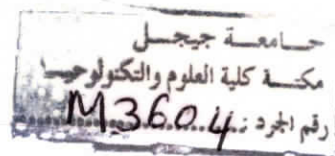


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Université de Jijel
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés
Option génie des matériaux

Projet fin d'étude Master 2



THÈME :



**Etude de la corrosion de quelques types de verres
industriels (verre imprimé, verre float, verre
photovoltaïque)**

Réalisé par :

- **BOUHBEL FERAL**
- **FEITA KARIMA**

Encadré par :

- **Kamal Atamnia**

Promotion 2017

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier dieu, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir travail.

*Mes sincères remerciements à Mr **Kamal Atamnia** pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé notre travail, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils*

*Nous remercions Mr **Mahfoud Boussabt** qui proposé ce thème et pour le courage et les conseils.*

Nous remercions également tous les professeurs et les étudiants du département de génie des procédés

Tous les membres de laboratoire de science et technologie pour leurs conseils, leurs soutien moral, remarques de qualité et pour la contribution à la réalisation de ce travail.

Que tout personne ait participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail accepte nos grands et sincères remerciements



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère

A mon cher père

Qui sont beaucoup sacrifié pour moi

*A mes chers frères et sœur Ilyasse, Imad, Mohamed, Aziza,
Manel, Rima, Fatima.*

A toute la famille Bouhbel et Boulouika

A toute mes cousins et cousines.

A mon binôme "Feita Karima".

A tous mes amis surtout "Nesrine "

*A tous les étudiants de promotion 2017 master1 et master2,
tous les enseignants du département de génie des procédés*

*Pour conclure, je le dédie à tous qui me connaitre de près et de
loin*

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère

Qui est beaucoup sacrifié pour moi

A mon cher père mes chères frères "Mohammed, Okba, Taha, et Aness".

A toute la famille Boughidah surtout "Djadi mouloud"

A toute mes cousins et cousines surtout "Iman, Mahdi, Moufida, Asma, Imad, Houssna, Houda, Nadjia, Saliha, Sabrina".

A mon binôme "Bouhbel ferial".

A tous mes amis surtout "Nesrine, Amina, Karima, Leila,modem "

A tous les étudiants de promotion 2017 master 1 et master2, tous les enseignants du département de génie des procédés

Pour conclure, je le dédie à tous qui me connaitre de près et de loin

Résumé

Ce mémoire rentre dans le cadre d'une étude comparative du comportement à la corrosion, trois échantillons des verres fabricants en AFRICAVER (AFV) de Jijel ont été analysés. Pour voir de près ces mécanismes d'altération du verre, quatre types d'études ont été développées : l'attaque du verre par une solution d'acide chlorhydrique HCl concentré, deux solutions basiques soude caustique NaOH et un mélange (NaOH+CaCO₃), et de l'eau distillée.

Les diverses analyses étaient effectuées pour comprendre le phénomène de corrosion du verre et ont été révélées par une spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV-visible, la fluorescence X, et la perte de masse. En conséquence, la corrosion de nos verres est sensible à la composition chimique du verre, le pH de la solution, la température et même le temps de lixiviation, ces derniers ont montré que la corrosion à court terme a altéré le verre qui le moins de formateurs du réseau.

Abstract:

This memory comes with the framework of a comparative study of the corrosion behavior; samples of three glasses manufactures in AFRICAVER (AFV) of Jijel were analyzed. For near alteration mechanisms of the glass, four types of studies have been developed: the attack on the glass with concentrated hydrochloric acid HCl solution, two basic solutions sodium hydroxide NaOH and mixed between (NaOH+CaCO₃), and distilled water.

Various analyzes were performed to understand the phenomenon of glass corrosion and revealed that it was possible to control the dissolution of the glass, infrared spectroscopy, uv-visible spectroscopy, X-ray fluorescence, the loss of mass. As a result, corrosion of our glasses is responsive to the glass composition, the pH of the solution, temperature, and even the leaching time, have an effect that promotes dissolution, more than the pH value of the solution, temperature, leach time are high that dissolution is even more important.

المخلص

في هذه المذكرة نحن بصدد دراسة ظاهرة تآكل الزجاج لثلاثة عينات مأخوذة من المؤسسة الإفريقية للزجاج بجيجل. من أجل تحقيق هذه الدراسة استعملنا ثلاثة أنواع من المحاليل الكيميائية (المحلول الحمضي كلور هيدريك مركز محلولين قاعديين ومحلول حيادي).

هذه الظاهرة تتأثر بالتركيب الكيميائية للزجاج حموضة الوسط درجة الحرارة و المدة الزمنية التي يحدث فيها الاحتكاك بين الزجاج والوسط والنتيجة المستخلصة ان الزجاج يتأثر بالوسط القاعدي على عكس الوسط الحامضي الذي يعتبر كمعالج للسطح.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur le verre	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Histoire de verre.....	3
I.3. Définition	3
I.4. composition du verre.....	4
I.5. Les constituants de verre.....	5
I.5.1. Constituantes essential	5
a. Les oxydes formateurs (vitrifiant).....	5
b. Les fondants.....	5
c. Les stabilisants.....	5
d. Les affinant	5
I.5.2. Constituants secondaires	6
a. Les colorants.....	6
b. Les opacifiants (opalisant).....	6
c. Les décolorants	6
I.6. Les propriétés du verre.....	6
I.7. Fabrication de verre	7
v Introduction	7
v Préparation du mélange vitrifiable	7
1. La fusion.....	8
2. L'homogénéisation et l'affinage.....	9
3. Le conditionnement thermique "braise"	10
I.8. Types de verre utilisé dans notre travail	10
I.8.1. Le verre imprimé.....	11
I.8.2. Le verre photovoltaïque	12
I.8.3. Le verre float	13
I.9. Conclusion	14
Chapitre II : Généralité sur la corrosion	
II.1. Introduction	15
II.2. Définition.....	15
II.3. Causes de la corrosion	16

II.4. corrosion de verre	16
II.5. Mécanisme de la corrosion	17
a. Hydratation.....	17
b. Hydrolyse	17
c. Echange ionique	18
II.6. Corrosion du verre dans les différents milieux	18
a. Le milieu acide.....	18
b. Le milieu neutre	19
c. Le milieu basique	19
II.7. Facteurs qui influencent la corrosion.....	20
II.7.1 la composition de verre	20
a. La silice pure	20
b. Rôle des alcalins	21
c. Rôle de l'ion Aluminium.....	21
II.7.2 rapport de la surface spécifique/le volume de la solution d'attaque.....	22
A. effet de pH.....	22
B. Mode de lixiviation.....	23
C. effet de la température	23
II.8. Conclusion	24

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Protocole expérimental.....	25
III.2. Préparation des échantillons.....	26
III.3. Préparation des solutions aqueuses	26
III.4. La composition chimique des verres utilisés.....	27
a. Calcul du rapport Al_2O_3/Na_2O	27
b. Rapport de surface d'attaque /volume.....	28
III.5. Corrosion des échantillons	28
III.6. résultats et discussion	29
III.6.1 La perte de masse	29
a. Lixiviation par les solutions de soude caustique(NaOH)	29
b. Lixiviation par le mélange (NaOH+Na ₂ CO ₃).....	30
c. Lixiviation par l'eau distillée.....	30
d. Lixiviation par l'acide chlorhydrique (HCl).....	31
III.6.2 Spectroscopie infrarouge	32

a. Principe de la méthode en Transmission	32
b. Procédés de préparation de la pastille.....	33
c. Résultats et discussion	34
III.6.3 Spectroscopie Uv-visible.....	37
Conclusion générale.....	46
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure 01: Unité structurale (tétraèdre SiO ₄).....	4
Figure 02: Préparation du mélange vitrifiable.....	8
Figure 03 : Procédé de fabrication et mise en forme du verre imprimé.....	11
Figure 04: verre «imprimé».....	11
Figure05 : laminage possédé de verre photovoltaïque	12
Figure 06 : verre photovoltaïque.....	12
Figure 07: Schéma de principe du procédé float.....	13
Figure 08: verre «float».....	14
Figure 09: corrosion des métaux.....	15
Figure 10: corrosion de verre photovoltaïque.....	16
Figure 11: Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide désalcalinisation du verre (leaching).....	19
Figure 12 : Schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude (<i>etching</i>).....	20
Figure13 : Evolution de la masse de SiO ₂ dissoute par gramme de verre introduit en fonction du rapport de S/V.....	22
Figure 14: schéma de montage expérimental.....	25
Figure 15 : échantillons des verres 1.imprimé 2.float et 3.photo voltaïque.....	26
Figure16 préparation de pastille d'infrarouge.....	34
Figure 17: spectres infrarouge.....	35
Figure 18 : la partie des spectres infrarouge qui reçoit les changements les plus importantes.....	36
Figure 19 : spectres infrarouge du verre float vieillit dans une solution de HCl.....	37
Figure 20: Spectres uv-visible du verre photovoltaïque vieillit dans une solution de HCl concentré.....	37

Liste des tableaux

Tableau 01 : Composition de quelque type de verre.....	4
Tableau02 composition des verres imprimé, float et photovoltaïque.....	27
Tableau03 : perte de masse après l'attaque par le NaOH à 25°C.....	29
Tableau04 : perte de masse après l'attaque par le NaOH à 95°C.....	29
Tableau05 : perte de masse après l'attaque par le mélange à 25°C.....	30
Tableau06 : perte de masse après l'attaque par le mélange à 95°C.....	30
Tableau07 : perte de masse après l'attaque par l'eau distillée à 25°C.....	30
Tableau08 : perte de masse après l'attaque par l'eau distillée à 95°C.....	31
Tableau09 : perte de masse après l'attaque par le HCl à 25°C.....	31
Tableau10 : perte de masse après l'attaque par le HCl à 95°C.....	31





Introduction générale

Introduction général

Le verre, comme tous les matériaux, est soumis à l'action de son environnement dès sa production, car il subit lors de son stockage ou son transport des interactions successives plus ou moins continues ; Donc, c'est un très grand problème pour les industries de production en question. Le phénomène de corrosion du verre a été connu et recherché depuis longtemps, mais presque tous ces études ont été faites spécialement pour des compositions modélisées de verre. Cependant, peu de travaux et d'analyses précises ont été effectués sur la corrosion des verres sodocalciques industriels. Un verre d'oxyde présente en général une bonne résistance à la corrosion,

Néanmoins, il modifie son aspect et ses caractéristiques. Dans un premier temps, ces interactions atmosphère-verre, créent des modifications qui intéressent sa seule surface, puis l'altération progresse vers la profondeur, ainsi c'est son cœur même qui peut être atteint. La corrosion des verres est un phénomène complexe qui peut prendre des formes variées suivant : la nature et la composition du verre, le pH et la nature des sels dissous dans la solution de corrosion, le renouvellement éventuel de la solution, la température, l'état de contrainte du verre. De nombreuses formes d'altération peuvent affecter un verre. Pour comprendre la variété, il suffit de regarder attentivement un vitrail ancien qui a subi pendant des siècles l'attaque de l'environnement : vapeur d'eau, pluie, ensoleillement, gaz et particules atmosphériquesetc. En général on peut observer deux processus parallèles seraient à l'origine de la corrosion du verre: l'échange ionique entre un ion alcalin et une espèce hydrogénée et la dissolution de la matrice vitreuse.

L'échange ionique est favorisé à pH acide, la dissolution à pH basique (8-9). La corrosion du verre se manifeste d'abord par la formation d'une couche poreuse avec extraction d'ion alcalin dans l'environnement ambiant. La deuxième étape, la plus grave pour la durabilité du verre, correspond à la dissolution des éléments formateurs du réseau vitreux avec destruction de la couche désalcalinisée.

L'objectif de ce travail est d'étudier la corrosion à court terme des verres, dans les milieux aqueux (acide, neutre, basique), issus de différentes productions du marché algérien, aussi mettre en évidence les mécanismes d'altérations, et faire une analyse comparative de ces altérations de ces différents verres. Je m'appuierai pour cela sur divers résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation : la transmission infrarouge par spectrophotomètre à

double faisceau, la perte de masse ; Mais aussi des analyses complémentaires telles que la composition chimique par la fluorescence X, et la densité.

Pour cela, ce manuscrit est organisé comme suit :

- ✚ **Partie théorique** : composé de deux chapitres, le premier présentera des rappels sur les verres et leurs types et ces utilisations. Et le deuxième présentera quelques généralités théoriques sur les notions fondamentales liées à la corrosion, la mécanique de corrosion et les facteurs qui influencent sur lui.
- ✚ **Partie expérimentale** : est consacré le protocole expérimentale préparation des échantillons et préparation des solutions puis les technique de caractérisation et terminé par la discussion des résultats.
- ✚ **Enfin** une conclusion générale résume l'ensemble des notions et connaissance expérimentale développées dans cette étude.





Chapitre I

Généralités sur le verre

I.1. Introduction

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Considérée autrefois comme une activité stratégique, la fabrication du verre, longtemps constituée d'une suite de tours de main, était traditionnellement tenue secrète.

Depuis un siècle environ les technologies verrières ont abandonné l'empirisme et se sont renouvelées. La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide.

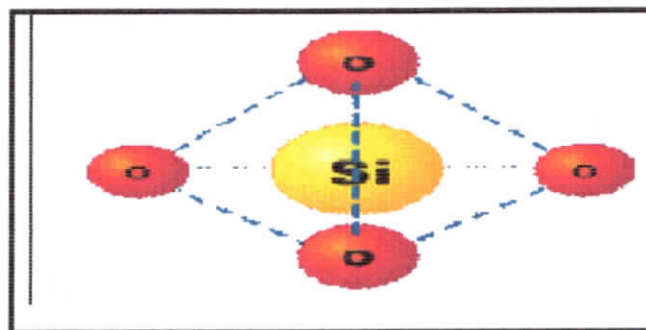
I.2. Histoire de verre

Les différentes légendes qui parlent de l'apparition du verre se ressemblent beaucoup, en voici quelques-unes. Selon Pline (Pline l'Ancien, 23-79 après J.C.), ce seraient des marchands phéniciens qui, faisant cuire leurs aliments sur les rives du fleuve Bleu dans des marmites supportées par des blocs de natron, auraient vu couler une substance inconnue. Mais ceci n'est qu'une légende car l'élaboration du verre nécessite une température d'environ 1300 °C.

Lorsque des marchands s'arrêtèrent pour se reposer et préparer leur repas, ils remarquèrent que sous les pierres de natron (carbonate naturel de sodium) sur lesquelles ils avaient placé leurs récipients pour cuire leur nourriture, sous la chaleur intense, un liquide visqueux inconnu était apparu. Ils l'appelèrent aussitôt verre. Plus tard, les Égyptiens, forts de cette découverte, se mirent à faire fondre le sable et le natron dans des fours appropriés afin de produire eux-mêmes du verre.

I.3. Définition

Le verre est un corps solide, non cristallin, homogène, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Le verre est l'un des matériaux les plus utiles car il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes[1].

Figure01: Unité structurale (tétraèdre SiO₄)

I.4. composition du verre

Il existe une infinité de verres dont les compositions varient en fonction de l'usage et des propriétés désirées, le tableau suivant présente les compositions des trois types de verres précédents:

Elément Verre	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	ZnO	P ₂ O ₅
Verre sodocalcique		71%	1.3%		10%	3.2%	14%	0.5%			
Verre plat		72.5 %	1.5%	0.1%	9.3%	3%	13%	0.8%			
Verre pour ampoules électrique		73%	1%		5.2%	3.8%	16%	0.8%			
Aluminosilicate (fibres)	8%	54.8 %	14.8 %		17.4 %	4.5%	0.6%	0.6%			
Verre cristal		55.5 %						14.1 %	30.4%		
Verre borosilicaté	13.5 %	74%	6.9%		0.8%		4%	0.4%			
Silice pure		100 %									
Verre vitrocéramique		64%	34%				2%				
Verre optique		28%					1%	1%	70 %		
Verre résistant à Hf			18%							10%	72%

Tableau 1 : Composition de quelque type de verre[2]

I.5. Les constituants de verre

De point de vu composition chimique, il existe deux types de constituants: constituants essentiels et constituans secondaires

I.5.1. Constituantes essential

a. Les oxydes formateurs (vitrifiant)

Ils sont des oxydes qui peuvent être obtenus l'état vitreux sans addition d'aucune autre substance, ils sont les anhydrides: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 .

Les atomes "O" forment la base d'un réseau très compacte, les atomes Si^{+4} , B^{+3} , et P^{+4} ou $+5$ qui les unissent s'appellent **formateur de réseau**. [4]

b. Les fondants

La silice est un vitrifiant très réfractaire, il est nécessaire de lui ajouter un fondant pour la fonde, ce corps abaisse la température de fusion de mélange et favorise son passage à l'état liquide. L'industrie verrière utilise généralement les carbonates (NaCO_3) et les sulfates de sodium (Na_2SO_4). [4]

c. Les stabilisants

Un verre qui contient uniquement des vitrifiant et des fondants et très altérables vis-à-vis les agents atmosphérique. En outre, il peut se dissoudre complétement dans l'eau. il est nécessaire de lui ajouter des substances qui empêchent son altération par les produit chimique et les agents atmosphériques.

De point de vu structurale, les stabilisants sont des modificateurs de réseau. Les stabilisants couramment utilisés dans la verrerie sont : CaO , MgO , ZnO , BaO , PbO et Al_2O_3 . Le choix d'un stabilisant dépend de son influence sur les propriétés du verre (fusibilité, aptitude au travail et prix de revient)[4].

d. Les affinant

Ceux sont des substances qui se décomposent par chauffage en dégagement un grand volume de gaz qui brasse et homogénéise le verre en fusion.

Les affinant les plus usuels sont: As_2O_3 , KNO_3 , NaNO_3 et Na_2SO_4 . [3]

1.5.2. Constituants secondaires

Théoriquement, les trois types de constituants précédents suffisent pour donner de bons verres. Toutefois, pour que l'affinage s'effectue assez rapidement, il est nécessaire d'ajouter un affinant. Dans certains cas, nous désirons colorer le verre ou le rendre diffusant de la lumière; nous devons alors ajouter un colorant et un opacifiant dans sa composition. [4]

a. Les colorants

Les matières capables de colorer le verre sont nombreux et variables : métaux de transition, métalloïdes, oxydes, sulfuresetc. [4]

b. Les opacifiants (opalisant)

Ils colorants le verre en blanc non transparent. Les opalisant les plus usuels sont : les fluorures (CaF_2), la cryolithe (3Na.F.AIF_3). [4]

c. Les décolorants

La présence d'impuretés dans le verre, en particulier le fer est à l'origine d'une teinte verdâtre (Fe^{2+}) ou jaune pâle (Fe^{3+}). Pour remédier à ce problème, on utilise souvent des composés comme MnO_2 pour éliminer cette coloration indésirable. [4]

1.6. Les propriétés du verre

Les verres constituent un ensemble extrêmement varié de produits dont les propriétés sont innombrables. Celles-ci dépendent principalement de la composition, mais également des traitements subis par le matériau notamment thermiques

La caractéristique commune à un grand nombre de verres est leur isotropie due à leur nature amorphe, ce qui implique l'absence d'ordre à moyenne et longue distance.

Les propriétés qui en résultent de l'amélioration continue de notre connaissance ont permis de multiplier les applications du verre :

- Les propriétés optiques : la plupart des verres sont transparents mais tous interagissent avec la lumière.

- Les propriétés mécaniques : le verre est fragile, mais avant de casser il a un comportement élastique.
- Les propriétés chimiques : même très lentement le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse.
- Les propriétés thermiques : chaleur massique et dilatation thermique font du verre un bon isolant thermique.
- Les propriétés électriques : à basse température, le verre est isolant. Lorsqu'on le chauffe suffisamment, il devient conducteur d'électricité. C'est également un bon diélectrique et il résiste bien aux forts champs électriques.
- La viscosité : une définition du verre peut être : « liquide infiniment visqueux ». cette viscosité variable en fonction de la température doit être connue et maîtrisée afin de travailler le verre (fusion, coulée, soufflage, recuisons...).
- La tension superficielle : elle joue un rôle important dans les étapes de fabrication du verre.

1.7. Fabrication de verre



❖ Introduction

Le verre s'obtient par la fusion dans un four à température élevée d'un mélange vitrifiable, les matières premières, qui sont mélangées à une quantité adéquate de déchets de verre. Tous les composants sont en poudre et les dimensions des grains ont une importance fondamentale pour la réussite de la fusion. L'homogénéité du mélange est donc nécessaire pour la favoriser, en plus de la granulométrie, la bonne qualité de mélange et l'ajout de petites quantités d'eau permettant d'empêcher la séparation entre les phases.

❖ Préparation du mélange vitrifiable

Les différents composants sont tout d'abord pesés individuellement, puis humidifiés (environ 1,2 % H_2O) et mélangés mécaniquement avant d'être dirigés vers un silo d'alimentation des fours de fusion. Ce mélange vitrifiable, est ensuite déposé sur le bain du verre déjà existant, à la demande et en fonction de la tirée du four, puis porté à environ 1500°C.

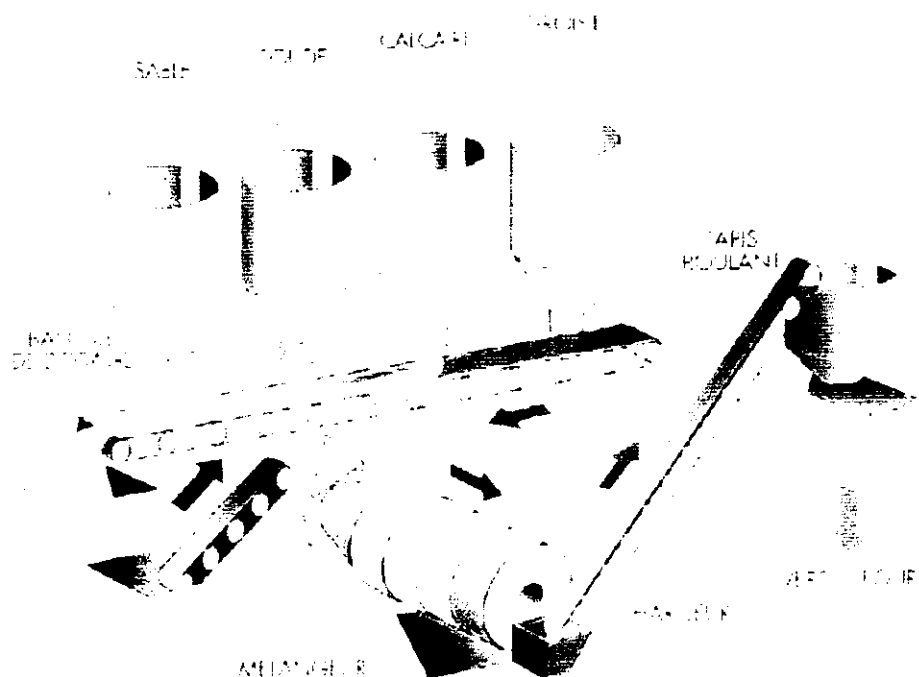


Figure02: Préparation du mélange vitrifiable

L'élaboration du verre est donc l'ensemble des opérations au cours desquelles le mélange vitrifiable est transformé en une masse liquide homogène de viscosité convenable pour être ensuite mise en forme.

a) Les étapes d'élaboration du verre

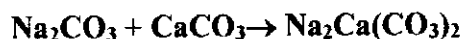
On distingue trois (03) étapes dans le processus d'élaboration du verre: la fusion, l'homogénéisation et l'affinage et le conditionnement thermique "braise".

1. La fusion

Suivant la nature de la composition, la température est progressivement élevée jusqu'à 1300-1400°C pour les verres courants. Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit des transformations complexes:

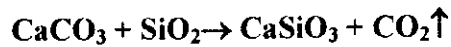
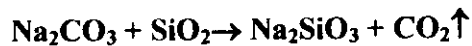
- Déshydratation;
- Décomposition des matières premières:

- À partir de 800°C, les carbonates alcalins et alcalino-terreux vont se combiner puis réagir chimiquement avec les grains de sable selon des réactions des types suivants:





- Vers 1000°C



Les silicates ainsi formés vont passer dans la phase liquide du bain et participer à la formation de verre.

- Chaque grain de sable dégage des bulles de CO_2 dans un liquide qui devient de plus en plus visqueux à mesure que le carbonate se transforme en silicate.

- La dolomie se décompose de manière analogue, puis CaO et MgO se dissolvent dans la phase liquide dont la composition devient très proche de la composition finale. On considère que la fusion est achevée lorsqu'il n'y a plus de particules solides dans le liquide qui est devenu très visqueux et rempli de bulles d'air et de gaz provenant de la décomposition des carbonates et de l'évaporation de l'eau.

De manière générale, au cours de la fusion le mélange vitrifiable se transforme en une masse liquide dans laquelle se dissolvent même les particules les moins fusibles (riches en SiO_2)[3].

2. L'homogénéisation et l'affinage

Le verre fondu n'est pas homogène, il contient de nombreuses bulles de gaz, issues de la dissociation des composants, de l'atmosphère du four et de la réaction avec les réfractaires. Elles se trouvent piégées dans le milieu à forte viscosité. Le calcul montre que dans un verre sodocalcique à 1450°C la vitesse d'ascension des bulles est très faible. Une bulle de rayon 0,1 mm prendrait 35 heures pour s'élever de 1 m. La vitesse ascensionnelle v d'une bulle de gaz de rayon

r dans un liquide de viscosité η vaut: $v = \frac{r^2 \rho g}{3\eta}$, où g est l'accélération de la pesanteur; ρ est la

masse volumique de liquide.

Pour éliminer ces bulles, on procède à l'affinage, qui est l'étape au cours de laquelle disparaissent les bulles de gaz contenues dans la fonte. Il est aussi possible d'avoir recours à un bouillonnage mécanique (insufflation d'air ou de vapeur d'eau par en dessous), grâce à des tubes (appelés bouillonneurs) placés au fond des fours.

L'affinage chimique (ajout des agents affinant) est très complexe, il consiste à libérer en fin de processus de fusion des quantités importantes de gaz qui prennent naissance sur les fines bulles déjà formées en augmentant leur volume, les entraînent plus rapidement vers la surface. Vers 1400°C, une réaction tardive de sulfate de sodium ou calcium se produit: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$.

Ou plus tôt en présence de réducteurs comme le charbon:

$2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ avec formation de bulles de SO_2 , pour produire des bulles assez grosses qui vont par coalescence, entraîner les bulles résiduelles de CO_2 .

Pour obtenir une bonne qualité de verre, il est nécessaire d'avoir une phase d'agitation mécanique ("guinandage") du bain de verre. Cette opération ne peut se faire que par des courants de convection naturels, générés par l'existence de gradients thermiques à l'intérieur du four et en particulier par les écarts de température entre le fond du four, plus froid et la surface, plus chaude. Cette opération de brassage est indispensable pour homogénéiser le verre en cours d'élaboration, et terminer les opérations de dissolutions des matières premières encore existantes. [3]

3. Le conditionnement thermique "braise" [3].

Le verre en fin d'affinage a une viscosité trop faible pour pouvoir être mis en forme. On augmente sa viscosité en le refroidissant à (1000-1200°C pour les verres courants). Cette dernière phase d'élaboration est dénommée "braise". L'expression date de l'époque où les fours étaient chauffés au bois; on se contentait alors de maintenir des braises sur le foyer.

1.8. Types de verre utilisé dans notre travail

Les verres imprimé et photovoltaïque sont deux verres sodocalcique qui se fabriquent par le même procédé; sauf que les cylindres imprimantes au cours de la mise en forme sont légèrement différents.

Le verre float est également sodocalcique; mais il se diffère largement de deux autres par son procédé de fabrication. Dans le procédé dit également float. A la sortie du four le verre est coulé sur un bain d'étain qui lui donne une planéité parfaite. La face du verre en contact avec le bain (face étain) est enrichie en étain par rapport à la face supérieure.

I.8.1. Le verre imprimé

Le verre imprimé ou coulé est un verre recuit, plan, translucide, coloré ou non, obtenu par coulée continue, dont une ou les deux faces comportent des dessins réalisés en faisant passer la feuille de verre entre des rouleaux texturés au moment du laminage.

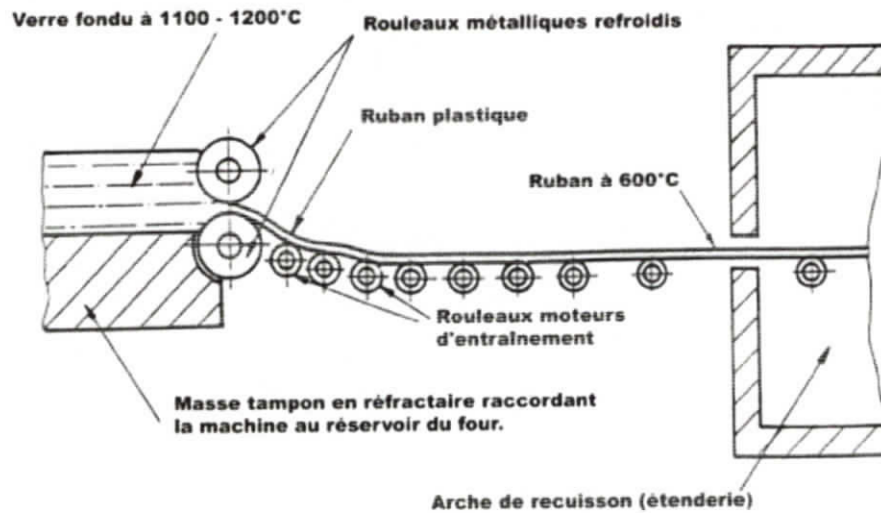


Figure 03 : Procédé de fabrication et mise en forme du verre imprimé

A la fin de procédé, on obtient un verre imprimé, comme celui représenté sur la figure

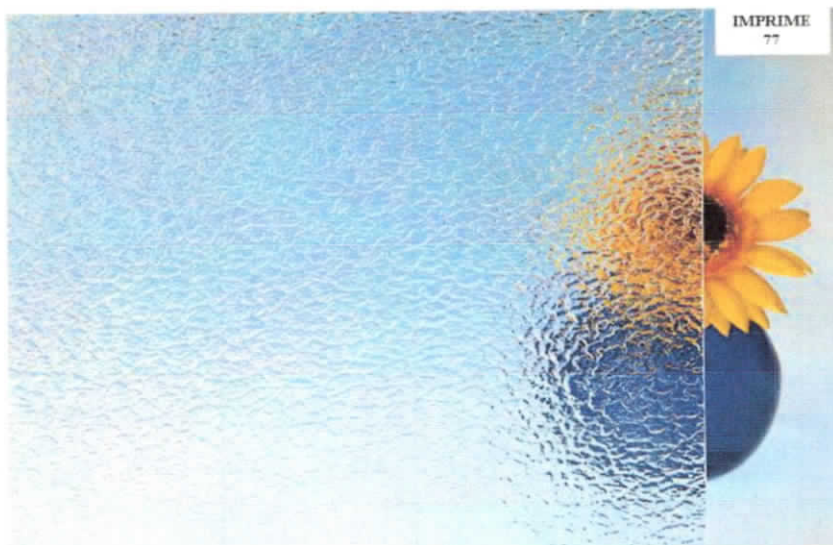


Figure04: verre «imprimé».

I.8.2. Le verre photovoltaïque

Les « vitrages photovoltaïques », « verres photovoltaïques » ou « verrières photovoltaïques » sont des matériaux et dispositifs utilisant des panneaux solaires dit photovoltaïque pouvant être plus ou moins transparent ou coloré.

Ce verre permet de produire de l'électricité à partir d'une partie du spectre visible ou non visible de la lumière solaire. Ces techniques sont encore émergentes.

Le procédé de fabrication et de mise en forme de ce type de verre est le même que celui du verre imprimé sauf que le cylindre imprimante est un peu différent.

Il est obtenu par compression continue au passage entre deux cylindres contrarotatifs appelés laminoir.

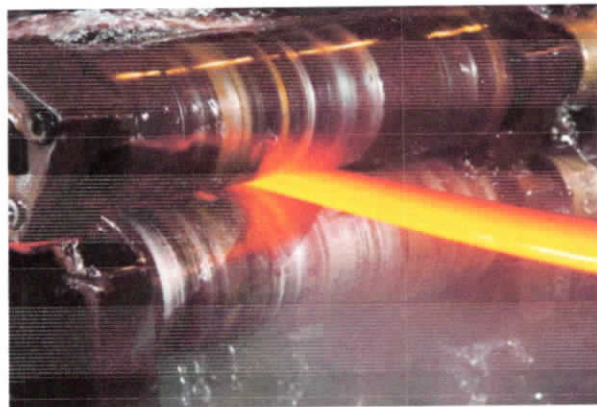


Figure05 : laminage possédé de verre photovoltaïque



A la fin on obtient un verre photovoltaïque de bonne qualité.



Figure 06 : verre photovoltaïque

I.8.3. Le verre float

Le float est un verre plan, recuit, transparent, clair ou coloré, dont les deux faces sont planes et parallèles. C'est le produit de base le plus couramment utilisé.

Il s'agit d'un verre obtenu par le procédé de fabrication dit «float», représenté sur la figure. Il remplace aujourd'hui quasi intégralement les autres techniques d'étirage ce procédé comprend les étapes suivantes :

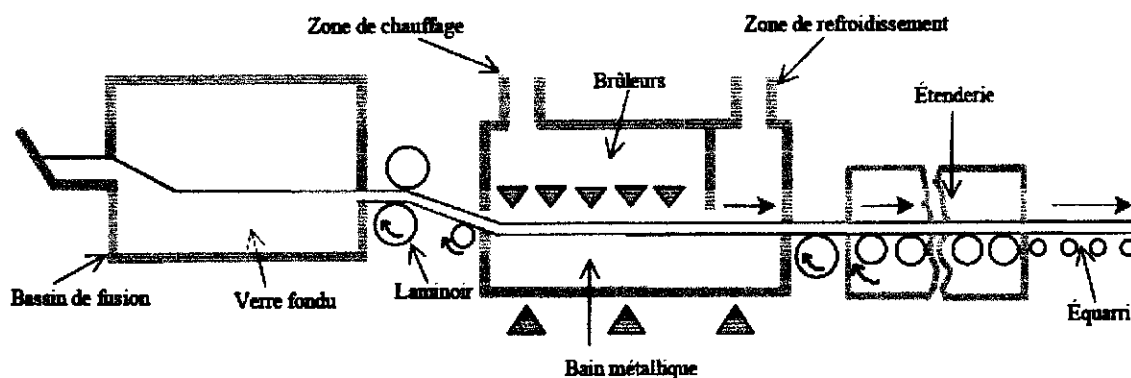


Figure 07: Schéma de principe du procédé float.

- Les matières premières sont dosées et introduites dans le four de fusion, ce dernier a lieu à une température à envierant 1550°C .
- Ensuite, la température diminue jusqu'à 1100 à 1300°C . à la sortie du four de fusion, le verre est coulé sur un bain d'étain en fusion sur lequel se forme la feuille de verre plane et d'épaisseur constante. À la sortie du bain d'étain, la température est presque 600°C .
- le verre entre ensuite dans le four de recuisson, où il subit un refroidissement progressif et contrôlé jusqu'à 50°C , en vue d'éliminer les tensions internes et de permettre la découpe ultérieure du verre.
- à la fin de recuisson, le verre subit encore un contrôle automatique des défauts avant d'être découpé.

A la fin de procédé, on obtient un verre float de très haute qualité, comme celui représenté sur la figure

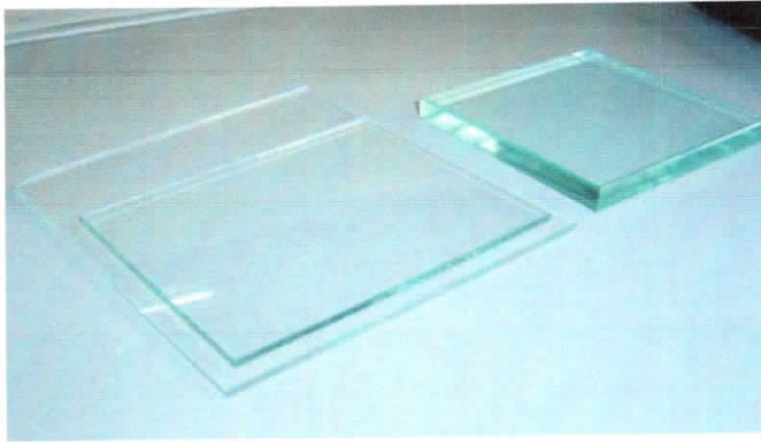


Figure08: verre «float»

I.9. Conclusion

Les verres sont des matériaux solides fragiles fabriqués par fusion, à température élevée, d'un mélange de composés dont la silice occupe la proportion la plus élevée.

La silice se trouve essentiellement dans le sable, ce dernier est recueilli à partir des sablières qui l'utilisent comme charge dans l'industrie du béton.

Le verre comme les autres matériaux. Pierres, bois, céramiques, métaux ou plastiques font autant partie de notre environnement quotidien.

Le verre est connu aujourd'hui comme une industrie de base dans la majorité est vendue à d'autre industrie comme le secteur alimentaire, boissons, automobiles bâtiment...etc.

Chapitre II

Généralités sur la corrosion

II.1.Introduction

Le verre a été longtemps considéré comme un matériau inerte. Plusieurs types de verre présentent une bonne résistance à la corrosion comparée à d'autres matériaux. Mais aujourd'hui, il faut considérer que tous les produits vitreux sont chimiquement réactifs en solution. Selon les milieux d'attaque, différentes réactions ont lieu. Plusieurs auteurs, ont étudié la réaction du verre en milieu acide [4,5,6,7,8], en milieu neutre [8,9,10] et enfin en milieu basique qui vont être présentés par la suite [11,5,8,12,13].

II.2.Définition

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (O_2 et le cation H^+ en majorité). La corrosion des métaux est un phénomène naturel.

En effet, la plupart des métaux se rencontre naturellement dans les minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel qui est leur forme thermodynamiquement stable.



Figure09: corrosion des métaux

Il existe trois grandes familles de corrosion :

- La corrosion sèche : c'est l'attaque d'un métal par un gaz. C'est un phénomène d'oxydoréduction avec transfert d'électron.
- La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique.
- La bio corrosion : est due à la bactérie.

II.3. Causes de la corrosion

Dans la nature, toutes les métaux, à l'exception des métaux nobles tel que l'or, se présentent sous forme d'oxydes et de sulfures métallique. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable .cependant, l'énergie considérable fournit pour l'obtention des métaux à partir de ces minerais faits que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau d'énergie élever ils sont dans état métastable. C'est pour quoi, tous les métaux usuels ont tendance à leur état initial pauvre en énergie, cela à l'aide du milieu environnant [14].

II.4. corrosion de verre

La corrosion des verres par des solutions aqueuses peut se dérouler selon différentes voies :

- Dissolution sélective conduisant à la formation d'une couche superficielle résiduelle, elle-même plus au moins soluble, après lessivage des éléments les plus mobiles.
- Dissolution totale de verre continuellement exposé à la corrosion. Ce dernier mécanisme bien établi en milieux neutre et acides pour les verres phosphatés ne parait jouer, en dehors des pH très alcalins, qu'un rôle négligeable pour les verres silicatés. [15]
- Réaction avec la solution pouvant amener la nucléation et la croissance de phases solides pouvant être intégrées au micro profil d'altération superficielle.

La figure si dessous représente la corrosion du verrephotovoltaïque utilisé dans ce travail avec formation d'une couche blanche sur sa surface.

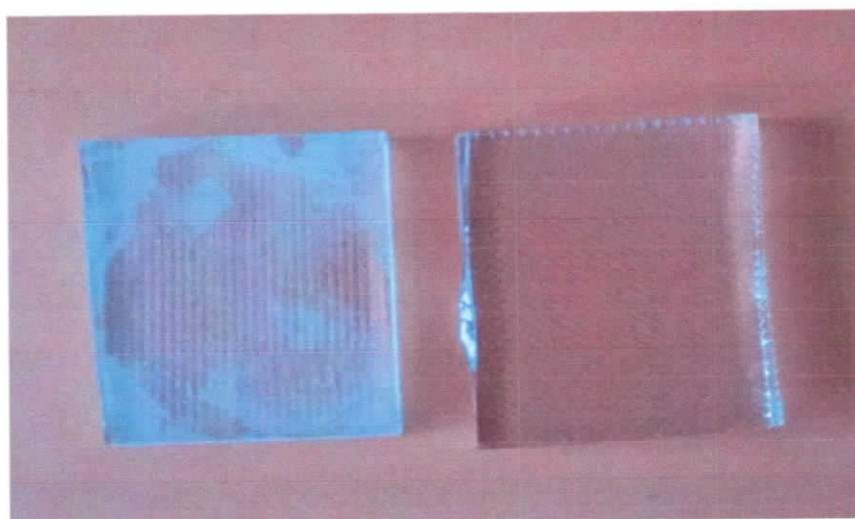


Figure 10:corrosion de verre photovoltaïque.

II.5. Mécanisme de la corrosion

L'hydratation, l'hydrolyse, l'échange ionique et la condensation sont les principaux mécanismes qui ont été proposés pour expliquer la corrosion du verre [BUNKER, 1994]. La succession de ces réactions dans le temps n'est pas très bien connue. Certaines même sont contradictoires.

a. Hydratation

Le caractère non-linéaire de la dissolution d'un verre avec le temps, indique qu'une étape de diffusion moléculaire de l'eau à l'intérieur du verre doit précéder la rupture des liaisons siloxanes [HARVEY et al, 1986].

L'eau qui pénètre dans un verre par diffusion des molécules H_2O à travers les oxygènes de la structure, sans rupture de liaison, constitue le phénomène d'hydratation.

L'eau pourrait ainsi diffuser dans le verre sur plusieurs distances moléculaires, avant de réagir avec les liaisons siloxanes (Si-OH).

La diffusion de l'eau dans le verre se traduit par un gradient de concentration, qui s'étend dans le verre jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Alors, la vitesse de pénétration du front de diffusion est égale à la vitesse de dissolution de l'interface eau /verre.

b. Hydrolyse

La structure du verre n'est pas conservée car l'eau réagit avec un lien métal – oxygène pour former un groupe hydroxyle. Deux groupes hydroxyles peuvent ensuite condenser pour créer une nouvelle liaison M-O-M ce qui contribue à modifier davantage la structure du verre.

(1) (2)



La réaction de recondensation (2) n'est pas totalement réversible. La surface du verre est donc constituée de groupes hydroxyles et d'une majorité de liaisons siloxanes. [BUNKER, 1994].

c. Echange ionique

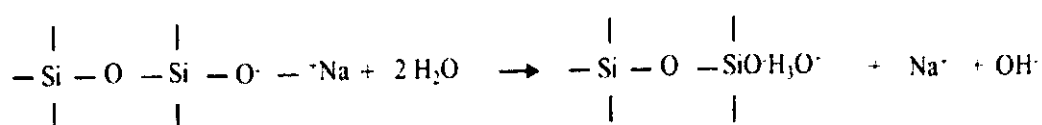
Plusieurs réactions ont été proposées pour rendre compte de la diffusion des ions alcalins au cours de la lixiviation. Nombreuses sont celles qui sont sujettes à controverse aujourd'hui.

II.6. Corrosion du verre dans les différents milieux

Plusieurs milieux naturels et artificiels peuvent corroder verre. On peut citer:

a. Le milieu acide

Le mécanisme de dégradation du verre par une solution se traduit par l'échange d'ions entre la solution aqueuse et la surface du verre, c'est la désalcalinisation de la surface (Leaching)[4]. La figure 11 illustre ce mécanisme dans le cas de l'attaque du verre par une solution d'acide chlorhydrique (HCl)[5]. Lorsque les ions Na^+ et OH^- passent en solution, le proton du groupe silanol SiOH échange son site de surface avec celui d'un ion alcalin de l'intérieure, il diffuse dans le verre. La cinétique est donc contrôlée par l'inter diffusion entre le cation alcalin du verre et le proton. Il semble qu'à basse température, le cation qui diffuse dans le verre est l'ion hydronium. Les profils de diffusion des éléments hydrogène et sodium dans les couches superficielles du verre sodocalcique hydraté ont été déterminés. Les études montrent qu'un atome de sodium est remplacé par trois atomes d'hydrogène selon l'équation ci-dessus, et que la cinétique dépend de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$). De plus quelle que soit la valeur du pH la vitesse d'attaque de la solubilité du verre restent constantes.



Les éléments modificateurs du réseau du verre sont préférentiellement éliminés en solution en modifiant peu la structure de la silice. Ainsi, l'extraction des ions Na^+ par des solutions à faible valeurs de pH peut être classés selon l'ordre suivant : H_2O > acide citrique > acide acétique > HCl > acide oxalique. Mais une partie également silicium passe en solution et sa concentration finale correspond à la solubilité de la silice (SiO_2) à la température et à la valeur de pH considéré.

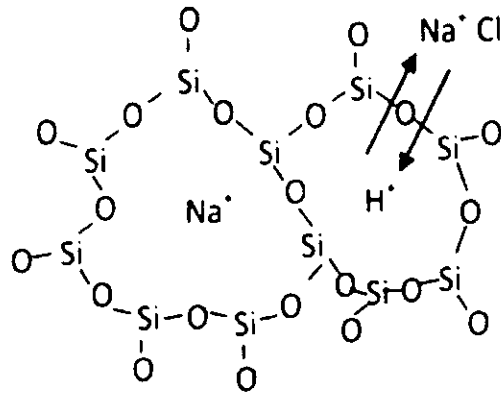


Figure 11: Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide/désalcalinisation du verre (leaching)

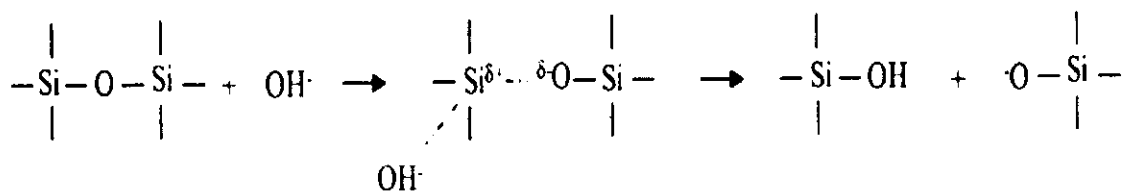
b. Le milieu neutre

La diffusion des espèces chimique est le mécanisme régissant la corrosion du verre en solution neutre. Sous l'effet de la diffusion de l'eau à l'intérieure du verre, les atomes d'oxygène non-pontant se transforment en groupe silanol(SiOH).Ceci permet à l'ion Na^+ libéré de diffuser à la surface du verre avec l'ion OH^- . Par conséquent, les verres de silicates peuvent être considéré comme des sels d'un acide faible et de base forte qui subiront une réaction d'hydrolyse selon l'équation :



c. Le milieu basique

Dans ce cas, le mécanisme qui réagit est la dégradation du réseau silicique, le verre est alors hydraté puis totalement dissout par rupture des ponts Si-O-Si à la surface du verre. Ce mécanisme est prédominant pour des valeurs de pH supérieur à 10. Il est donc caractéristique des attaques du verre par des solutions alcalines. Le mécanisme réactionnel peut être décrit par l'équation suivante :



Cette équation montre que l'étape essentielle dans le processus de dépolymérisation est la rupture de la liaison siloxane Si-O-Si (liaison polarisée $:\text{Si}_{\delta+} \text{---} \text{O}_{\delta-}$) qui subit une attaque nucléophile. Les ions hydroxydes (OH^-) contenus dans la solution entraînent la rupture des liaisons Si-O-Si pour donner lieu à la formation de nouvelles liaisons Si-O et Si-OH .

Les espèces sont ainsi détruites les unes après les autres. En supposant qu'aucune couche de protection ne se forme à la surface du verre, et que la solution ne change pas. La réaction serait linéaire en fonction du temps. Les ions sodium apportés dans la solution par l'échange ionique sont très importants dans la rupture du réseau. Ils peuvent se combiner aux espèces siliceuses pour former du silicate de sodium en solution appelé «water glass». A titre d'exemple, la **figure 12** illustre ce mécanisme dans le cas où le verre est attaqué par une solution de NaOH .

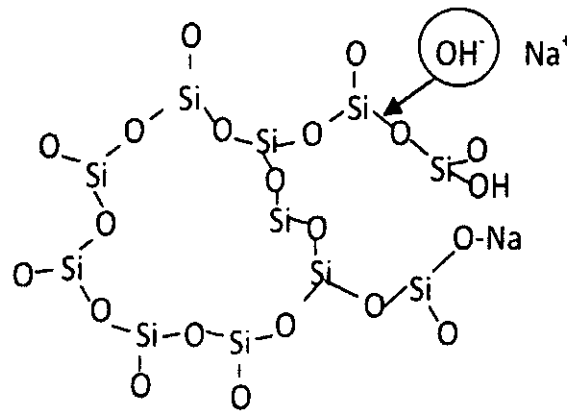


Figure 12 : Schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude (*etching*) [5].

II.7. Facteurs qui influencent la corrosion

II.7.1 la composition de verre

a. La silice pure

La silice pure ne contient que des sites tétraédriques (sous forme de Q4 avec des oxygènes pontant uniquement) qui résistent bien à l'hydrolyse. Ces unités sont interconnectées sous forme d'anneaux essentiellement composés de trois ou quatre unités.

La silice pure est très résistante à l'attaque par l'eau car en l'absence de rupture de liaisons siloxanes par hydrolyse, l'hydratation de la silice est négligeable, le diamètre du pore formé par les tétraèdres SiO_4 assemblés sous forme d'anneaux est trop faible pour permettre une diffusion rapide de l'eau moléculaire.

En présence d'atmosphère humide, on peut observer l'existence d'une couche hydratée, les produits de la réaction d'hydrolyse ne pouvant se dissoudre dans une phase aqueuse [BUNKER, 1994].

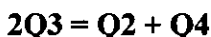
b. Rôle des alcalins

Les verres de silicate alcalin sont moins résistants à l'attaque par l'eau. La création d'oxygène non pontant diminue la densité de connexion du réseau, créant des sites Q2 et Q3, susceptibles d'être facilement hydrolysés.

A teneur égale en modificateur, mais avec un cation alcalin différent, la vitesse de réaction ne sera pas la même. La réactivité du verre dépend du champ de force du cation Z/r^2 où Z est la charge du cation, r son rayon ionique. Plus ce rapport est petit, plus le verre est réactif. La réactivité des alcalins est donc classée dans l'ordre suivant:



Remarque: les cations les plus petits et ou les plus chargés, (rapport Z/r^2 élevé), peuvent favoriser la formation de clusters d'oxygènes non pontant, selon l'équation:



Ceci est comparable à une séparation de phase: les régions Q2 sont entourées de régions Q4 plus résistantes à l'hydrolyse.

c. Rôle de l'ion Aluminium

La présence de Al_2O_3 augmente la résistance à la corrosion d'un verre de silicate. En effet, un verre d'aluminosilicate avec un rapport $\text{Al}/\text{Na} = 1$, ne contient aucun oxygène non pontant. Le nombre de formateurs devient alors suffisant pour former un réseau compact et continu. Tous les ions Na^+ sont utilisés pour neutraliser la charge négative portée par les tétraèdres AlO_4^- , leur extraction par échange ionique est donc beaucoup plus lente [BUNKER, 1994].

La présence de Al_2O_3 agit donc comme une barrière de diffusion, elle conserve la structure de verre où il est incorporé. L'étape d'échange ionique et d'hydrolyse produit des hydroxyles mais peu de repolymérisation. La couche [PEDERSON et al, 1990] ne subit pas de séparation de phase.



II.7.2 rapport de la surface spécifique/le volume de la solution d'attaque

Les quantités des divers constituants libérés par un verre dans certaines conditions sont proportionnelles à la surface du verre exposé. En effet, des études menées sur l'attaque d'un verre de composition $25\text{K}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$ dissoute augmente avec le rapport S/V en fonction de temps. Ce paramètre semble pertinent pour des temps de réaction longs car lorsque ce rapport passe de 0.5 à 1.5 la dissolution de la silice est multipliée par un facteur 3.

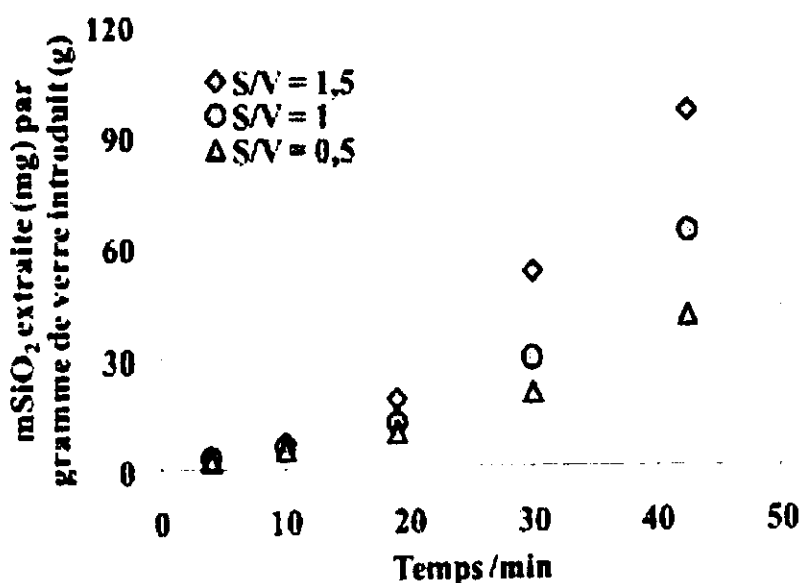


Figure13 : Evolution de la masse de SiO_2 dissoute par gramme de verre introduit en fonction du rapport de S/V [11][16].

A. Effet de pH

- *Milieu acide*

En milieu acide, le mécanisme prépondérant est la dissolution sélective. La couche, au bout de plusieurs jours de corrosion atteint une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètre. La couche de surface est constituée d'un réseau hydraté après extraction préférentielle d'alcalins. Mais les rapports molaires en formateurs sont identiques à ceux du verre sain.

- *Milieu basique*

Dans la solution, on observe une concentration en silicium supérieure à celle du sodium ou du bore. Dans le cas particulier du verre nucléaire (R7T7), la couche qui s'est formée

à la surface du verre est plus épaisse qu'en milieu acide. Elle est, en fait, constituée de deux zones, une zone cristallisée en surface, une zone amorphe à l'intérieur[ADRERSON, 1991].

En milieu basique, le **pH** a un rôle prépondérant sur le mécanisme de dissolution.

En effet, en dessous de **pH = 8**, à température ambiante, la silice se dissout à une vitesse très modérée, lorsque le **pH** augmente de **8 à 14**, la vitesse augmente de plusieurs ordres de grandeur. Cet accroissement est lié à l'augmentation de la concentration en **OH⁻** en solution et de la grande solubilité de la silice à **pH** élevé due à la formation d'anions silicates[BUNKER, 1994]. En général, la partie cristallisée de la couche formée en milieu basique provient de la réprécipitation d'espèces aqueuses et ce phénomène dépend énormément de la composition du verre étudié.

B. Mode de lixiviation

La quantité de silice dissoute augmente avec la diminution de la fréquence de

Renouvellement de la lixiviation. Ceci peut être attribué à l'élévation du **pH** de la lixiviation par accumulation de substances dissoutes. Il existe deux grands modes de lixiviation, le mode statique et le mode dynamique. Le mode statique consiste à laisser l'échantillon baigner en permanence dans la même solution. Le mode dynamique permet de renouveler la solution périodiquement ou de manière continue.

C. Effet de la température

La quantité des espèces dissoutes du verre en solution pour un temps donné augmente avec la température d'un facteur de deux tous les **10°C** selon Maclellan et entre **8° à 15°C** en fonction de la composition du verre et de type d'ions alcalins selon Paul. La vitesse de corrosion du verre en fonction du temps peut être exprimée selon l'équation d'Arrhenius.

$$A=B.e^{-E/RT}$$

Où **A** est la vitesse spécifique de la réaction. **B** une constante, **R** la constante des gaz parfaits, **T** la température absolue et **E** l'énergie d'activation définie comme le minimum d'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Cette énergie est de l'ordre de **80Kj/mol** dans le cas des verres du système **K₂O-CaO-SiO₂** dans le domaine de température de **10 à 250°C**.

II.8. Conclusion

Les verres industriels sont réputés pour leur inertie chimique ou la durabilité chimique fait référence à la résistance à la corrosion à température ambiante comparés aux autres matériaux, produite par l'eau, les atmosphères humides et les agents chimiques en général. Néanmoins, on conçoit aisément que le verre étant un état de la matière, le verre n'est pas absolument stable vis-à-vis de nombreuses solutions aqueuses.

Quand celui-ci est mis en contact avec une solution aqueuse, il est dégradé à un degré plus ou moins important ce qui se traduit par la modification de la composition de la surface. Il existe aussi des verres dont la durabilité chimique est telle qu'ils se dissolvent dans les solutions acides et, surtout, les solutions basiques qui peuvent attaquer la surface.



Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Protocole expérimental

Le but de notre travail, c'est d'étudier le comportement de trois types de verre industrielle (float, imprimé et photo voltaïque) dans les différents milieux (acide, basique, mélange et de l'eau distillée) à différentes température 95°C et 25°C .

Pour réaliser notre étude on a besoin des matières suivantes :

- les trois types de verre (verre float, verre imprimé, et le verre photo voltaïque).
- solution acide (HCl).
- solution basique (NaOH).
- mélange ($\text{NaOH}+\text{NaCO}_3$).
- milieu neutre (eau distillé).

Avec le montage suivant :



Figure14: schéma de montage expérimental.

1. thermocouple.
2. plaque chauffante.
3. cristalliseur.
4. réfrigérant.
5. ballon monoclé.

III.2. Préparation des échantillons

On coupe un parallélépipède de $15 \times 30 \times 3$ mm de chaque échantillon à l'aide d'un stylo diamanté. On le lave avec l'eau distillé et l'acétone. On le pèse dans une balance de précision de 4 chiffres après la virgule et une erreur de $d=0.1$ mg.

L'échantillon est ensuite introduit dans un ballon monocol qui contient la solution d'attaque (acide, base neutre). Le ballon est immergé dans un bain marie muni d'un thermocouple pour contrôler la température dans laquelle la corrosion aura lieu.

L'évaporation de la solution d'attaque est empêchée par un chauffage à reflux. Le temps de vieillissement est fixé volontairement à trois heures et demis pour les solutions basiques (NaOH et le mélange $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) et la solution neutre (l'eau distillé), tandis que pour les solutions acides il sera fixé à 100 heures.

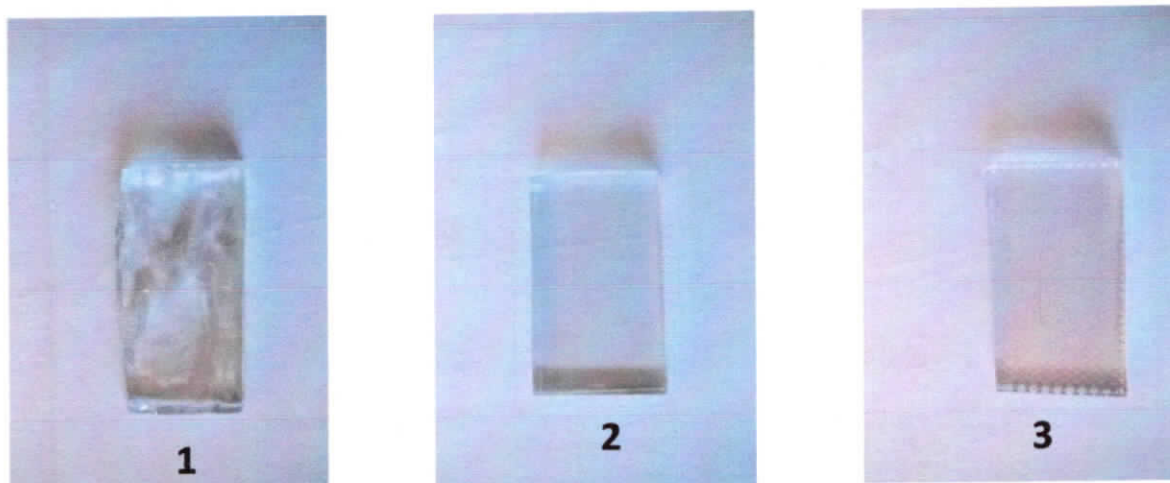


Figure 15 : échantillons des verres 1. imprimé 2. float et 3. photo voltaïque.

III.3. Préparation des solutions aqueuses

Pour réaliser ce travail on a besoin des trois solutions aqueuses, une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de 1 mol/l . Une solution de Na_2CO_3 de concentration 0.5 mol/l ; et enfin une solution de l'acide chlorhydrique de concentration 6 mol/l .

Solution utilisés

- (HCl) l'acide chlorhydrique de 6 mol/l et $\text{pH}=0.5$
- (NaOH) hydroxyde de sodium de 1 mol/l et $\text{pH}=13.50$

- Le mélange ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) c'est un mélange entre deux solutions hydroxyde de sodium et la carbonate de sodium (0.5 mol/l) avec un $\text{pH}=13.30$.
- L'eau distillée de $\text{pH}=6.87$

III.4. La composition chimique des verres utilisés

Les compositions chimiques des trois verres utilisés dans ce travail sont effectuées par la fluorescence des rayons X au laboratoire de centre d'étude et de services technologiques de l'industrie des matériaux de construction à Boumerdes sur la demande d'AFRICAVER.

Oxyde	Verre imprimé (Jijel)	Verre float (MFG)	Verre photovoltaïque (Turquie)
BaO	0,003	0,001	-
Cr ₂ O ₃	0,017	-	-
Fe ₂ O ₃	0,083	0,08	0,03
K ₂ O	0,041	0,53	-
SO ₃	0,187	0,16	0,28
MnO	0,010	-	-
NiO	0,09	0,001	-
PbO	0,008	0,003	-
TiO ₂	0,063	0,02	-
CaO	9,658	8,62	9,8
SiO ₂	72,453	71,72	72,984
Na ₂ O	14,267	13,59	13,40
MgO	3,640	4,88	3,00
Al ₂ O ₃	0,129	0,97	0,5
ZnO	0,009	0,001	0,006
Total	100	100	100

Tableau02 composition des verres imprimé, float et photovoltaïque

a. Calcul du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$

Le calcul de ce paramètre possède une importance particulière, parce qu'il nous permis de prédire la corrosion ou la durabilité chimique de chaque type de verre à partir de sa composition chimique.

Pour le verre imprimé

$R = \frac{m}{M}$, où m est la masse (g) de constituant (i) et M sa masse molaire.

$$R_{\text{imprimé}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = \frac{0,129/101,964}{14,267/61,98} = 0,0055$$

De la même façon on calcule **R** pour les deux autres types de verres.

$$P_{\text{photovoltaïque}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0,0226$$

$$R_{\text{float}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0,0432$$

A partir des résultats issus du calcul, on remarque que les trois types de verre ont tous un rapport molaire $R = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} < 1$. Donc, les trois types de verres sont susceptibles à un phénomène de corrosion par les produits chimique est les agents atmosphériques.

Mais, est ce que tous les verres sont corrodés de la même façon ?

Pour répondre à cette question, on compare ce paramètre dans les trois types de verres. On trouve: $R_{\text{float}} > R_{\text{photovoltaïque}} > R_{\text{imprimé}}$. Le verre imprimé est le plus attaqué par les produits chimiques et les agents atmosphériques. En deuxième position c'est le verre photovoltaïque, puis le verre float qui s'avère le plus résistant.

b. Rapport de surface d'attaque /volume

Dans tous les expériences le rapport (surface attaquée/le volume) de la solution d'attaque (S/V) a été fixé à 1,35 pour aussi l'effet de ce paramètre est fixé sur le comportement des échantillons au cours de vieillissement :

III.5. Corrosion des échantillons

Avant chaque traitement de vieillissement, les échantillons sont préalablement coupés aux dimensions (15x35x3 mm) puis, ils sont lavés par l'eau distillée et l'acétone, ensuite pesés dans une balance de précision (4 chiffres après la virgule et une erreur $d=0,1\text{mg}$) pour savoir leur masse avant traitement.

Après le traitement l'échantillon est lavé par l'eau distillée et introduit dans l'étuve pendant deux heures et demie à $T=110^\circ\text{C}$ pour l'élimination de l'humidité. Ensuite on laisse l'échantillon dans le dessiccateur pendant une journée pour le stabiliser et éliminer le reste de l'humidité. L'échantillon est encore pesé pour connaître sa masse après traitement.

III.6. résultats et discussion

III.6.1 La perte de masse

La connaissance de la masse de l'échantillon avant et après vieillissement permet de calculer la perte de masse.

Les résultats de calcul de la perte de masse sont donnés dans les tableaux ci-dessous.

a. Lixiviation par les solutions de soude caustique(NaOH)

- T=25°C

Verre	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse (g)			
Masse avant l'attaque	5,5411	4,1291	5,5609
Masse après 25°C	5,5235	4,1182	5,544
Perte de masse en %	0,3176	0,2639	0,3039

Tableau03 : perte de masse après l'attaque par le NaOH à 25°C

- T=95°C

Verre	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse (g)			
Masse avant l'attaque	11,1842	8,228	11,1584
Masse après 95°C	11,1761	8,2258	11,1529
Perte de masse en %	0,0724	0,0267	0,0492

Tableau04 : perte de masse après l'attaque par le NaOH à 95°C

Pour les deux températures (25 et 95°C), la perte de masse dans le verre imprimé est la plus élevée puis, celle de verre photovoltaïque et finalement la perte de masse relative au verre float.

En comparant la perte de masse dans le même verre à deux températures précédentes on trouve une grande différence, c'est-à-dire que la solution de NaOH à 25°C plus corrosive que celle à 95°C.

b. Lixiviation par le mélange (NaOH+Na₂CO₃)

- T=25°C

Verre Masse (g)	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse avant l'attaque	6,3215	5,528	7,2267
Masse après 25°C	6,3127	5,5253	7,2201
Perte de masse en %	0,1392	0,0488	0,09132

Tableau05 : perte de masse après l'attaque par le mélange à 25°C

- T=95°C

Verre Masse (g)	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse avant l'attaque	10,9301	8,2297	11,2955
Masse après 95°C	10,852	8,2214	11,2484
Perte de masse en %	0,7145	0,1008	0,4169

Tableau06 : perte de masse après l'attaque par le mélange à 95°C

Dans le cas où la solution de vieillissement est un mélange (NaOH+Na₂CO₃), les trois verres ont respecté l'ordre de dégradation précédent.

Contrairement au résultat précédent, le mélange est plus corrosif à la température 95°C.

c. Lixiviation par l'eau distillée

- T=25°C

Verre Masse (g)	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse avant l'attaque	5,2023	4,4839	5,3616
Masse après 25°C	5,1974	4,4837	5,3588
Perte de masse en %	0,0941	0,004	0,0522

Tableau07 : perte de masse après l'attaque par l'eau distillée à 25°C

- T=95°C

Verre Masse (g)	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse avant l'attaque	9,1039	4,3014	5,5837
Masse après 95°C	9,0971	4,3008	5,5814
Perte de masse en %	0,0746	0,001	0,041

Tableau08 : perte de masse après l'attaque par l'eau distillée à 95°C

Si la solution d'attaque et l'eau distillé l'imprimé et aussi le plus attaqué, ensuite le photovoltaïque et enfin le float.

Même la température et déférente les trois verres respectant l'ordre précédente sauf que le milieu et plus corrosif c'est à T=25°C.

d. Lixiviation par l'acide chlorhydrique (HCl)

- T=25°C :

Verre Masse (g)	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse avant l'attaque	5,1239	6,5878	7,4396
Masse après 25°C	5,1237	6,5862	7,4346
Perte de masse en %	0,004	0,024	0,067

Tableau09 : perte de masse après l'attaque par le HCl à 25°C

- T=95°C

Verre Masse (g)	imprimé	float	Photovoltaïque
Masse avant l'attaque	4,9398	6,5303	5,3651
Masse après 95°C	4,9392	6,5272	5,36
Perte de masse en %	0,012	0,047	0,095

Tableau10 : perte de masse après l'attaque par le HCl à 95°C

Comme la plus part des solutions alcalines et neutres, La perte de masse est proportionnelle à l'augmentation de la température.

Après le vieillissement dans HCL concentré, la perte de masse ne suit pas l'ordre précédent basé sur le rapport Al_2O_3/Na_2O , mais une autre approche basé sur l'échange ionique et effet d'alcalins mixte. La perte de masse la plus importante appartient au verre photovoltaïque, ensuite le verre float et finalement le verre imprimé.

Lors de vieillissement par HCl concentre, il s'agit d'un échange d'ions au cours duquel des ions Na^+ sont remplacés par H^+ , sans que la structure de SiO_2 ne soit altérée.

Il a été montré que le verre contenant un mélange d'alcalins (Na_2O et K_2O) présentait une vitesse de corrosion plus faible que ceux contenant une quantité équivalente de Na_2O ou de K_2O (effet d'alcalins mixte : AME). [9]

III.6.2 Spectroscopie infrarouge

La méthode en transmission est la méthode la plus utilisée pour l'enregistrement de spectres infrarouges car son utilisation est intuitive et ne nécessite pas d'accessoires complexes. Dans de nombreux cas, l'échantillon peut être directement placé sur le trajet du faisceau infrarouge (avec l'aide d'un support d'échantillons) pour enregistrer le spectre. Cette méthode, plébiscitée depuis de nombreuses années, offre un grand nombre de bibliothèques de spectres de référence permettant ainsi l'identification pour l'analyse qualitative. Les techniques de transmission sont également largement utilisées pour des applications quantitatives (loi de Beer-Lambert).

a. Principe de la méthode en Transmission

Les mesures de transmission sont intuitives et simples. Cependant, la majorité des échantillons sont trop épais pour être directement mesurés et nécessitent une préparation préalable. Ces méthodes de préparation sont dans la plupart des cas destructrices.

Les échantillons sous forme liquide ou pâte sont généralement les plus faciles à mesurer. Les échantillons gazeux nécessitent une cellule à gaz possédant une longueur de trajet suffisante pour détecter le(s) composant(s) cible(s). Les échantillons solides (à l'exception des films minces) sont ceux qui nécessitent la plus grande préparation préalable (la méthode la plus connue étant celle de la pastille de KCl).

Lors des mesures en transmission on mesure la quantité d'énergie I sortant de l'échantillon par rapport à la quantité d'énergie initiale I_0 du faisceau IR. On définit ainsi le facteur de transmission T par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

On définit le pourcentage de transmission (transmittance) :

$$\%T = 100 * \frac{I}{I_0}$$

La mesure de la transmittance n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Cependant, la transmittance peut être convertie en temps réel en absorbance par tous les instruments FTIR selon la relation suivante :

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(T)$$

La mesure en transmission nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge tels que les sels de métaux alcalins (bromure de potassium -KBr-, sélénure de zinc -ZnSe- ou encore fluorure de calcium -CaF₂-).

b. Procédés de préparation de la pastille

Cette méthode met en œuvre du sel de KCl, finement broyé et déshydraté, dans lequel on mélange environ 1% de l'échantillon à analyser (finement broyé également). Ensuite, à l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse, la poudre est soumise à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes. Sous l'effet de la pression, on obtient une pastille homogène et translucide que l'on pourra analyser directement.



Figure16 préparation de pastille d'infrarouge.

1. Echantillon
2. Mortier en agate
3. Moule à pastiller
4. Spatule
5. Tuyau de pompe à pression

c. Résultats et discussion

i. Solution neutre et basique

D'après les résultats d'analyses par la spectroscopie infrarouge, nous constatons un comportement similaire de trois types verre attaqués par les solutions basiques (une solution d'un mélange ($\text{NaOH}+\text{NaCO}_3$) et une solution de NaOH (1mol/l)) et un milieu neutre (eau distillée).

Prenons comme exemple les spectres infrarouges du verre imprimé.

L'idée est de comparer le spectre infrarouge du verre (sain) avant vieillissement avec les spectres de ce même verre obtenus après vieillissement dans les trois solutions précédentes pendant 3 heures et demi et à deux températures différentes; 25 et 95°C.

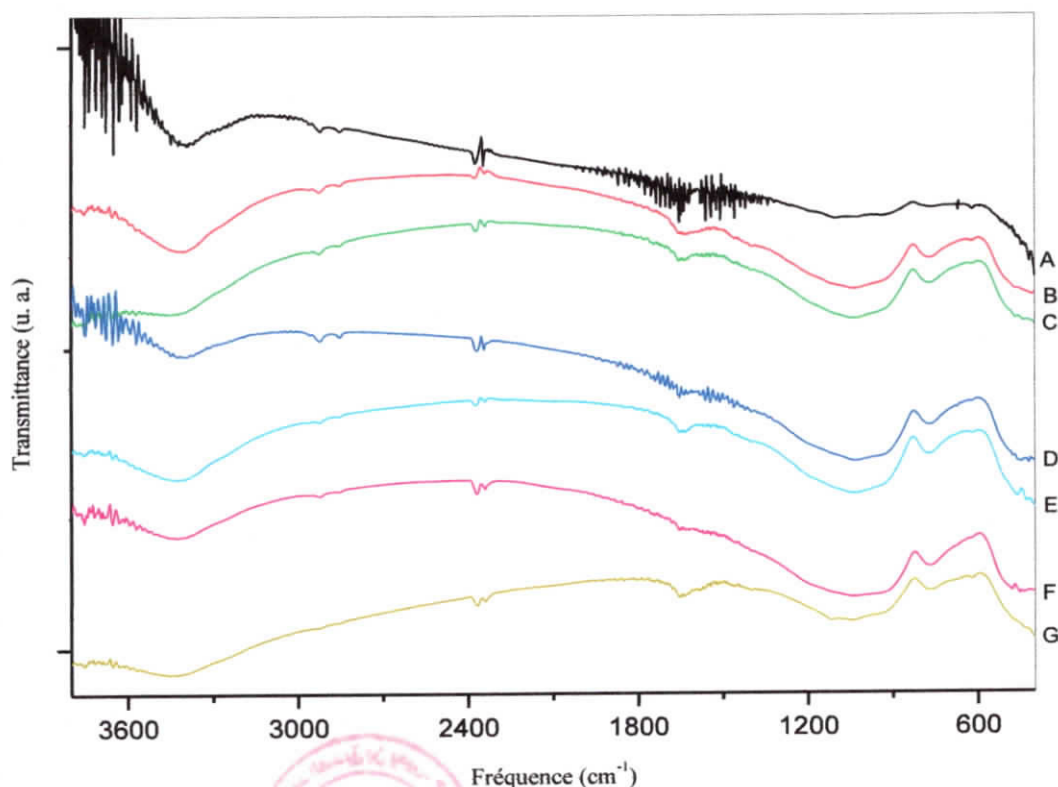


Figure 17: spectres infrarouge du verre imprimé: A) verre sain et après vieillissement B) dans NaOH à 25°C, C) dans NaOH à 95°C, D) dans un mélange (NaOH+NaCO₃) à 25°C, E) dans un mélange (NaOH+NaCO₃) à 95°C, F) l'eau distillée à 25°C, G) l'eau distillée à 95°C

Dans l'intervalle de 450 à 474 cm⁻¹ est attribué aux vibrations de déformation angulaire de Si-O-Si qui possède quatre (4) oxygènes pontant (Q⁴).

La bande située à environ 667 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de Si-O-Fe, l'intensité de cette bande est fonction de la perte de masse. Elle s'annule dans les échantillons à perte de masse élevée et légèrement apparente dans les échantillons à perte de masse modérée.

Une bande d'absorption entre 829-972 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation de Si-O des oxygènes non pontant (Q²), cette bande devient plus remarquable pendant le vieillissement. L'augmentation de taux des espèces (Q²) est un signe de la rupture de la liaison Si-O-Si (Q⁴)

940 cm⁻¹ due aux vibrations de l'espèce Si-O-Na

Une bande d'absorption entre 940-960 cm⁻¹ due à l'élongation asymétrique de Si-OH, elle devient plus importante après le vieillissement.

1025 cm⁻¹ est due aux vibrations de l'eau moléculaire et de Si-O-Si des oxygènes pontant.

Une bande à environ 1171 cm^{-1} due à l'espèce **Si-O-Al**.

Une bande centrée à environ 1650 cm^{-1} est attribuée à la vibration de groupement silanol (**Si-OH**) ainsi qu'à la vibration de déformation de l'eau moléculaire.

A environ 2350 cm^{-1} une bande est assignée au Carbone empiégé dans la structure vireuse et qui provient d'un affinage incomplet. Cette bande est commune aux trois types de verre.

$2850\text{ }2950\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la matrice de la silice. Cette bande caractérise tous les verres sodocalcique[17]

Entre 3300 et 3600 cm^{-1} des vibrations sont assignées à l'élongation de groupement **OH** de silanol(**Si-OH**) et celles de l'eau moléculaire.

Un examen attentif des spectres infrarouge montre que la partie qui reçoit le changement le plus important est l'intervalle $400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ représenté sur la figure ci-dessous

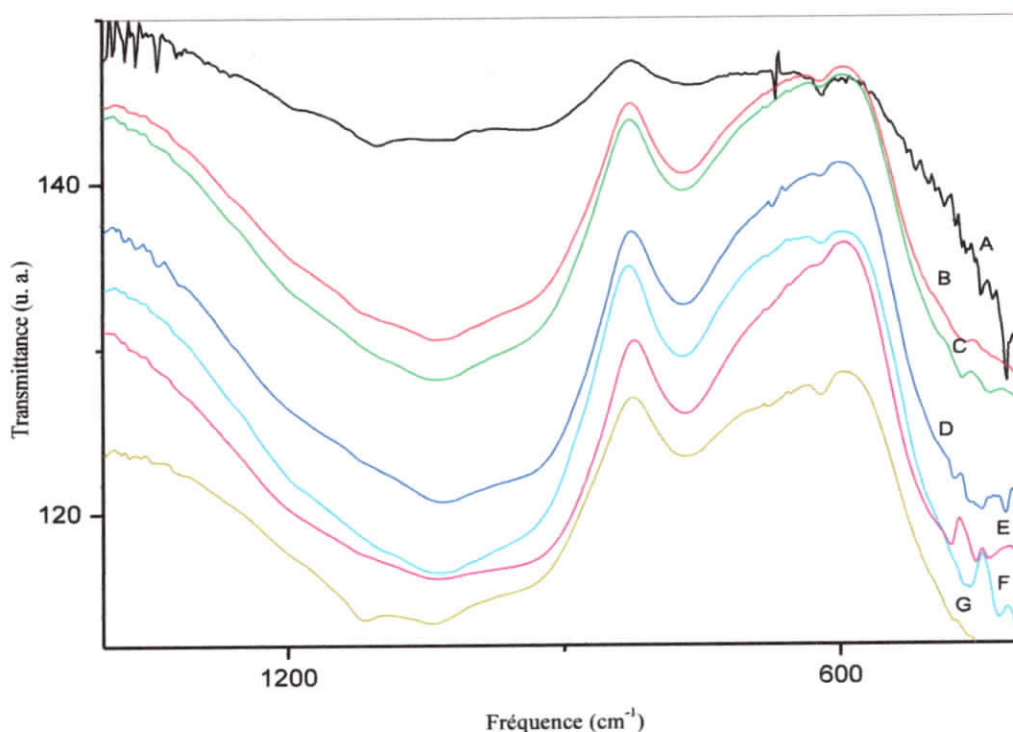


Figure 18 : la partie des spectres infrarouge qui reçoit les changements les plus importantes

ii. Solution acide

Nous remarquons la même évolution que celles des verres vieillis dans les solutions neutres et basiques, les mêmes bandes d'absorption sont toujours apparentes.

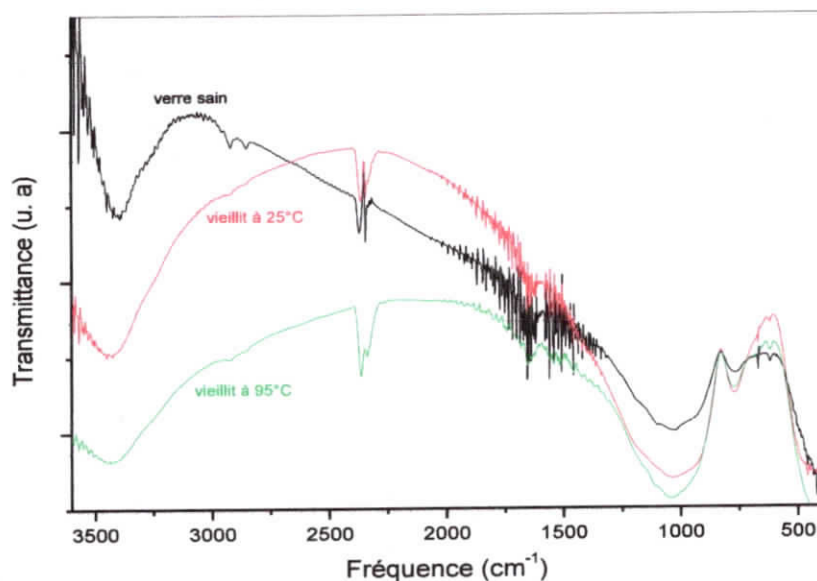


Figure 19 : spectres infrarouge du verre float vieilli dans une solution de HCl.

III.6.3 Spectroscopie Uv-visible

Les spectres uv-visible du verre qui reçoit la plus importante perte de masse sont représentés sur la figure ci-dessous:

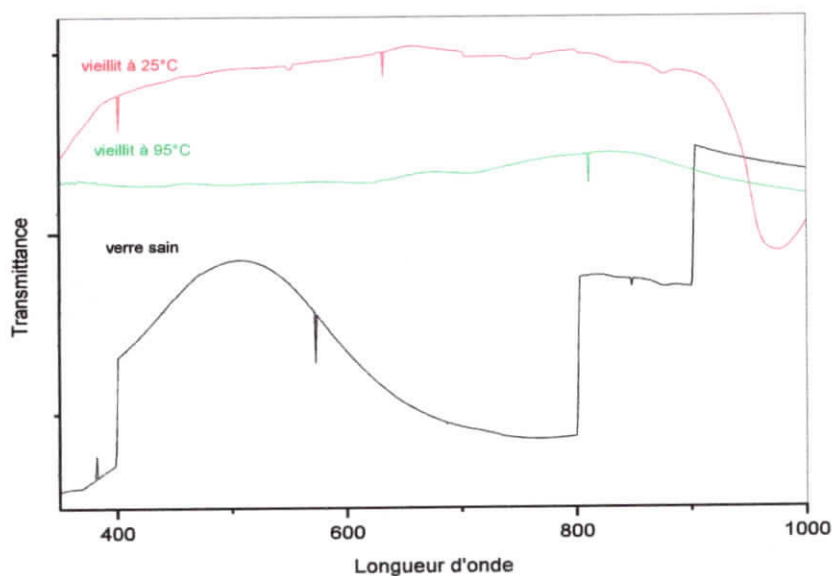



Figure 20: Spectres uv-visible du verre photovoltaïque vieilli dans une solution de HCl concentré.

Le vieillissement dans la solution de HCl concentré utilisée dans cette étude provoque une augmentation de la transmittance dans le domaine de l'ultraviolet, l'infrarouge et une partie du visible dans les trois (03) types de verre.

Cela est attribué à l'échange ionique qui aura lieu entre les ions Na^+ qui seront remplacé par les H^+ dans la structure vitreuse.

Ce type de vieillissement s'avère qu'il n'est pas un phénomène de corrosion simple, mais il se ressemble à un traitement de surface.


Les spectres uv-visibles des verres vieillis dans les solutions basiques et neutres montrent un comportement plus compliqué qui demandé des études plus approfondis pour son explication. Donc, ils ne sont pas représentés ici.



Conclusion générale

Conclusion général

- De nombreux facteurs influencent la corrosion du verre tel que la composition chimique, la température, le milieu d'attaque et le temps de lixiviation ...
- Les milieux d'attaque neutre et basique agissent de la même façon sur les verres,
- L'attaque d'un verre par une solution acide peut être assimilée à un traitement de surface qui aura lieu sur la surface du verre.
- Le verre imprimé est le plus résistant dans le milieu acide ; par contre, dans les milieux basique et neutre il est le moins résistant.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1]-L. L. Hench, *J. of Non-Cryst. Solides*, 25, 1977, p.343-369.
- [2]-T. Gerber, B. Himmel, C. Hübert, , *J. Non-Cryst. Solids.*, 175, 1994, p. 160-168.
- [3]- N. El Jouhari Université Mohammad V-AGDEL faculté des sciences, département de chimie filière SMC 4, chimie minérale applicable: «Introduction à la technologie verrière»
- [4]-J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Edition Masson, 1982.
- [5]- G.W MacLellan, E.B. Shand, *Glass engineering handbook*, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [6]- C. Cailleteau, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 2008, p. 117-123.
- [7]- A.A. Ahmed et I.M. Youssof, attack on soda-lime-silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 70, 1997, p. 76-85.
- [8]- J. Barton et C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*, EDP sciences, juin 2005.
- [9]- K. G. Nickel et S. Merkel, Mechanisms and kinetics of silica-rich binary Na₂O-SiO₂glass corrosion in 100°C water at pH=7, *Key Engineering Materials*, 336-338, 2007, p 1823-1826.
- [10]- B. M. J. Smets, on the mechanism of the corrosion of glass by water, *Philips Tech.Rev.*, 42, 1985, p. 59-64.
- [11]- A. Paul, "Chemistry of Glasses". Ed. Chapman and Hall, New York, (1982).
- [12]- Y. Niibori, M. Kunita, Dissolution rate of amorphous silica in high alkaline solution, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 37, 2000, p. 349-357.
- [13]-H. Mori, « Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using sodium hydroxyde » *J. Cer. Soc. Jap.*, 111, 2003, p.376-381.
- [14]- Oly Miharisoa Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2011.

Références bibliographiques

[15]-Expertise Collective, Effets sur la santé des fibres de substitution à l'amiante, Les Edition INSERM, 1999.

[16]-R. W. Douglas, T.M. El-shamy, J. Am.Ceram. Soc., 50, 1967, p.1-8.

[17]-R. Bouakkaz thèse de doctorat, Université Nantes Angers Le Mans, 2014