings,» *International Journal of Applied Glass Science*, pp. 1-9, 2014.
- [54] A.G.Evans, M.E.Gulden et M. Rosenblatt, «Impact Damage in Brittle Materials in the Elastic-Plastic Response Regime,» *Proceeding of the royale society*, vol. 361, pp. 343-365, 1978.
- [55] S. S. Kistler, «Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, pp. 59-68, 1962.
- [56] M. B. Abrams et D. J. Green, «Prediction of crack propagation and fracture in residually stressed glass as a function of the stress profile and flaw size distribution,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, p. 2677–2684, 2006.
- [57] S. C. KUMAR, A. R et C. JR, «Effect of Etched Depth on Glass Strength,» *American Ceramic Society*, pp. 158-159, 1984.
- [58] B.R.Proctor, «The effect of teh hydrofluoric acid etching on the strength of glasses,» *physique and chemistry of glasses*, vol. 1, pp. 7-27, 1962.
- [59] G.Spierings, «Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions,» *Journal of materials science*, vol. 28, pp. 6261-6273, 1993.

- [60] M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja et G. Fantozzi, «HF etching effect on sandblasted soda-lime glass properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, p. 2697–2704, 2009.
- [61] V.M.Sglavo, A.Quaranta, V.Allodi et G.Mariotto, «Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO₃ salt baths,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 401, pp. 105-109, 2014.
- [62] T. I. a. H. Nakagome, «Optical waveguide formed by electrically induced migration ions in glass plates,» *Applied Physics Letters*, vol. 12, p. 584–586, 1972.
- [63] R. Gy, «Ion exchange for glass strengthening,» *Materials Science and Engineering*, vol. 149, p. 159–165, 2008.
- [64] O.k.botvankin et O.N.Denisenko, «Increasing the mechanical strenght and the thermal shock resistance of glass by ion exchange,» *Steklo i Keramika* , vol. 20, pp. 1-3, 1963.
- [65] S.Karlsson, B.Jonson, M. Johansson et B.Enquist, «The effect of single-side ion exchange on the flexural strength of plain float glass and float glass containing a drilled hole,» *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A* , vol. 54, p. 66–71, 2013.
- [66] D.I.Lee, Y.K.Lee et H.S.Lee, «Effects of silver and potassium ions on ion exchange in float glass,» *Journal of materials science* , vol. 27, pp. 2908-2913, 1992.
- [67] K.K.Mallick et D.Holland, «Strengthening of container glasses by ion-exchange dip coating,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, p. 2524–2536, 2005.
- [68] G.Sani, R.Limbach, J.Dellith, İ.Sökmen et L.Wondraczek, «Surface damage resistance and yielding of chemically strengthened silicate glasses: From normal indentation to scratch loading,» *Journal of the American Ceramic Society*, p. 1–20, 2021.
- [69] V. M. Sglavo et D. J. Green, «Flaw-Insensitive Ion-Exchanged Glass: Production and Mechanical Performance,» *Journal of american ceramic society* , vol. 84, n° %12, pp. 1832-1838, 2001.
- [70] Simone.Berneschi, Giancarlo.C, Righini et Stefano.Pelli, «Towards a Glass New World: The Role of Ion-Exchange in Modern Technology,» *Applied science* , vol. 11, pp. 1-36, 2021.
- [71] A.K.Varshneya et IM.Spinelli, «High-strength, large-case-depth chemically strengthened lithium aluminosilicate glass,» *American Ceramic Society*, vol. 22, pp. 27-32, 2009.
- [72] Liying.Zhang et Xiaoju.Guo, «Thermal history and its implications: A case study for ion exchange,» *Journal of american ceramic society* , p. 1–7, 2020.
- [73] Arun.K.Varshneya, Garrett.A.Olson, P. Kreski et Prabhat.K.Gupta, «Buildup and relaxation of stress in chemically strengthened glass,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 427, pp. 91-97, 2015.

- [74] N.Takamure, A.Kondyurin et D.R.McKenzie, «Electric field assisted ion exchange of silver in soda-lime glass: A study of ion depletion layers and interactions with potassium,» *Journal of applied physics*, vol. 125, pp. 1-12, 2019.
- [75] A. Güzel, M.Sarıgüzel, M. Ö. Yanık, E.Günay, M.Usta et Y.Öztürk, «Enhancing mechanical endurance of chemical-tempered thin soda-lime silicate float glass by ion exchange,» *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 56, pp. 185-201, 2019.
- [76] A.Koike, S. Akiba, T.Sakagami, K.Hayashi et S. Ito, «Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, p. 3438–3444, 2012.
- [77] J.Shen et D. J. Green, «Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 344, p. 79–87, 2004.
- [78] R. Gy, «Ion exchange for glass strengthening,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 149, p. 159–165, 2008.
- [79] A. K. Varshneya, «Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and yet to be Learned,» *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 1, p. 131–142, 2010.
- [80] H. Özbayraktar, Understanding the effects of compositional changes in ion exchange, The University of Sheffield -Department of Materials Science and Engineering: Thèse de doctorat, 2021.
- [81] Haifeng.Wang, Wenjue.Han et Yimin.Wang, «The effect of ion exchange on glass surface morphology and composition,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 1146–1150, 2008.
- [82] İpek.Erdema, Duygu.Guldiren et Suheyla.Aydin, «Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 473, pp. 170-178, 2017.
- [83] V.M.Sglavo, A.Quaranta, V.Allodi et G.Mariotto, «Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO₃ salt baths,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 401, pp. 105-109, 2014.
- [84] Haifeng.Wang, Wenjue.Han et Y. Wang, «The effect of ion exchange on glass surface morphology and composition,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 1146–1150, 2008.
- [85] C. Sinton, William.C.Lacourse et M. J. O’Connell, «Variation in K⁺-Na⁺ ion exchange depth in commercial and experimental float glass compositions,» *Materials Research Bulletin*, vol. 34, p. 2351–2359, 1999.
- [86] Stefan.Karlsson, Lothar.Wondraczek, S. Ali et Bo.Jonson, « trends in effective diffusion coefficients for ion-exchange strengthening of soda-Lime-silicate glasses,» *Frontiers in Materials*, vol. 4, 2017.

- [87] Hamid.Hassani et V. M. Sglavo, «Effect of KNO Molten Bath Na Enrichment on the Mechanical Performances of Ion-exchanged Soda-Lime Silicate Glass,» chez *Ion Exchange - Studies and Applications*, 2015.
- [88] C.Ragoen, S.Sen, T.Lambricht et S.Godet, «Effect of Al₂O₃ content on the mechanical and interdiffusional properties of ion-exchanged Na-aluminosilicate glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 458, pp. 129-136, 2017.
- [89] V.M.Sglavo, «Chemical Strengthening of Soda Lime Silicate Float Glass: Effect of Small Differences in the KNO₃ bath,» *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 6, pp. 72- 82, 2015.
- [90] V. I. boeuf, Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium, Thèse de doctorat : Univeristé D'orléans, 2015.
- [91] Hoi.Kwan.Lee, Won.Ho.Kang et D. J. Green, «Improvement of mechanical property by single Ion exchange process in substrate glass,» *Journal of Information Display*, vol. 4, pp. 12-16, 2003.
- [92] İpek.Erdem, D. Guldiren et Suheyla.Aydin, «Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 473, p. 170–178, 2017.
- [93] L.D.Garcia, F.J.Garza-Mendez et S. d. I. Parra-Arciniega, «Strength enhancement of soda lime silica glass using ion exchange process,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 15, pp. 633-642, 2016.
- [94] A.M.Butaev, I.V.Vygorka, L.G.Perevozchikova et A. Yaborov, «Use of an ion exchange method to improve the thermal shock resistance of glass optical filter,» Plenum Publishing Corporation, 1984, pp. 11-13.
- [95] D. Guldiren, İ. Erdem et S. Aydin, «Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 441, p. 1–9, 2016.
- [96] B.Z.Saggiaro et E.C.Ziemath, «Diffusion coefficient of K⁺ in ion exchanged glasses calculated from the refractive index and the Vickers hardness profiles,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 3567–3571, 2006.
- [97] D.J.Morris, S.B.Myers et R.F.Cook, «Indentation crack initiation in ion-exchanged aluminosilicate glass,» *Journal of materials science* , vol. 39, p. 2399 – 2410, 2004.
- [98] J. PHALIPPOU, Verres Propriétés et applications, af3601 éd., vol. TIB450DUO, Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'optique, 2001.
- [99] O. S. Narayanaswamy, «Annealing of Glass,» chez *Glass science and technologie*, vol. 3, Dearborn MICHIGAN, 1986.
- [100] R.R.Chamberlin and J.S.Skarman, "Chamical spray deposition process for inorganic films," *Journal of the electrochemical society*, vol. 113, p. 86, 1966.

- [101] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona et A. Rubio, «Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach,» *Physical review*, vol. 69, p. 094306, 2004.
- [102] Landolt.Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17b ; 22a, O.Madelung, U.Russler, Ro et M.Schulz, Éd.s., Berlin: Springer, 1999.
- [103] C. Bundesmann, R. Schmidt-Grund et M. Schubert, «3 Optical properties of ZnO and related compounds,» chez *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer, 2014, pp. 79-124.
- [104] C. Bundesmann, R. Schmidt-Grund et M. Schubert, «Optical properties of ZnO and related compounds,» chez *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer , 2007, pp. 79-124.
- [105] H. H. e. N.-E. HAMDADOU, «Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées Aluminium,» *Communication science et technologie*, vol. 1, n° 121, pp. 59-73, 2019.
- [106] M.F.Ramadhani, M.A.H.Pasaribu, B.Yuliarto et Nugraha, «Fabrication of ZnO nanorod using spray-pyrolysis and chemical bath deposition method,» chez *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics, 2014.
- [107] L.nádherny, Z.Sofer et D.Sedmidubsky, «ZnO thin films prepared by Spray-pyrolysis technique from Organo-metallic precursor,» *Ceramics – Silikáty*, vol. 56, pp. 117-121, 2012.
- [108] A.Andriamasinady, R.A.Belakhmima, R.Mamiarijaona et R.Rabevala, «Deposit of ZnO (zinc oxide) on glass substrate for photovoltaic,» *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, vol. 9, pp. 64-79, 2019.
- [109] H. Benzarouk, M. Mekhnache, A. Drici et A. Amara, «Effect of the precursor solution on the structural morphological and optical properties of ZnO thin films deposited by Spray Pyrolysis technique for solar cell application,» *International journal of scientific research and engineering technologie* , vol. 10, pp. 45-49, 2019.
- [110] A.R.Balkenende, A.A.M.B.Bogaerts, J.J.Scholtz, R.R.M.Tijburg et H.X.Willems, «Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons,» *Philips journal of research*, vol. 50, pp. 365-373, 1996.
- [111] S. Arya et H.E.Hintermann, «Growth of Y-Ba-Cu -O superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis,» *Thin solid films*, Vols. 1 sur 2193-194, pp. 841-846, 1990.
- [112] T. Gavrilovi, D. Jovanovi et M. Dramicanin, «Synthesis of multifonctional inorganic materials : from micrometer to nanometer dimensions,» chez *nano materials for green energie*, pp. 55-81.

- [113] Ani.Melfa.Roji, Jiji.G and A. T, "A retrospect on the role of piezoelectric nanogenerators in the development of the green world," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 7, p. 33642–33670, 2017.
- [114] J.C.Viguie et J.Spitz, «Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 585-588, 1975.
- [115] y.Lee, H.kim et Y.Roh, «Deposition of ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 2423-2428, 2001.
- [116] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho et R. Martins, «Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films,» *Vacuum*, vol. 64, p. 281–285, 2002.
- [117] S. Golshahi, S. Rozati, R. Martins et E. Fortunato, «P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration,» *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 1149–1152, 2009.
- [118] H. Abdelkader, G.Aimane, A. Salah et A.Nadhir, «Effect of Solution Concentration in the Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films,» *Diffusion Foundations*, vol. 18, pp. 113-117, 2018.
- [119] Said.Benramache et Boubaker.Benhaoua, «Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, pp. 807-815, 2012.
- [120] M.Krunks, T.Dedova et I. O. Açik, «Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers,» *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 1157–1160, 2006.
- [121] H.Abdelkader, D.Fahima et S.Narimane, «Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Pyrolysis Spray Method: Effect of Substrate Temperature,» *Optics*, vol. 7, pp. 68-73, 2018.
- [122] G.Adamopoulos, A.Bashir, W. Gillin, S.Georgakopoulos, M. A. B. ., N. Maxim Shkunov, D. Bradley et T. Anthopoulos, «Structural and Electrical Characterization of ZnO Films Grown by Spray Pyrolysis and Their Application in Thin Film Transistors,» *Advanced functional materias* , vol. 21, p. 525–531, 2011.
- [123] H.NISHINAKA, T. KAWAHARAMURA et Sh.FUJITA, «Low-Temperature Growth of ZnO Thin Films by Linear Source Ultrasonic Spray Chemical Vapor Deposition,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, p. 6811–6813, 2007.
- [124] W.Daranfed, N.Guermat, B. K.Mirouh, S.Dilmi et M.A.Saeed, «Effect of the Deposition Times on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications,» *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 11, p. 06001, 2019.
- [125] KH.Farid, H.Abdelkader et B.Mouna, «Effect of Deposition time on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis,» *Defect and Diffusion Forum*, vol. 397, pp. 81-87, 2019.

- [126] Nayere.Darroudi et Hosein.Eshghi, «Effects of nozzle-to-substrate distance and annealing atmospheres on V2O5 thin films prepared by spray pyrolysis technique,» *Materials Science & Engineering B*, vol. 262, p. 114726, 2020.
- [127] H.Abdelkader, A.Abderrahman, B.Hanane et A. Salah, «Effect of the Nozzle-Substrate Distance on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique,» *American Journal of Nano Research and Applications*, vol. 5, pp. 87-90, 2017.
- [128] R. Deokate, A. Moholkar, G. Agawane, S. Pawar, J. Kim et K. Rajpure, «Studies on the effect of nozzle-to-substrate distance on the structural, electrical and optical properties of spray deposited CdIn2O4 thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 256, p. 3522–3530, 2010.
- [129] H. Serrara, A. Bouabelloua, Y. Bouachibaa, A. Taabouche, A. Bouhank, Y. Bellal et H.Merabti, «Effect of water and methanol solvents on the properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis,» *Thin Solid Films*, vol. 686, p. 137282, 2019.
- [130] A. Ajayi, A. Alabi, O. Abodunrin, I.S.Akinsola, O.C.Olawole, A. Salawub et A.Ayeni, «Influence of Solvents on Properties of ZnS Thin Films Synthesized by Chemical Spray Pyrolysis Technique,» *Jordan Journal of Physics*, vol. 4, pp. 347-356, 2021.
- [131] Abdelouahab.Gahtar, Achour.Rahal, Boubaker.Benhaoua et Said.Benramache, «A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents,» *Optik*, 2014.
- [132] P. Raghavendraa, J. Bhata et N. Deshpande, «Enhancement of photoluminescence in Sr doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 68, p. 262–269, 2017.
- [133] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho et R. Martins, «Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films,» *Vacuum*, vol. 64, p. 281–285, 2002.
- [134] K. Krunk, O. Bijakina, V. Mikli, T. Varema et E. Mellikov, «Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis Method,» *Physica Scripta*, vol. 79, pp. 209-212, 1999.
- [135] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. Aida et N. Attaf, «In doped ZnO thin films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, p. 7267–7270, 2011.
- [136] J.Charles, N.Lawrence et S.Thiruvenkadam, «Structural and Optical Properties of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis and Ethanol Sensing,» *Physics Procedia*, vol. 49, p. 92 – 99, 2013.
- [137] P. Nunes, E. Fortunato et R. Martins, «Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 383, pp. 277- 280, 2001.
- [138] J.-H. Lee et B.-O. Park, «Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 106, p. 242–245, 2004.

- [139] M. Oztas, «Characteristics of annealed ZnO:Cu nanoparticles prepared by spray pyrolysis,» *Journal of materials science: Mater electron* , vol. 17, p. 937–941, 2006.
- [140] T.P.Rao, M.C.S.Kumar et V.Ganesan, «Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films by spray pyrolysis,» *Indian journal of physics* , vol. 85, pp. 1381-1391, 2011.
- [141] Parmod.Sagar, Manoj.Kumar, R. Mehra, H. Okada, Akihiro.Wakahara et Akira.Yoshida, «Epitaxial growth of zinc oxide thin films on epi-GaN/sapphire (0001) by sol–gel technique,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3330-3334, 2007.
- [142] P.Marchand, I.A.Hassan, I. Parkin et C. Carmalt, «Aerosol-assisted delivery of precursors for chemical vapour deposition: expanding the scope of CVD for materials fabrication,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 42, p. 9406–9422, 2013.
- [143] I.Petrov, P.B.Barna, L.Hultman et J.E.Greene, «Microstructural evolution during film growth,» *American Vacuum Society.*, vol. 21, pp. 117-128, 2003.
- [144] Ying.Wang, Weijin.Chen, Biao.Wang et Yue.Zheng, «Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications,» *Materials* , vol. 7, pp. 6377-6485, 2014.
- [145] P. Le et C. W. Luo, «Thermoelectric and Topological Insulator Bismuth Chalcogenide Thin Films Grown Using Pulsed Laser Deposition,» chez *Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification*, 2016.
- [146] S. Ogugua, O.M.Ntwaeaborwa et H. Swart, «Latest Development on Pulsed Laser Deposited ThinFilms for Advanced Luminescence Applications,» *coatings*, vol. 10, pp. 1078-2000, 2020.
- [147] R. Hand, F. Wang, B. Ellis et A. Seddon, «Glass Strengthening Using Ormosil Polymeric Coatings,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, p. 695–699, 1998.
- [148] A. Gaudon, Etude expérimentale et numérique de la résistance aux chocs thermiques de céramiques thermomécaniques, Université Paul Sabatier, 1993, p. 156.
- [149] J.P.Holman, Heat transfert, 10 éd., Department of Mechanical Engineering: Southern Methodist University, 2010.
- [150] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson et G. L. Rorrer, Fundamentals of Momentum,Heat, and Mass Transfer, 5 éd., John Wiley & Sons, 2008.
- [151] D. Q. Kern, Process Heat Transfert, Internatinnal Student Editon, 1965.
- [152] Y. A. Cengel, heat transfert a pratical approach, 2, Éd., 2002.
- [153] V. S. Arpacz, Conduction Heat Transfer, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, 1966.

- [154] W. M. Rohsenow, J. P. Hartnett et Y. I. Cho, *Handbook Of Heat Transfer*, 3 éd., MCGRAW-HILL, 1998.
- [155] F.P. Incropera et D. Dewit, *Fundamental of heat transfert*, John Wiley & Sons, 1981.
- [156] P. Pandaa, T. Kannana, J. Duboisb, C. Olagnon et G. Fantozzi, «Thermal shock and thermal fatigue study of ceramic materials on a newly developed ascending thermal shock test equipment,» *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 3, p. 327–334, 2002.
- [157] G. M. ASMELASH, O. MAMAT, F. AHMAD et A. K. P. RAO, «Thermal shock and fatigue behavior of pressureless sintered Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ composites,» *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 4, p. 190–198, 2015.
- [158] B. Moolraj, *Etude par émission acoustique de la résistance au choc et à la fatigue thermiques des matériaux céramiques*, INSA Lyon, 1987, p. 127.
- [159] J.C. Glandus, *rupture fragile et resstance aux chocs thermiques de céramique à usage mécanique*, Thèse de doctorat : ENSCI ,limoges, 1981, p. 280.
- [160] N.ouanezar, *Etude par émission acoustique de la résistance aux chocs thermiques des matériaux céramiques*, Thèse de doctorat: INSA de lyon , 1983, p. 130.
- [161] B. busawon, *Etude par émission acoustique de la resistance au choc et a la fatigue thermique des matériaux céramiques*, Thèse de doctorat : INSA de lyon , 1987.
- [162] P. Peigne, *Résistance aux chocs thermiques des céramiques thermomécaniques*, Thèse de Doctorat: INSA de Lyon, 1992, p. 190.
- [163] Sudreau.F, *Méthodes d'analyse et de simulation de la fatigue thermique des céramiques thermomécaniques*, Thèse de doctorat : INSA de lyon, 1992, p. 273.
- [164] F. Mingnard, C. Olagnon, M. Saadaoui et G. Fantozzi, «Thermal shock behaviour of a coarse grain porous alumina,» *Journal of Materials Science* , vol. 31, pp. 2437-2441, 1996.
- [165] M. SAADAOU, *Contribution à l'étude du comportement thermomécanique des matériaux céramiques à effet de courbe R : choc thermique*, Thèse de doctorat: Université Mohamed V , 1996, p. 173.
- [166] M. Zahra, *Etude de la rupture du verre sous des contraintes thermiques*, Sétif, Thèse de doctorat : université farhet abbes sétif 1, 2009, p. 171.
- [167] B. hadj, *Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile : cas d'une céramique type alumine*, Sétif, Thèse de doctorat : IOMP, 2014.
- [168] W. D. Kingery, «Factor affecting thermal stress resistance of ceramic materials,» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 38, n° 11, pp. 3-15, 1955.
- [169] D. P. H. Hasselman, «Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and opagation in Brittle Ceramics,» *Journal Of American Ceramic Society*, vol. 52, n° 111, pp. 600-604, 1969.

- [170] J. C. Glandus, «Evaluation de la Tenue aux Chocs Thermiques des Céramiques,» vol. 757, *L'industrie Céramique*, 1982, pp. 44-50.
- [171] N. TESSIER-DOYEN, Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique des matériaux réfractaires modèles, université de LIMOGES: Thèse de doctorat , 2003.
- [172] D. P. H. Hasselman, «Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics,» *Journal Of American Ceramic Society*, vol. 49, n° 112, pp. 1033-1037, 1970.
- [173] J.C.Glandus, «Evaluation de la tenue aux chocs thermiques des céramiques,» *l'industrie céramique* , vol. 757, pp. 44-50, 1982.
- [174] Evans.A.G, «Thermal fracture, studies in ceramic system using an acoustic emission technique,» *Journal of materials science* , vol. 10, p. 1608 – 1615, 1975.
- [175] Evans.A et C. E.A, «Structural integrity in sever thermal. environments,» *Journal of american ceramic society* , vol. 60, pp. 22-28, 1977.
- [176] Shneider.A.G et G.Petzaw, «Thermal testing of ceramics -a new testing method,» *Journal of amaerican ceramic society* , vol. 74, pp. 98-102, 1991.
- [177] Evans.A.G et M.Linzer, «Failure Prediction in Structural Ceramics Using Acoustic Emission,» *Journal Of American Cearmic Society*, 1973.
- [178] F. Mignard, Etude du comportement au choc et à la fatigue thermique de céramiques pour applications industrielles, lyon, 1994, p. 193.
- [179] Z. Malou, M. Hamidouche, M. Madjoubi, C. Bousbaa et N. Bouaouadja, «Modélisation d'un choc thermique doux d'un verre S.S.C en utilisant l'approche thermomécanique,» *Journal de Physique IV*, vol. 124, p. 261–267, 2005.
- [180] Z.Malou, M.Hamidouche, N.Bouaouadja et G.Fantozzi, «Statistical analysis of soda glass thermal shock resistance,» *Ceramics – Silikáty* , vol. 55, pp. 214-220, 2011.
- [181] Z.Malou, M.hamidouche, N.Bouaoudja et G.fantozzi, «Thermal shock resistance of sodalime glass eroded by sandblasting,» *Glass Structures & Engineering. Springer*, 2019.
- [182] D. R. Lide, *Fundamental physical constants*, New york : CRC Handbook of Chemistry, 2004.
- [183] O. Gridi, *Caractérisation opto-mécanique du verre traité par des méthodes thermo-chimiques*, Institut d'optique et mécanique de précision : Thèse de doctorat, 2021.
- [184] V. Thirion-Merle, *Spectrométrie de fluorescence X.Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*, lyon: Editions des archives contemporaines, 2014.
- [185] Rajan.Tandon, «Fracture toughness of ceramics by the vickers indentation crack length method : a critical review,» *the American Ceramics Society*, 2007.

- [186] D. Bouteghmes, M. Hamidouche et N. Bouaouadja, «Study of Indentation Fracture Toughness of WC-6.5%Co Cermet,» *International Review of Mechanical Engineering (I.R.E.M.E.)*, vol. 6, pp. 803-809, 2012.
- [187] G. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn et D. B. Marshall, «A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness : I, Direct Crack Measurements,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, pp. 533-538, 1981.
- [188] D.B.Marshall et B.R.Lawn, «An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, pp. 86-87, 1977.
- [189] P.Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In : *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin: Springer, 1912, pp. 387-409.
- [190] A.Talimian et M.Sglavo.V., Electric Field-Assisted Ion Exchange of Borosilicate Glass Tubes, Ion Exchange-Studies and Applications. IntechOpen., 2015.
- [191] M. Suszynska, M. Szmida et P. Grau, «Mechanical characteristics of mixed soda-lime silicate glasses,» *Materials Science and Engineering*, p. 702–705, 2001.
- [192] T. Miura, Y. Benino, R. Sato et T. Komatsua, «Universal hardness and elastic recovery in Vickers nanoindentation of copper phosphate and silicate glasses,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, p. 409–416, 2003.
- [193] A.Chorfa, Etude de fissuration du verre par l'indentation instrumentée, Université farhet abbas Sétif 1: Thèse de doctorat, 2010.
- [194] Z. Tóth, A. Nagy, G. Steinbach et A. Juhász, «Investigation of indentation-caused cracking in surface-modified silica glasses,» *Materials Science and Engineering*, p. 542–545, 2004.
- [195] B. P. J et P. F, «An investigation of ion implantation-induced near-surface stresses and their effects in sapphire and glass,» *Journal of materials science*, vol. 20, pp. 4624-4646, 1985.
- [196] Morris.D.J, Myers.S.B. et Cook.R.F, «Indentation crack initiation in ion-exchanged aluminosilicate glass,» *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 2399–2410, 2004.
- [197] M. SUSZYŃSKA, «Load dependence of hardness of the doped soda-lime silicate glasses,» *Optica Applicata*, vol. 43, pp. 400-406, 2012.
- [198] Gridi.Oumessad, «Résistance aux chocs thermiques du verre traité par échange ionique,» Institut d'optique et mécanique de précision : Master, 2016.
- [199] A. M. Butaev, «Thermal-shock resistance of glasses strengthened by ion exchange,» *Steklo i Keramika*, vol. 1, pp. 12-14, 1982.

- [200] Dr.Chem, S. O. K. Botvinkin et O.N.Denisenko, «Increasing the mechanical strength and thermal shock resistance of glass by ion exchange,» *Steklo i Keramika*, vol. 20, pp. 1-3, 1963.
- [201] A. M. Butaev, I. V. Vygorka, L. G. Perevozchikova et A. N. Yaborov, «use of an ion exchange method to improve the thermal shock resistance of glass optical filters,» *Steklo i Keramika*, vol. 10, pp. 11-13, 1984.
- [202] Z.malou, Etude de la rupture du verre sous des contraintes thermiques, Université ferhat abbes setif 1: Thèse de doctorat, 2009.
- [203] Z.Malou, M.Hamidouche, N.Bouaouadja, J.Chevalier et G. Fantozzi., «Thermal shock resistance of soda lime glass,» *Ceramics – Silikáty*, vol. 57, pp. 39-44, 2013.
- [204] X. Wu, «Application of weight function method for crack analysis in thermal stress field,» *Proceedings of the Conference on Thermal Shock and Thermal Fatigue ehavior of Advanced Ceramics*, 8-13 Novembre 1992.
- [205] O. Peitl et E. Zanotto, «Thermal shock properties of chemically toughened borosilicate glass,» *Journal of Non-Crystalline Solids* , vol. 247, p. 39±49, 1999.
- [206] Bougherra.Tamani, «Résistance au choc thermique doux d'un verre renforcé par le double échange ionique,» Instiut d'optique te mécanique de précision : Master , 2018.
- [207] Bouchelouche.Fatima, «Etude de la résistance au choc thermique d'un verre dégradé par érosion,» Institut d'optique te mécanique de précision : Master, 2017.
- [208] C. Bousbaa, M. A. Madjoubi, Z. Hamidouche et N. Bouaouadja, «Effect of sand blasting on soda lime glass properties,» *Engineering Journal of the University of Qatar*, vol. 16, pp. 125-138, 2003.
- [209] M. Kolli, M. Hamidouche, N. B. a et G. Fantozzi, «HF etching effect on sandblasted soda-lime glass properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, p. 2697–2704, 2009.
- [210] O.Gridi, Caractérisation opto-mécanique du verre traité par des méthodes thermo-chimiques, Université polytechniques hauts-de-france /université ferhat-abbas Sétif : Thèse de doctorat , 2021.
- [211] S. Golshahi, S. Rozati, R. Martins et E. Fortunato, «P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration,» *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 1149–1152, 2009.
- [212] Sahraoui.Rofaida, «Etude d'un dépôt de couches minces par la technique du spray pyrolyse : Comportement au choc thermique,» Institut d'optique et mécanique de précision : Master, 2019.
- [213] Said.Benramache et Boubaker.Benhaoua, «Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, p. 807–815, 2012.

- [214] A.Hafdallah, F.Djefafia et N.Saidane, «Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Pyrolysis Spray Method: Effect of Substrate Temperature,» *Optics*, vol. 2, pp. 68-73, 2018.
- [215] F. Ynineb, A. Hafdallah, M. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert et S. Rahmane, «Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO₂ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, pp. 2021-2027, 2013.
- [216] H. Benzarouk, M. Mekhnache, A. Drici et A. Amara, «Effect of the precursor solution on the structural morphological and optical properties of ZnO thin films deposited by Spray Pyrolysis technique for solar cell application,» *Internationnal journal of scientific and engineering technologie*, vol. 10, pp. 45-49, 2019.
- [217] S.A.Aly, N. E. Sayed et M. Kaid, «Effect of annealing on the optical properties of thermally evaporated ZnO films,» *Vacuum*, vol. 61, pp. 1-7, 2001.
- [218] H. Belkhalifa, H. Ayed, A. Hafdallah, M. Aida et R.Tala, «Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature,» *International journal for light and electron optics*, vol. 15, pp. 1-30, 2015.
- [219] H.H.Afify, S.A.Nasser et S.E.demian, «Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis,» *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, vol. 2, pp. 152-156, 1991.
- [220] F.Bouaichia, H.Saidi, A.Attaf, M.Othmane, N.Lehraki, M.Nouadjia, M.Poulain et S.Benramache, «The synthesis and characterization of sprayed ZnO thin films: As a function of solution molarity,» *Main Group Chemistry*, vol. 15, p. 57–66, 2016.

Résumé

Les défauts de surface affectent considérablement les propriétés mécaniques et optiques du verre, particulièrement sa résistance mécanique. Ces défauts se propagent rapidement suite à une contrainte mécanique ou thermique, ce qui engendre une rupture catastrophique de ce dernier. Pour neutraliser ces fissures superficielles des traitements de renforcement s'avèrent indispensables.

Dans notre travail, deux techniques de renforcement ont été adoptées, la première consiste à la modification de la structure de la couche superficielle par échange d'ions simple ou bien double. La deuxième consiste à un dépôt de couche mince de ZnO par la technique du spray pyrolyse.

Le traitement thermochimique par échange d'ions simple réalisé dans le cadre de cette étude, consiste à introduire des contraintes de compression en surface du verre silico sodocalcique, par immersion de ce dernier dans un bain de nitrate de potassium fondu. L'accent a été mis sur l'effet de la température de traitement ainsi que le temps d'immersion sur les propriétés mécaniques telles que la dureté, la ténacité, le module de Young et la résistance mécanique mesurée par flexion trois points. Tandis que le double échange ionique consiste à immerger les échantillons préalablement renforcés par échange simple dans un bain de mélange de 30% de nitrate de sodium et 70% de nitrate de potassium. L'effet des paramètres temps et température de traitement a été pris en compte. Le deuxième procédé de renforcement considéré dans ce travail est le dépôt de couches minces de ZnO par la technique de spray pyrolyse. Deux solutions de précurseurs ont été utilisées (L'acétate et le chlorure de zinc). L'effet de la molarité et la température de recuit ont été pris en considération. Tous les échantillons ainsi traités ont été soumis à un choc thermique doux par jet d'air.

Les résultats confirment que l'ensemble des propriétés du verre traité se sont améliorées suite au traitement thermochimique par échange d'ions. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les films minces ont une structure cristalline de Zincite et que l'intensité des pics est affectée par la molarité et la température de recuit. Une évolution très remarquable de la différence de température critique a été obtenue lors du choc thermique.

Mots clés : verre, choc thermique, contrainte thermique, rupture, renforcement du verre.

Summary

Surface defects significantly affect the mechanical and optical properties of glass, particularly its mechanical strength. These defects propagate rapidly following a mechanical or thermal stress, which leads to a catastrophic breakage of the glass. To neutralize these surface cracks, reinforcement treatments are essential.

In our work, two reinforcement techniques have been adopted, the first is the modification of the structure of the surface layer by single or double ion exchange. The second one consists in the deposition of a thin layer of ZnO by the pyrolysis spray technique.

The thermochemical treatment by simple ion exchange carried out within the framework of this study, consists in introducing compressive stresses on the surface of soda-lime silica glass, by immersion of this last in a bath of molten potassium nitrate. Emphasis was put on the effect of the treatment temperature and the immersion time on the mechanical properties such as hardness, toughness, Young's modulus and mechanical strength measured by three-point bending. While the double ion exchange consists in immersing the samples previously strengthened by simple exchange in a mixture bath of 30% sodium nitrate and 70% potassium nitrate. The effect of the treatment time and temperature parameters was taken into account. The second strengthening process considered in this work is the deposition of ZnO thin films by the spray pyrolysis technique. Two precursor solutions were used (zinc acetate and zinc chloride). The effect of molarity and annealing temperature were taken into consideration. All samples treated in this way were subjected to a soft thermal shock by air jet.

The results confirm that the overall properties of the treated glass improved as a result of the ion exchange thermochemical treatment. X-ray diffraction analysis showed that the thin films have a Zincite crystal structure and that the intensity of the peaks is affected by molarity and annealing temperature. A very remarkable evolution of the critical temperature difference was obtained during thermal shock.

Key words: glass, thermal shock, thermal stress, fracture, glass reinforcement.