



**HAL**  
open science

# Caractérisation opto-mécanique du verre traité par des méthodes thermo-chimiques

Oumessad Gridi

► **To cite this version:**

Oumessad Gridi. Caractérisation opto-mécanique du verre traité par des méthodes thermo-chimiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Polytechnique Hauts-de-France; Université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie), 2021. Français. NNT : 2021UPHF0019 . tel-03436025

**HAL Id: tel-03436025**

**<https://theses.hal.science/tel-03436025>**

Submitted on 19 Nov 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Thèse de doctorat**  
**Pour obtenir le grade de Docteur de**  
**l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**  
**l'INSA HAUTS-DE-FRANCE**  
**et l'UNIVERSITE FERHAT ABBAS (Algérie)**

Discipline et Spécialité : **Molécule et matière condensée**

**Présentée et soutenue par Oumessad GRIDI**

Le 19/05/2021, à Sétif

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'environnement (ED SMRE 104)

**Equipe de recherche, Laboratoire :**

Laboratoire des Matériaux Céramique et Procédés Associé (LMCPA-EA2443)

Unité de Recherche des Matériaux Emergents (URME)

**Caractérisation opto-mécanique du verre traité par des méthodes  
thermo- chimiques**

**JURY**

**Président du jury**

- Monsieur Toufik ALIOUANE, Professeur, Université de Sétif 1 (Algérie)

**Rapporteurs**

- Monsieur Maurice GONON, Professeur, Université de Mons (Belgique)

- Monsieur Abdelmalek ROULA, Professeur, Université de Jijel (Algérie)

**Examineurs**

- Madame Christine KERMEL, Docteur, Centre de Recherche de l'Industrie belge de la céramique (Belgique)

- Madame Odile MERDRIGNAC-CONANEC, MCF-HDR Université de Rennes 1 (France)

- Monsieur Mostafa Kolli, Professeur, Université de Sétif 1 (Algérie)

**Directrices de thèse**

- Madame Anne Leriche, Professeur, LMCPA-UPHF, (France)

- Madame Zahra MALOU HAMIDOUCHE, Professeur, Université de Sétif 1 (Algérie)



**Table des matières**

Table des matières..... i

Remerciements..... viii

Introduction générale .....1

**Chapitre 01 : Rappels bibliographiques .....3**

I.1 Introduction .....3

I. 2 Erosion par sablage.....4

    I.2.1 Processus d'érosion par sablage .....4

    I.2.2 Paramètres influençant l'érosion .....6

        I. 2.2.1 Paramètres liés au matériau de la cible.....7

        I. 2.2.2 Paramètres liés aux particules érosives .....7

            I. 2.2.2.1 Forme des particules.....7

            I. 2.2.2.2 Taille des particules.....9

            I. 2.2.2.3 Propriétés mécaniques des particules .....9

        I. 2.2.3 Paramètres liés aux conditions d'érosion .....10

            I. 2.2.3.1 Angle d'impact .....10

            I. 2.2.3.2 Vitesse des grains érosifs .....11

            I. 2.2.3.3 La masse projetée des particules .....12

I.3 Généralités sur le verre .....15

    I.3.1 Comportement élastique et comportement fragile.....17

    I.3.2 Propriétés optiques.....18

## Table des matières

I.3.2.1	Transparence.....	18
I.3.2.2	Transmission.....	19
I.3.2.3	Réflexion .....	19
I.3.2.4	Diffusion de la lumière .....	20
I.3.3	Propriétés mécaniques du verre .....	20
I.3.3.1	Dureté .....	20
I.3.3.2	Ténacité .....	21
I.3.3.3	Contrainte à la rupture .....	21
I. 4	Renforcement du verre .....	22
I.4.1	Méthodes de renforcement .....	22
I.4.1.1	Trempe thermique .....	23
I.4.1.2	Trempe chimique.....	25
I. 4.1.2.1	Rappel sur la diffusion à l'état solide.....	26
I. 4.1.2.2	Echange ionique .....	27
I. 4.1.2.3	Double échange ionique .....	31
I. 4.1.2.4	Avantages et inconvénients de la trempe chimique .....	32
I.4.1.3	Autres méthodes de renforcement .....	33
I. 4.1.3.1	Cristallisation de la surface .....	33
I. 4.1.3.2	Décapage par voie chimique .....	33
I. 4.2	Déposition du revêtement .....	34
I. 4.2.1	Généralités sur les couches minces .....	34

## Table des matières

I. 4.2.1.1	Principe du dépôt de couches minces .....	35
I.4.2.1.1	Mécanisme de formation d'une couche mince .....	36
I. 4.2.2	Méthode de dépôt des couches .....	41
I. 4.2.2.1	Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) .....	43
I.4.2.2.1.1	Evaporation.....	43
I.4.2.2.1.2	Ablation laser.....	44
I.4.2.2.1.3	La pulvérisation cathodique.....	44
I. 4.2.2.2	Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD) .....	45
I.4.2.2.2.1	Sol gel.....	45
I.4.2.2.2.2	Spray pyrolyse .....	45
❖	Principe du procédé spray pyrolyse.....	47
<b>Chapitre 02 : Procédure expérimentale .....</b>		<b>51</b>
II. 1	Objectif du travail .....	51
II. 2	Matériaux utilisés.....	51
II. 2.1	Le verre.....	51
II. 2.2	Sels utilisés .....	53
II. 2.3	Les abrasifs utilisés.....	53
II. 3	Dispositifs utilisés.....	57
II. 3.1	Four de recuit.....	57
II. 3.2	Equipement d'échange ionique.....	57
II. 3.3	Dispositif de spray pyrolyse .....	58

II. 3.4	Dispositif d'érosion par sablage .....	59
II.3.5	Dispositif du vieillissement .....	61
II.4	Moyens et techniques de caractérisations .....	62
II.4.1	Moyens et techniques de caractérisation élémentaire et structurale .....	62
II.4.1.1	Fluorescence des rayons X .....	62
II.4.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec EDX.....	63
II.4.1.2.1	Métalliseur .....	64
II.4.1.3	Diffraction des rayons X .....	65
II.4.2	Moyens de caractérisation microscopique.....	66
II.4.2.1	Microscopie optique en réflexion.....	66
II.4.2.2	Microscopie confocal 3D .....	67
II.4.3	Moyens de caractérisation optique .....	68
II.4.3.1	Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	68
II.4.3.1.1	Mesure du gap optique .....	69
II.4.3.2	Appareil de mesure de la diffusion de la lumière.....	70
II.4.4	Moyens de caractérisation mécanique .....	70
II.4.4.1	Indentation instrumentée .....	70
II.4.4.1.1	Ténacité .....	72
II.4.4.1.2	Contrainte de compression .....	72
II.4.4.2	Appareil d'indentation instrumentée CSM .....	73
II.4.4.3	Pin on Disc .....	74

II.4.4.4	Flexion 3 points .....	76
II.5	Préparation des échantillons et déroulement des essais .....	76
II.5.1	Préparation des échantillons .....	76
II. 5.2	Recuit.....	77
II. 5.3	Traitements thermochimiques des échantillons.....	77
II. 5.3.1	Trempe chimique.....	77
II. 5.3.2	Dépôt de couches minces .....	78
II. 5.3.2.1	Préparation des substrats .....	79
<b>Chapitre 03 : Résultats et discussions .....</b>		<b>81</b>
III.1	Résultats d'échange ionique $K^+ \leftrightarrow Na^+$ .....	81
III.1.1	Caractérisation élémentaire .....	81
III.1.1.1	Profil d'échange ionique.....	83
III.1.1.2	Coefficient de diffusion.....	85
III.1.2	Caractérisation optique .....	86
III.1.3	Caractérisation mécanique.....	86
III.1.3.1	Caractérisation de la couche trempée par indentation instrumentée.....	86
III.1.3.1.1	Evolution des contraintes de compression.....	86
III.1.3.1.2	Evolution de la dureté instrumentée : HV .....	87
III.1.3.1.3	Evolution de la ténacité .....	89
III.1.3.2	Evolution du volume molaire .....	90
III.1.3.3	Résistance au rayage .....	91



## Table des matières

III.1.3.4	Résistance à l'usure.....	92
III.1.3.5	Résistance à la flexion.....	94
III.1.4	Caractérisation des échantillons trempés vieillis.....	95
III.1.4.1	Caractérisation élémentaire.....	95
III.1.4.2	Caractérisation optiques : Transmission.....	97
III.1.4.3	Caractérisation mécanique.....	100
III.1.4.3.1	Evolution des contraintes de compression superficielles des verres vieillis .....	99
III.1.4.3.1	Evolution de la dureté instrumentée et ténacité des verres vieillis.....	100
III.2	Résultats des couches minces de ZnO.....	101
III.2.1	Analyse de la composition des couches.....	101
III.2.1.1	Caractérisation cristallographique.....	101
III.2.1.1.1	Intensité des pics.....	106
III.2.1.1.2	Epaisseur des couches.....	107
III.2.1.1.3	Taux de croissance.....	108
III.2.1.1.4	Taille des cristaux.....	108
III.2.1.2	Caractérisation morphologique.....	110
III.2.2	Caractérisation optique.....	111
III.2.2.1	Transmission et Réflexion.....	112
III.2.2.1.1	Gap optique.....	115
III.2.2.1.2	Indice de réfraction.....	116

## Table des matières

III.2.3	Caractérisation mécanique : Résistance à la flexion.....	117
III.2.4	Caractérisation des couches minces de ZnO vieilles.....	118
III.3	Résultats de l'érosion.....	119
III.3.1	Effet de la nature des grains érosifs.....	119
III.3.1.1	Observation microscopique.....	119
III.3.1.2	Rugosité et profondeur d'érosion.....	123
III.3.1.3	Perte de masse et taux d'érosion.....	124
III.3.1.4	Propriétés optiques.....	127
III.3.1.4.1	Transmission et réflexion.....	127
III.3.1.4.2	Diffusion de la lumière.....	130
III.3.2	Effet de la vitesse et de la masse projetées des grains d'alumine.....	131
III.3.2.1	Observation microscopique.....	131
III.3.2.2	Rugosité et profondeur.....	134
III.3.2.3	Perte de masse et taux d'érosion.....	136
III.3.3	Effet du dépôt de couche mince de ZnO.....	138
III.3.4	Effet du vieillissement.....	139
	Conclusion générale.....	140
	Bibliographie.....	143
	Annexe.....	164
	Résumé.....	167
	Abstract.....	168

## Remerciements

Ce travail de recherche a été principalement réalisé en collaboration entre l'Unité de Recherche Matériaux Emergents (URME) de l'Université Ferhat ABBAS-Sétif1 (UFAS1), le laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443) de l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF), le Belgian Ceramic Research Centre (BCRC-BE) et le Laboratoire de Science des matériaux, de l'Université de Mons (UMONS-BE). Au travers de ces remerciements, je voulais m'adresser à toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce modeste travail voie le jour.

En premier lieu, je tenais à remercier l'ensemble des membres du jury, pour avoir accepté d'endosser ce rôle : au Pr. T. ALIOUANE, Pr M. GONON, Pr A. ROULA, Dr O. MERDRIGNAC-CONANEC, non seulement pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit, mais pour avoir accepté d'évaluer les résultats de ma thèse, et pour leurs commentaires perspicaces qui ont amélioré sans aucun doute ce manuscrit. Leurs questions très pertinentes et nos discussions enrichissantes ont permis d'approfondir ces travaux de thèse. Je suis redevable à ce comité pour leur extrême patience, conseils, idées et pour leurs encouragements.

Bien sûr, cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de mon équipe encadrante qui a réuni toutes les conditions pour mener à bien les travaux effectués lors de mes différents séjours. Tout d'abord, je tiens à exprimer mes remerciements profonds et particuliers à mes directrices de thèse Zahra MALOU HAMIDOUCHE et Anne LERICHE, pour cette opportunité de m'avoir encadrée et accompagnée tout le long de cette thèse et durant ce travail. Elles m'ont énormément aidée à avancer tout au long de ce projet, lors de nos discussions et de nos nombreux échanges. Je remercie ainsi mon encadrante Christine KERMEL de m'avoir si bien accueillie lors de mon premier jour, pour sa disponibilité pendant ces trois ans et ses différents conseils bien avisés. Merci à toutes les trois, pour vos conseils si précieux, pour tout le temps consacré à ce travail, votre patience et votre soutien continu pendant ces années de préparation de ce travail de doctorat. Je n'oublierai jamais leurs rigueurs professionnelles et leurs qualités humaines extraordinaires. Merci infiniment.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à F. CAMBIER, J. RENNOTTE, et C COURTOIS pour avoir bien voulu m'accueillir au sein de leurs laboratoires, ainsi que A.MERDES et M.HAMIDOUCHE. Sans leurs aides très précieuse, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Je souhaiterais aussi remercier le professeur M. GONON de m'avoir chaleureusement accueillie et éclairée en répondant à mes nombreuses questions posées à chaque fois que nous nous sommes rencontrés. Sans oublier qu'il m'a aussi ouvert les portes du laboratoire de Science des matériaux, de l'Université de Mons (UMONS-BE), où j'ai pu réaliser différents essais de caractérisation.

Je ne manquerais sûrement pas de remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de LMCPA, BCRC, et l'UMRE pour leur gentillesse, leur présence au quotidien et leur soutien inconditionnel.

Je remercie également Pr DUQUENNOY, monsieur Tahar KADI et madame Meriem Chrifi Alaoui du laboratoire DOAE de l'UPHF pour les mesures et les calculs réalisés. Merci madame Chrifi Alaoui d'avoir consacré une partie de son temps pour assister à ma soutenance.

J'exprime ma reconnaissance à Dominique HAUTCOEUR 'Docteur au BCRC' pour son aide, sa bonne humeur, son soutien moral, pour tout simplement tout ce qu'il m'a donné pour avancer, continuer et accomplir ce travail. Merci Dominique à toi et ta famille.

Mon ultime remerciement à ma famille qui m'a supportée jusqu'à aujourd'hui..

## **Introduction générale**

Le phénomène de l'érosion par du sable dans les régions sahariennes où le vent de sable crée un endommagement superficiel des matériaux fragiles, en particulier les verres (vitrages d'habitations, pare-brises des véhicules, plaques de protection des panneaux solaires...) constitue un danger progressif et permanent. Il limite la durée de vie des objets et des appareils exposés aux impacts des particules solides. Ces endommagements (micro-fissures, écaillage, rayures...) sont plus ou moins sévères selon les conditions environnementales. A cause de sa fragilité, le verre est très sensible à la présence des défauts de surface. La dégradation par impact de sable affecte d'une manière directe les propriétés mécaniques et optiques du verre comme la résistance mécanique, la transmission optique, la rugosité...

Afin de limiter les effets indésirables causés par l'érosion avec du sable, différentes techniques de renforcement ont été proposées pour neutraliser les fissures superficielles préexistantes à la surface du verre et celles créées par le sablage. Les nombreuses recherches menées sur les techniques de renforcement du verre ont permis d'améliorer ces différentes méthodes et d'en créer de nouvelles plus performantes. La maîtrise des propriétés du verre ainsi que des différents éléments chimiques qui rentrent en jeu dans ces procédés ont contribué à leur grand développement.

Avec les diverses méthodes de caractérisation qui existent actuellement, il devient possible de suivre les étapes d'évolution de ces processus ainsi que de les contrôler et de comprendre leurs effets sur les propriétés du verre traité.

Pour notre part, nous avons opté pour un renforcement par la modification dans un bain de sels fondus de  $\text{KNO}_3$  de la composition de la surface du verre par échange ionique et le dépôt de couches minces de  $\text{ZnO}$  par la méthode de spray pyrolyse dans le souci de conserver la transparence du matériau. Ces deux méthodes ont le bénéfice d'être simples et peu coûteuses et ont le mérite de garantir le meilleur des résultats.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'influence des paramètres technologiques des deux méthodes de renforcement sur l'efficacité du traitement obtenu ainsi que de mettre en évidence le renforcement mécanique du verre sans altérer ses propriétés optiques. Cette

étude s'intéresse aux propriétés mécaniques et optiques du verre traité ainsi qu'à son comportement vis-à-vis de l'érosion et du vieillissement.

Cette thèse s'organise en 3 chapitres.

Le phénomène de l'érosion, son mécanisme ainsi que ses paramètres sont décrits en introduction dans le premier chapitre afin de mieux comprendre le comportement du verre vis-à-vis de ce phénomène. Ensuite, quelques généralités sur le matériau sont présentées. Vu la grande fragilité du verre, et sa problématique par rapport à l'usure érosive par sablage, deux méthodes de renforcement superficiel thermochimique sont mises en avant avec beaucoup de détails. Le rappel bibliographique comporte, une description très riche de ces deux méthodes de renforcement, qui sont l'échange ionique et le dépôt de couche mince de ZnO par la technique de spray pyrolyse. Ce chapitre permet ainsi de cerner les différents paramètres entrant en jeu dans le processus de l'échange ionique et celui du dépôt de couche mince.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériaux, des dispositifs expérimentaux, des différentes techniques de traitement et de caractérisation mis en œuvre au cours de cette étude.

Le troisième et dernier chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec les différentes techniques d'investigation. Tous les résultats sont discutés, interprétés et comparés avec ceux trouvés dans la bibliographie.

Enfin, ce modeste travail s'achève par une conclusion générale, qui permet d'établir un bilan des résultats expérimentaux les plus pertinents obtenus.

CHAPITRE 01 :  
Rappels  
bibliographiques

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

## I. 1 Introduction

Dans les régions sahariennes du sud Algérien, les vents de sable sont considérés comme un phénomène destructeur et dangereux. Les impacts de sable provoquent la dégradation d'un grand nombre de matériaux, en particulier les verres (vitres d'habitations, parebrises, ...). Cet endommagement est généré par l'usure érosive causée par les impacts des grains de sable. Les défauts superficiels préexistants et ceux créés par l'érosion deviennent instables sous des sollicitations mécaniques et/ou thermiques et conduisent à la rupture catastrophique du verre en limitant son utilisation dans beaucoup de domaines. Ses propriétés mécaniques ainsi que sa qualité optique sont affaiblis d'une manière drastique.

La surface du verre influe sur ses propriétés optiques, physico-chimiques et en particulier son comportement mécanique. Dans la majorité des applications, c'est la surface qui est souvent exposée à une variété d'agressions externes (endommagement mécanique, corrosion,...). Cette altération des couches superficielles du verre affecte essentiellement la transmission optique des produits en verre ainsi que leur résistance mécanique.

Vu la problématique du verre par rapport à l'usure érosive par sablage et afin de neutraliser l'effet des défauts de surface et augmenter la résistance du verre vis-à-vis de l'érosion, plusieurs solutions ont été recommandées dans la littérature. Parmi ces solutions le renforcement superficiel thermochimique par la trempe chimique (le plus efficace [Dona 89]), la trempe thermique et le dépôt de couche mince. Le renforcement par échange ionique et le revêtement par dépôt de couche minces de ZnO ont le bénéfice d'être les deux méthodes dont l'utilisation est très simple et peu onéreuse. La modification de la composition en surface par échange ionique dans un bain de sel fondu de  $\text{KNO}_3$ , conduit à la formation de contrainte de compression en surface qui s'opposent à toute sollicitation externe. Alors que le dépôt de couche mince de ZnO toute en conservant la transparence du matériau couvrira toute la surface en neutralisant les fissures ouvertes.

La meilleure efficacité de ces deux traitements permettra de mieux contrer l'agression des tempêtes de sable envers les objets en verre. L'étude du mécanisme de l'érosion par du sable, ses différents paramètres et son processus s'avère d'une utilité absolue afin de mieux comprendre, minimiser ou limiter son incidence.



# Chapitre I : Rappels bibliographiques

## I. 2 Erosion par sablage

Dans la plupart des applications, l'état de la couche superficielle de la surface du verre est responsable des propriétés optiques et mécaniques du produit. Chaque altération dans ces couches affecte directement ces propriétés [Bous 98]. Dans le cas des verres pour vitrage, leur surface est exposée à une grande variété de conditions qui dépendent fortement des caractéristiques géographiques, climatiques et environnementales qui vont régir les réactions chimiques et physiques responsables de la corrosion et d'endommagements mécaniques [Maro 13, Ansa 18, Bens 18]. A titre d'exemple, le phénomène d'érosion par le vent de sable est très fréquent dans le sud du nord-africain et spécialement le sud d'Algérie (Sahara). La tempête de sable porte des particules généralement très dures et heurte les obstacles à des vitesses qui dépassent parfois 80 km/h [Elkh 16]. Aussi, le phénomène de l'érosion qui en découle est responsable de la dégradation de la surface d'un grand nombre d'objets en matériaux fragiles en particulier les céramiques et les verres. Les tempêtes de sable peuvent endommager la surface des pare-brises des véhicules, les optiques de voitures, les verres de protection des capteurs de plan infrarouge, les panneaux solaires et divers vitrages [Adjo 07].

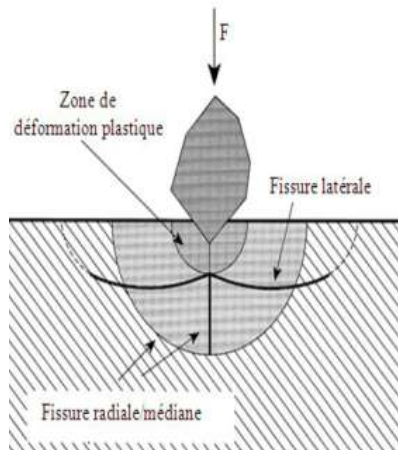
### I. 2.1 Processus d'érosion par sablage

Le phénomène de l'érosion avec des particules solides a été étudié d'une manière très détaillée dans la littérature [Ahme 20]. En 1977, Preece et Macmillan [Pree 77] ont proposé quatre définitions de l'érosion, c'est un terme qui décrit une myriade de processus. C'est un type d'usure associé à un enlèvement de matière créé par des impacts répétés. D'après Hutchings [Hutc 83], l'érosion a été définie par la norme ASTM (American Society for Testing and Materials en 1977) comme « une perte progressive de matière à partir de la surface solide d'un matériau causé par l'interaction mécanique entre cette surface et un fluide, un liquide ou des impacts répétés des particules solides ». Dalbehera [Delb 15] a mentionné que l'impact d'une particule solide contre une surface cible entraîne un enlèvement de matière en raison de dommages locaux généralement connus sous le nom d'usure érosive. Agarwal [Agar 20] a défini l'érosion comme la perte graduelle rencontrée après un frottement mécanique entre une surface solide et des particules solides.

L'érosion est finalement un phénomène complexe, qui peut se produire par l'impact des particules soit par projection soit par gravitation soit par sablage. Lorsque les surfaces du

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

verre sont impactées par les particules érodantes, des fissures radiales se forment perpendiculairement à cette surface [Ball 96]. Lorsque la particule quitte la zone d'impact, des fissures latérales se forment [Naya 03], se développent parallèlement à la surface du matériau puis se propagent en provoquant un écaillage. Lorsque ces fissures interagissent avec la surface, un enlèvement de matière se produit [Evan 78, Park 04, Bous 03] (Voir la figure I.1).



**Figure I.1:** Fissures médiane/radiale et latérale [Bout 99].

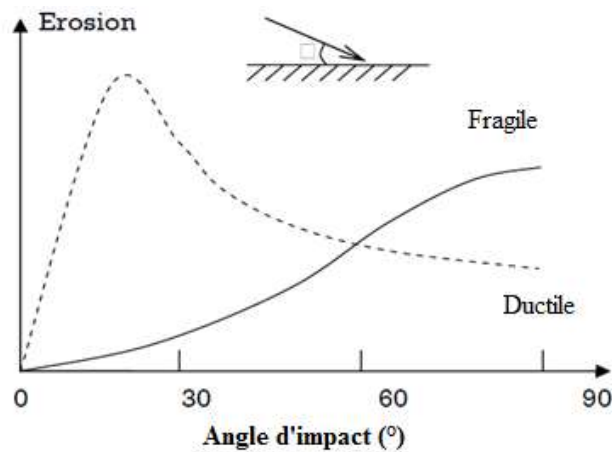
Une analogie est constatée entre la morphologie des fissures et les motifs de déformation causés par le sablage sur la surface du verre et ceux obtenus par un test d'indentation quasi-statique [Buij 94]. Le mécanisme de base de l'érosion par le sablage commence par le développement d'une fine fissure. Sous la contrainte de tensions résiduelles introduites, il provoque une déformation plastique [Weid 83] localisée au niveau des sites d'impact et accompagnée d'une micro-fracture du matériau. Le processus d'érosion des matériaux fragiles tels que le verre est de type élasto-plastique [Mars 82, Buij 94]. Cette théorie permet d'expliquer que les fissures latérales, sous l'effet des contraintes de tension au cours de l'érosion, croissent, se propagent et par la suite forme des écailles. L'examen détaillé des sites d'impact dans les matériaux endommagés indique qu'une zone de déformation plastique intense se forme lors du contact, sous la zone immédiate du contact [Hock 75, Hock 78, Lawn 80, Evan 78].

Dans le cas de l'érosion du verre avec particules dures et pointues, les fissures latérales de surface se propagent vers l'extérieur et les fissures radiales se propagent à partir de la zone

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

du contact normale à la surface [Mars 82]. En revanche, il a été considéré que les fissures latérales sont responsables de la perte de masse de la surface du matériau et les fissures radiales sont la principale source de dégradation de la résistance [Ritt 84]. D'après Verspui et al [Vers 98], ces fissures dépendent de l'énergie cinétique de la particule érodante.

Le comportement d'usure érosive des matériaux dépend de leur caractère fragile ou ductile [Rani 20] (Figure I.2). Pour les matériaux ductiles le taux d'érosion est maximal à des angles d'impact faibles,  $15 < \alpha < 30$  alors que pour les matériaux fragiles le taux d'érosion est maximal à  $\alpha = 90^\circ$  (Figure I.2). Dans le cas de composites renforcés la valeur la plus élevée du taux d'érosion est entre  $45 < \alpha < 60$ , ces matériaux présentent un comportement semi-ductile [Arju 06, Lagu 15, Chou 20, Kulk 01].



**Figure I.2** : Courbes typiques montrant la variation de l'érosion avec angle d'impact: (a) pour un métal ductile; (b) pour un matériau fragile. [Hutc 92].

## I. 2.2 Paramètres influençant l'érosion

Le comportement à l'érosion d'un matériau dépend d'un grand nombre de paramètres tels que l'angle et la vitesse d'impact, les propriétés de la cible (dureté, ténacité), les propriétés des particules projectiles (forme, dureté, taille...etc) [Arju 06]. Ils ont été regroupés en trois catégories distinctes :

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

## **I. 2.2.1 Paramètres liés au matériau de la cible**

La composition chimique de la cible ainsi que sa nature (fragile ou ductile) ont une grande influence sur l'érosion. Le comportement d'une cible en métal à l'usure érosive est totalement différent de celle du verre, matériau fragile, et très sensible aux défauts de surface.

La surface d'un matériau fragile joue un rôle très important pour déterminer ses différentes propriétés : physiques, chimiques et mécaniques. Dans la majorité des applications, la surface d'un produit au cours de son utilisation, subit une variété d'agressions externes sous différentes conditions. Par conséquent la rugosité de la surface est un élément déterminant pour étudier la résistance du verre à l'usure érosive. On peut ajouter d'autres facteurs tels que : la dureté ainsi que la résistance à la propagation des fissures, si le matériau est tenace la perte de la matière enlevée au cours de ce processus est faible [**Ship 96**].

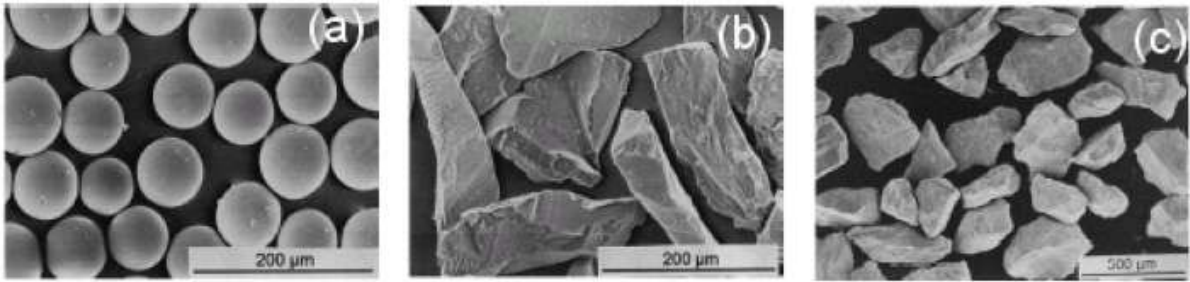
## **I. 2.2.2 Paramètres liés aux particules érosives**

L'effet des caractéristiques des particules érosives sur le mécanisme d'érosion est d'une grande importance. On présentera l'essentiel de ces caractéristiques dans le paragraphe suivant :

### **I. 2.2.2.1 Forme des particules**

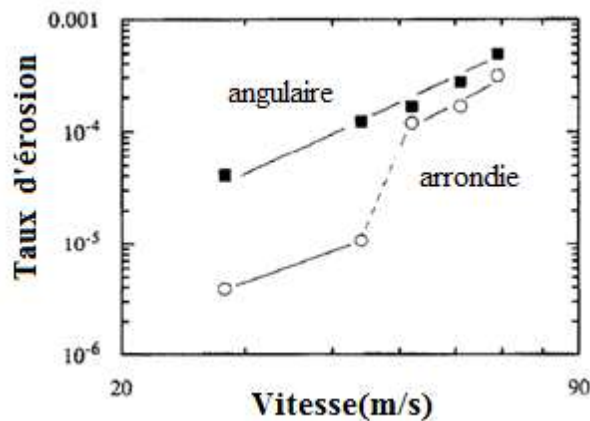
En ce qui concerne la forme des particules érosives, on peut distinguer les particules anguleuses ou sphériques comme illustré sur **la figure I.3**. Les études portant sur l'effet de la forme des particules érosive sur le processus d'érosion sont très limitées. La plupart des modèles sont basés sur l'analogie entre l'impact des particules solides et la technique de l'indentation [**Slik 98**]. D'après Lawn [**Lawn 93**], les impacts créés par des particules sphériques sont similaires à ceux créés par l'indentation Hertzienne ; par contre, ceux qui sont obtenus par des particules angulaires produisent des défauts identiques aux empreintes obtenues dans le cas de l'indentation Vickers (la théorie élasto-plastique) [**Gorh 99**].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.3:** Photos MEB de particules de formes et natures différentes (a) billes de verre (63-106  $\mu\text{m}$ ) (b) alumine anguleuse (106-125  $\mu\text{m}$ ) (c) carbure de tungstène anguleux (212 $\mu\text{m}$ ) [Feng 99].

Dans le travail de Sparks et Hutchings en 1991[Spar 91], des particules de silice érodées ont été utilisées, de taille constante (125-150)  $\mu\text{m}$  mais avec des formes différentes ; angulaires et arrondies. La figure I.4 montre la variation du taux d'érosion en fonction de la vitesse d'impact pour les deux types de particules de silice à un angle d'impact de 30°. Le taux d'érosion dû à la silice angulaire est beaucoup plus élevé que celui de la silice arrondie. Avec des particules arrondies, il faut des vitesses très élevées (55m/s) pour obtenir un taux d'érosion équivalent.



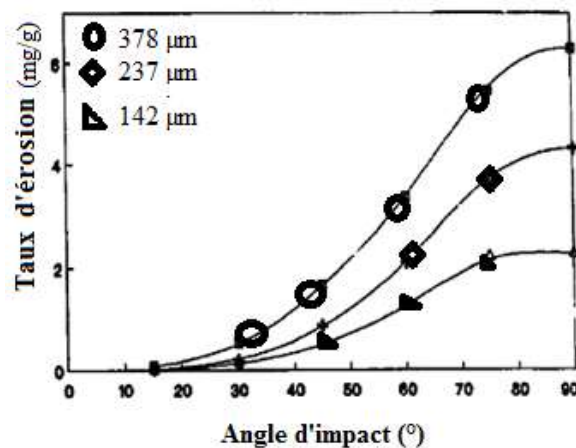
**Figure I.4:** Le taux d'érosion présenté en fonction de la vitesse d'impact pour une vitrocéramique de silicate érodée à un angle d'impact de 30° par des particules de silice de deux formes différentes : angulaire et arrondie [Spar 91].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

Barkoula et al [Bark 02] déclarent que la déformation plastique est favorisée lorsque les particules d'érosion sont sphériques, tandis que les particules pointues et tranchantes causent une fragmentation fragile. La particule sphérique a une surface principalement incurvée, tandis qu'une particule pointue se compose de zones plates reliées par coins à de petits rayons critiques [Stac 94]. Xie et al [Xie 96] ont confirmé que le taux d'érosion obtenu avec des particules arrondies est plus faible que celui obtenu par les formes pointues. Ces particules sont plus efficaces et plus sévères pour éroder la surface du verre.

## I. 2.2.2.2 Taille des particules

La taille des grains érosifs influe significativement sur le phénomène d'érosion [Anti 18]. Dans le travail de Ballout et al [Ball 96], où des échantillons en verre ont été érodés en utilisant des grains d' $Al_2O_3$ , il a été montré que le taux d'érosion augmente avec l'augmentation de la taille des particules érosives (Figure I.5). Ce paramètre peut changer le mécanisme d'usure, Sheldon et Finnie [Shel 66] ont mentionné qu'on peut avoir une transition d'un comportement fragile à ductile lorsque des matériaux nominalement fragiles sont érodés par des particules de plus en plus petites.



**Figure I.5:** Taux d'érosion en fonction de l'angle d'impact pour différentes tailles de particules avec une vitesse de 73m/s [Ball 96].

## I. 2.2.2.3 Propriétés mécaniques des particules

Il est connu que la quantité de la matière enlevée après l'érosion dépend des propriétés mécaniques des particules érosives. Les plus essentielles de ces propriétés sont la dureté et la

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

ténacité. Le taux d'érosion dépend de la dureté des particules d'érosion [Khan 17]. Dans le travail de Goodwin et al [Good 69], des lois empiriques ont été établies reliant la dureté des grains érosifs et la quantité de la matière enlevée. Afin de diminuer le taux d'usure pour un matériau qui a subi une forte érosion, les méthodes de renforcement offrent les meilleures alternatives [Rita 20].

La ténacité des particules érodées peut influencer le phénomène d'érosion. Lorsqu'une particule se brise en plusieurs fragments, l'énergie initiale et donc les contraintes sur la surface sont réparties sur une plus grande surface. Du point de vue énergétique, la fracture de la particule a un effet de réduction de l'usure. Cependant, si les fragments érodés produits ont des bords plus nets que les particules d'origine, l'usure peut également augmenter [Bark 02].

## I. 2.2.3 Paramètres liés aux conditions d'érosion

L'érosion des matériaux fragiles dépend étroitement des conditions d'essai tels que l'angle d'impact, vitesse, température, la masse de particules projetées, la durée d'exposition....

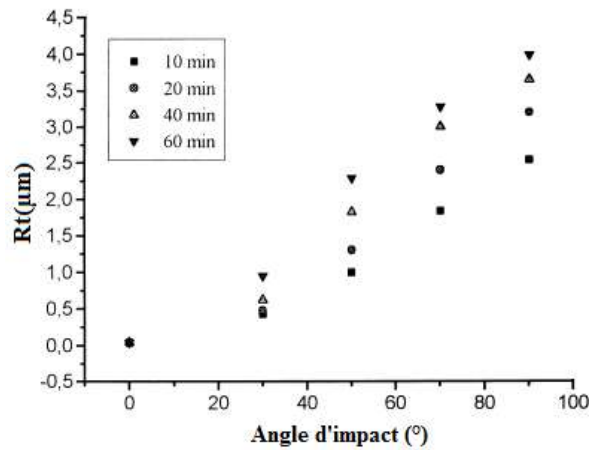
### I. 2.2.3.1 Angle d'impact

L'angle d'impact peut être défini comme l'angle entre le plan de la surface érodée et la trajectoire des grains érosives, juste avant l'impact. Lorsque ces particules se déplacent selon un mouvement parallèle à la surface du matériau exposé, l'angle d'impact est  $0^\circ$  et aucun phénomène d'érosion ne peut avoir lieu. En revanche si elles sont en mouvement normale à la surface, l'angle d'impact est de  $90^\circ$  [Patn 08, Patn 09].

La figure précédente (**figure I.5**) présente l'évolution du taux d'érosion en fonction de l'angle d'impact, [Ball 96]. Il augmente avec l'augmentation de l'angle d'impact pour les trois tailles des particules.

La rugosité totale  $R_t$  dépend significativement de l'angle d'impact et de la durée du sablage, elle augmente au fur et à mesure que ces deux paramètres augmentent (**Figure I.6**) [Bouz 00].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.6:** Variation de la rugosité totale  $R_t$  en fonction des angles d'impact pour différentes durées de sablage pour un verre silico sodo calcique [Bouz 00].

## I. 2.2.3.2 Vitesse des grains érosifs

Pendant l'érosion, la vitesse des grains érosifs joue un rôle décisif [Guld 80] car elle détermine l'énergie cinétique mise en jeu [Patn 08-1, Patn 08-2]. L'énergie cinétique ( $E_c$ ) est liée à la masse projetée des particules ( $m$ ) et à la vitesse de ces particules ( $V$ ) selon la relation fondamentale suivante (I.1) :

$$E_c = \frac{1}{2} m V^2 \quad (\text{I.1})$$

Où  $m$  et  $V$  sont la masse projetée et la vitesse des particules érosives respectivement.

Selon Slikkerveer et al [Slik 98], la taille des fissures latérales augmente avec l'augmentation de la vitesse des particules érosives. À faible vitesse, des systèmes de fissures bien développés se forment sur le site d'impact et la force d'impact est insuffisante pour produire l'endommagement de la surface. La seule usure érosive qui peut avoir lieu se produit par fatigue c'est-à-dire à la suite de faibles impacts répétés dans le même endroit. Par contre dans le cas des vitesses extrêmement élevées, l'énergie cinétique est importante et les particules s'enfoncent dans le matériau, des fissures de tailles importantes se forment et des écaillements de la surface auront lieu après le départ des particules [Wled 83, Evans 78]. A cette vitesse, les particules subissent aussi une dégradation [Buij 95].



# Chapitre I : Rappels bibliographiques

Dans du verre, Buijs et Pasmans [Buij 95] mentionnent que le mécanisme d'érosion présente une transition en fonction de la vitesse des particules. Cette transition est associée au passage d'un comportement ductile à un comportement fragile.

L'état de surface aussi peut être affecté par la vitesse des particules projetées. Les mêmes auteurs (Buijs et Pasmans) [Buij 94] ont érodé un verre silico sodo calcique par la projection de particules en alumine. Ils ont montré que la rugosité totale  $R_t$  augmente en fonction de la vitesse des particules (Figure I.7) ce qui affecte aussi la transparence des échantillons.

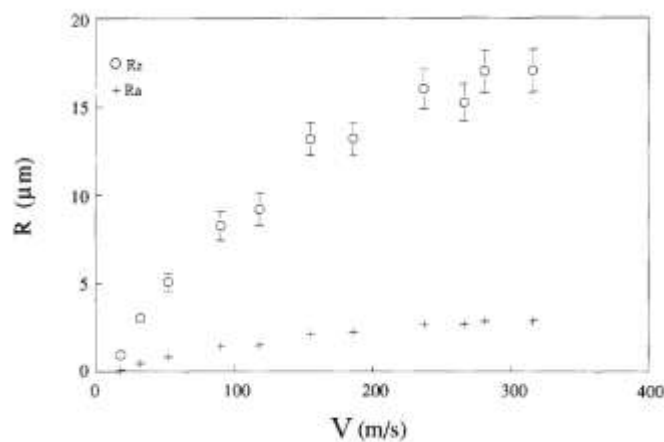
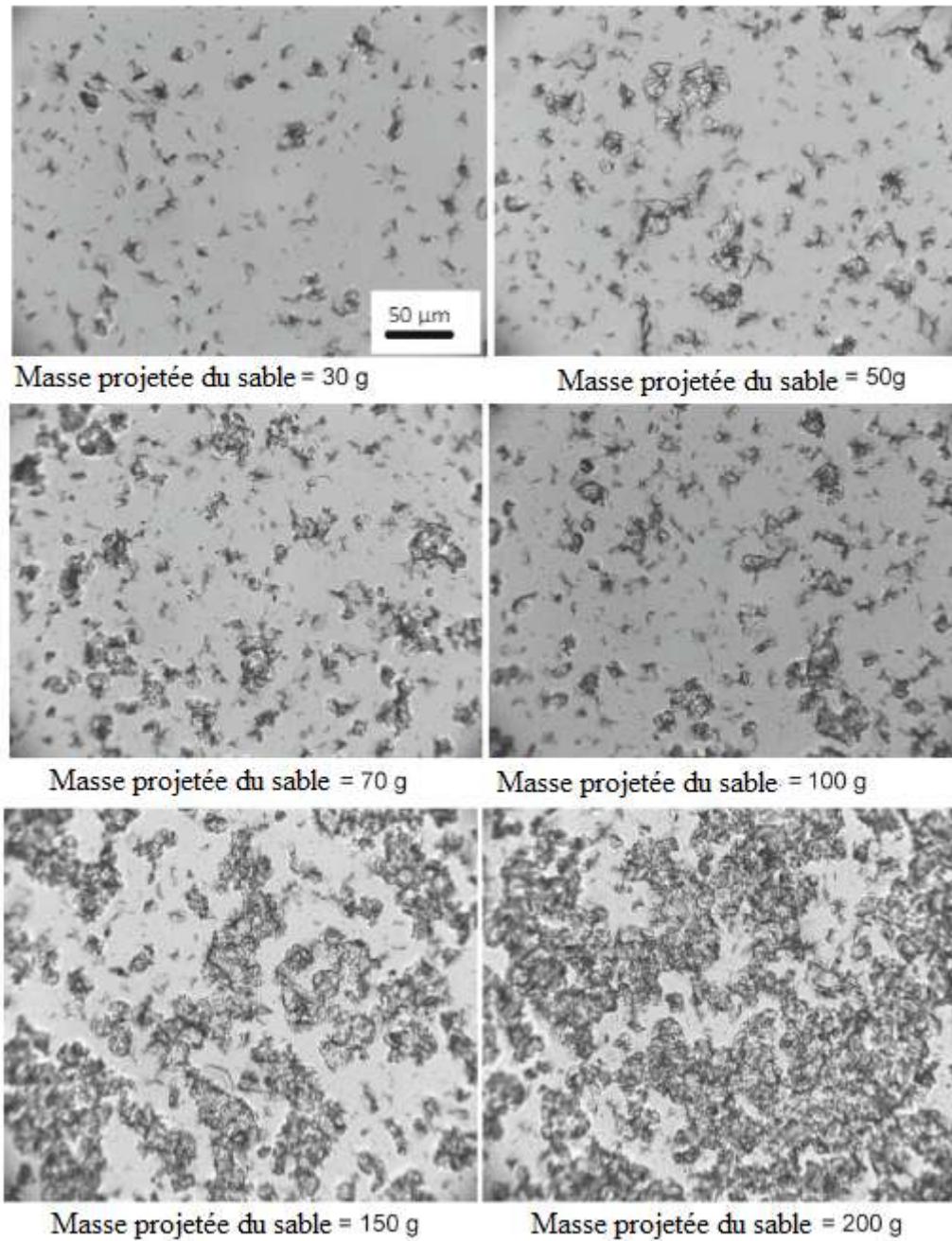


Figure I.7: Rugosité totale  $R_t$  en fonction de la vitesse des particules [Buij 94].

### I. 2.2.3.3 Masse projetée des particules

Malou et al [Malo 19] ont montré que le nombre de défauts créé par des impacts de sable augmente au fur et à mesure que la masse de sable projetée est plus élevée (Figure I.8). L'augmentation de la masse projetée conduit à une diminution conséquente de la résistance mécanique du verre sablé [Roum 15].

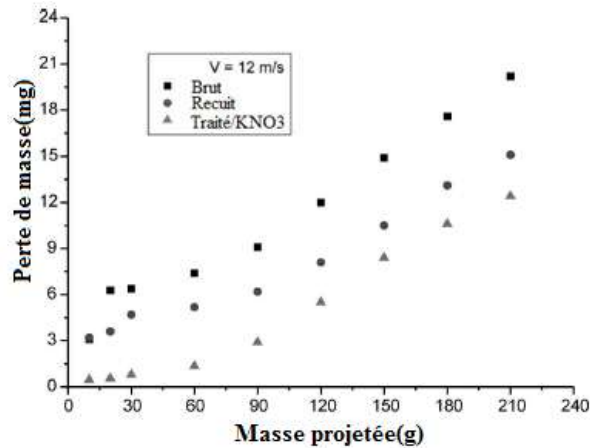
# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.8 :** Micrographies des surfaces du verre érodé avec différentes masses projetées de sable [Malo 19].

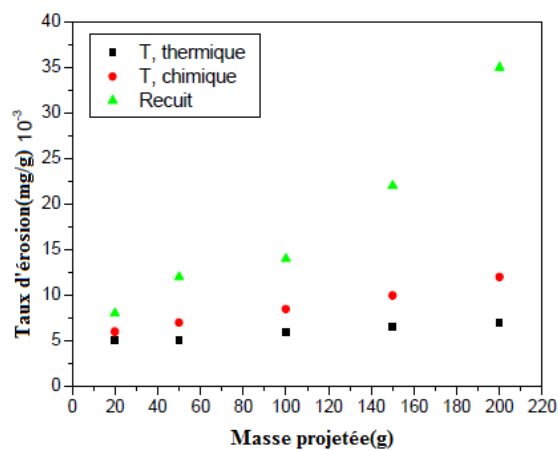
Bousbaa et al [Bous 03] ont utilisé les trois états du verre : brut, recuit, trempé chimiquement dans un bain de nitrate de potassium. La trempe chimique permet de diminuer l'effet de l'érosion par sablage (Figure I.9).

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.9:** Perte de masse en fonction de la masse projetée de sable pour différents états du verre [Bous 03].

Bouaouadja et al [Boua11] ont utilisé du verre dans trois états différents : recuit, trempé thermiquement et trempé chimiquement (pour 5h à 460°C dans un bain de  $\text{KNO}_3$ ). Il a été constaté que la trempe thermique est la plus efficace des traitements de renforcement contre l'érosion par sablage. Le verre le moins résistant est celui à l'état recuit (Figure I.10).

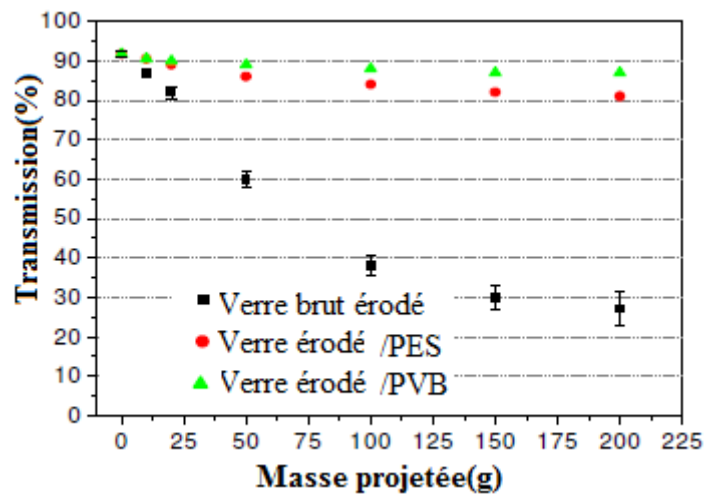


**Figure I.10:** Taux d'érosion en fonction de la masse projetée de sable pour différents états du verre [Boua 11].

Dans le travail de Bouaouadja et al [Boua 11], trois états de verre ont été érodés : brut, revêtu avec du polyvinyl butyrate PVB et revêtu en utilisant du polyester PES. (Figure I.11).

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

La chute de la transmission après l'érosion peut être minimisée après un dépôt de couche mince.



**Figure I.11:** Transmission en fonction de la masse projetée de sable pour différents états du verre [Boua 11].

Il est possible de réduire l'effet de l'érosion par sablage sur la surface du verre, en utilisant le renforcement du verre : soit par la trempe thermique, la trempe chimique ou le dépôt de couche mince.

## I.3 Généralités sur le verre

Plusieurs définitions ont été données au verre, la première a été établie par Tamman : « Les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux » [Scho 91]. Cependant, J. Zarzycki [Zarz 82], a proposé la définition suivante : « Le verre est un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux. ». Cette définition est plus technique ; dans le langage courant, le verre signifie un matériau fragile et transparent bien connu depuis longtemps. C'est difficile de donner avec précision la définition exacte du verre. L'ASTM (American Society for Testing Materials) [Scho 91], définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, toute en évitant la cristallisation ». Ceci exprime la même chose que les définitions précédentes, et elle exclut les verres polymères.

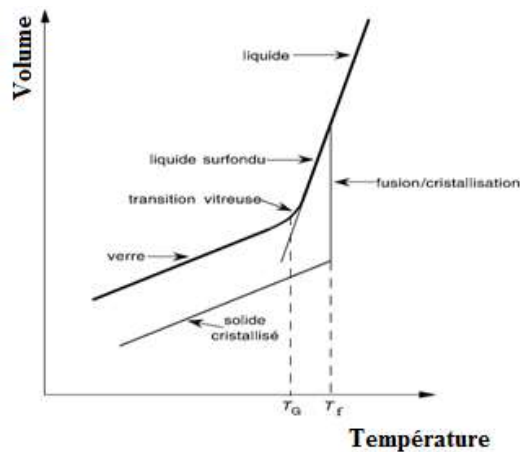
# Chapitre I : Rappels bibliographiques

Avec l'évolution de la technologique, le champ d'utilisation du verre n'a cessé de se développer, surtout dans le domaine optique pour fabriquer divers composants optiques tels que : les lentilles.... A cause de sa large gamme d'utilisations, il devient indispensable dans des applications de haute précision et haute qualité. L'utilisation des fibres optiques dans le secteur des télécommunications constitue une autre application révolutionnaire du verre. Ces fibres qui sont des fils en silice peuvent diffuser l'information plus rapidement que des fils en cuivre.

Il est bien connu que le verre est fabriqué avec du sable, en précisant que la matière principale est la silice contenue dans le sable. Une grande majorité des verres est obtenue par la fusion de cette matière suivie d'un refroidissement sans cristallisation. . Le verre ainsi figé conserve le désordre de la phase liquide. On peut dire que la manière classique de produire un verre consiste à le refroidir suffisamment rapidement pour que la cristallisation ne puisse se produire. Lors du refroidissement du verre, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion ( $T_f$ ) dans un état métastable de surfusion. L'étude de ce phénomène permet de définir deux températures :  $T_f$  est sa température de fusion et  $T_g$  est sa température de transition vitreuse [**Zarz 82**].

Le phénomène de la transition vitreuse peut être expliqué par l'évolution du volume en fonction de la température (Voir la **figure I.12**). Cependant, si le refroidissement depuis l'état liquide stable est continu et rapide jusqu'à une très basse température, ce liquide passe dans un intervalle de température où il se trouve dans un état de surfusion. Cet état métastable va se figer afin de donner naissance au verre à la température ambiante. Ce passage continu du liquide surfondu du verre à haute température vers la température basse est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse  $T_g$  peut être définie comme l'intersection des courbes à partir du liquide et du verre solide. L'étendue de ce domaine dépend de la nature du verre ainsi que de la vitesse de refroidissement [**Bart 05**]. L'absence de cristallisation a des conséquences sur le matériau. Elle est responsable des propriétés viscoplastiques ainsi que des propriétés de transparence optique.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.12** : Phénomène de transition vitreuse [Bart 05].

## *I. 3.1 Comportement élastique et comportement fragile*

Le verre est considéré comme un matériau élastique et fragile [Bart 05]. En raison de son état fragile, il n'y a pas de déformation plastique. Lorsqu'il est soumis à une contrainte dépassant sa limite élastique, une fracture brutale se produit. Dans ce cas, le verre obéit précisément à la loi de Hooke [Rune 69, Scho 91].

La rupture fragile est un phénomène brutal. Elle libère une énergie élastique. Une partie de cette énergie se transforme pour créer une nouvelle surface généralement perpendiculaire à la contrainte appliquée. Une autre partie est dissipée irréversiblement sous forme de vibrations mécaniques [Bart 05].

En fait, la fracture commence à partir du défaut le plus critique (fissure) généralement à la surface. Au niveau de ce défaut, si la contrainte appliquée est suffisante, les fissures se propagent d'une manière instable jusqu'à la rupture [Lawn 93, Zarz 82].

La résistance mécanique d'un produit en verre dépend principalement de l'état de sa surface principalement les défauts de surface à partir desquels les fissures se développent [Rune 69]. La répartition et l'importance des défauts superficiels affectent la résistance de l'objet fabriqué. Ces défauts superficiels entraînent des propriétés mécaniques mesurées nettement inférieures à leurs valeurs théoriques. Donald [Dona 89] a mentionné que la résistance mécanique théorique du verre a été estimée de l'ordre de  $E / 10$ , où  $E$  est le module d'Young. Cela suggère que les verres devraient présenter des résistances de l'ordre de 7 000

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

MPa. Cependant, en pratique les résistances dépassent rarement les 100 MPa. Ce grand écart entre les résistances théoriques et pratiques a été expliqué par la présence inévitable des fissures en surface.

Ces défauts affectent aussi notablement la transmission optique, car ils provoquent la diffusion et l'absorption de la lumière qui diminuent de ce fait la transparence [**Rao 86, Lomb 02**].

## *I. 3. 2 Propriétés optiques*

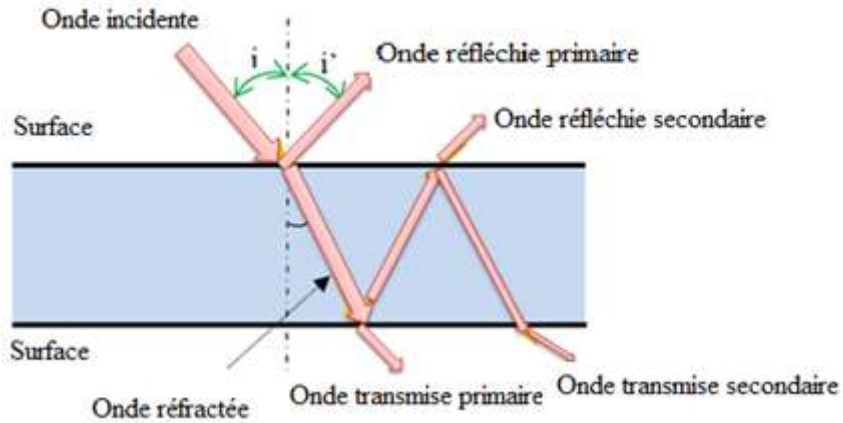
### **I. 3. 2.1 Transparence**

La transparence à la lumière est souvent considérée comme la propriété la plus connue du verre. Elle peut être définie comme l'aptitude d'un rayonnement électromagnétique ou un faisceau lumineux de traverser un objet et dépend de la longueur d'onde de ce rayonnement.

En effet, le verre possède la transparence aux rayonnements. La lumière peut s'y propager librement puisqu'il ne contient aucun obstacle de discontinuité (porosité, joints de grains,...), comme les joints de grains, qui la diffuserait ou la réfracterait [**Bart 05**], c'est-à-dire il n'y a pas d'interaction avec la lumière. L'interaction la plus forte est présente lorsque des électrons libres sont présents dans une substance. Les métaux sont de telles substances, qui sont donc totalement imperméables à la lumière. Plusieurs conditions entrent en jeu pour qu'un verre puisse transmettre les rayons lumineux telles que l'homogénéité et le coefficient d'absorption très faible. Afin de minimiser les phénomènes de réflexion et de diffusion de la lumière, les surfaces du verre doivent être bien parallèles et très lisses.

Lorsqu'un rayon lumineux incident traverse un verre (Voir la **figure I.13**), il subit un ensemble de réfractions à chaque interface verre /air. La valeur de la réfraction dépend fortement de l'angle d'incidence du rayon, l'état des surfaces, et de l'indice de réfraction du verre ; la majorité des verres présente un indice d'environ  $n=1,5$ . En plus, la présence des particules adhérentes, des impuretés et des défauts en surface provoque des phénomènes de diffusion et d'absorption de la lumière. Dans un cas parfait où les surfaces sont parfaitement lisses et bien propres, avec une incidence normale, la perte par réflexion à travers une lame de verre est de l'ordre de 8% [**Scho 91**].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.13** : Interaction d'une onde lumineuse incidente avec une lame de verre.

## I. 3. 2.2 Transmission

La transmission du verre est responsable de son utilisation dans le vitrage [Hein 96]. Le pourcentage de transmission de la lumière à travers une paroi de verre dépend des propriétés optiques du verre et de la longueur d'onde de la lumière incidente. En général, on peut dire que la transmission à travers le verre en feuille, le verre plat et le verre flotté est d'environ 85 à 90% de la lumière incidente dans la région visible du spectre [Rune 69].

La transmission diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. À des longueurs d'onde supérieures à 3000 nm, il y a une très faible transmission de la lumière à travers le verre plat ordinaire [Rune 69].

## I. 3.2.3 Réflexion

La vue des objets derrière une vitre, des éléments d'affichage, des instruments de mesure..., est souvent perturbée par la réflexion de la lumière sur la surface du verre. La réflexion sera de 0,04 à partir de chaque surface. Environ 8% de la lumière incidente sous un angle de  $90^\circ$  est réfléchi dans de tels cas, et elle augmente avec l'angle d'incidence [Rune 69, Hein 96].

Un revêtement à partir d'une solution à base de nitrate d'argent permet d'avoir une surface réfléchissante « un miroir ». Un verre plat de haute qualité sans défaut est nécessaire



# Chapitre I : Rappels bibliographiques

pour fabriquer des miroirs qui offrent à l'observateur une image naturelle et non déformée. Le verre flotté est le verre le plus économique utilisé pour répondre à ces exigences [Hein 96].

## I. 3.2.4 Diffusion de la lumière

Les défauts existants dans le verre, la rugosité ou bien la saleté à la surface peuvent être considérés comme des points de diffusion de la lumière. Le phénomène de diffusion créé par la rugosité de la surface conduit à l'abaissement de la transmission optique.

Bouaouadja et al. [Boua 00] ont mentionné que la rugosité de la surface d'un verre est responsable d'une grande partie de la perte de la transmission, elle chute de 92% à 76%. Cette perte est essentiellement liée à la diffusion de la lumière due aux défauts de la surface.

## I. 3. 3 Propriétés mécaniques du verre

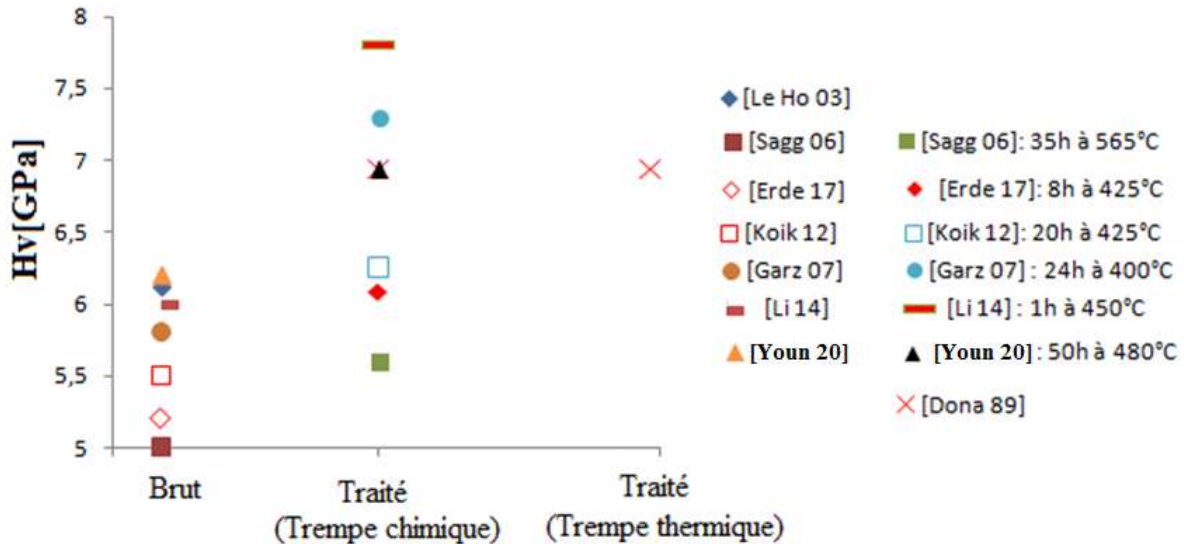
Le verre possède une grande élasticité, une forte résistance à la compression, mais il est fragile et faible à la traction [Bart 05]. Il a un comportement particulier par rapport à la propagation des fissures. Deux conséquences mécaniques essentielles de la dégradation superficielle du verre : les fissures se propagent en principe depuis la surface vers l'intérieur et les défauts sub-microscopiques à cette surface diminuent les valeurs théoriques de la résistance à la traction, ainsi il en résulte une grande dispersion dans ces valeurs. La fragilité du verre est la propriété principale responsable de la limitation de son utilisation dans certaines applications.

### I.3.3.1 Dureté

C'est la résistance d'un verre à la pénétration d'un indenteur. La dureté mesure la résistance plastique d'une surface au chargement de contact, c'est-à-dire sa résistance à la déformation permanente. La plupart des expériences sont réalisées à l'aide d'une pyramide (à quatre côtés) de diamant Vickers. Lorsque la pyramide est chargée au-dessus du seuil plastique, après l'essai, la pression moyenne ou la dureté  $H$  peut être déterminée. Elle est définie par le rapport entre la charge appliquée ( $F$ ) et la surface projetée ( $A_p$ ) de la déformation permanente laissée par le pénétrateur. Cette surface peut être déterminée à partir des diagonales des empreintes ( $A_p=2a^2$ ) observées sous des charges élevées au moyen de la microscopie optique. La dureté est  $H=F/A_p$ .

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

La **figure I.14** présente les valeurs de la dureté du verre brut et du verre traité par la trempe chimique et la trempe thermique. La valeur moyenne HV du verre silico-sodo-calcique est de l'ordre de 5 à 6 GPa. La dureté peut atteindre des valeurs supérieures après une trempe thermique ou un traitement avec l'échange ionique dans un bain de nitrate de potassium. Les différentes valeurs obtenues dépendent des conditions de traitement.



**Figure I.14:**Dureté Vickers du verre : brut, traité avec la trempe chimique et la trempe thermique [Le Ho 03, Sagg 06, Erde 17, Garz 07, Li 14, Koik 12, Youn 20, Dona 89].

## 1.3.3.2 Ténacité

C'est la résistance d'un matériau à la propagation des fissures. Elle peut être déterminée à partir des fissures radiales  $2c$  développées à la suite du test d'indentation. La valeur moyenne du  $K_{IC}$  du verre brut est de l'ordre de  $0,74 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Elle peut atteindre une valeur de  $1,39 \text{ MPa}\sqrt{m}$ , après un renforcement par la trempe chimique [Youn 20].

## 1.3.3.3 Contrainte à la rupture :

Généralement pour le verre, les sollicitations se font en mode de flexion et la résistance moyenne obtenue est comprise entre 70 et 100 MPa. La valeur de la contrainte à la rupture du verre traité avec la trempe chimique en utilisant le  $\text{KNO}_3$  est de  $260 \text{ MPa}$  [[Glas 00].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

## I. 4 Renforcement du verre

La fragilité du verre est provoquée par l'absence de déformation plastique, elle est accentuée par la présence aléatoire de défauts de surface. [Zarz 82, Lawn 93].

Ils peuvent être divisés en deux groupes :

- Les défauts de surface et couches proches de la surface du verre.
- Les défauts en masse du verre qui naissent lors de la cuisson au moment de la sortie du four.

Pour renforcer le verre, différents traitements ont été proposés :

- En changeant la structure du verre par la production d'un verre avec une structure sans défaut pour augmenter la résistance mécanique. [Soli 15]
- En modifiant la structure de la surface du verre pour réduire les défauts superficiels, en créant des contraintes de compression à la surface lors d'un traitement thermique (trempe thermique) ou d'un traitement thermochimique (trempe chimique) [Karl 10].
- En déposant une couche de protection qui empêche la formation de défauts de surface. [Soli 15]
- En éliminant les défauts dans les couches superficielles de la surface...[Soli15]

Dans cette partie de l'étude bibliographique, nous allons décrire les différentes techniques permettant de renforcer et d'accroître la résistance mécanique des articles en verre, un intérêt particulier est réservé à la trempe chimique par l'échange ionique et le dépôt de couche mince par la spray-pyrolyse.

### I. 4.1 Méthodes de renforcements

Le renforcement du verre par des méthodes thermiques ou thermochimiques est basé sur la création de contraintes de compression dans ses couches superficielles. Les contraintes de compression localisées au voisinage de la surface freinent la propagation des fissures vers le volume, et neutralise l'effet des défauts superficiels initiateurs de la rupture. Cette dernière se produit à cause de l'activation d'une microfissure superficielle sous l'effet de sollicitations mécaniques extérieures. Deux techniques sont possibles : la trempe thermique et la trempe

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

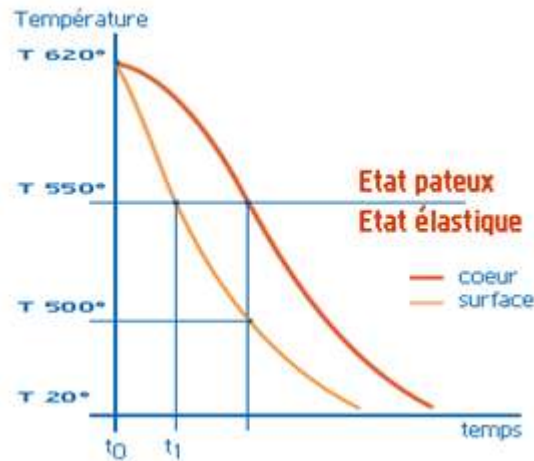
chimique. La première se réalise par le chauffage au-dessus de  $T_g$  de l'objet en verre, suivi d'un refroidissement brutal. Pour la deuxième, on modifie à une température adéquate la nature chimique des couches superficielles.

## I. 4.1.1 Trempe thermique

Le renforcement du verre par refroidissement rapide est connu depuis le XVII<sup>e</sup> siècle. Il aurait été découvert par le prince Rupert d'Allemagne [**Bart 05**] qui avait observé qu'une goutte de verre fondu tombant dans de l'eau peut former une larme solide de très grande résistance mécanique [**Guil 90**]. La surface se fige et le cœur reste encore chaud, ce qui permet de former une coque solide remplie de matière visqueuse, qui va se contracter en se refroidissant. Cette contraction produit une forte contrainte de compression permanente dans les couches superficielles de la goutte à froid de sorte qu'il faut une force très grande pour produire la contrainte d'extension nécessaire à l'initiation de la rupture. Notons que la coque en se formant doit s'étirer pour envelopper son contenu qui est plus chaud. C'est à cause de cet étirage, qui n'est que partiellement élastique, que la coque se trouve en compression lorsqu'elle et son contenu, après refroidissement, sont de nouveau à la même température [**Bart 05**].

Le principe de la méthode consiste à chauffer l'objet en verre façonné sous sa forme définitive à une température au-dessus de la zone de transition vitreuse au voisinage de son point de ramollissement. Une fois la température homogène au sein de l'objet en verre, sa surface est refroidie rapidement par soufflage avec un jet d'air comprimé à la sortie du four [**Robr 65, Rune 69, Hein 96, Dona 89**]. Au contact du jet d'air, les couches externes du verre deviennent rigides, alors que les couches internes (cœur) sont encore visqueuses [**Daud 98, Scho 91**] (Voir **figure I.15**).

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.15** : variation de la température en fonction du temps pour le verre silico sodocalcique trempé thermiquement [Bart 05].

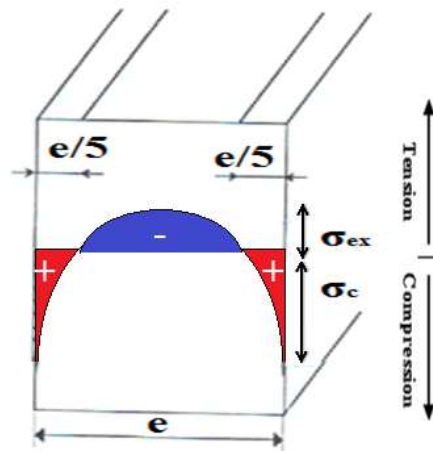
Lorsque l'objet est finalement refroidi à la température ambiante, le "cœur" encore chaud doit se contracter plus que la "peau". Cette contraction différentielle conduit à l'apparition des contraintes de compression dans les couches externes. Les contraintes de compression dans les couches voisines de la surface sont équilibrées par les contraintes d'extension dans les couches internes [Zarz 79]. En procédant de cette façon, on peut augmenter jusqu'à quatre fois la résistance mécanique du verre. La résistance d'un verre trempé est quatre à cinq fois supérieure à celle d'un verre recuit, elle atteint une valeur de 500MPa [Dona 89]. Il ne peut être brisé que si une force suffisante est appliquée pour surmonter les contraintes de compression créées en surface [Rune 69].

Dans l'industrie, la trempe thermique à l'aide de jets d'air peut être appliquée aux feuilles de verre d'épaisseurs comprises entre 2 et 20 mm. Si l'une de ces feuilles convenablement trempées se fracture, des morceaux ayant la forme de petits dés aux arêtes non coupantes se forment, alors que la fracture du verre recuit produit des fragments aux bords très acérés [Bart 05].

La distribution des contraintes dans une lame de verre trempé thermiquement en fonction de la profondeur est approximativement parabolique. Les contraintes de compression maximales sont en surface et les contraintes de tension maximales sont dans le centre. La tension centrale a une amplitude d'environ la moitié de celle de la surface de compression

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

[Mars 77]. Le plan où la contrainte est nulle est situé à une profondeur approximativement égale à 1/5 de l'épaisseur (Voir **figure I.16**) [Jun 05].



**Figure I.16** : Distribution du profil des contraintes dans une feuille de verre trempée thermiquement [Zarz 82, jun 05].

$\sigma_{ex}$  : contrainte d'extension.

$\sigma_c$  : contrainte de compression.

L'intensité de contrainte développée dépend de deux paramètres [Pepi 14]:

- ❖ Le coefficient de dilatation thermique du verre.
- ❖ L'épaisseur de l'objet en verre conditionne la vitesse de refroidissement du cœur.

## I.4.1.2 Trempe chimique

La trempe chimique est la technique la plus commode et la plus employée pour le renforcement mécanique du verre. Cette méthode consiste à modifier la nature chimique de la surface du verre de façon à changer le coefficient de dilatation thermique des couches superficielles et de créer ainsi des contraintes de compression dans ces couches. Ce mode de renforcement fournit une solution pratique au problème de la résistance mécanique en mettant la surface en compression, ce qui neutralise dans une large mesure l'effet des fissures superficielles. Son inconvénient majeur est que les profondeurs typiques d'échange sont relativement faibles ( $< 200\mu\text{m}$ ) [Abra 06]. Plusieurs possibilités sont offertes pour les verres silico sodo calciques [Zarz 82]. Les plus utilisées sont l'échange d'ion de potassium ou de

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

lithium du bain de sel fondu par l'ion sodium de la surface du verre. Cet échange se base sur la diffusion d'ions à l'état solide.

## **I. 4.1.2.1 Rappel sur la diffusion à l'état solide**

La diffusion à l'état solide est le mécanisme par lequel les atomes se déplacent dans un réseau cristallin sous l'effet de l'agitation thermique. Le flux d'atomes diffusant est défini comme étant le nombre d'atomes (ou quantité de matière) transporté par unité de temps et par unité de section. Le flux  $J_x$  en une position  $x$  est proportionnel au gradient de concentration ( $\partial c/\partial x$ ).

En régime stationnaire, le gradient ( $\partial c/\partial x$ ) est constant. Comme la concentration de l'espace qui diffuse diminue (les atomes diffusent des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration), on aboutit à la première loi de Fick **(I.2)** [Zarz 82] :

$$J = -D (\partial c/\partial x) \text{ [g/s.cm}^2 \text{]} \quad \text{(I.2)}$$

D : Coefficient de diffusion [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

x : Direction de diffusion [cm].

C : Concentration par unité de volume [ $\text{g/cm}^3$ ].

On suppose que ( $\partial c/\partial t \neq 0$ ), cela signifie que le régime est transitoire. La variation de la concentration en fonction du temps est définie par la relation **(I.3)** :

$$\partial c/\partial t = -\partial J/\partial x \quad \text{(I.3)}$$

Le principe de conservation de la matière permet d'établir l'équation **(I.4)**, en combinant les équations **(I.2)** et **(I.3)** :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-J)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{(I.4)}$$

Si le coefficient D est indépendant de la concentration, alors l'équation **(I.4)** devient l'équation **(I.5)**, celle-ci est la deuxième loi de Fick qui donne la vitesse de variation de la concentration :

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I.5})$$

Si un dépôt mince est formé à la surface du verre à partir d'une source plane (la source peut être un gaz ou un sel fondu), les espèces diffusent à une concentration constante  $C_0$  à cette surface. Cette configuration correspond pratiquement à l'immersion d'un verre dans un bain agité thermiquement contenant la substance diffusante. Les conditions initiales et aux limites peuvent être déterminées afin de résoudre l'équation (I.5), la solution analytique de la seconde loi de Fick est :

$$C(x; t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{I.6})$$

Où  $C_0$  est la concentration en surface et  $\operatorname{erfc}$  est la fonction d'erreur complémentaire.

## I. 4.1.2.2 Echange ionique

Les procédés modernes de trempe chimique sont basés sur les échanges ioniques se produisant par diffusion. Le processus d'échange ionique dans le verre est bien connu depuis plus d'un siècle. En effet, en 1913 Schulze [Schu 913] a démontré que les cations monovalents contenus dans le verre silicate peuvent être échangés lorsque ce verre contenant du sodium était immergé dans du nitrate d'argent fondu. Plus tard, le processus d'échange ionique a été développé et industrialisé pour de nombreuses applications, comme le renforcement chimique des articles en verre [Gard 85, Stat 01], verre ophtalmique haut de gamme, substrats en verre utilisés dans la fabrication de disques durs pour stocker des données dans les ordinateurs [Vars 10], lentilles à gradient d'indice et guides d'ondes optiques [Manf 03, Sgla 14, Mess 97, Veas 00, Poli 00, Garf 70].

En immergeant l'objet en verre dans un sel alcalin fondu, pendant une durée d'immersion, les ions alcalins de la couche superficielle du verre qui sont assez près de la surface sont échangés avec ceux du sel fondu [Mazz 13]. Cette diffusion activée thermiquement se traduit par l'amélioration, la modification de certaines propriétés ou bien le renforcement mécanique du verre selon les ions utilisés pendant l'échange ionique.

L'effet de ce renforcement est dû au remplacement des ions alcalins, dans les mêmes sites atomiques, sans modifier beaucoup la structure du réseau formé par les liaisons silicium-oxygène dans le verre [Gy 08]. La plupart des expériences d'échange ionique ont été



# Chapitre I : Rappels bibliographiques

effectuées sur les ions de sodium des verres commerciaux silico sodocalcique ou verres flottés [Manf 03]. Il a été constaté que les propriétés obtenues des verres échangés dépendent fortement des conditions d'échange.

Les conditions thermiques sont responsables de l'énergie d'activation de ce processus [Karl 12]. Non seulement la température et le temps influencent l'efficacité de ce processus, d'autres facteurs sont impliqués : les ions mis en jeu durant l'échange ionique, la relaxation structurelle [Karl 10], la composition du verre [Bart 80], l'interaction entre le verre et le sel [Yunk 86] et l'influence de la température sur la relaxation visqueuse [Tyag 98].

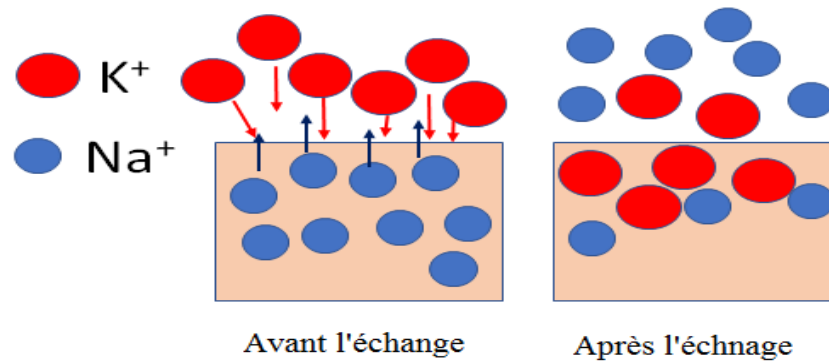
Dans la littérature de nombreux cations monovalents ont été utilisés dans l'échange ionique du verre, on peut citer les ions alcalins ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ) [Guo 14].  $K^+$  et  $Li^+$  sont utilisés pour le renforcement du verre [Botv 63, Zijl 69, Guo 14, Botv 64, Botv 77, Garf 70]. Il est connu que les verres au lithium peuvent avoir un coefficient de dilatation thermique très élevé. Ernsberger [Erns 60] a mentionné qu'un cristal de nitrate de lithium est fondu sur un morceau de verre sodocalcique doux pendant quelques minutes à une température de 270 °C. La surface ainsi traitée acquiert un aspect « dépoli » dû à la présence de nombreuses fissures croisées. Cela a été expliqué par le fait que les ions de lithium pénètrent dans le verre et s'échangent avec les ions sodium. Le film de verre affecté par cet échange se rétracte sous l'influence de la petite taille des ions de lithium.

Plusieurs chercheurs ont étudié le renforcement du verre avec l'échange ionique entre les ions de lithium et les ions sodium à partir de nitrate de lithium [Guo 14, Kazu 78, Erns 60]. Comme les ions  $Li^+$  ( $r=0,78\text{Å}$ ) ont une petite taille par rapport à l'ion  $Na^+$  ( $r=0,97\text{Å}$ ), ils pénètrent et créent un film mince dans les couches superficielles du verre, qui rétrécit plus que le cœur pendant le refroidissement car. Ces couches ont un coefficient de dilatation thermique plus élevé que le cœur générant ainsi une contrainte de compression à la surface du verre. Un verre à forte dilatation avec une bonne durabilité chimique peut ainsi être obtenu par le procédé d'échange ionique avec le lithium [Matu 78].

Les ions de potassium ont également été souvent utilisés pour renforcer le verre [Rago 17-1, Rago17, Rago 18], par l'immersion du verre dans un bain de sel alcalin fondu  $KNO_3$  (Figure I.6). Par contre dans ce cas, l'ion potassium pénétrant le réseau est plus volumineux  $K^+$  ( $r=1,33\text{Å}$ ) que celui des ions qui quittent le réseau vitreux ( $Na^+$ ,  $r=0,97\text{Å}$ ) [Gy 08, Ahre

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

52] (Voir la **figure I.17**), provoquant ainsi son expansion et donc la mise en compression des couches superficielles lors du refroidissement.



**Figure I.17** : Aspect schématique des couches superficielles d'un verre silico-sodocalcique après échange d'ions  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$  [Nord 64].

De nombreux chercheurs ont étudié la diffusion des ions pendant l'échange ionique dans le verre en fonction de différents paramètres expérimentaux comme la composition du verre, la composition du bain de sel, le temps et la température de l'échange. Ils ont constaté que certains de ces paramètres activent la diffusion ionique.

**Gy** [Gy08] mentionne l'utilisation d'un champ électrique ou d'ondes ultrasonores comme assistance au processus. Le champ électrique peut être une source de force motrice supplémentaire d'interdiffusion des ions mobiles [Tali 15, Abou 78, Abou 88, Batac 98]. Il permet d'améliorer les contraintes créées même avec un traitement à court terme [Tali 15, Liu 05]. Ces contraintes sont déséquilibrées et asymétriques, elles peuvent provoquer une déformation des échantillons [Tali 15].

L'interdiffusion dans le verre est limitée d'une part par la température supérieure du traitement, à cause de la possibilité de relaxation des contraintes [Dona 89]. Cependant, **Dubiel** et al [Dubiel 03] ont traité le verre en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse, ils ont observé que le taux d'échange est faible après un traitement au-dessus de  $T_g$ . Généralement si l'échange ionique est effectué à des températures proches ou supérieures à  $T_g$ , les contraintes générées par le processus sont rapidement relâchées ou éliminées par l'écoulement visqueux du verre [Dona 88]. D'autre part, le temps d'échange

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

ionique a été augmenté de quelques minutes [Glas 00, Wang 97, Sgla 01, Tand 90, Morr 04] à plusieurs heures [Botv 63, Dubi 03, Arau 03, Tali 15], jusqu'à cent heures [Dubi 03]. Plus le temps d'immersion augmente, plus la concentration des ions qui pénètrent dans le réseau est élevée [Sgla 15], et plus la température d'échange ionique est élevée, plus le temps requis pour développer une couche compressive est court [Dona 88]. Dans ce dernier cas, il faut éviter le fluage qui provoquerait la relaxation des contraintes [Shen 03].

En plus du temps d'immersion et la température de l'échange ionique, la composition chimique du bain est aussi un paramètre qui influe sur ce processus, mais d'une manière moins significative [Sgla 15]. Sglavo et Saunders [Sgla 15, Saun 69] ont montré que l'utilisation d'un bain mixte permettrait d'augmenter le degré de l'échange ionique et d'améliorer la profondeur de pénétration de l'ion  $K^+$ . Dans le travail de Jian en 1986 [Jian 86], il a été montré que la présence des ions  $OH^-$  dans un bain de sel pour la trempe chimique accélère le processus de l'échange entre le  $K^+$  et le  $Na^+$ . La couche comprimée pour les échantillons traités dans les bains contenant des ions  $OH^-$  est plus épaisse. Les ions  $OH^-$  relâchent la structure de la surface du verre et permettent d'augmenter la vitesse de diffusion des ions  $K^+$  et donc l'épaisseur de la couche contrainte. Ce qui permet d'augmenter la résistance du verre.

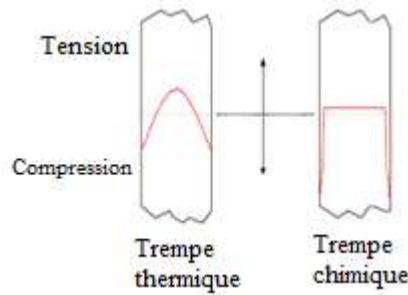
De même, l'ajout d'alumine permet d'accélérer la cinétique du processus d'échange ionique, de ralentir la relaxation des contraintes ainsi que d'augmenter la viscosité du verre et la mobilité des cations [Gy 08, Burg 64, Wiss 80].

La trempe chimique conduit à un profil de contraintes très différent de la trempe thermique. Les contraintes de compression superficielles sont concentrées dans une couche de profondeur très faible (quelques dixièmes de  $\mu m$ ) et sont équilibrées par un " plateau" de contraintes d'extension internes très faible, le passage de la compression à la tension est moins sévère. Les profils de contrainte typiques pour un verre renforcé thermiquement et chimiquement sont illustrés à la **figure I.18**.

Le procédé de la trempe chimique avec l'échange ionique permet d'atteindre des contraintes superficielles très élevées (700 MPa) [Dona 89]. C'est pourquoi cette méthode est destinée aux produits de haute technologie, notamment les dispositifs optiques pour avions,

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

hélicoptères, sous-marins et vaisseaux spatiaux [Stat 01]. Même si le renforcement chimique revient relativement cher, plusieurs produits en verre renforcés chimiquement ont été commercialisés avec succès, tels que des substrats en verre pour la récupération de l'énergie solaire, des cartouches d'auto-injecteur, du verre de photocopieur, des disques d'ordinateur, des écrans minces des appareils de communication modernes (moniteurs, téléphones portables et tablettes) [Sgla 15].



**Figure I.18:** Profil de contraintes dans deux plaques de verre traitées par trempe thermique et trempe chimique.

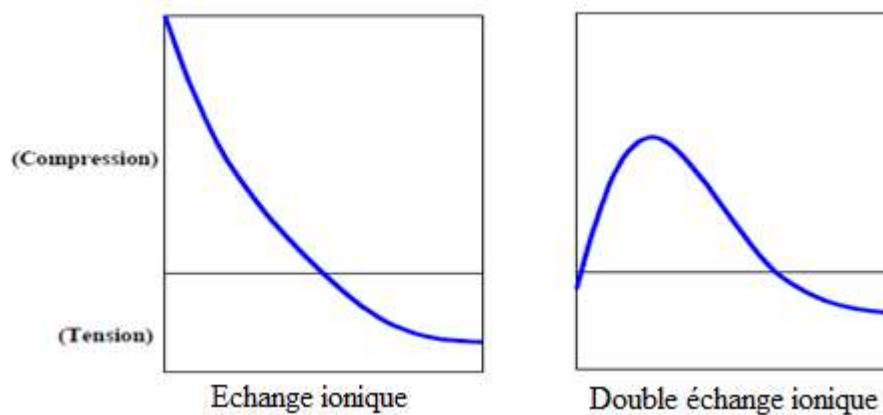
Le processus de l'échange ionique peut être aussi destiné pour colorer la surface du verre en introduisant des nanoparticules d'argent et de cuivre [Puch 08, Rich 85]. C'est un procédé simple non conventionnel d'échange ionique communément appelé pigment médiéval. Il présente des avantages significatifs, notamment un faible coût et une polyvalence, sans limitation des formes du verre [Zhan 07]. Les ions argent  $Ag^+$  diffusent dans la structure du verre et remplacent les ions alcalins  $Na^+$ , qui diffusent à l'extérieur [Chor 12]. Le verre est chauffé par la suite afin d'obtenir la coloration souhaitée [Pére 08].

### **I. 4.1.2.3 Double échange ionique**

Dans le cas de cette technique, la première étape de la trempe chimique est suivie par une deuxième étape d'échange ionique, ce procédé est appelé le double échange ionique [Glas 00, Sgla 01, Zhou 92, Zhou 93, Abra 03]. Ce traitement permet d'avoir des contraintes de compression juste au-dessous de la surface du verre, plutôt qu'à la surface. La résistance à la rupture est la même que celle obtenue avec l'échange ionique, sauf que cette technique offre l'avantage de réduire la dispersion des résultats de la contrainte. Les fissures formées dans les verres traités avec un double échange ionique sont plus stables [Glas 00].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

Dans un premier temps, les échantillons de verre de silice sont immergés dans un bain de nitrate de potassium pur ( $\text{KNO}_3$ ) à une température inférieure à  $T_g$  pour une durée supérieure à 24h ce qui met les couches superficielles en compression. Les échantillons sont ensuite de nouveau plongés dans un bain de concentration en  $\text{K}^+$  plus faible, à une température plus basse et pour une durée plus courte par rapport à celle du premier traitement [Opil 00, Sgla 01]. Cette deuxième trempe consiste à réduire partiellement la concentration des ions  $\text{K}^+$  sur la surface du verre produite par la première trempe et à accentuer le gradient de contrainte près de la surface (Voir la **figure I.19**).



**Figure I.19** : Profil de contrainte d'échange ionique simple et double

## **I. 4.1.2.4 Avantages et inconvénients de la trempe chimique**

La technique de la trempe chimique présente de nombreux avantages et inconvénients.

- Par rapport au traitement thermique, le renforcement chimique par échange ionique est plus avantageux par rapport à la contrainte de compression superficielle induite qui est généralement beaucoup plus élevée. Il n'y a généralement aucune déformation géométrique mesurable, et cela pour les produits relativement minces et de formes complexes tels que les tubes, bouteilles, .... [Sgla 15, Abra03, Vars 10]. Il s'applique aux verres très minces et difficiles à tremper thermiquement (épaisseur  $< 3\text{mm}$ )[Vars 10, Tali 15, Dona 89, Zijl 68].

- La bonne qualité optique du verre échangé est conservée par rapport à celle du verre d'origine, ce n'est pas le cas pour la trempe thermique [Gy 08].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

- La limite supérieure de la plage de température du verre trempé chimiquement est différente de celle du verre trempé thermiquement [Gy 08].

- La nature lente de la diffusion ionique, exige cependant une immersion dans un bain de sel fondu pendant plusieurs heures, ce qui augmente le coût du traitement. Le principal inconvénient de la trempe chimique est dès lors le temps nécessaire pour effectuer l'échange (de quelques heures à quelques dizaines d'heures). Pour le réduire ou accélérer les échanges, on joue sur la composition du verre. Un ajout d'alumine permet d'augmenter sensiblement les coefficients de diffusion au cours des échanges et d'obtenir des profondeurs d'échanges suffisantes pour des durées de traitement raisonnables [Gy 08].

## **I. 4.1.3 Autres méthodes de renforcement**

### **I. 4.1.3.1 Cristallisation de la surface**

C'est une technique basée sur un simple traitement thermique dans l'air pour donner une couche cristallisée en surface qui a une dilatation thermique inférieure à celle du verre en masse. Au refroidissement du matériau à partir de la température de cristallisation, l'intérieur de celui-ci se contracte plus que la surface, et rend ainsi la surface en compression et une tension d'équilibrage est créée dans le cœur. Les verres les plus appropriés pour le renforcement par cristallisation de surface sont les alumino-silicates de lithium, où une couche de surface cristalline de faible expansion peut être produite, les silicates de lithium et les alumino-silicates de zinc [Dona 89].

### **I. 4.1.3.2 Décapage par voie chimique**

Le décapage chimique est bien connu comme un moyen efficace pour le renforcement du verre [Sgla 93], les défauts superficiels peuvent être ainsi enlevés. Il est possible en utilisant une solution aqueuse diluée d'acide fluorhydrique HF (ou un mélange de HF avec un autre acide [Sgla 01, Sgla 05], par exemple H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl). Ces acides permettent la dissolution des composés de fluorure résultants de la réaction entre l'HF et le verre. Avec cette méthode, des objets en verre ont montré des résistances mécaniques très élevées, au-dessus de 1000MPa [Dona 89]. Au cours de ce processus, les fissures peuvent être éliminées presque complètement [Tand 90].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

## *I. 4.2 Déposition du revêtement*

Les deux processus de trempe thermique et d'échange ionique exigent des températures élevées ce qui conduit à des coûts d'énergie importants. L'application d'un revêtement sur la surface du verre est devenue économiquement une voie plus intéressante. La majorité des procédés de revêtement est en effet plus facile à mettre en œuvre [Mei 08].

Il a été remarqué que la résistance à la rupture du verre silico-sodo-calcique revêtu avec un film en polymères époxy est fortement améliorée [Teis 09]. L'effet du renforcement est dû au remplissage des défauts de surface par les revêtements et la bonne cohésion entre la couche organique et le verre. Un revêtement d'une épaisseur d'environ 2,25  $\mu\text{m}$  augmente la résistance à la flexion jusqu'à 90% [Shi 08].

Plusieurs matériaux et méthodes ont été utilisés pour déposer des couches minces de différentes épaisseurs allant du micro jusqu'au nanomètre et présentant des propriétés très particulières.

Ces couches peuvent être obtenues par diverses techniques telles que la pyrolyse, la déposition en phase vapeur, l'électrolyse, la vaporisation cathodique réactive, et l'évaporation sous vide.

### **I. 4.2.1 Généralités sur les couches minces**

La notion de « couche mince » se rapporte à tout matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne un changement des propriétés physiques selon cette dimension [Holl 66]. L'intérêt des couches minces vient de la particularité des nouvelles propriétés physicochimiques obtenues par le matériau selon cette direction.

Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication de composants électroniques tels que les cellules photovoltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices [Xia 11, Guru 99] mais également pour la protection d'objets afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. [Schu 03, Jone 91, Padt 02]. Il est également possible de modifier les propriétés optiques d'objets en réalisant,

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

des revêtements décoratifs ou en modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres antireflets ou miroirs) [Wu 08, Khos 08].

## I. 4.2.1.1 Principe du dépôt de couches minces

Les couches sont caractérisées par une grande surface qui peut également posséder des structures géométriques et par une forte adhérence au substrat. Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement traversent un milieu afin d'avoir un contact intime avec le substrat. Ces particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées, qui peuvent se transporter soit dans un milieu liquide, gaz, ou le vide [Glas 00-1]. A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagit chimiquement avec le substrat. L'adhérence d'un revêtement sur un substrat est obtenue par des forces adhésives à l'interface entre la couche et le substrat. L'énergie d'adhésion sert de mesure de l'adhérence de la couche. Il s'agit aussi de l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. Selon Mattox [Matt 65], l'adhésion est réalisée par des couches intermédiaires, également appelées couches d'interface. On distingue cinq types de couches d'interface, chacune représentant des mécanismes d'adhésion différents [Matt 65] :

- Une couche d'ancrage mécanique dans laquelle la couche déposée se verrouille et adhère ainsi en raison de la surface rugueuse du substrat. Un exemple classique de ce type de couche d'interface est l'adhésion d'une feuille de polyvinyl butyral (PVB) au verre pour verre feuilleté de sécurité.

- Le changement brusque de la composition chimique du substrat par rapport au film déposé. Dans ce cas, les couches d'interface ont une épaisseur d'environ 0,2 à 0,5 nm et l'adhérence à la surface du verre est assez faible. Ce deuxième mécanisme d'adhésion est typique des films appliqués par évaporation thermique.

- Un mécanisme d'adhésion par lequel l'adhésion est obtenue en utilisant une grande couche d'interface créée par une liaison chimique ou métallique entre le substrat et le revêtement. L'adhésion est très forte avec ce type de couche d'interface. Les couches d'oxyde déposées chimiquement sur une surface en verre utilisent souvent ce mécanisme d'adhésion, par exemple avec des ponts Si-O-Me (Me : métal).



# Chapitre I : Rappels bibliographiques

- Une couche d'interface de diffusion qui est le résultat de la diffusion du matériau de la couche dans et hors de la surface du substrat. L'interface se caractérise par une concentration décroissante, c'est-à-dire un gradient du matériau de revêtement dans le substrat et dans la couche. Afin de générer une telle couche d'interface, il faut de l'énergie, qui peut être fournie par chauffage du substrat ou par bombardement ionique. Habituellement, la force adhésive des couches d'interface de diffusion est élevée. Ce mécanisme d'adhésion se produit généralement avec des dépôts chimiques sur des surfaces de verre chaudes ou avec des procédés de pulvérisation.

- Une pseudo couche d'interface de diffusion. Elle est similaire au cas précédent, mais diffère dans la mesure où il n'y a qu'un seul gradient, celui du matériau de dépôt dans le substrat. Des telles couches d'interface résultent, par exemple, de procédés de revêtement qui impliquent une implantation due à un bombardement ionique, également connu sous le nom de plaquage ionique. Il s'agit d'un procédé qui n'est pas encore utilisé à l'échelle industrielle pour le revêtement de verre plat. Cependant, l'implantation ionique dans la surface plane du verre peut également être observée avec des dépôts par pulvérisation.

Les cinq couches intermédiaires représentent des formations de couches idéales qui en pratique ne se produisent pas. Habituellement, une combinaison d'un certain nombre des mécanismes ci-dessus conduit à l'adhésion.

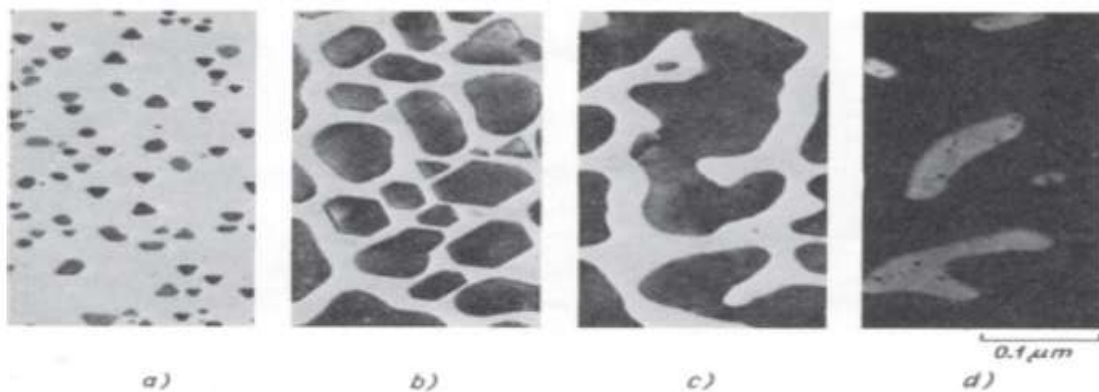
## **I. 4.2.1.2 Mécanisme de formation d'une couche mince**

Généralement, le processus de la croissance des couches minces peut être résumé selon les étapes suivantes [Ecke 12, Glas 00-1, Reye 92]:

- a) La nucléation, au cours de laquelle de petits noyaux se forment qui sont statistiquement répartis sur la surface du substrat.
- b) La croissance des noyaux par diffusion de l'élément déposé dans le réseau afin d'assurer la stabilité de ce matériau et formation d'îles plus grandes qui ont la forme de petits cristaux (cristallites).
- c) La coalescence des îles (cristallites) et formation d'un réseau plus ou moins connecté contenant des canaux vides.
- d) Le remplissage des canaux afin d'obtenir une couche continue.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

Le processus est schématisé sur la **figure I.20** (il convient de noter que la **figure I.20.a** montre des noyaux déjà formés)



**La figure I.20:** Processus de formation du film Ag sur MoS<sub>2</sub>[Pashley 66 cité par [Ecke 12] illustrant les quatre étapes de croissance du film.

Les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être résumées selon trois types, dépendant de la nature de l'interaction entre atomes déposés et le matériau du substrat [Hafd 12, Reic 88]:

- Le type couche (appelé mode Frank-van der Merwe ou bidimensionnel) FM : halogénures alcalins déposés sur halogénures alcalins et de nombreux métaux sur substrats métalliques Pd / Au, Au / Id, Ag / Au, Au / Ag, Pd / Ag, Pb / Ag et Pt / Au
- Le type îles (appelé mode Volmer-Weber ou tri-dimensionnel) VW : la plupart des métaux déposés sur les halogénures alcalins, MgO, MoS, graphite et le mica.
- Le type mixte (appelé mode Stranski-Krastanov) SK : Pb / W, Au / Mo, Ag / W, Ag / Si, Pg / Ge.

Plusieurs structures caractéristiques sont observées lorsque des atomes sont déposés sur un substrat plat. Dans le mode Frank-van der Merwe (FM) [Vena 83, Vena 83-1], un film monocristallin recouvre totalement le substrat et s'épaissit uniformément au fur et à mesure que du matériel supplémentaire est déposé. Cette configuration est favorisée lorsque les liaisons entre les atomes du substrat sont plus fortes qu'entre les atomes déposés [Olso 89]. La surface du film n'est généralement pas parfaitement plane pendant la croissance dans ce mode et peut fluctuer en hauteur sur des distances de dizaines voire de centaines de

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

monocouches à la suite d'un impact aléatoire d'atomes et d'une nucléation bidimensionnelle (2D).

Le matériau déposé peut s'agréger en amas qui se situent soit sur le substrat nu, c'est le mode Volmer-Weber (VW), où les adatoms sont liés plus fortement entre eux qu'avec les atomes du substrat [**Vena 83-1**], soit au-dessus d'un film très fin, c'est le mode Stranski-Krastanov (Sk)[**Vena 83, Vena 75**].

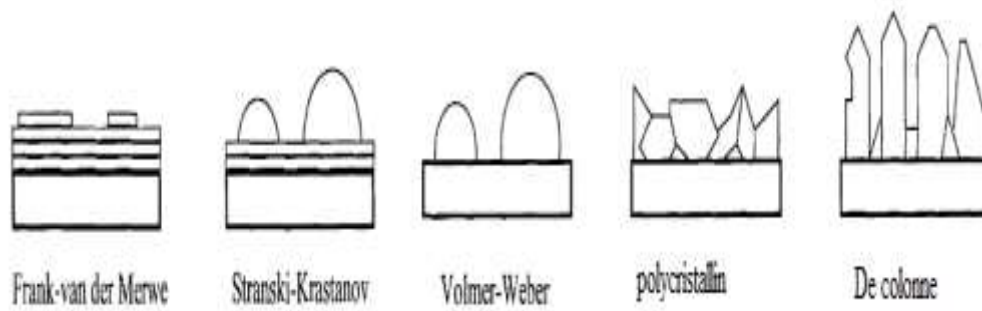
On observe parfois des films qui se rapprochent de la structure FM, mais qui présentent des ondulations dans l'épaisseur [**Kern 79**]. Gilmer a bien noté que ces ondulations indiquent que le film uniforme est instable, et finalement il peut se décomposer en une structure SK ou VW [**Gilm 98**].

En réalité, aucun des modes de croissance n'est une configuration d'équilibre stable, à l'exception peut-être de la FM. Un recuit pendant des périodes prolongées provoquera généralement des changements. Les ondulations peuvent augmenter en amplitude et la taille des grappes augmentera par un processus de maturation; les plus petits groupes perdront de la matière au profit des plus grands et la taille moyenne des groupes augmentera avec le temps [**Gilm 98**].

Un autre mode qui s'appelle le mode polycristallin correspond à un film dense [**Cheu 88**] sans fraction appréciable de vides mais contenant des joints de grains. Habituellement, le substrat est soit amorphe, soit polycristallin mais avec un grand défaut d'ajustement. Un autre type de croissance cette fois en colonne peut se produire dans des conditions similaires à celles des films polycristallins, sauf que les taux de diffusion de surface sont extrêmement faibles. Des cristaux colonnaires rugueux se forment [**Reye 92, Cheu 88**], qui sont séparés les uns des autres par des régions vides. La densité des films colonnaires peut être aussi faible que 50% du cristal en masse [**Gilm 98**].

La **figure I.21** au-dessous présente les trois structures observées lorsque le matériau est déposé dans des conditions de grande mobilité de surface. Les modes polycristallins et colonnaires qui sont influencés par une mobilité de surface limitée sont également représentés.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.21:** schéma des modes de croissance des couches minces [Gilm 98].

Les atomes qui se sont évaporés de la source d'évaporation et qui ont atteint le substrat, sur lequel une couche mince est déposée [Pash 66], perdent généralement une partie de leur énergie lors du choc. Ils sont attirés et s'adsorbent à la surface avec une certaine concentration (adatoms) [Reic 88, Chas 12]. Il est important de noter qu'après avoir atteint une certaine concentration de noyaux, des atomes supplémentaires en collision ne forment plus de noyaux mais adhèrent aux noyaux existants ou aux îles déjà formées. Comme nous le verrons plus loin, le processus de nucléation et la croissance et la coalescence d'îlots séparés ont une importance fondamentale pour la formation de la structure du film, c'est-à-dire la taille des cristallites, leur orientation, etc. Nous traiterons donc ces étapes plus en détail [Al 18].

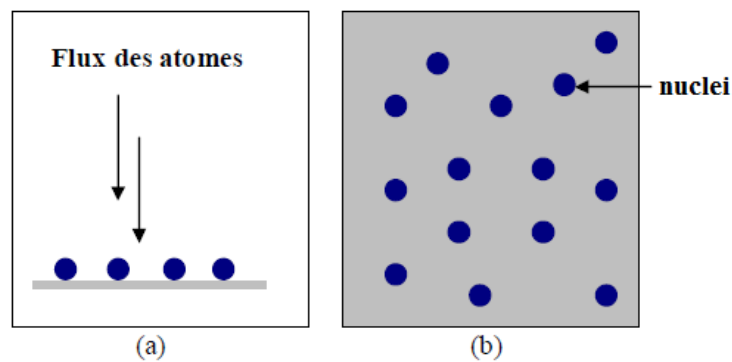
Pour assurer la formation de noyaux de condensation, la vitesse d'évaporation doit être suffisamment élevée, sinon une particule migrant sur la surface pourrait se ré-évaporer avant de rencontrer une autre particule [Mati 81]. Alors que la condensation normale est un processus activé qui ne commence que lorsqu'une certaine énergie d'activation est fournie pour la formation de noyaux critiques, la condensation de films minces à des degrés élevés de sursaturation est une simple précipitation qui ne nécessite aucune énergie d'activation [Al 18, Peto 03].

Pour la structure finale d'un film, d'autres étapes de croissance sont importantes, à savoir la croissance des îles individuelles et en particulier leur coalescence. La croissance se fait principalement par diffusion en surface d'atomes adsorbés (adatoms) à la surface des noyaux déjà existants. Selon Chakraverty, le taux de croissance d'une île est toujours limité par le plus lent des deux processus coopérant à la croissance, c'est-à-dire la diffusion de surface et le transfert d'interface [Chak 67].

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

Au cours de l'étape suivante de la croissance du film, certaines îles entrent en contact et la coalescence s'ensuit comme illustré sur **les figures I.22, I.23 et I.24**. Les îles se comportent pendant la coalescence comme deux gouttelettes. Par ce processus, la grande énergie interfaciale possédée par le système lorsqu'il est composé d'îles isolées est diminuée. Les noyaux développant sur un substrat peuvent avoir différentes orientations cristallographiques. Les grandes îles se développent plus vite et les petites disparaissent en partie en raison de la coalescence avec les plus grandes. Un phénomène intéressant est que dans certains cas, les îles prennent une forme de cristallite. Après la coalescence, la température baisse et l'îlot nouveau-né cristallise à nouveau. Il a été établi que lorsque deux îlots de tailles et d'orientations cristallographiques différentes fusionnent, la cristallite résultante prend l'orientation de la plus grande. Cela peut modifier sensiblement l'orientation résultante du film [AI 18]. L'autre phénomène qui est très intéressant, c'est l'épitaxie ou la croissance orientée de films sur des substrats monocristallins.

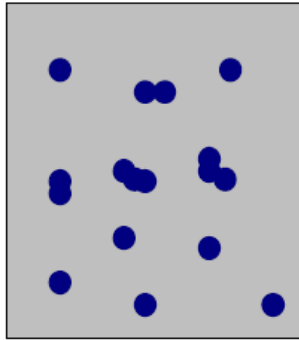
Davis [Davi 89] a signalé l'absence de ce phénomène en utilisant un substrat amorphe. Le substrat a une influence très significative sur l'orientation particulière du film en croissance. L'épitaxie peut se produire entre des matériaux de structure cristalline différente et de différentes liaisons chimiques [Cemi 17, Davi 89].



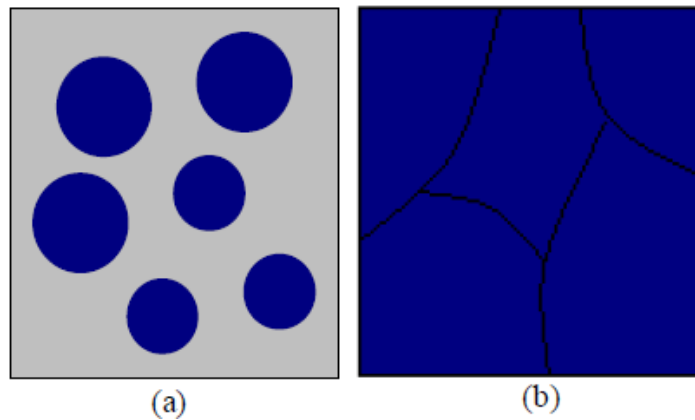
**Figure I.22** : Schéma de la nucléation des couches minces.

a) L'arrivée des atomes sur le substrat. b) L'adsorption.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.23:** Coalescence.



**Figure I.24 :** Croissance des couches minces

a) Etape après coalescence. b) Croissance

## I. 4.2.2 Méthode de dépôt des couches

Le dépôt des couches minces sur un substrat est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne, il existe plusieurs méthodes pour déposer une couche mince. Ces méthodes font appel à trois composantes différentes [De 12, Lope 90], comme présenté ci-dessous.

On définit :

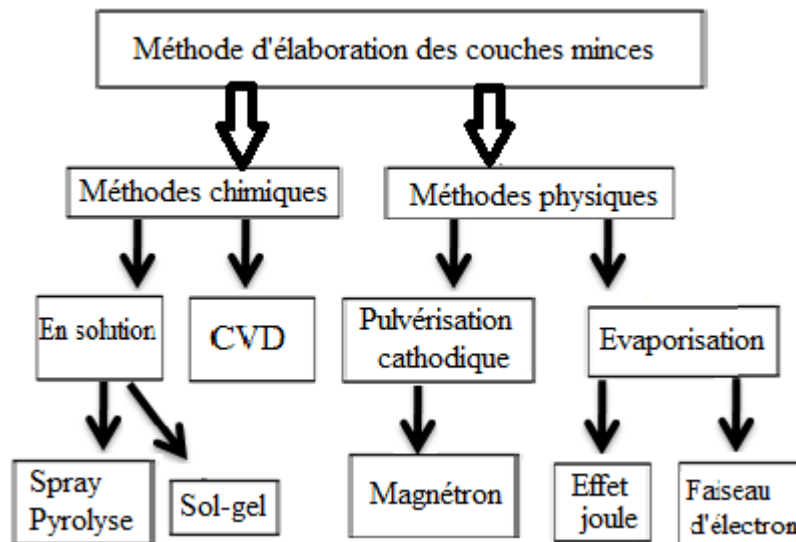
**Une source :** le matériau à déposer est concentré dans un creuset, plaque métallique ...etc.

**Un substrat:** est la pièce à revêtir, c'est ici qu'intervient le phénomène de condensation.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

**Un milieu:** c'est l'espace compris entre la source et le substrat qui est le siège du phénomène de transfert de la matière. Il peut être le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif.

Les procédés de dépôt de couches minces actuels sont classés en deux grandes méthodes: par voie chimique et par voie physique. Les couches obtenues par cette dernière voie sont obtenues par condensation d'atomes en phase vapeur à partir d'une cible métallique introduite sous forme solide et mise en phase vapeur dans l'enceinte de dépôt soit par chauffage ou par un bombardement [Kris 02]. D'un autre côté, les couches minces obtenues par voie chimique sont basées sur des réactions chimiques d'un précurseur qui est sous forme liquide ou vapeur [Kim 19, Mosh 13]. Chacune des deux méthodes présente un ensemble d'avantages et un ensemble d'inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer leurs avantages et réduire leurs inconvénients afin d'avoir une bonne qualité des films déposés. La **figure I.25** résume les différentes classes des méthodes de dépôt des couches minces.



**Figure I.25:** Différentes méthodes de dépôts de couches minces

Les caractéristiques des couches minces sont propres à chaque méthode de dépôt. Le choix d'une méthode de dépôt se fait en fonction des propriétés désirées et l'application voulue. Nous décrivons brièvement, dans les paragraphes suivants, les techniques les plus

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

utilisées pour élaborer des films minces et on présente en détails la technique de la spray pyrolyse utilisée dans notre travail.

## **I. 4.2.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)**

Les procédés d'élaboration des couches minces en phase vapeur regroupent un ensemble de techniques (L'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes) [**Dobr 13, Matt 10, Jila 17**]. Toutes ces dernières reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [**Toma 01**] :

- la vaporisation des espèces à déposer,
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

### I. 4.2.2.1.1 Evaporation

L'évaporation comprend une grande variété de techniques allant du simple chauffage résistif d'un fil dans un vide modéré à « l'épitaxie par faisceau moléculaire » ou MBE, où des faisceaux moléculaires contrôlés avec précision sont générés dans un environnement ultravide [**Matt 10, Dobr 13**]. Les sources d'évaporation utilisées pour vaporiser le matériau à déposer sont de simples fils ou feuilles métalliques chauffés par effet Joule ou dans des appareils de chauffage à faisceau d'électrons [**Matt 10**]. Concernant les sources simples, elles ont une capacité limitée et une faible masse thermique, ce qui permet un chauffage et un refroidissement rapides et réduit le temps du dépôt.

Le mécanisme général de ces procédés est obtenu en changeant la phase du matériau de la phase solide en phase vapeur et en la reconvertissant en phase solide sur le substrat spécifique par condensation. Cette technique se déroule sous vide ou dans des conditions atmosphériques contrôlées [**Jila 17**]. Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma [**Tala 08**]

### I. 4.2.2.1.2 Ablation laser



# Chapitre I : Rappels bibliographiques

L'ablation laser est similaire à l'évaporation conventionnelle mais fournit de l'énergie à la surface localement par un faisceau laser plutôt que de chauffer tout le matériau dans un four [Matt 10]. Les couches minces obtenues par cette technique sont réalisées en irradiant la surface d'un matériau déposé par un faisceau laser pour extraire des atomes qui s'évaporent, et viennent se condenser sur le substrat. Cette technique offre l'avantage de réaliser des couches minces cristallines de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [Hu 97], ainsi que d'avoir de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques dues à la diminution des défauts et à l'augmentation de taille des grains [Mats 03-Shim 02].

## I. 4.2.2.1.3 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique basée sur l'arrachement des particules à partir de la surface d'un matériau (cible). Elle dépend du bombardement des ions libérés par un flux de particules énergétiques vers les molécules de la cathode conduisant à la libération des molécules de la cathode avec une énergie cinétique plus élevée par l'intermédiaire d'un plasma. Le poids atomique des ions de bombardement doit être proche de celui du matériau cible afin de maximiser le transfert d'impulsion. Ces molécules se déplacent en lignes droites et frappent l'anode afin qu'ils puissent se déposer sur le substrat pour former un film mince et dense [Karl 92, Rich 95]. La cible est fixée sur la cathode et le substrat est fixé sur l'anode. [Rich 95]

La technique de pulvérisation est principalement utilisée pour déposer des films de métal et d'oxyde en contrôlant la structure cristalline et la rugosité de surface [Barr 16, Karl 92]. La forme simple du système de pulvérisation consiste en une chambre sous vide contenant une anode et une cathode métalliques [Karl 92] afin d'obtenir une décharge luminescente dans le gaz résiduel de la chambre. De plus, une tension appliquée de l'ordre de plusieurs KeV avec une pression supérieure à 0,01 mbar est suffisante pour le dépôt de film [Jila 17].

## I. 4.2.2.2 Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD)

L'élaboration des couches minces par la technique de dépôt chimique en phase vapeur est réalisable grâce aux précurseurs gazeux qui permettent de déclencher la réaction chimique.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

La température du substrat active cette réaction. Les paramètres qu'on peut contrôler au cours de cette technique sont: la nature et la température du substrat choisi, la nature et la composition chimique des produits de départ et leurs concentrations, le flux de gaz...

Dans la littérature, plusieurs méthodes de synthèse ont été citées, on distingue:

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [**Groe 00, Haga 00**].
- Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (AP-CVD) [**Smit 83, Kash 00**]
- Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD) [**Taka 96**].

## I. 4.2.2.2.1 Sol gel

Ce procédé fait partie des méthodes de dépôt par voie chimique. Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est basé sur la création d'un réseau d'oxydes par polymérisation d'une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation [**Comp 15**].

Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [**Liva 00**].

## I. 4.2.2.2.2 Spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : « spray » et « pyrolyse » ; **LAROUSSE** a défini le mot « **Spray** » comme un mot anglais qui désigne le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pour la **pyrolyse**, on note qu'elle a plusieurs définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autre oxydant, une dégradation de ses produits chimiques en de plus petites molécules volatiles" [**Stau 03**]. Cette définition est identique à la décomposition thermique d'une source ou un aérosol pour libérer un métal ou un composé à partir des sels métalliques.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

La pyrolyse par pulvérisation a été développée comme un outil puissant pour préparer divers types de films minces tels que des oxydes métalliques, des matériaux supraconducteurs et des matériaux nanophasés. En comparaison avec d'autres techniques de dépôt chimique, le procédé de revêtement du verre par pyrolyse est une méthode convenable, présentant plusieurs avantages [**Rao 11, Afif 91**]:

- Un excellent contrôle de l'uniformité chimique et la stoechiométrie dans un système à plusieurs composants.
- Simplicité et facilité de mise en œuvre
- Coût relativement faible
- La production de films de grande surface, ils présentent une grande uniformité et une bonne qualité surtout à partir des sels métalliques
- Températures de pulvérisation relativement basses
- Possibilité de réaliser en même temps la pulvérisation et le recuit ; au cours de la pulvérisation sur un substrat chaud, cette technique permet d'obtenir des couches minces cristallisées sans avoir recours à l'étape de recuisson
- Le substrat peut être un isolant ou un conducteur

Cette technique permet d'obtenir des films minces, épais, denses et poreux. Elle permet aussi la préparation des multicouches [**Tomi 01, Bach 99**]. Elle n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Des films SnO<sub>2</sub> uniformes sont obtenus à partir du SnCl<sub>2</sub> avec des températures de dépôt de 370°C [**Subr 00**], de même avec l'acétate de zinc [**Gaik 12**]. Les films déposés par spray pyrolyse sont reproductibles pour des températures de substrats variant entre 375°C et 500°C [**Tomi 01**].

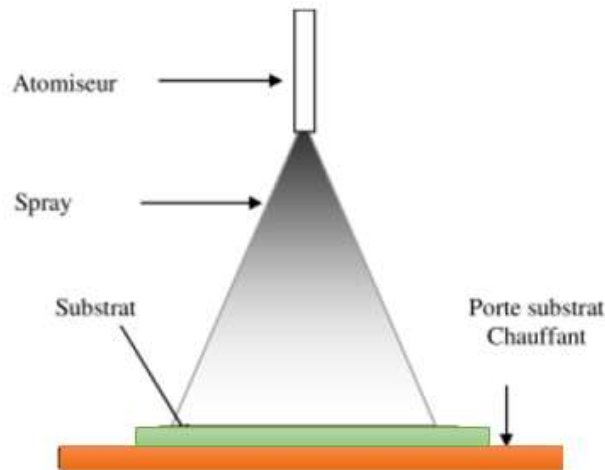
## A. Principe du procédé spray pyrolyse

Une solution de différents composés réactifs est projetée, avec un atomiseur, sur un substrat préalablement chauffé [**Moua 10**] (Voir la **figure I.26**). La température du substrat active la réaction chimique entre les composés [**Cail 92, Leng 00, Leng 00-1 Leng 98**]. Selon

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

la température de substrat, on peut avoir la décomposition thermique de l'aérosol composé à partir des sels métalliques afin de former le film cristallin.

L'expérience peut être réalisée à l'air, ou peut être préparée dans une enceinte sous un vide, où la pression est environ de 50 Torr [Mazo 91].



**Figure I.26:** Schéma d'équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Cette méthode est basée sur le transfert de la matière [Robl 97] dans des conditions instables qui génère un déplacement des gouttelettes sur un substrat. Ce phénomène a des conséquences sur la taille et la composition chimique des gouttelettes. Celles-ci peuvent être expliquées par la réaction chimique des précurseurs [Leng 00]. Les changements que les gouttelettes subissent peuvent être résumés comme suit [Corr 96] :

(a) un changement de température dû au gradient de température entre la sortie du bec (atomiseur) et la surface du substrat ;

(b) un changement de la vitesse de gouttelettes, en raison de l'effet aérodynamique;

(c) un changement de la taille et de la composition chimique provoqué par l'évaporation.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse n'est pas loin de celle citée au paragraphe précédent (**partie I.4.2.1.2**) : elle peut être résumée comme suit :

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

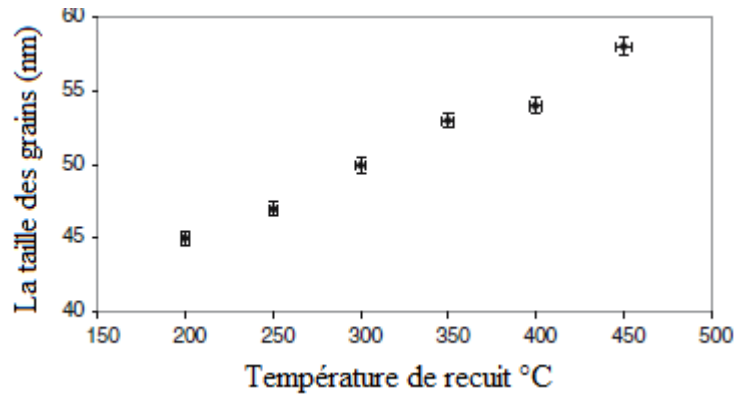
(2) Décomposition thermique de la solution des précurseurs sur la surface du substrat préalablement chauffé.

Les principaux composants d'un équipement typique du spray pyrolyse sont un atomiseur, une solution de précurseur, un réchauffeur du substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs souvent utilisés dans la technique du spray sont de type : jet d'air où le liquide est exposé à un jet d'air [**Balk 96**], pneumatique [**Acos 18, Stam 12**], électrostatique où le liquide est exposé à un champ électrique élevé [**Chen 96**], ou ultrasonique [**Arya 90, Demy 11, Mani 14, Htay 15, Kara 17**]. Dans ce type d'atomiseur les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

Plusieurs paramètres entrent en jeu dans cette technique. La maîtrise de ces nombreux paramètres nous permet d'avoir des couches minces de bonne qualité et de meilleures propriétés. L'effet de ces différents paramètres sur les propriétés des couches obtenues par spray pyrolyse a été étudié par plusieurs chercheurs. Parmi ces facteurs, on cite : La température du substrat, la molarité, la nature du précurseur, la nature du substrat...

Rao et al [**Rao 11**] ont étudié l'effet du recuit ; une solution contenant du précurseur en Zn avec une molarité de 0,1M a été déposée sur un substrat en verre à la température de 400°C, par la technique du spray pyrolyse (SP). Les échantillons ont subi un recuit à une atmosphère ambiante pendant 1h à différentes températures (300°C et 500°C). Avec l'augmentation de la température du recuit, il y avait une augmentation correspondante de la croissance des grains et de la cristallinité des films minces de ZnO déposés sur des substrats en verre. Cet effet a aussi été étudié par **Öztaş** [**Özta 16**]. Il a pulvérisé le chlorure de zinc (0,5M) et du cuivre (0,075M) sur un substrat chauffé à une température de 500°C. Des nanoparticules de ZnO : Cu sont obtenues par SP. Celles-ci sont recuites à [200-450°C]. Il a constaté que la taille des grains augmente au fur et à mesure que la température du recuit augmente. Les mêmes résultats sont rapportés dans le travail de Rao [**Rao 11**] (Voir la **figure I.27**).

# Chapitre I : Rappels bibliographiques



**Figure I.27** : La taille des grains en fonction de la température de recuit [**Rao 11**].

L'influence de la température du substrat qui évoluait entre 300 et 400°C sur la croissance des cristaux ainsi que sur les propriétés piézoélectriques a été étudiée par Rajagopalan et al [**Raja 16**]. Ces auteurs ont trouvé que la taille et la forme des cristaux dépendent fortement de ce facteur température. Les films élaborés à 400°C sont polycristallins. Les films élaborés à une température inférieure à 400°C sont amorphes. Ces résultats ont été confirmés par Enigochitra et al [**Enig 16**] et par plusieurs autres travaux aussi [**Afif 91, Raje 14, Bedi 15, Kara 15, Acos 18, Ma 13, Jose 99**]. Le temps de la cuisson affecte les propriétés optiques. L'augmentation du temps de cuisson conduit à l'augmentation du nombre des cristaux obtenus [**Thar 15, Sada 14**].

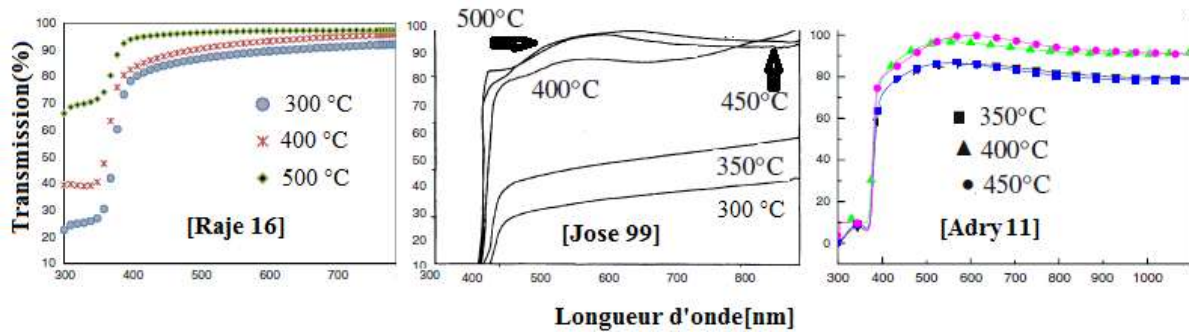
La molarité a été étudiée dans le travail de **Joseph** et al [**Jose 99**]. Trois molarités ont été considérées : 0,1, 0,2 et 0,4M. Ils ont remarqué que l'augmentation de la molarité permet d'augmenter l'intensité des pics de DRX, tout en ayant un effet négatif sur la transmission. Les mêmes observations ont été constatées par d'autres chercheurs [**Zahe 14, Inam 14**].

Un autre paramètre qui a un rôle important dans l'élaboration des couches minces par la spray pyrolyse, c'est la nature du précurseur utilisé [**Kara 17, Stam 12, Rome 06**]. L'utilisation de différents précurseurs permet d'avoir différentes structures des couches déposées ; par conséquent les propriétés des couches sont totalement différentes.

Comme il a été déjà cité, les paramètres de dépôt de couches minces par la spray pyrolyse peuvent modifier les propriétés optiques du substrat en verre. Rajagopalan et al [**Raja 16**] ont déposé des couches minces élaborées à partir de l'acétate de zinc sur un substrat en verre à différentes températures pour une molarité de 0,015M. La transmission

# Chapitre I : Rappels bibliographiques

optique augmente avec la température du substrat (**Figure I.28**). Les films déposés à 500°C sont transparents dans le domaine du visible et du spectre électromagnétique avec des valeurs de transmission moyennes allant jusqu'à 95%. C'est les mêmes résultats obtenus par Joseph et al [**Jose 99**] avec une molarité de 0,1M et Ardyanian et al [**Ardy 11**] avec une molarité de 0,015M.



**Figure I.28** : Spectres de transmission optique des films de ZnO déposés à différentes températures [**Raja 16, Jose 99, Ardy 11**].

Ces résultats montrent la possibilité d'obtenir des couches minces en ZnO transparentes.

Dans le travail de Mehdoui et al [**Mahd 14**] qui ont élaboré des films minces en oxyde de zinc. Ils ont obtenus des revêtements avec une dureté de 6,7GPa et une ténacité de 0,98 MPa.m<sup>1/2</sup> par rapport à 4,6 GPa et 0,81 MPa.m<sup>1/2</sup> pour le verre brut non traité.

# CHAPITRE 02 :

## Procédure expérimentale



## II. 1 Objectif du travail

Au côté de ses nombreux atouts, le verre présente un handicap majeur sa fragilité. De par cette fragilité, la présence des défauts superficiels qui deviennent instables sous l'effet d'une contrainte appliquée (mécanique ou thermique) conduit à sa rupture et en limite ainsi son application dans plusieurs de domaines. Pour pallier ce problème, une neutralisation totale ou partielle de ces défauts s'avère plus que nécessaire.

L'objectif essentiel de ce travail de thèse, est de proposer un renforcement superficiel thermo-chimique pour un verre silico-sodo-calcique en utilisant deux méthodes qui ont le bénéfice d'être simples et peu coûteuses.

Pour ce faire, nous avons choisi la modification de la composition en surface par échange ionique en bains de sels fondus et le dépôt de couche mince de ZnO par spray pyrolyse dans le but de conserver la transparence de notre matériau. Vu les travaux déjà entrepris sur le sujet, il fallait au préalable trouver les paramètres optimaux pour ces deux techniques qui nous apporteront le meilleur des résultats par rapport aux propriétés optiques et mécaniques du matériau ainsi traité. Notre travail s'est focalisé sur le choix des températures pour la trempe chimique. Alors que pour le dépôt de couches minces, plusieurs paramètres interviennent dans le processus. L'accent sera mis finalement sur la nature de la solution source de ZnO, la molarité, la température, et le temps de recuisson. Tous les échantillons ainsi obtenus subiront une caractérisation microstructurale, optique et mécanique comprenant la résistance au sablage.

## II. 2 Matériaux utilisés

### II. 2.1 Le verre

Le verre utilisé dans cette étude est un verre commercial plat de type silico-sodo-calcique d'épaisseur 3mm. Il est fabriqué par flottage par l'entreprise MFG, (Algérie). Le **tableau (II.1)** regroupe la composition chimique du verre déterminée par fluorescence des rayons X.

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
% en masse	71,16	13,79	0,53	8,90	0,84	4,56	0,06	0,16

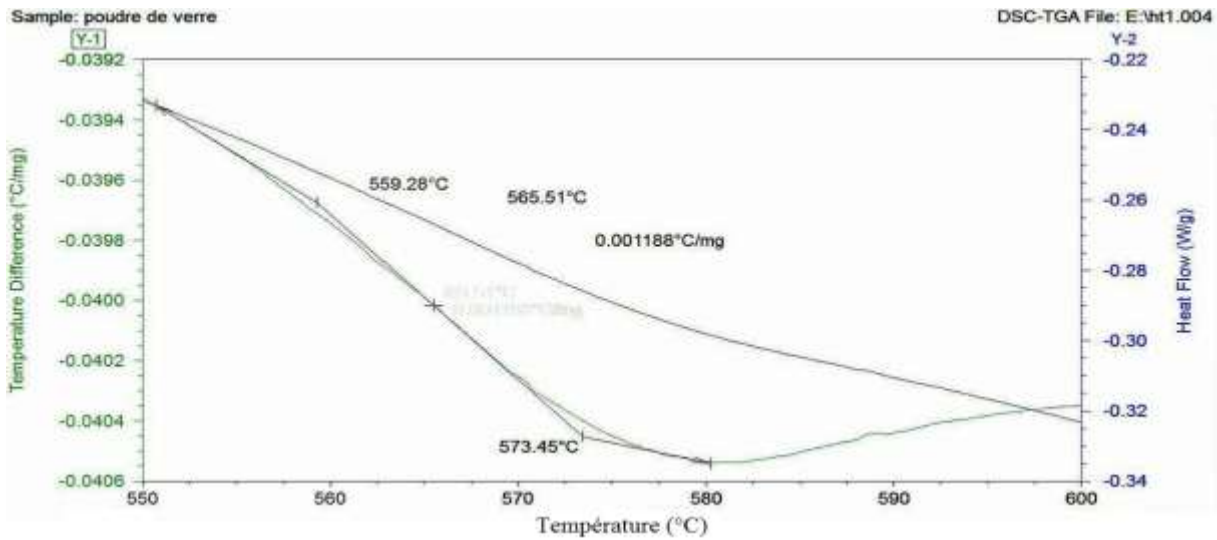
**Tableau II.1:** Composition chimique massique du verre utilisé.

Ses propriétés usuelles obtenues à la température ambiante sont enregistrées dans le **tableau II.2.**

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Densité (sous eau)	2,49	
Dureté (HV) à 1N	6,3	GPa
Indice de réfraction	1,52	
Résistance à la flexion	115	MPa
Coefficient de poisson	0,22	
Module élastique	70	GPa

**Tableau II.2 :** Quelques caractéristiques physiques du verre utilisé.

Sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) est mesurée au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME) de l'UFAS1 par l'analyse thermique différentielle (ATD) avec un appareil de type SDT-Q600. Elle est de 570±3°C. Elle a été déduite à partir de la courbe ATD présentée sur la **figure II.1.**



**Figure II.1** : La courbe ATD/ATG

### II. 2.2 Sels utilisés

Les caractéristiques essentielles du nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  utilisé pour le traitement thermochimique (échange ionique) sont rassemblées dans le **tableau II.3**.

Propriétés	Valeur
Température de fusion	334°C
Densité	2,1
Masse moléculaire	101,1 g/mol

**Tableau II.3** : Caractéristiques usuelles du sel  $\text{KNO}_3$ .

Pour le dépôt de couches minces, nous avons utilisé deux précurseurs, l'acétate et le chlorure de zinc. Leurs caractéristiques essentielles sont rassemblées dans le **tableau II.4**.

Propriétés	Valeurs (acétate)	Valeurs (chlorure)
Température de fusion	237°C	275°C
Densité	1,84 (anhydre) 1,735 (dihydrate)	2,91
Masse moléculaire	183,47±0,02 g/mol	136,29 ± 0,02 g/mol

**Tableau II.4 :** Caractéristiques usuelles des sels acétate et chlorure de zinc.

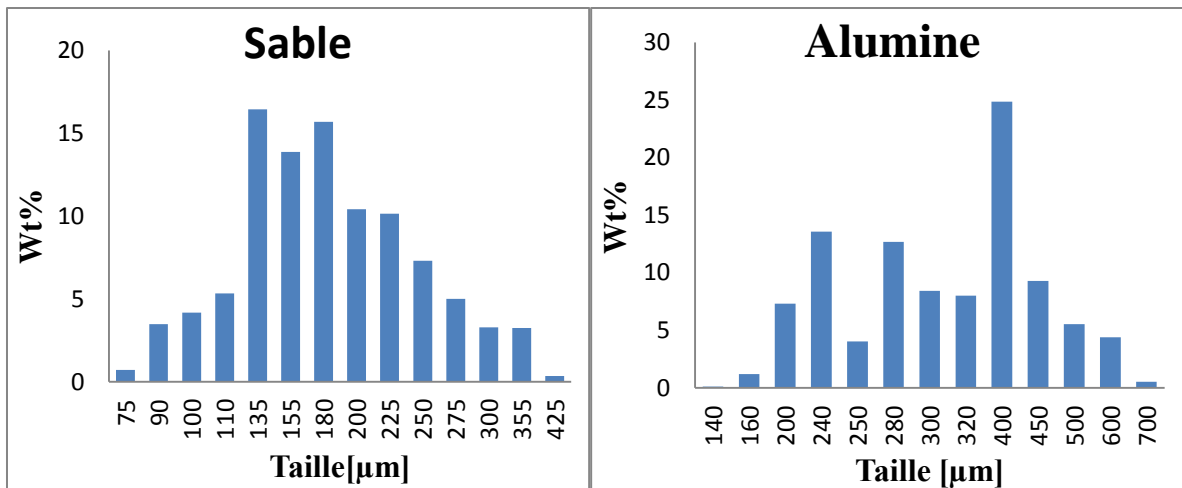
### II. 2.3 Les abrasifs utilisés

L'essai de sablage a été réalisé avec du sable de Ouargla du Sahara Algérien. Sa composition moyenne est indiquée dans le **tableau II.5**. L'alumine pure ou corindon raffiné F-41000 KOROX-BEGO a également été utilisée comme des grains d'abrasifs pour l'essai de l'érosion.

Oxides	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	autres	Perte au feu
% en masse	94,33	1,11	0,98	0,40	0,30	0,24	0,18	2,46

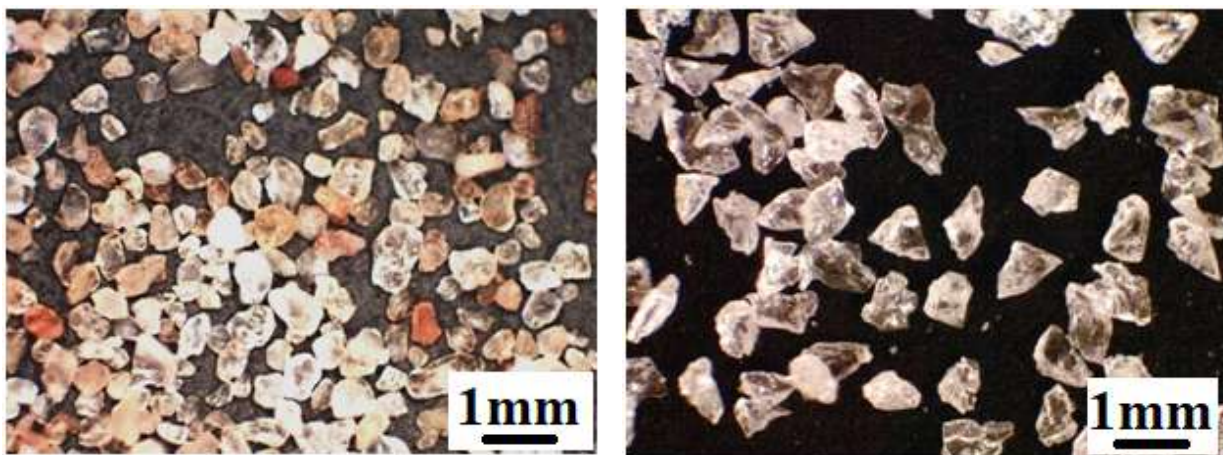
**Table II.5 :** Composition chimique du sable naturel d'Ouargla.

La granulométrie du sable utilisé a été mesurée à l'aide du granulomètre Malvern Mastersizer 2000, elle se situe dans la gamme de 75-425 µm avec une valeur moyenne de 190µm. La taille de l'alumine est comprise entre 140 et 700 µm. avec une granulométrie moyenne mesurée de 306µm (Voir la **figure II.2**).



**Figure II.2 :** Répartition granulométrique du sable naturel d'Ouargla et de l'alumine.

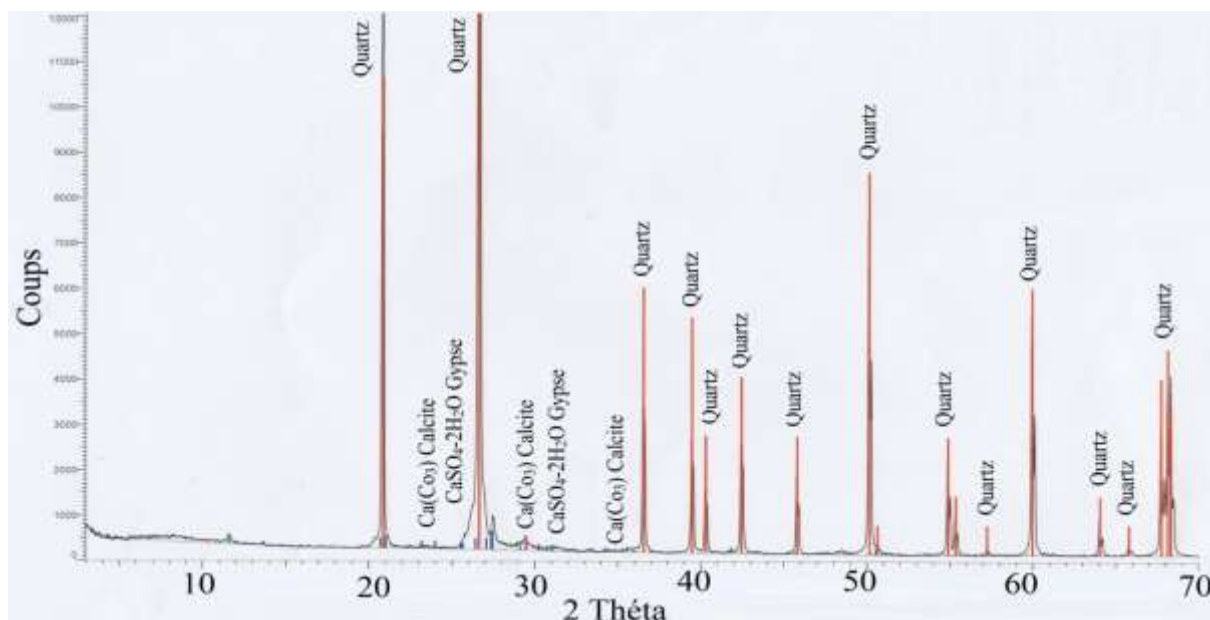
La sphéricité du sable est mesurée par l'équipement de granulo-morphométrie SYMPATEC QICPIC, elle est mesurée entre 0,78-0,90. Pour l'alumine, elle est comprise entre 0,85 et 0,65. Les particules de sable présentent des formes irrégulières plus rondes qu'angulaires, avec des couleurs différentes. Comparés avec ceux des particules de sable, les bords des particules du corindon sont plus aigus et vifs (Voir la **Figure II.3**).



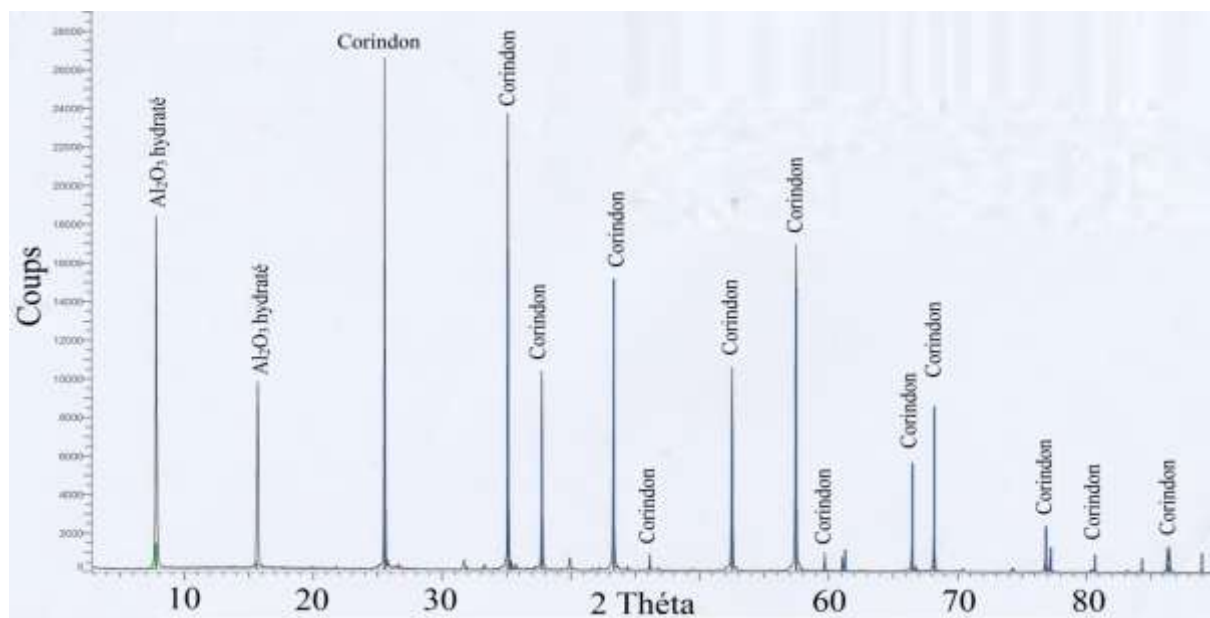
**Figure II.3 :** Micrographies de particules abrasives utilisées pour les essais d'érosion: sable naturel de Ouargla (à gauche) et grains d'alumine commerciale (à droite).

D'après le diffractogramme des rayons X (Voir la **Figure II.4**), le sable est constitué de 94,33% de silice sous forme de quartz. La dureté Vickers moyenne a été mesurée sur un

ensemble de grains, sous une charge de 0,5 N. La valeur de  $H_v$  est de  $11,1 \pm 1,5$  GPa. Le corindon est composé de 99,6% d'oxyde d'aluminium (Voir la **FigureII.5**). La dureté Vickers moyenne des grains d'alumine mesurée sous une charge de 0,5 N est de  $15,3 \pm 0,7$  GPa.



**FigureII.4** : Diffractogramme RX du sable.



**FigureII.5** : Diffractogramme RX de l'alumine.

## II. 3 Dispositifs utilisés

### II. 3.1 Four de recuit

C'est un four électrique de marque FLLiMANFREDI (Voir la **figure II.6**). Il peut atteindre une température de 1100° C, il est muni d'un thermocouple, et d'un régulateur à affichage digital programmable. Le temps de maintien, les températures, la vitesse de chauffe et la vitesse de refroidissement peuvent être programmés. Pendant l'exécution du programme, il affiche successivement : le temps de démarrage, la température du premier palier et le temps de maintien désiré.



**Figure II.6** : Le four de recuit utilisé.

### II. 3.2 Equipement d'échange ionique

L'équipement de l'échange ionique utilisé se compose d'un four de traitement et d'un dispositif d'immersion. Ce dernier est constitué principalement de quatre parties (Voir la **figure II.7**). Un récipient métallique (en acier inoxydable) pour contenir le bain de sel. Un porte échantillon qui contient des fentes pour placer nos échantillons dans le sens vertical. Un couvercle supérieur qui empêche le dégagement des éléments volatils du sel en fusion. Une ouverture permettant la translation verticale du porte échantillon, muni d'un bras horizontal qui permet de basculer le porte échantillon d'une position haute vers le bas et vice versa pour immerger et retirer les éprouvettes du bain de sel fondu.

La **figure II.8** présente le four utilisé pour le traitement thermique de trempe chimique de la marque Nabertherm GmbH. Il peut atteindre une température de 650° C. Pendant l'exécution du programme, il affiche successivement : le temps de démarrage, la température du premier palier et le temps de maintien. Son refroidissement n'est pas contrôlé.



**Figure II.7:** Dispositif d'immersion. **Figure II.8 :** Four de traitement.

(1) Parois du four ; (2) couvercle supérieur.

(3) porte échantillon ; (4) récipient en acier inoxydable.

### *II. 3.3 Dispositif de spray pyrolyse*

La **figure II.9** présente le dispositif de spray pyrolyse de la marque HOMARC. Ce dispositif est piloté par un logiciel qui permet de saisir les paramètres de dépôt (la vitesse de la traverse, la surface à balayer, le débit, la durée de pulvérisation...). Le réglage de la température, de la pression, et de la distance entre le substrat et la buse de pulvérisation se fait manuellement.

Il est composé de :

- Un compresseur : il permet de comprimer le gaz porteur, un jet d'air dans notre cas, sous une pression contrôlable. Ce dernier assure la poussée de la solution du bec avec un débit bien déterminé.
- Alimentation de la solution: elle consiste en un tube en verre avec des graduations en millilitre pour fixer le volume de la solution à pulvériser. Elle est munie d'un piston lié au compresseur pour l'entrée d'air, elle se termine par une ouverture sur laquelle est fixé un



bec. La vitesse d'alimentation varie de 10 à 800mm/sec suivant l'axe X, et de 1 à 12mm/sec suivant l'axe Y.

- Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui assure la pulvérisation de la solution de départ en jet de gouttelettes très fines, sous l'effet de la pression appliquée par le piston. On a utilisé une buse avec un orifice de 0,01 mm de diamètre.
- Le porte substrat: c'est une plaque chauffante en acier inoxydable (résistance électrique) dont laquelle la température peut être fixée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple, elle peut atteindre une température de 500°C.



**Figure II.9** : Dispositif de spray pyrolyse.

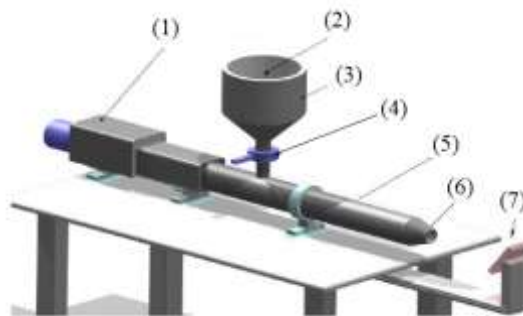
### *II. 3.4 Dispositif d'érosion par sablage*

L'opération de sablage consiste à projeter un flux de grains abrasifs sur une cible qui est dans notre cas des échantillons en verre. Les recommandations des normes DIN50 332 et ASTM G76 [Laou 18] ont été respectées afin de reproduire par simulation des conditions proches de conditions réelles du Sahara. Les essais d'érosion par sablage sont effectués avec un dispositif souffleur de grains abrasifs de type horizontal réalisé au niveau du LMNM (IOMP, UFAS Sétif 1).

Comme illustré sur la **figureII.10**, le dispositif est composé d'un moteur de ventilation (1) à vitesse variable, d'un canalisateur (5) pour assurer le guidage des particules abrasives (2) à la sortie de la buse et réduire la turbulence du flux. Il a une longueur de 1 m. Le diamètre de la buse(6) est de 14mm. Ces particules sont libérées avec un débit variable grâce un

système(4) incorporé au niveau de la trémie (3). La position du porte échantillon (7) est modifiable entre 0 et 90°, ainsi que la distance entre la buse et le porte échantillon. Il est dans une chambre qui permet de récupérer les grains abrasifs utilisés et de les empêcher de s'éparpiller. L'ensemble de l'équipement se trouve dans une chambre isolée afin de limiter le dégagement de la poussière.

Le principe de l'érosion par le sablage consiste à projeter une quantité de particules abrasives mises dans la trémie. Ces grains seront portés et accélérés tout au long du canalisateur grâce au jet d'air créé par le ventilateur. Enfin, ils seront projetés sur la surface des échantillons en verre bien placés sous un angle d'impact préétabli. L'essai peut être réalisé dans des conditions différentes (masse projetée, vitesses de projection...).



**Figure II.10** : Schéma du dispositif d'érosion par sablage.

Dans cette étude, les échantillons sont érodés sur une seule face en utilisant deux types de grains érosifs différents : le sable et l'alumine. La masse projetée des grains érosifs est fixée à 50g avec une vitesse de 30m/s. Cette vitesse correspond à une valeur maximale des vents de sable en conditions sahariennes réelles [Adjo 07, Maro13]. D'autres échantillons en verre ont été érodés avec des grains d'alumine dans les conditions suivantes :  $m=50g-V=15m/s$  et  $m=25g-V=15m/s$ . Cette dernière valeur de la vitesse présente une valeur moyenne des vents de sable [Adjo 07]. Ces conditions ont été choisies pour avoir une érosion similaire ou bien proche de celle obtenue avec les grains de sable [Bouz 00].

Lors des essais d'érosion, les paramètres suivants ont été maintenus constants:

- Distance buse-échantillon égale à 15mm.
- Débit du sable de 1,25 g/s.

- Angle d'impact fixé à (90°).

Après l'érosion, la surface des échantillons a été nettoyée avec de l'éthanol pour éliminer la poussière et les débris de verre ainsi que les grains érosifs qui se sont attachés ou ont collés à la surface.

### *II.3.5 Dispositif du vieillissement*

L'essai de vieillissement a été réalisé au niveau du BCRC à Mons (B), selon la norme (NBN EN 1096-2-2012). On a utilisé deux enceintes climatiques différentes ; une destinée à l'essai de la résistance à la condensation et l'autre pour l'essai du brouillard salin neutre. Pour étudier le comportement du verre au vieillissement, des échantillons en verre sont soumis au vieillissement pendant 21 jours sous deux conditions hydrothermiques :

#### ➤ Test du Brouillard Salin Neutre (BSN)

Ce test consiste à évaluer les échantillons sous une exposition continue pour une durée bien déterminée, d'un brouillard salin artificiel de composition définie, dans les conditions suivantes :

- Température de la solution saline pulvérisée :  $41 \pm 0,5^\circ\text{C}$
- Température de l'enceinte :  $35 \pm 0,2^\circ\text{C}$
- Pulvérisations sous 1 bar d'une solution saline.
- La concentration de la solution saline est de  $50 \text{ g.L}^{-1}$  en NaCl.
- $\text{pH} = [6,4-7,2]$ .

#### ➤ Test de la résistance à la condensation (avec H<sub>2</sub>O)

Pour ce test, l'enceinte est tout simplement un bac rempli d'eau où l'on vient immerger les échantillons à vieillir. Ils sont disposés sur des supports de faible épaisseur afin de minimiser le contact. Les conditions utilisées sont les suivantes.

- Température ambiante :  $41,9 \pm 0,3^\circ\text{C}$
- $\text{pH} > 5$

L'étude du vieillissement du verre a pour objectif de déterminer quelles sont les conséquences de ce dernier sur les verres traités par échange ionique ainsi que traités par

dépôt de couche mince de ZnO du point de vue structural et propriétés mécaniques. La solution pulvérisée dans l'enceinte fermée peut être récupérée par des collecteurs, puis filtrée et réutilisée.

## II.4 Moyens et techniques de caractérisations

Dans ce travail, plusieurs moyens de caractérisations structurales, microscopiques, optiques et mécaniques ont été utilisés.

### II.4.1 Moyens et techniques de caractérisation élémentaire et structurale

On a utilisé la DRX pour la caractérisation cristallographique et la FRX et EDS pour déterminer la composition chimique élémentaire des échantillons.

#### II.4.1.1 Fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive permettant d'identifier et de déterminer quantitativement la composition chimique de l'échantillon. L'appareil utilisé (de type Rigaku ZSX PrimusIV) est présenté sur la **figure II.11**, il est disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME, UFAS1).

Cette technique comprend deux parties : Une source provoquant l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet; ainsi qu'un détecteur et un analyseur de rayonnement pour identifier les raies composant le spectre [**Samu 09**].

Un faisceau de rayons X est projeté sur l'échantillon, les éléments qui constituent cet échantillon absorbent de l'énergie, ce qui permet l'émission de radiations spécifiques de chacun des éléments. Ces radiations dépendent des sauts d'énergie des électrons entre les différentes couches électroniques des atomes [**Rahm 02**].



**Figure II.11** : Spectromètre à Fluorescence X type Rigaku ZSX PrimusIV.

#### **II.4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec EDX**

L'analyse qualitative des pastilles a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) de type JCM-6000 BENCH TOP SEM présentée sur la **figure II.12**. La technique de ce dernier basée sur le principe des interactions électrons-matière permet de produire des images en haute résolution avec un grossissement maximal de l'ordre de 65000X. Le MEB est muni d'un système d'analyse EDX (analyse dispersive des rayons X) capable de quantifier le pourcentage des éléments chimiques de la surface superficielle des pastilles. Il est disponible au niveau du BCRC- Mons (B). Les observations de la morphologie des films d'oxyde de zinc ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) du type TESCAN GAIA3 qui permet d'obtenir un grossissement de x1000000. Pour avoir des images de bonne qualité avec le MEB, l'échantillon analysé doit présenter une bonne planéité et doit être conducteur pour éviter l'effet d'accumulation des charges.



**Figure II.12:** Microscopie électronique à balayage.

#### II.4.1.2.1 Métalliseur :

Avant d'effectuer les analyses au MEB, les échantillons doivent être métallisés. Le métalliseur utilisé est présenté sur la **figureII.13**, il est de marque JOEL JFC-1300 AUTO FINE COATER. Le matériau utilisé pour la métallisation est le platine.



**FigureII.13 :** Métalliseur.

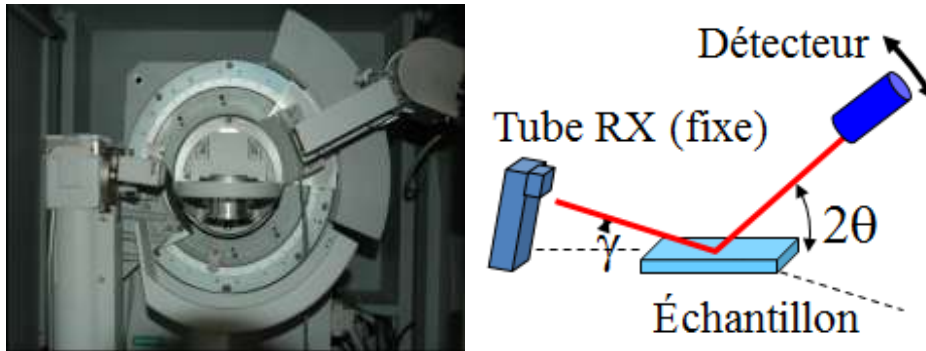
#### II.4.1.3 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre est le D5000Siemens utilisé en incidence rasante qui permet de limiter la profondeur analysée. Il se trouve au niveau du laboratoire de Science des matériaux de l'UMONS. Cet appareil est présenté sur la **figure II.14**. Il est composé essentiellement d'une source de rayons X fixe, utilisant une anticathode en cuivre donnant la longueur d'onde  $\lambda_{Cu}$

$(ka1) = 1,54056 \text{ \AA}$ . Un compteur permet la mesure de l'intensité diffractée, celle-ci tourne avec un angle  $2\theta$ , un balayage des angles  $\theta$  sera ainsi effectué.

L'identification des pics de diffraction de nos films a été faite à partir du spectre d'une couche de ZnO selon les fiches ASTM 36-1451. Les spectres de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle  $25^\circ < 2\theta < 75^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$ .

Cette technique permet de déterminer la structure cristalline des éléments [Cao 01], les directions de croissance cristallographique des couches minces, les paramètres de maille et la taille des cristallites constituant les couches, ainsi que d'identifier les phases cristallographiques.



**Figure II.14** : le principe d'un diffractomètre des rayons X.

Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [Buer 45]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.2})$$

La taille des cristallites des différents films peut être déterminée à partir des spectres de diffraction de rayons X [Xie 08], en utilisant la relation de Scherrer [Sche 912]:

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où : D : la taille des grains (nm) ;  $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

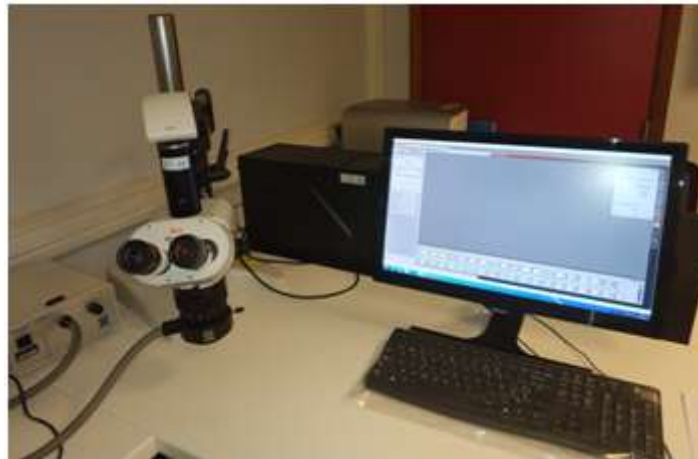
$\theta$  : Angle de diffraction ;  $\beta$  : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

#### II.4.2 Moyens de caractérisation microscopique

Dans notre travail, l'observation microscopique à différentes échelles s'avère nécessaire. A ce stade nous avons utilisé : le microscope optique en réflexion, le microscope confocal et le MEB.

##### II.4.2.1 Microscopie optique en réflexion

La microscopie optique permet d'obtenir des observations à faible grossissement, cette technique offre une résolution limitée de l'ordre du micromètre. Ce microscope fonctionne en réflexion, il est de type WILD M4020 et de marque Leica (Voir la **figure II.15**). IL est disponible au niveau du BCRC. Il permet d'illuminer et d'observer l'échantillon. Il a été utilisé essentiellement pour l'observation des grains abrasifs.



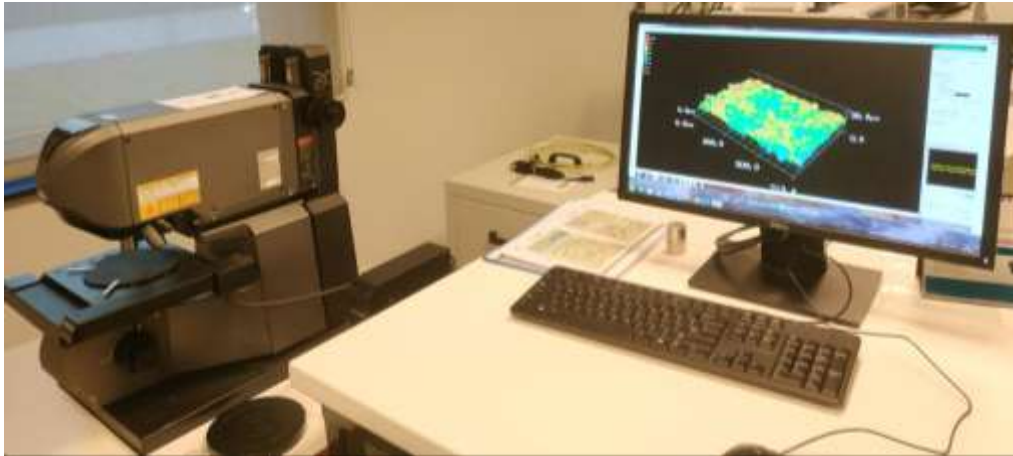
**Figure II.15** : Microscope optique Leica WILD M4020.

##### II.4.2.2 Microscopie confocal 3D

A cause de la limitation du microscope optique du point de vue résolution latérale et profondeur de champ, on a utilisé le microscope confocal employé pour mesurer la rugosité de nos échantillons. Il est de marque Rugosimètre 3D VK-X250 sans contact Keyence, il est présenté sur la **figureII.16**. Le microscope à balayage laser VK-X permet d'analyser les données de surface par balayage laser et effectuer des mesures tridimensionnelles. Il est ainsi possible de mesurer très précisément les formes les plus variées Afin d'obtenir une plus grande précision des mesures, il est muni d'objectifs de haute résolution, de 2,5x à 150x. Il est disponible au niveau de la BCRC.

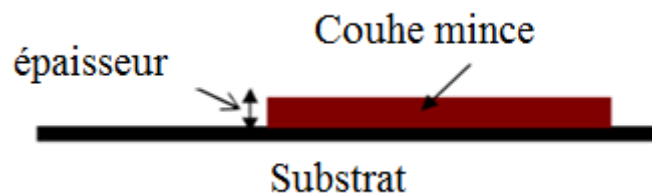


Il offre une plage de mesure avec une hauteur maximale de la cible d 128 mm, et une plage déplacement de 100mmX100mm selon XY. Concernant la précision, il offre une résolution d'affichage de 0,5nm.



**FigureII.16** : Microscopie confocale Rugosimètre

Il a été utilisé pour déterminer la rugosité de la surface, le volume usé après l'usure et l'épaisseur des couches minces. Comme illustré sur la **figureII.17**, les échantillons ont été recouverts de ruban d'aluminium lors de la pulvérisation, afin de faciliter la mesure de l'épaisseur.



**FigureII.17** : Schéma d'un échantillon après retrait du ruban d'aluminium.

### II.4.3 *Moyens de caractérisation optique*

#### **II.4.3.1 Spectroscopie UV-Vis-NIR**

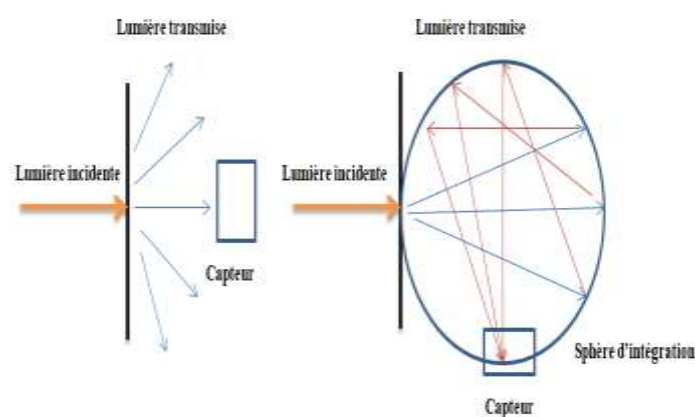
La caractérisation optique de la couche mince de ZnO déposée sur nos échantillons a été faite en mesurant la transmittance, le gap d'énergie.... La transmission optique et la réflexion

du verre brut et du verre traité ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer750 disponible au niveau du BCRC, présenté sur la **figure II.18**. L'appareil est lié à un PC pour assurer son pilotage et l'acquisition des résultats. Il peut effectuer un balayage dans la gamme spectrale comprise entre 300 et 2500 nm. Le traitement du spectre s'effectue à l'aide d'un logiciel (UV Winlab), par lequel nous avons pu tracer les courbes de variation de la transmission et la réflexion en fonction de la longueur d'onde.



**Figure II.18** : Spectrophotomètre UV-Vis-NIR utilisé.

Le spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer750 contient deux chambres pour la mesure de la transmission ; dans la première chambre, la lumière passe directement de l'échantillon au capteur. Dans la deuxième chambre, une sphère d'intégration permet de réfléchir toute la lumière sortie de l'échantillon et la récupérer par un capteur. Tout le signal est ensuite analysé avec un logiciel (Voir la **figureII.19**). Avant chaque mesure de la transmission, il faut faire le 100% de lumière qui passe, c'est-à-dire mesurer la transmission sans l'échantillon. Le logiciel fera la comparaison entre la valeur de la transmission de la lumière sans obstacle et avec notre échantillon comme obstacle.



**Figure II.19** : Schéma de la trajectoire de la lumière avec et sans la sphère.

Pour La mesure de la réflexion, la lumière réfléchiée par l'échantillon est récupérée par un capteur, dans ce cas le 100% sera fait avec la référence en verre miroir.

La caractérisation optique a été faite pour les échantillons de verre dans leurs différents états (trempés, revêtus, trempés sablés, revêtus sablés, trempés vieillis, revêtus vieillis). Pour les échantillons traités par l'échange ionique, la position de l'échantillon n'est pas importante. Pour la couche mince il faut déposer la face revêtue de la couche mince en face de la lumière.

#### II.4.3.1.1 Mesure du gap optique

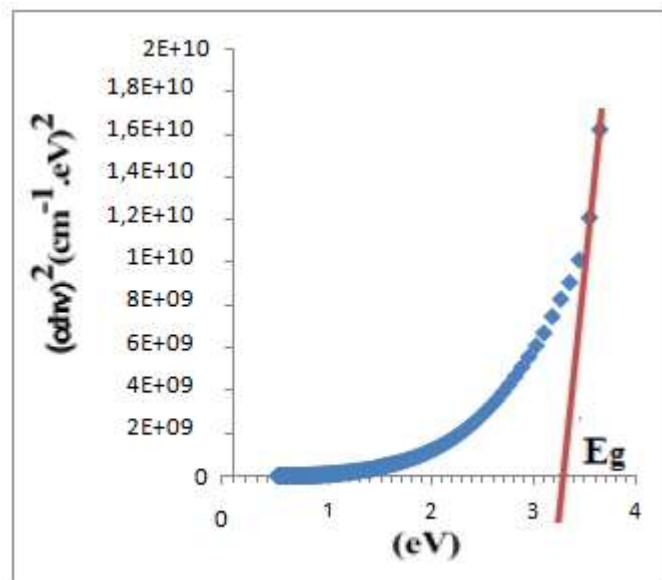
La mesure de la transmission optique dans la gamme de l'UV et du visible nous a permis de déduire la valeur du gap optique. La formule (II.4) [Tauc 74], a été utilisée pour calculer le gap optique des couches minces.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = D(h\nu - E_g) \quad (\text{II.4})$$

Ou :

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie d'un photon, D est une constante.

$E_g$  est l'énergie du gap qui peut être obtenue expérimentalement en extrapolant à  $\alpha = 0$ , les droites donnant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , comme présenté sur la **figure II.20**.



**Figure II.20** : Détermination du gap d'énergie.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est donné par la relation **(II. 3)[Roma 06]** où  $d$  est l'épaisseur de la couche formée,  $R$  est la réflexion et  $T$  et la transmission de la lumière.

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[ \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \right] \quad \text{(II.5)}$$

Dans le cas des couches transparentes, on néglige le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption est donné par la relation de Beer-Lambert **[Ingl 88]** :

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[ \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{(II.6)}$$

### II.4.3.2 Appareil de mesure de la diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière a été mesurée sur un appareil nommé Hazemeter EEL-57D se trouvant au niveau du BCRC- Mons (B). La distance entre la source lumineuse et le détecteur est fixée à 90 mm.

### II.4.4 Moyens de caractérisation mécanique

#### II.4.4.1 Indentation instrumentée

Le dispositif présenté sur la **figure II.21**, est disponible au niveau du LMCPA-Maubeuge (F), il est utilisé pour les essais d'indentation instrumentée. C'est un Microduromètre ZHU 2.5 de marque : Zwick/Rolle (Zwick Hardiesse Unity) de charge maximale 2,5 KN.

C'est une combinaison entre une machine de test de dureté, d'un microscope optique et d'un logiciel de test de dureté « testXpertedition ». Le système utilise un concept de chargement par le haut, dans lequel l'échantillon est monté sur le support et l'unité est automatiquement abaissée sur l'échantillon par le haut, offrant une flexibilité maximale en ce qui concerne la hauteur des échantillons. L'unité est également équipée d'une cellule de charge de haute précision, d'une caméra GigE et d'une tourelle à 5 positions portant jusqu'à quatre objectifs et un pénétrateur. La tourelle est disponible en version manuelle ou motorisée pour passer de l'objectif à la position du pénétrateur. L'échantillon est placé sur une table horizontale qui se déplace suivant x-y manuelles ou motorisées selon les besoins. Le système

est utilisé en mode semi ou entièrement automatique. Il est exploité et contrôlé entièrement par un logiciel.

La micro-indentation permet de mesurer la dureté des couches superficielles du verre traité. La mesure consiste à appliquer une force croissante jusqu'à une valeur prédéterminée sur une pointe fixe et à enregistrer parallèlement la profondeur de pénétration. On obtient une courbe d'un cycle chargement-déchargement, il est possible de déduire le module d'Young des couches superficielles des échantillons. Les valeurs du module calculées sont utilisées dans le calcul de la ténacité. La méthode employée pour déterminer la dureté et le module d'Young est basée sur la méthode d'Oliver et Pharr [Oliv 92]. Ces deux grandeurs s'expriment en GPa.

Pour cela, trois charges ont été utilisés (1,5 et 10) N, pour chaque cas, et cinq empreintes d'indentation par charge.

Les conditions de l'essai sont les suivantes :

- Type de dureté : Dureté Martens
- Pénétrateur : Vickers
- Temps de maintien de la charge fixé à 15 s
- Vitesse de charge : 50 mm/min
- Vitesse de décharge : 50 mm /min
- Vitesse de retrait de la charge : 1 N/min
- Température de l'essai : ambiante.



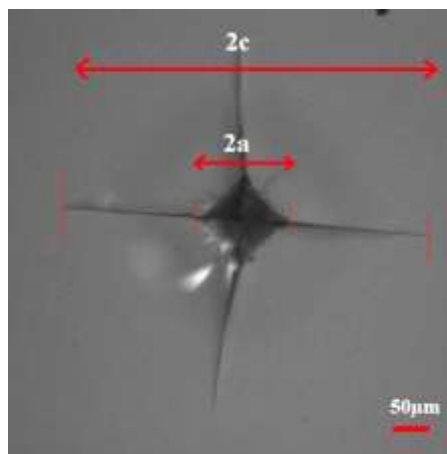
**Figure II.21:** Duromètre ZHU 2,5.

#### II.4.4.1.1 Ténacité

La ténacité est calculée à partir de la formule de G. R. Anstis et al. [Quin 07]:

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{c}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (\text{II.7})$$

Où : **E** est le module d'élasticité, **H** : la dureté, **P** : la charge appliquée et **c** : la longueur des fissures radiales (Voir la figure II.22).



**Figure II.22 :** Empreinte obtenue après l'indentation Vickers sous une charge de 10N sur le verre brut, où **a** : est la fissure médiane et **c** : la fissure radiale.

#### II.4.4.1.2 Contrainte de compression

Les contraintes de compression  $\sigma_c$  induites durant le processus de l'échange ionique sont calculées en utilisant la formule de Marshall et Lawn [Mars 77] :

$$\sigma_c = \frac{\left(\frac{P}{C^{3/2}} - \frac{P}{C_0^{3/2}}\right) \sqrt{\pi} K_{IC}}{2mC^{1/2} \left(\frac{P}{C_0^{3/2}}\right)} \quad (\text{II.8})$$

Avec, P est la charge appliquée, C : est la demi-longueur des fissures radiales du verre traité,  $C_0$ : est la demi-longueur des fissures radiales du verre non traité,  $K_{IC}$  est la ténacité et m : est une constante (m=1 Pour le verre).

#### II.4.4.2 Appareil d'indentation instrumentée CSM

Pour les essais de rayage, nous avons utilisé un appareil d'indentation instrumentée du type CSM présenté sur la **figure II.23**. Il est disponible au niveau de BCRC- Mons (B). La pointe de l'indenteur utilisé est de type Vickers avec un rayon de courbure de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Il consiste à appliquer une force croissante sur un indenteur se déplaçant rectilignement sur la surface de l'échantillon.



**Figure II.23** : Appareil d'indentation CSM.

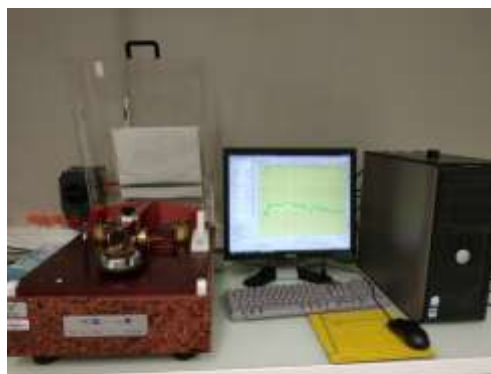
Cinq rayures par échantillon ont été réalisées sous une charge croissante qui commence de 0,3N jusqu'à une charge finale de 10 N et une vitesse constante de 5,22 mm / min sur une longueur de rayure de 5 mm. Les mêmes paramètres ont été utilisés par Mr Chorfa [**Chor 12**]. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante sous air sec. La charge critique est définie comme étant la charge au début de la rupture au niveau de la surface lorsque les fissures ou les dommages deviennent détectables à l'œil nu (Voir la figure **II.24**).



**Figure II.24** : Charge critique détectée visuellement sur la rayure sous une charge croissante.

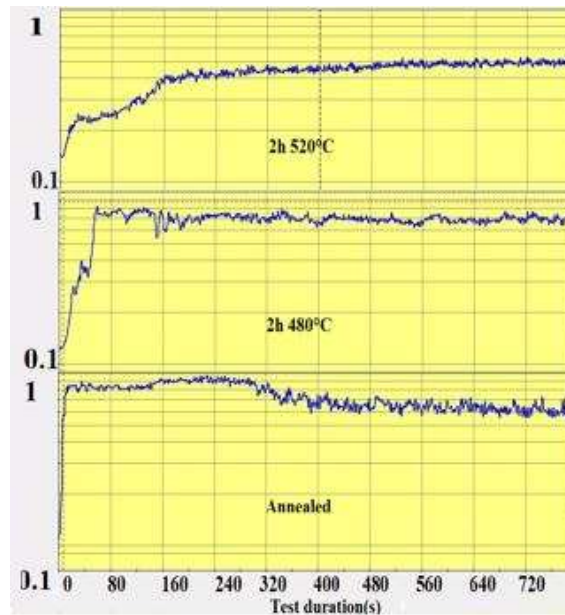
### II.4.4.3 Pin on Disk

Les essais de caractérisation tribologique sont réalisés sur un tribomètre de marque : Pin on Disk Tribotechnic, il est disponible au niveau de LMCPA. Il est présenté sur la **figureII.25**. Ce dernier est relié à un micro-ordinateur menu d'un logiciel (Tribotester V4.4), il permet de suivre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps de l'essai (Voir la **figureII.26**) et de régler les paramètres de l'essai (vitesse de rotation, le temps de l'essai, le diamètre de rotation de la bille...) et de piloter tout le système. La température et l'humidité de l'environnement peuvent être enregistrées au cours de l'essai à l'aide d'un détecteur.



**Figure II.25** : Pin on disk.

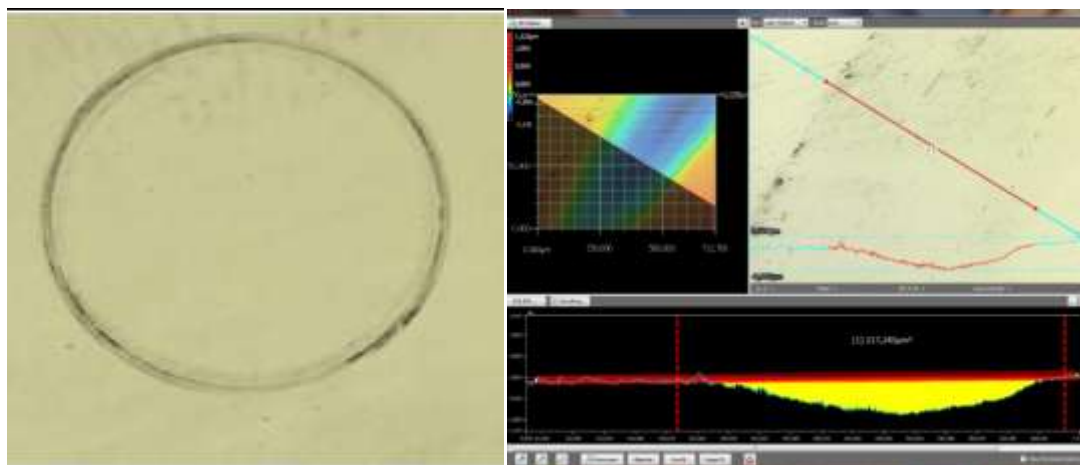




**FigureII.26** : Coefficient de frottement en fonction de la durée de l’essai d’usure.

La caractérisation tribologique a été réalisée dans un environnement sec et à température ambiante en utilisant une bille en alumine de diamètre R de 6 mm comme un moyen de contact avec la surface plane de l’échantillon. La charge F appliquée par la bille sur l’échantillon est de 5N alors que la vitesse de rotation  $\omega$  a été fixée à 12mm/s. L’essai a été effectué pendant 9 min, pour une longueur de 7m et un rayon de 6mm.

Pour visualiser et mesurer la largeur de la piste d’usure (Voir la **figureII.27**) créée par la bille d’alumine sur les échantillons afin de calculer le volume enlevé, nous avons utilisé le microscope confocal avec un grossissement X20.



**Figure II.27** : Analyse des résultats de l'usure avec le confocal (grossissement X20).

#### II.4.4 Flexion 3 points

La machine d'essai utilisée est de type ZWICK/ROELL. La contrainte à la rupture en flexion trois points est calculée à partir de la relation (II.9).

$$\sigma = \frac{3 Fl}{2 bh^2} \quad (\text{II.9})$$

F : Force à la rupture.

l : Distance entre les appuis (l =40mm).

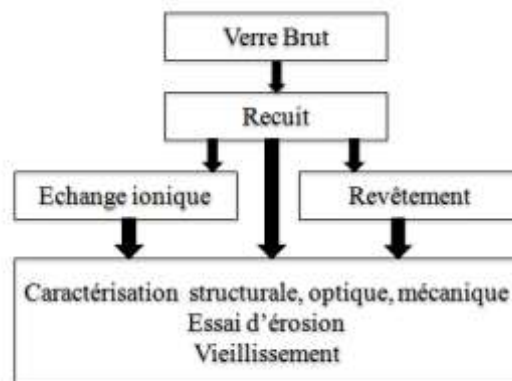
h et b : Sont respectivement la hauteur et la largeur de l'éprouvette (b=15mm, h=3mm).

### II.5 Préparation des échantillons et déroulement des essais

#### II.5.1 Préparation des échantillons

A partir d'une plaque du verre de dimension (2400\*1650\*3) mm<sup>3</sup>, les échantillons ont été tronçonnés à l'aide d'une tronçonneuse à meule diamantée en forme parallélépipédique de dimension (50 x 15 x 3) mm<sup>3</sup>.

Tous les échantillons ont été chanfreinés sur les quatre arêtes tranchantes par un papier abrasif de différentes grosseurs de grain (ébauche400, finition1000) pour réduire l'effet de bord lors de l'essai de flexion 3 points. Le schéma (FigureII.28) résume les étapes suivies pour la préparation des échantillons.

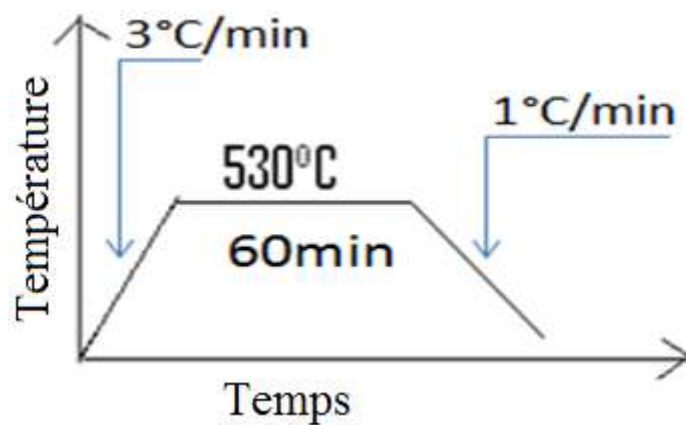


**Figure II.28** : Schéma résumant les étapes de préparation des échantillons.

## II. 5.2 Recuit

Dans un premier temps, les échantillons ont subi un traitement thermique de recuit, dans le but d'éliminer des contraintes résiduelles. Le recuit est réalisé en chauffant les échantillons de verre jusqu'à une température de  $(0,92 \cdot T_g) = 530^\circ\text{C}$  [Sven 16] avec une vitesse de chauffe de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Après un temps de maintien de 60 min [Ayad 12], les échantillons sont refroidis très lentement dans le four, avec une vitesse de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température ambiante. Le cycle de recuit est montré sur la **figureII.29**.



**FigureII.29** : Cycle de recuit.

## II. 5.3 Traitements thermochimiques des échantillons

### II. 5.3.1 Trempe chimique

La trempe chimique a été réalisée en chauffant les échantillons de verre à deux températures ( $480^\circ\text{C}$  et  $520^\circ\text{C}$ ). On les plonge ensuite dans un bain de nitrate de potassium (pureté  $> 99,9\%$ ). Pour chaque température de trempe, on a utilisé six temps de maintien (2h, 5h, 20h, 30h, 40h, 50h, 60h). Après leur sortie du bain de sel en fusion, les échantillons sont égouttés dans le four et refroidis lentement puis nettoyés. Les températures de trempe ont été choisies les plus proches de la température de transition vitreuse pour favoriser la diffusion cationique sans relaxation des contraintes induites par la trempe chimique.

### II. 5.3.2 Dépôt de couches minces

Les couches de ZnO sont déposées par la technique du spray pyrolyse sur des substrats en verre. Les solutions utilisées dans ce dépôt comme précurseur sont l'acétate et le chlorure de zinc ( $C_4H_6O_4Zn$  et  $ZnCl_2$ ). Dans ce procédé, on a fait varier la température des substrats, la molarité ainsi que le temps de recuisson comme conditions d'élaboration des films de ZnO.

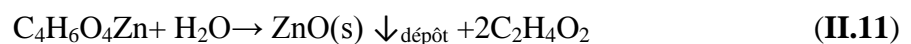
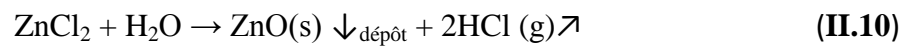
Les températures du substrat varient de 300 à 400°C avec un pas de 50°C pour chaque échantillon. La molarité varie de 0,05M à 0,2M avec un pas de 0,05M pour les deux précurseurs utilisés. Pour les échantillons où le dépôt a été fait à partir de l'acétate de zinc avec une molarité de 0,05M, le temps du maintien varie comme suit : 30min, 1h et 1h30min. Les différentes conditions pour les essais de déposition sont rassemblées dans le tableau **II.6**.

molarités	Chlorure	Acétate	
0,05M	300°C, 350°C et 400°	300°C	30min
			1h
			1h 30min
		350°C	30min
			1h
			1h 30min
		400°C	30min
			1h
			1h 30min
0,1M	300°C, 350°C, 400°C	300°C, 350°C, 400°C	
0,15M	300°C, 350°C, 400°C	300°C, 350°C, 400°C	
0,2M	300°C, 350°C,	300°C, 350°C, 400°C	

**Tableau II.6** : Conditions des essais de dépôt de couches minces.

Dans notre travail, nous avons choisi la gamme de température qui varie entre 300 °C et 400 °C. Ce choix est justifié par : la limitation des basses températures (300°C) dictée par la température de dissociation de la molécule du précurseur. Nous avons testé des basses températures, l'analyse de la composition des films a révélé la présence des éléments de la solution (Résultats de FRX et DRX). Cependant, l'oxydation du porte échantillon commence à partir de la limitation supérieure de la température (400°C).

La solution est pulvérisée mécaniquement sur le substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. Le recuit a été fait en même temps que la pulvérisation, cela permet de cristalliser la phase obtenue. La formation des couches de ZnO se fait selon les réactions chimiques suivantes :



Conditions de l'essai :

- Température de substrat : 300°C, 350°C, 400°C
- Distance entre la buse et le substrat: 150 mm
- Débit: 1ml/min
- Durée: 3min
- Pression de l'air comprimé : 1 bar
- La vitesse de la traverse :  $V_x = 400\text{mm/s}$  ;  $V_y = 20\text{mm/s}$
- Molarité: 0,05M, 0,1M, 0,15M, et 0,2M
- Temps de cuisson : 30, 60 et 90min.

#### II. 5.3.2.1 Préparation des substrats

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et pour son uniformité (épaisseur constante).

Les substrats sont nettoyés en procédant comme suit [**Abed 05**]:

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage dans un bain d'eau distillée soumis à des ultrasons pendant 15 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage avec un papier optique.

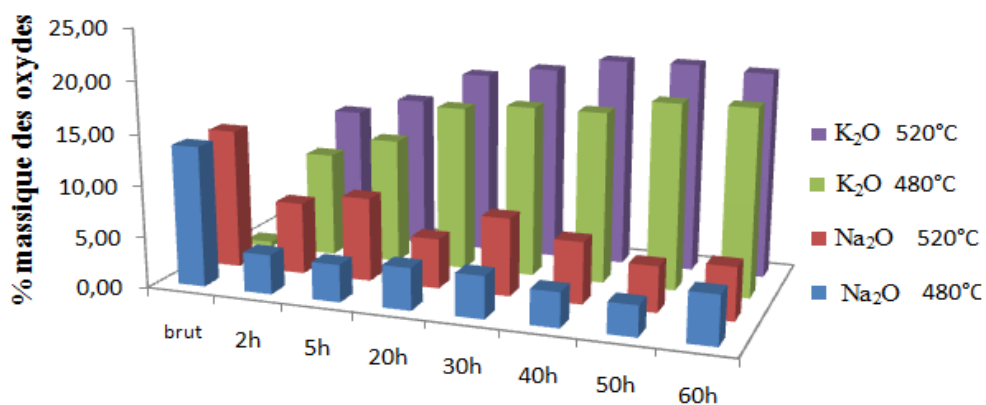
# CHAPITRE 03 :

## Résultats et discussions

### III.1 Résultats d'échange ionique $K^+ \leftrightarrow Na^+$

#### III.1.1 Caractérisation élémentaire

La composition chimique des échantillons avant et après l'échange ionique a été déterminée par la technique de spectrométrie de fluorescence des rayons X. La variation des pourcentages des oxydes de potassium et de sodium est présentée sur **la figure III.1**, pour les différents états du verre : brut (c'est un verre de référence, non traité, à l'état recuit) et des verres traités à différentes températures (480°C et 520°C). Le verre brut contient un pourcentage élevé en sodium (14%) alors que le taux de potassium est très faible (0,5%). Après le traitement thermochimique par l'échange ionique, la teneur en oxyde de sodium a diminué significativement tandis que celle de l'oxyde de potassium a augmenté en fonction de la température et du temps d'immersion dans le bain. La quantité d'oxyde de potassium atteint la valeur la plus haute à la température la plus élevée (520°C) pour les durées plus longues (50 et 60heures). Pour le traitement à 480°C, la valeur la plus élevée est de l'ordre de 18,2 % qui correspond au traitement pour une durée de 50 à 60h. Pour le traitement à 520°C, le taux de 20% est obtenu plus tôt vers 40h. L'échange entre les deux ion sodium et potassium semble se stabiliser vers 50h pour la température de 480°C, et vers 40h pour 520°C.



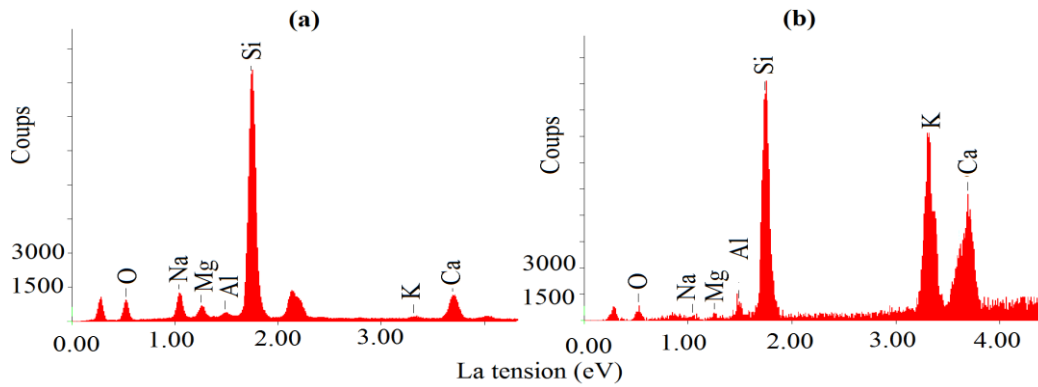
**Figure III.1:** Variation du pourcentage des oxydes pour les différents états du verre.

L'intensité des pics des éléments a été mesurée par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDX. C'est une analyse quantitative point par point, qui nous permet de



## Chapitre III : Résultats et discussion

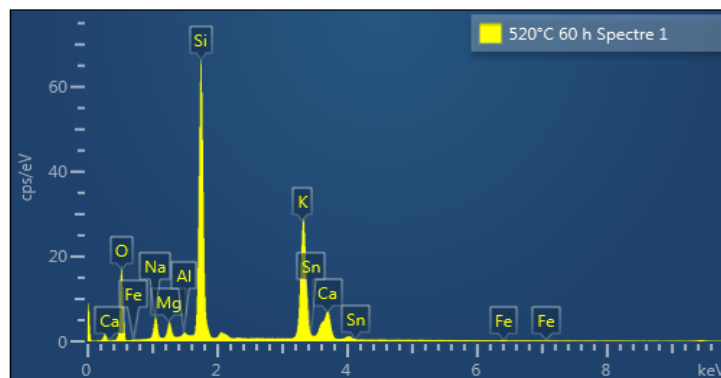
mesurer la quantité d'élément diffusé par rapport aux éléments de base constituant le matériau. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la diffusion des ions potassium dans les couches superficielles du verre. Les résultats des analyses EDX sont présentés sur les figures III.2.



**Figure III.2:** Spectre obtenu par l'EDX (a) verre brut, (b) verre traité à 520°C pour 60h).

Les deux spectres (**figures III.2 (a) et (b)**) montrent les résultats de la microanalyse effectuée sur un verre brut et un verre traité à 520°C durant 60 heures. En comparant les deux spectres, on constate clairement que le pic de sodium a diminué après traitement alors que celui du potassium a visiblement augmenté. Ce fait démontre le remplacement de l'ion sodium par l'ion potassium.

Le spectre **figures III.3** montre les résultats de la microanalyse effectuée sur la surface du verre traité à 520°C pour 60h. Les résultats obtenus avec la microanalyse qui est une analyse relativement plus fine confirment ceux obtenus par l'EDX (**Figure III.2-(b)**)



**Figure III.3:** Spectre obtenu avec l'EDX (surface verre traité à 520°C pour 60h).

III.1.1.1 Profil d'échange ionique

Les profils de concentration des ions  $K^+$  obtenus par EDX, sur des échantillons en verre flotté côté air, traités avec l'échange ionique à 480 °C et 520 °C pour différents temps d'immersion dans le bain de nitrate de potassium sont présentés sur la **figure III.4**. La concentration des ions  $K^+$  en surface des verres traités augmentent avec le temps d'immersion. La profondeur de pénétration varie entre 10 et 50  $\mu m$  avec le temps d'immersion pour le traitement à 480 °C (**Figure III.4 (a)**), alors qu'elle varie entre 25 et 110  $\mu m$  pour la température de traitement de 520 °C (**Figure III.4 (b)**). La concentration en  $K^+$  est maximale à la surface et au voisinage proche de la surface. Elle diminue avec l'augmentation de la profondeur de pénétration. L'accroissement de la profondeur d'échange ionique dans le verre est doublée à 520 °C par rapport au traitement thermique de 480 °C.

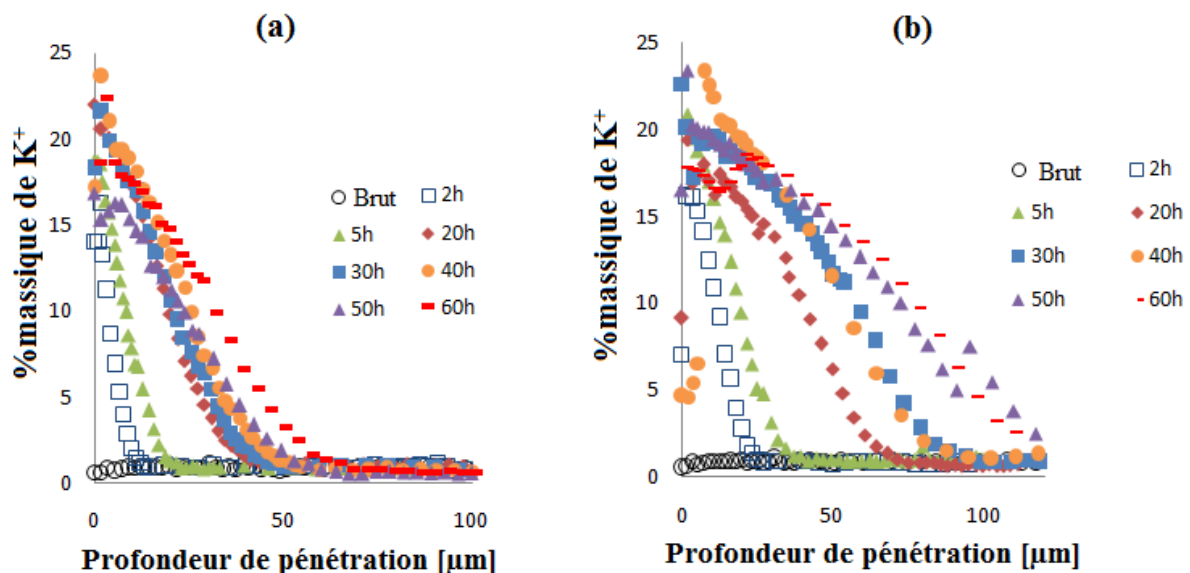
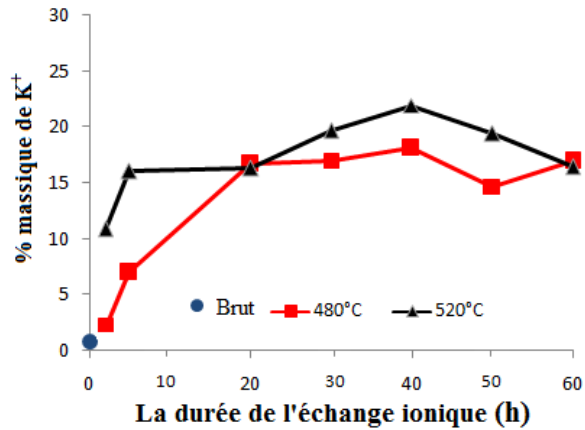


Figure III.4 : Profil de concentration des ions  $K^+$  : (a) à 480°C et (b) à 520°C.

La concentration de l'ion potassium à 10  $\mu m$  de profondeur sous la surface a été relevée. Ce résultat est considéré comme une valeur de référence plus fiable. Les concentrations de  $K^+$  à une profondeur de 10  $\mu m$  sont tracées en fonction de la durée d'échange ionique pour les deux températures de traitement sur la **figure III.5**.



**Figure III.5 :** Profil de concentration des ions K<sup>+</sup> à 10µm de profondeur.

Une augmentation de la concentration en K<sup>+</sup> avec l'augmentation du temps d'immersion et de la température de traitement a été observée. Pour le traitement à la température de 480°C, la concentration en K<sup>+</sup> augmente jusqu'à 20 h de temps d'immersion, au-delà elle a tendance à se stabiliser. Pour 520 °C, la concentration en ion K<sup>+</sup> augmente jusqu'à 40 heures puis diminue. Pour les échantillons traités à 520 ° C, la concentration en K<sup>+</sup> est presque le double que celle des échantillons traités à 480 °C. A l'exception des temps de 20h et 60 h ou les deux concentrations se superposent.

Les résultats issus d'autres travaux [Karl 12, Mogn 16, Sgla 14] représentant les profondeurs de pénétration du K<sup>+</sup> en fonction de la durée de l'échange ionique sont représentées à la **figure III.6**. Sur la même figure on a intégré nos résultats. Ces données montrent que le traitement des échantillons à des températures élevées aboutit à des profondeurs de pénétration importantes en un temps de traitement assez court. Alors que pour les traitements à basses températures il faut des temps très longs pour finalement une profondeur de pénétration relativement faible.

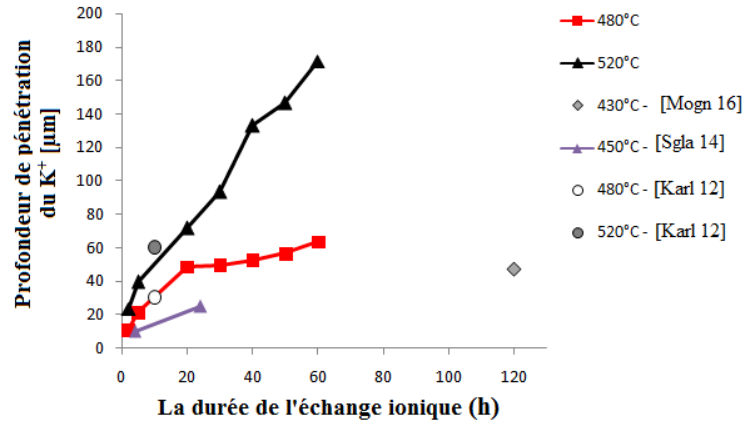


Figure III.6 : Profondeur de pénétration des ions  $K^+$  en fonction de la durée d'immersion [Karl 12, Mogn 16, Sgla 14].

### III.1.1.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion de l'ion potassium  $K^+$  calculé à partir de la loi de Fick, est présenté sur la figure III.7. En fonction de la durée d'immersion, on constate que le coefficient de diffusion ne varie pas. Contrairement à son évolution en fonction de la température de traitement, ou ce dernier augmente avec la température d'échange ionique. Les valeurs trouvées sont de  $2,3 \cdot 10^{-10}$  pour  $520^\circ\text{C}$  et  $5 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  pour  $480^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans les travaux de Sinton [Sint 99]. Il a été trouvé que la température de traitement représente l'énergie nécessaire pour l'activation du processus de diffusion [Karl 12].

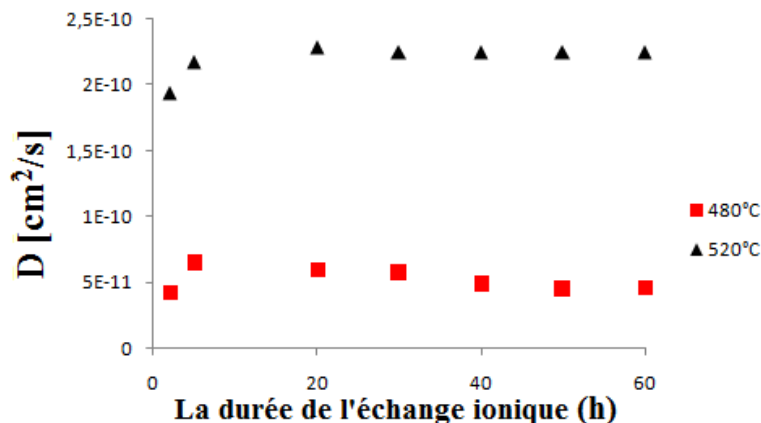
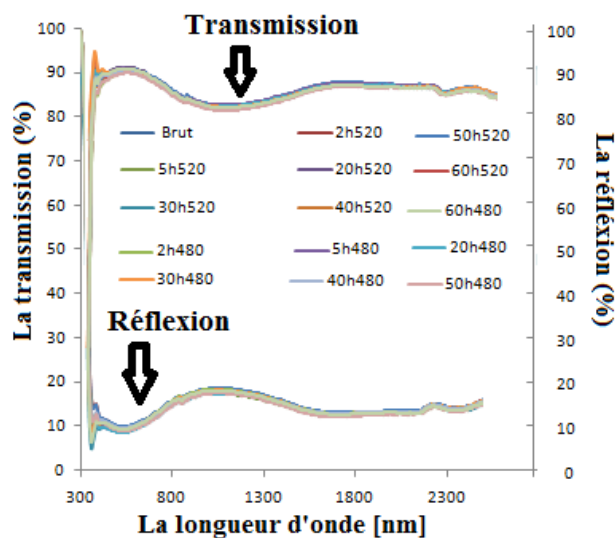


Figure III.7 : Coefficient de diffusion en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement.

### III.1.2 Caractérisation optique

La transmission et la réflexion du verre brut et trempé ont été mesurées avec un spectrophotomètre UV-Vis-NIR sur la gamme [300-2500] nm, VIS/UV/IR. Les résultats de l'évolution de ces deux propriétés en fonction de la longueur d'onde pour les deux températures de traitement et pour différents temps d'échange ionique sont présentés sur la **figure III.8**. Le processus de l'échange ionique semble n'avoir aucun effet sur la transmission et la réflexion optique. Un résultat identique a été trouvé par Gy [Gy 08]. Il a mentionné que la qualité optique du verre traité par échange ionique est identique à celle du verre non traité.



**Figure III.8** : La transmission et la réflexion en fonction de la longueur d'onde à différents temps d'immersion pour les deux températures de traitement.

### III.1.3 Caractérisation mécanique

Dans ce qui suit, nous allons présenter l'effet des paramètres de trempé chimique sur les propriétés mécaniques.

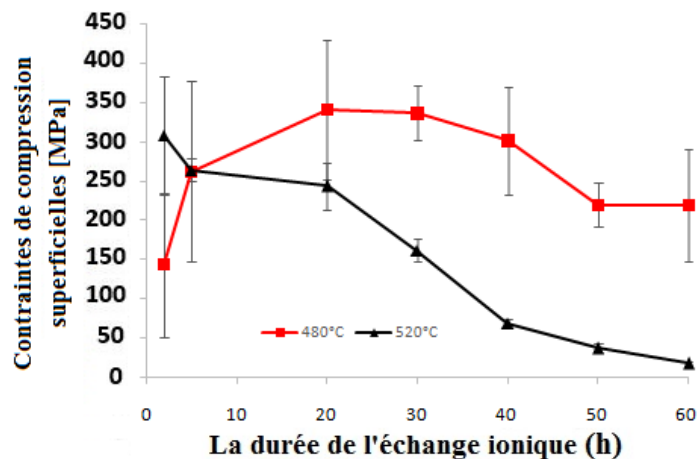
#### III.1.3.1 Caractérisation de la couche trempée par indentation instrumentée

##### III.1.3.1.1 Evolution des contraintes de compression

L'évolution de la contrainte de compression superficielle calculée à partir des fissures d'indentation en fonction du temps de l'échange ionique pour les deux températures étudiées est représentée sur la **figure III.9**. Les contraintes de compression sont induites en surface par

## Chapitre III : Résultats et discussion

la substitution des ions de sodium par des ions de potassium qui sont plus gros dans les sites alcalins du réseau de verre [Sagg06, Seam 14, Houé 03, Zeng 16]. À 480 ° C, la valeur de la contrainte la plus élevée est de 337 MPa a été atteinte pour les temps de traitement de 20 à 40 heures. Passé ce temps de traitement une diminution de la contrainte est constatée. Cependant, à 520 ° C, la valeur de la contrainte de compression maximale de l'ordre de 340MPa est obtenue pour un temps de traitement de 2 h. Ces contraintes diminuent ensuite jusqu'à presque s'annuler pour les durées de traitement supérieures à 2h.



**Figure III.9 :** Contrainte de compression superficielle en fonction de la durée d'immersion pour des deux températures de traitement.

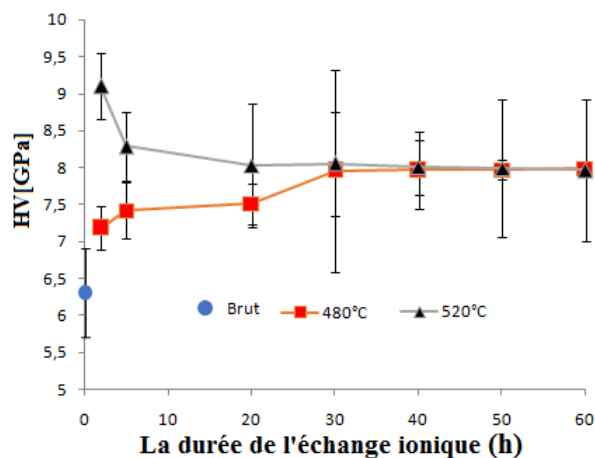
Ingram [Ingr 00] a suggéré que la relaxation au voisinage de  $T_g$  pourrait être due à la relaxation induite par les cations du réseau (CIRON : cation-induced relaxation of the network) qui induit une réduction des contraintes en provoquant la rupture et le réarrangement des liaisons locales. Varshneya [Vars 10] a modulé cette interprétation en introduisant une « nouvelle vision » de la physique du renforcement chimique du verre. Il a suggéré que CIRON n'a même pas besoin d'être invoqué et il a expliqué que dans la région mésoscopique autour d'un site d'échange, les liaisons doivent seulement être pliées ou étirées au-delà de leur limite élastique pour fournir un hébergement partiel, mais permanent, pour un ion envahisseur plus grand.

### III.1.3.1.2 Evolution de la dureté instrumentée : HV

L'influence de l'échange ionique sur la dureté a été examinée en tenant compte des mesures de la dureté Vickers. La **figure III.10** montre les résultats de la dureté obtenus sous une charge de 1N. Tous les échantillons traités ont une dureté plus élevée que l'échantillon

### Chapitre III : Résultats et discussion

non traité de référence, ce qui démontre l'efficacité du renforcement chimique par l'introduction des contraintes de compression en surface du verre traité [Li 18] (Voir la **figure III.9**). A 480 ° C, HV augmente avec le temps de traitement, atteignant une valeur maximale de 8,0 GPa pour un temps de traitement de 60 heures contre 6,3 GPa pour le verre brut. A 520 ° C, la dureté la plus élevée de 9,1 GPa a été obtenue pour un échange ionique de 2 h. Au-delà de ce temps, HV diminue jusqu'à environ 8 GPa. La même valeur atteinte par les échantillons traités à 480°C. La dureté des échantillons traités par échange ionique augmente d'environ 15 à 40% par rapport à celle du verre brut.



**Figure III.10** : Dureté Vickers en fonction de la durée d'immersion.

Les valeurs de la dureté de cette étude correspondent à celles des travaux de Younes, qui atteignent plus de 8 GPa [Youn 20]. Selon Saggiaro, la dureté augmente avec le temps d'immersion, avec une amélioration de 14% pour un temps d'échange ionique de 30 h [Sagg 06]. L'écart type est d'environ 9%, il est inférieur à celui de nos travaux de près de 14% pour l'échantillon traité à 520 ° C pendant 30 heures, la principale source d'erreurs étant les mesures de la longueur de la diagonale d'indentation.

A 520°C, La valeur maximale de la dureté est pour un traitement de courte durée de 2h. Pour des traitements plus longs, la dureté diminue au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente. Avec une diminution de 10% entre 2 heures et 5 heures, cependant elle reste toujours supérieure à celle de l'échantillon non traité. Plusieurs chercheurs ont constaté que la dureté Vickers augmente au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente. [Guld 16, Peit 99]. L'augmentation de la dureté est principalement attribuée à la forte concentration des ions de  $K^+$  dans la surface obtenue après le processus d'échange

## Chapitre III : Résultats et discussion

ionique. Pour des températures relativement élevées (520°C), proche de la température de transition vitreuse (570°C), la diminution de la dureté des échantillons traités pour une durée d'immersion plus longue est attribuée à la relaxation viscoélastique de la structure qui réduit ou élimine les contraintes de compression générées par l'échange ionique [Karl 10, Dona 89, Mogn 16, Guld 16, Seam 14, Anus 94].

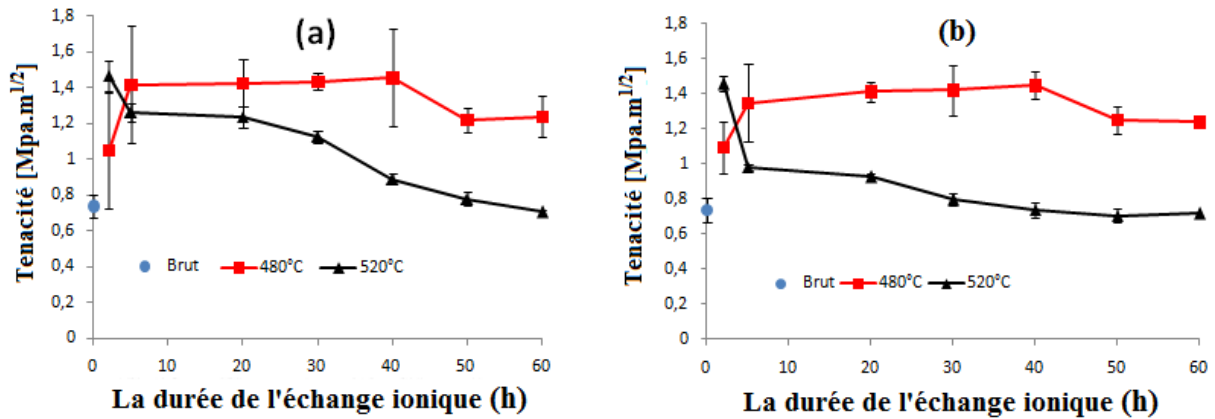
### III.1.3.1.3 Evolution de la ténacité

La **figure III.11** représente l'évolution de la ténacité en fonction des paramètres de l'échange ionique. Les mesures effectuées sous une charge de 5N sont présentées sur la **figure III.11-a**. Cette dernière montre que la ténacité de tous les échantillons traités est plus élevée que celle de l'échantillon non traité de référence, confirmant ainsi l'efficacité de cette technique de renforcement pour générer des contraintes de compression à la surface du verre qui freinent la propagation des fissures radiales. Pour l'échantillon traité à 480 ° C, la résistance à la propagation des fissures augmente avec le temps, atteignant une valeur maximale de l'ordre de 1,45 MPa.m<sup>1/2</sup> pour les temps de traitement de 20 à 40 heures. La ténacité diminue ensuite légèrement tout en restant bien supérieure à celle du verre brut dont la valeur est de 0,71 MPa.m<sup>1/2</sup>. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Younes et al [Youn 20], pour la même température de traitement.

Pour les échantillons traités à 520 ° C, le K<sub>IC</sub> le plus élevé est de l'ordre de 1,46 MPa.m<sup>1/2</sup> a été obtenu pour un échange ionique de 2 h, au-delà de ce temps, le K<sub>IC</sub> diminue jusqu'à atteindre la valeur du verre brut. Cette diminution peut être expliquée par la relaxation des contraintes de compression à l'approche de T<sub>g</sub> pour les mêmes raisons déjà énoncées dans le paragraphe de la dureté.

Les valeurs de la ténacité obtenues sous une charge de 10N sont présentées sur la **figure III.11-b**. L'évolution de la ténacité par rapport aux deux températures est similaire à celle obtenue sous une charge de 5N. Les valeurs du K<sub>IC</sub> obtenues sous une charge de 10N sont légèrement inférieures à celles obtenues sous une charge de 5N. Ceci peut être expliqué par le fait que sous la charge de 10N, la profondeur de pénétration est plus importante. On atteint alors des couches où les contraintes de compression qui s'opposent à la propagation des fissures radiales sont moindres. La diminution de la concentration de l'ion potassium au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface en est la cause.





**Figure III.11** : Ténacité en fonction de la durée d’immersion obtenue sous une charge de :  
(a) 5N et (b) 10N.

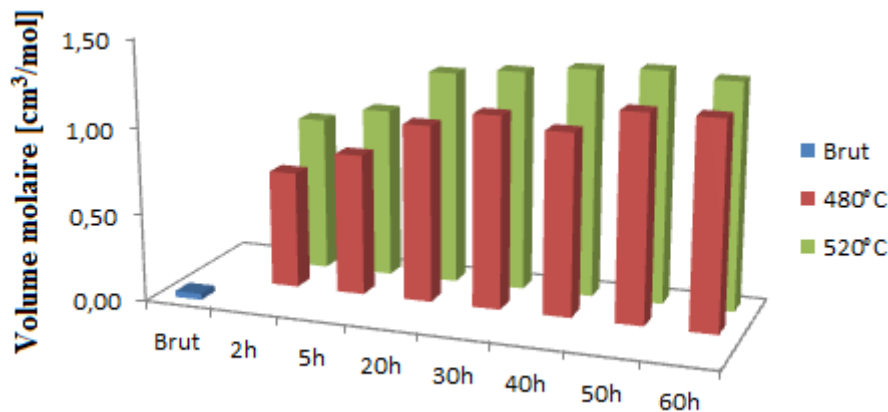
### III.1.3.2 Evolution du volume molaire

Le volume molaire est une grandeur physico-chimique qui dépend de l’élévation de la température et de la pression. Il nous permet de mieux comprendre le renforcement mécanique du verre. Il a été calculé à partir des valeurs de la composition chimique issues de la spectrométrie de fluorescence des rayons X. Les résultats obtenus sont résumés sur la **figure III.12**. Cette dernière montre une augmentation des valeurs du volume molaire après le traitement thermo-chimique. Gy [Gy 08] a mentionné que cette grandeur augmente après le traitement avec l’échange ionique, il peut atteindre des taux de 8% par rapport à celui du verre brut. Les valeurs du volume molaire pour les échantillons traités à une température de 520 ° C sont relativement plus élevées que celles traitées à 480 ° C. Pour les échantillons traités à 520 ° C, la valeur du volume molaire la plus élevée est de l'ordre de 1,3 cm<sup>3</sup>/mol obtenue pour des temps d’échange ionique de 30 h à 60h contre 0,04 cm<sup>3</sup>/mol pour le verre brut. Cette augmentation par rapport au verre brut et traité à 480°C est expliquée par la teneur plus élevée en ion K<sup>+</sup>. Ces ions n’occupent pas seulement les sites des ions de sodium mais vu leurs tailles plus élevées, l’espace libre dans le réseau sera aussi occupé, par conséquent une dureté aussi plus élevée [Houé 03].

Pour un traitement à 480°C, le volume molaire augmente en fonction du temps d’immersion, les contraintes de compression et la dureté aussi ont la même évolution. Ce n’est pas le cas des échantillons traités à 520°C, où le volume molaire a tendance à augmenter en fonction du temps d’immersion.

## Chapitre III : Résultats et discussion

Les contraintes de compression suivent la même ascension jusqu'à 20h, entre 20h et 40h on observe un palier, puis une diminution jusqu'à 60h. On déduit que même si la température de traitement n'est pas très élevée, pour des temps d'immersion relativement longs le processus de relaxation finira par se mettre en place lentement. Sans oublier que le taux d'ions  $K^+$  augmente aussi en fonction du temps d'immersion.

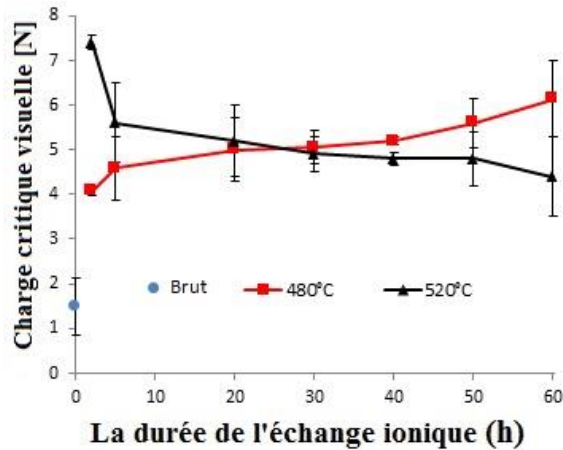


**Figure III.12 :** Volume molaire des couches superficielles en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement.

### III.1.3.3 Résistance au rayage

La résistance aux rayures sous une charge croissante est représentée en fonction de la durée de l'échange ionique pour les deux températures de traitement sur la **figure III.13**. La charge critique visuelle du verre non traité est très faible (1,5 N) par rapport à tous les verres traités avec l'échange ionique. La charge critique visuelle maximale est de 7,4 N obtenue pour le verre traité à 520 ° C pendant 2 heures. Pour des temps plus longs, la charge critique visuelle de ce verre diminue avec le temps d'immersion jusqu'à 4,3 N. Contrairement à la charge critique visuelle du verre traité à 480 ° C qui elle augmente régulièrement avec la durée du traitement jusqu'à 6,14 N pour une durée de 60 heures.

Une température élevée et un temps de traitement court (520 ° C - 2 heures) constituent la meilleure combinaison pour une résistance aux rayures optimisée. Ces résultats de rayures sont cohérents avec les résultats de dureté Vickers (**Figure III.10**) car la résistance aux rayures est directement liée à la dureté du verre.



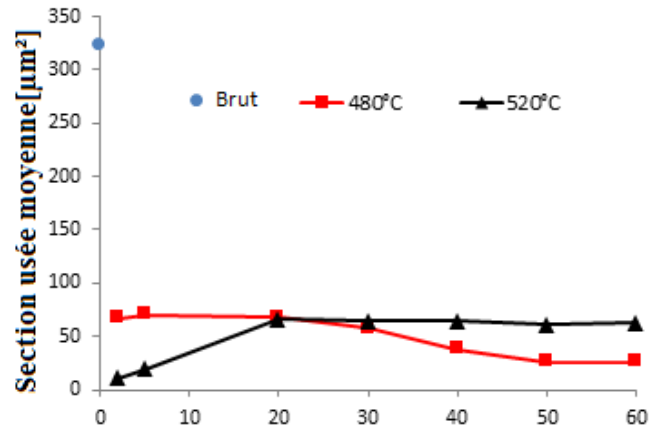
**Figure III.13 :** Charge critique visuelle en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement.

### III.1.3.4 Résistance à l'usure

La section usée moyenne obtenue à partir de l'essai de pin-on-disk est présentée à la **figure III.14** en fonction de la durée d'échange ionique pour les deux températures de traitement. La section usée du verre non traité est très élevée ( $322 \mu\text{m}^2$ ) par rapport aux différents états du verre traité avec l'échange ionique (section usée maximale est de  $70 \mu\text{m}^2$ ).

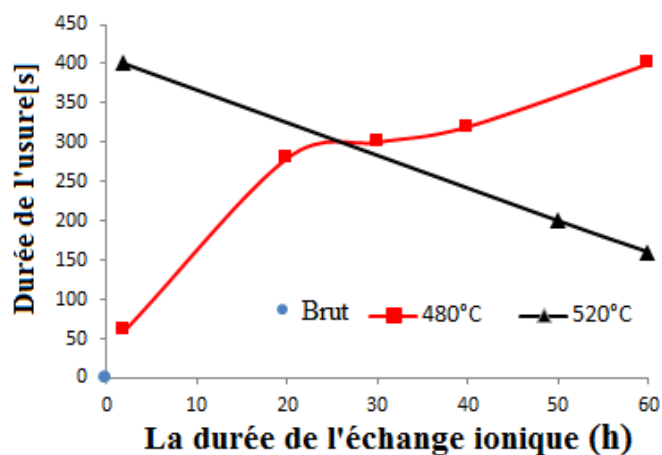
Pour le verre traité à  $480^\circ\text{C}$ , la section usée moyenne est de  $60 \mu\text{m}^2$ . Elle est presque constante jusqu'à 20 heures d'échange ionique puis diminue pour atteindre  $26 \mu\text{m}^2$  pour des durées plus longues. Pour le verre traité à  $520^\circ\text{C}$ , la section usée n'est que de  $11 \mu\text{m}^2$  pour 2 heures de traitement, Elle augmente ensuite pour se stabiliser à  $60\text{-}65 \mu\text{m}^2$  à partir du temps de traitement de 20 heures.

Une température élevée et un temps de traitement court constituent les meilleures conditions pour minimiser la résistance à l'usure par glissement. Cela pourrait être aussi le compromis optimal pour obtenir une concentration élevée en potassium (voir **figure III.4**) et éviter la relaxation des contraintes de compression générées par la trempe chimique (**Figure III.9**). Ces résultats d'usure de pin-on-disk sont également cohérents avec les résultats de la dureté Vickers (**Figure III.10**) pour les mêmes raisons déjà évoquées.



**Figure III.14 :** Section usée moyenne en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement.

Le deuxième paramètre extrait du test pin-on-disk est le temps nécessaire pour user la couche de l'échange ionique qui correspond à l'épaisseur de pénétration. Ces résultats sont présentés à la **figure III.15** et correspondent aux résultats de la dureté Vickers et aux résultats de la résistance aux rayures. En effet, le temps d'usure le plus long (400 s) correspond à l'échantillon le plus dur et le plus résistant aux rayures (2h à 520 ° C), il diminue ensuite en fonction du temps de traitement d'échange ionique. Pour les échantillons traités à 480°C, le temps d'usure de la couche de l'échange ionique augmente progressivement jusqu'à 400 secondes jusqu'à 60 heures.



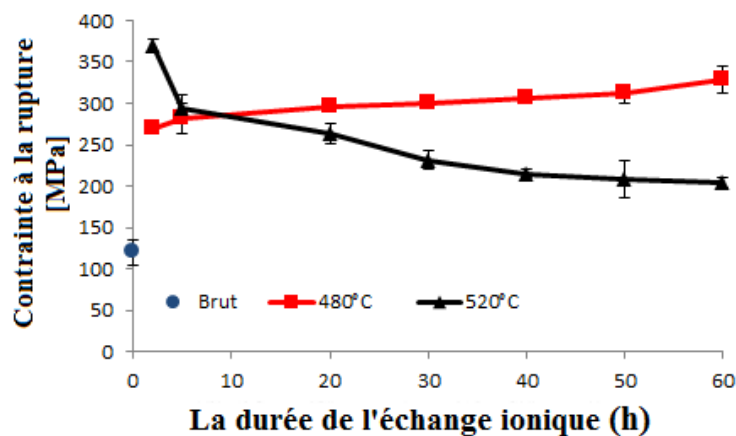
**Figure III.15 :** Durée de l'usure en fonction de la durée d'immersion aux deux températures de traitement.

### III.1.3.5 Résistance à la flexion

La résistance à la flexion a été mesurée à partir d'un essai de flexion 3 points. La **figure III.16** présente les valeurs de la contrainte à la rupture en fonction de la durée de l'échange ionique pour les deux températures de traitement. Comme attendu, la résistance à la rupture la plus faible de 115MPa correspond au verre brut. La contrainte à la rupture maximale de 370MPa est obtenue pour le verre traité à 520° C pendant 2 heures. Pour des temps de traitement plus longs, la résistance à la flexion de ce verre diminue. Par contre, la résistance à la flexion du verre traité à 480 ° C augmente régulièrement avec la durée du traitement, en dépassant la valeur du verre traité à 520°C à partir de 20 heures pour atteindre 328MPa pour une durée de 60 heures.

Les résultats de la contrainte à la rupture sont similaires à ceux mentionnés dans la littérature, une valeur de 260MPa a été trouvée pour l'échange ionique avec une température de 450°C pour une durée de 48h [Glas 00]. Donald [Dona89] a signalé une résistance à la flexion de 468 à 498 MPa pour le verre Corning 0317 traité avec  $KNO_3$  pendant 24 h à 500°C. Karlson [Karl 12] a rapporté que la résistance à la flexion des échantillons traités à 460 ° C, peuvent avoir une augmentation de 151%.

Les résultats obtenus pour la contrainte à la rupture vont dans le même sens que tous les résultats déjà présentés précédemment.



**Figure III.16 :** La contrainte à la rupture en fonction de la durée d'immersion à deux températures de traitement.

## Chapitre III : Résultats et discussion

### III.1.4 Caractérisation des échantillons trempés vieillis

Des essais de vieillissement ont été conduits sur le verre traité par l'échange ionique et par le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc. Le vieillissement en présence d'eau a consisté à pulvériser l'eau dans une chambre avec un contrôle de la température de l'eau pulvérisée et de la température de l'enceinte. Pour le vieillissement en présence de NaCl, les échantillons sont exposés au chlorure de sodium, il est souvent appelé le brouillard salin neutre.

Les résultats du vieillissement sont présentés comme suit :

#### III.1.4.1 Caractérisation élémentaire

L'analyse élémentaire est nécessaire afin de comprendre l'effet de vieillissement. La composition chimique des verres : verre d'origine traité pendant 30h à 520°C, le même verre vieilli en présence d'eau, et vieilli en NaCl est présentée dans le **tableau III.1**.

Nous observons l'apparition d'une petite quantité de chlore pour le verre vieilli en NaCl, ainsi qu'une variation du pourcentage d'oxyde de potassium et sodium. Les pourcentages de potassium et de sodium diminuent après vieillissement en NaCl et H<sub>2</sub>O (**figure III.17-a**). Le vieillissement en eau permet de perdre une grande quantité des ions de potassium en surface du verre introduits lors de l'opération de l'échange ionique (**figure III.17-b**). Par conséquent, la profondeur de pénétration maximale de ces ions diminue jusqu'à 70µm par rapport à 100µm dans le verre d'origine et 85µm dans le verre vieilli en brouillard salin.

Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl
30h520°C	60,83	7,59	19,11	7,81	0,73	3,68	0,07	0,18	0
Vieilli NaCl	62,18	7,98	16,17	8,29	0,93	4,15	0,08	0,22	0,08
Vieilli H <sub>2</sub> O	66,04	7,92	13,77	7,73	0,94	3,34	0,07	0,19	0

**Tableau III.1:** Composition chimique du verre : traité à 520°C pendant 30h, traité à 520°C pendant 30h vieilli en H<sub>2</sub>O et traité à 520°C pendant 30h vieilli enNaCl.

### Chapitre III : Résultats et discussion

Généralement, trois classes de réactions peuvent se produire entre le verre et les solutions aqueuses [Bunk 94]:

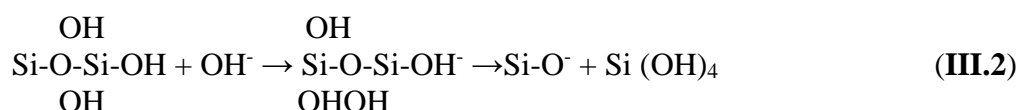
(1) L'hydratation, dans laquelle l'eau pénètre dans le verre en tant que solvant intact. L'eau peut pénétrer une surface de verre soit par diffusion à travers l'espace vide entre les oxygènes de la structure, soit subir des réactions d'hydrolyse et de condensation.

(2) L'hydrolyse, dans laquelle l'eau réagit avec des liaisons métal-oxygène dans le verre pour former des groupes hydroxyle, selon l'équation suivante (III.1):

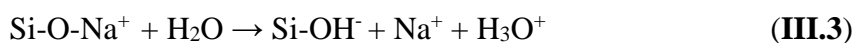


Pour les silicates, la taille des vides est déterminée par la distribution des anneaux dans la structure constituée de tétraèdres de silicate interconnectés. Si des anneaux plus petits sont présents, l'eau moléculaire ne peut pas pénétrer dans les vides. La seule façon pour l'eau de pénétrer dans ces structures est de casser les anneaux par hydrolyse. Puisque la plupart des structures en verre ne contiennent pas d'ouvertures suffisamment grandes pour admettre de l'eau, les réactions d'hydrolyse et de condensation (équation (III.1)) sont essentielles au comportement de dissolution de la plupart des verres.

Les sites  $\text{SiO}_4$  tétraédriques communs à tous les verres de silicate sont sensibles à une attaque principalement par  $\text{OH}^-$  pour former un intermédiaire réactif à cinq coordonnées qui peut se décomposer pour rompre la liaison Si-O-Si:



(3) Des réactions d'échange ionique, dans lesquelles des cations modificateurs tels que le sodium (ou d'autres cations) sont remplacés par des protons. Les cations modificateurs présents dans les compositions de verre de silicate sont souvent attribuées à des réactions d'échange ionique telles que :



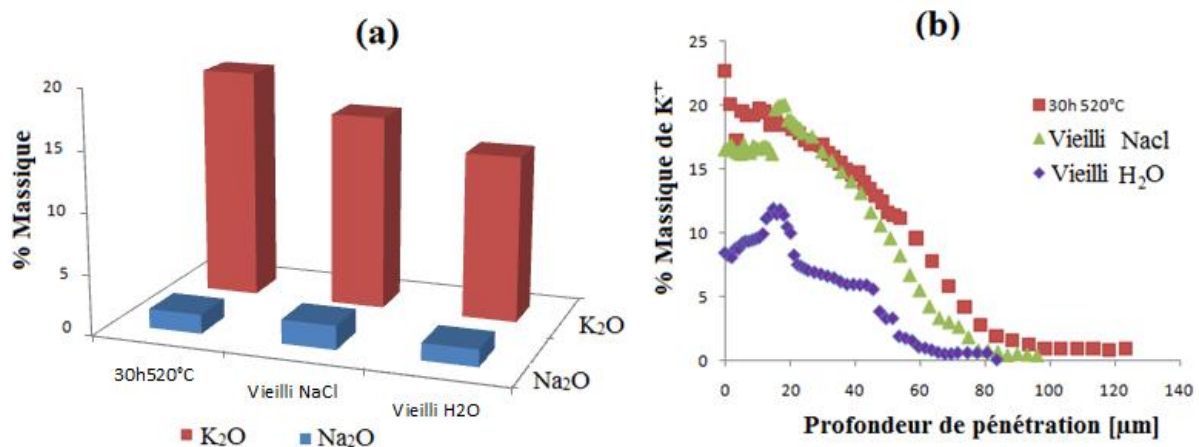
Lors du vieillissement en présence d'eau, l'humidité permet d'hydrater les échantillons et de faire pénétrer, les molécules d'eau dans le verre [Guilh 15]. Un autre phénomène

## Chapitre III : Résultats et discussion

d'échange ionique aura lieu entre les cations du verre (comme  $\text{Na}^+$  ou un autre compensateur de charge présent dans nos échantillons comme les ions de potassium) et les protons de l'eau [Bunk94, Led04]. Ce phénomène explique la diminution du potassium.

Les réactions d'hydratation, d'hydrolyse et d'échange ioniques se produisent toutes sur les surfaces des verres de silicate alcalin exposés à l'eau. Comme les cations alcalins sont éliminés de la surface par l'échange ionique, les vides qui étaient occupés par les ions alcalins peuvent être remplacés par de l'eau, facilitant la diffusion de l'eau dans la surface. Il faut noter que les réseaux de silicate sont très sensibles au milieu basique. Ce réseau de silicate se dissout dans les solutions hautement basiques [Guih 15].

Lors du vieillissement en brouillard salin, où les échantillons sont exposés au NaCl. Les ions potassium introduits au cours de l'échange ionique ont quitté leurs sites, par conséquent le pourcentage de potassium dans le verre diminue.



**Figure III.17 :** (a) Pourcentage massique des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  pour différents états de vieillissement du verre traité. (b) Pourcentage massique d'oxyde de potassium en fonction de la profondeur de pénétration pour différents états de vieillissement.

### III.1.4.2 Caractérisation optique : Transmission

L'évolution de la transmission dans la gamme de [300-800] nm a été présenté à la figure III.18-III.19, du verre brut non vieilli et des échantillons traités par l'échange ionique à deux températures 480°C et 520°C vieillis en H<sub>2</sub>O et en NaCl. La transmission diminue après le vieillissement en eau et en NaCl. Pour les échantillons traités à 480°C, la transmission diminue au fur et à mesure que le temps d'immersion dans le bain de nitrate de

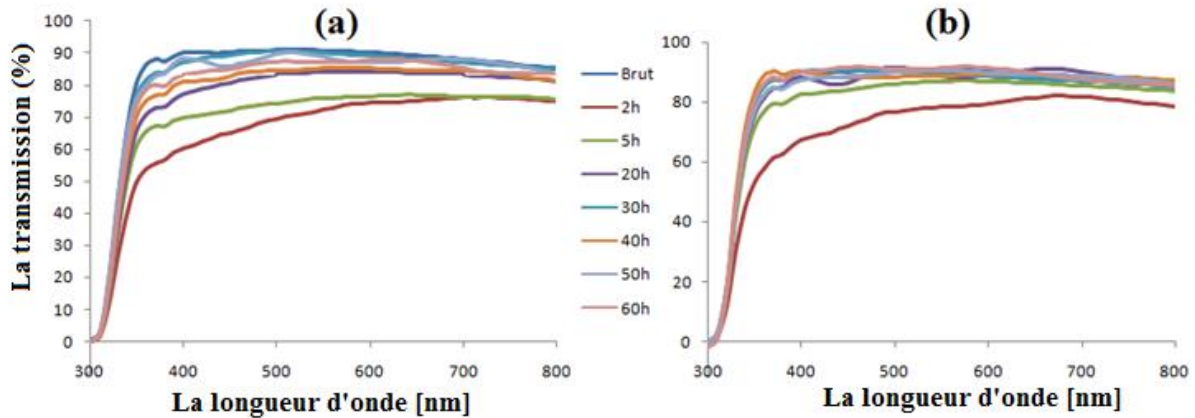


### Chapitre III : Résultats et discussion

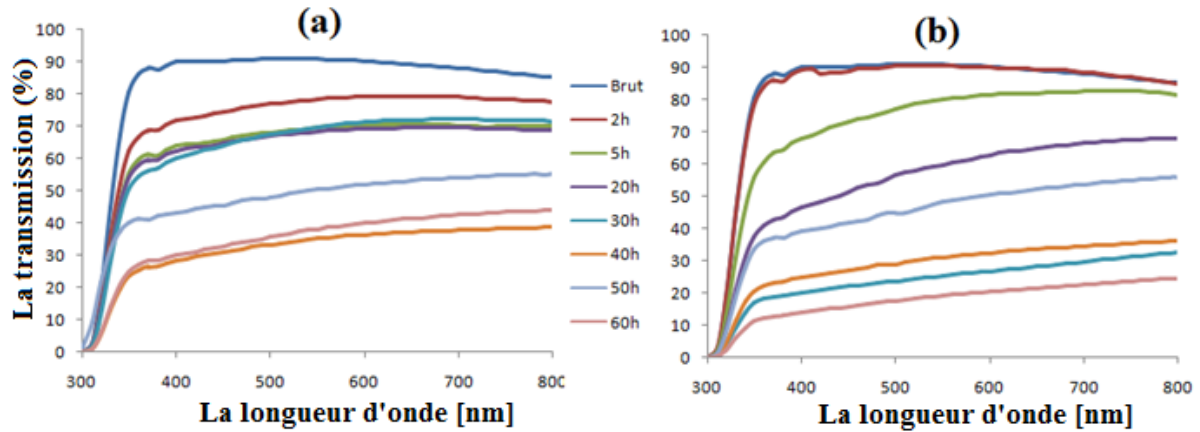
potassium diminue, elle atteint des valeurs minimales, entre [68-78%] et [65-75%] dans le domaine du visible, pour des verres traités pour 2h vieillis en H<sub>2</sub>O et en NaCl respectivement. Quand le temps de traitement augmente, la transmission des échantillons traités augmente aussi. Pour une durée de 60 h, elle est quasiment la même que celle du verre non vieilli.

Pour un traitement à 520°C, la transmission diminue au fur et à mesure que le temps d'immersion dans le bain de nitrate de potassium augmente. La transmission atteint des valeurs minimales, entre [14-24%] et [34-44%] dans la gamme de [400-800] nm, pour des échantillons traités pour des durées longues (50h, 60h) vieillis en H<sub>2</sub>O et en NaCl respectivement. Pour une durée de 2 h, elle est quasiment la même que celle du verre non vieilli. Le vieillissement conduit à l'abaissement de la transmission optique des verres.

Les ions K<sup>+</sup> occupent les sites des ions Na<sup>+</sup> ainsi que le vide entre les atomes, par conséquent le réseau sera plus compact. Les molécules d'eau diffusent moins quand le réseau est plus compact. On peut dire que les verres qui ont les meilleures propriétés mécaniques résistent mieux à l'interaction physico-chimique avec l'environnement et par conséquent au vieillissement en H<sub>2</sub>O et en NaCl.



**Figure III.18 :** Transmission en fonction de la longueur d'onde du verre brut non vieilli et des verres traités à 480°C vieillis en brouillard salin neutre (BSN) (a) et (b) en eau.



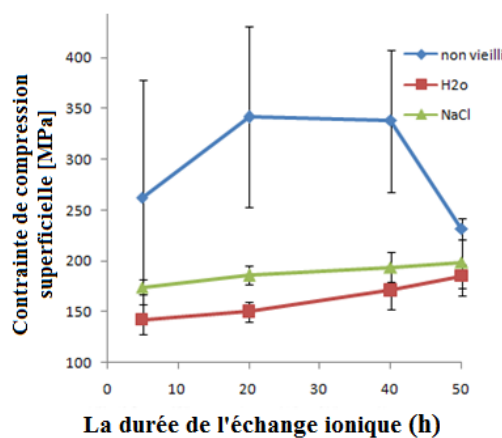
**Figure III.19 :** Transmission en fonction de la longueur d'onde du verre brut non vieilli et des verres traités à 520°C vieillis en (a) brouillard salin neutre (BSN) et (b) en eau.

### III.1.4.3 Caractérisation mécanique

#### III.1.4.3.1 Evolution des contraintes de compression superficielles des verres vieillis

L'évolution des contraintes induites lors de l'échange ionique ainsi que les contraintes calculées après le vieillissement sont présentées sur la **figure III.20**. Les contraintes de compression générées lors de l'échange ionique sont beaucoup plus faibles après le vieillissement des échantillons.

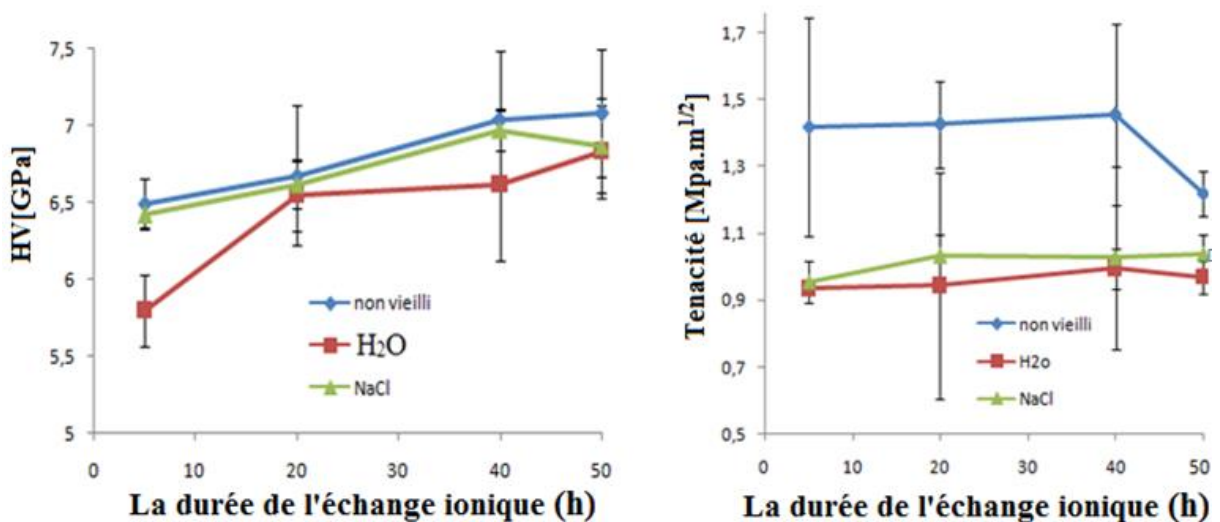
Le départ des cations de potassium de la surface du verre à la suite du processus de vieillissement est responsable de la diminution des contraintes de compression induites par l'introduction de cet ion.



**Figure III.20 :** Contrainte de compression superficielle en fonction de la durée d'immersion du verre traité à 480°C non vieilli et vieilli en H<sub>2</sub>O et en NaCl.

### III.1.4.3.1 Evolution de la dureté instrumentée et ténacité des verres vieillis

La **figure III.21** présente l'évolution de la dureté Vickers et la ténacité en fonction de la durée d'immersion du verre traité à 480°C non vieilli et vieilli en présence d'H<sub>2</sub>O et dans un brouillard salin. La variation de la dureté et la ténacité est la même en fonction du temps d'immersion pour les différents états du verre. Les verres vieillis ont une dureté et une ténacité inférieures à celles des verres non vieillis. Les verres vieillis en présence d'H<sub>2</sub>O ont une dureté et ténacité plus faibles que celles du verre vieilli en brouillard salin. Cette diminution est justifiée par l'appauvrissement en ions potassium des échantillons vieillis dans l'eau plus que ceux vieillis dans le NaCl. La résistance à la propagation des fissures chute aux valeurs de 0,9 MPa.m<sup>1/2</sup> et 1MPa.m<sup>1/2</sup> après vieillissement en H<sub>2</sub>O et en NaCl respectivement. Ces résultats sont justifiés par la diminution des contraintes de compression après le vieillissement (**Figure III.20**).



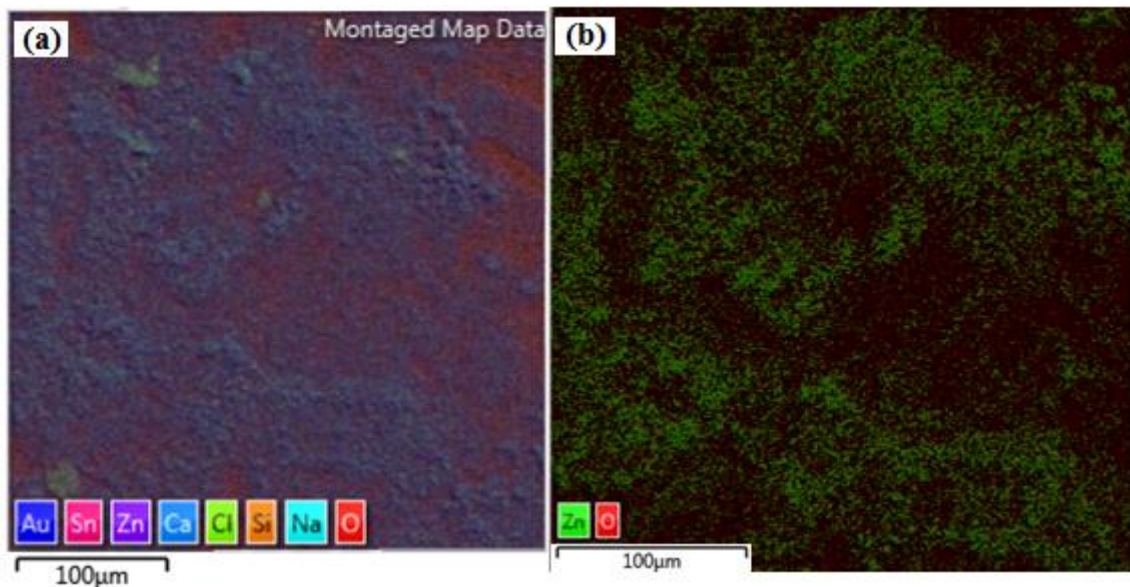
**Figure III.21** : Dureté Vickers et ténacité en fonction de la durée d'immersion du verre traité à 480°C non vieilli et vieilli en H<sub>2</sub>O et en NaCl.

## III.2 Résultats des couches minces de ZnO

Dans cette partie, nous présentons les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse. Nous rappelons que ces couches ont été déposées à partir de deux sels différents avec quatre molarités à trois températures différentes.

### III.2.1 Analyse de la composition des couches

Pour confirmer la formation de la couche mince de ZnO sur la surface des échantillons en verre, on a utilisé la cartographie de la distribution des éléments Zn et O par le biais de la technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDX. La **figure III.22** présente une cartographie d'un échantillon préparé avec une molarité de 0,1M et une température du substrat de 300 °C, à partir d'une solution de chlorure de zinc (**figure III.22-a**) et une solution d'acétate de zinc (**figure III.22-b**). On remarque sur les précédentes cartographies que le ZnO se répartit sur toute la surface de l'échantillon pour les deux cas présentés.



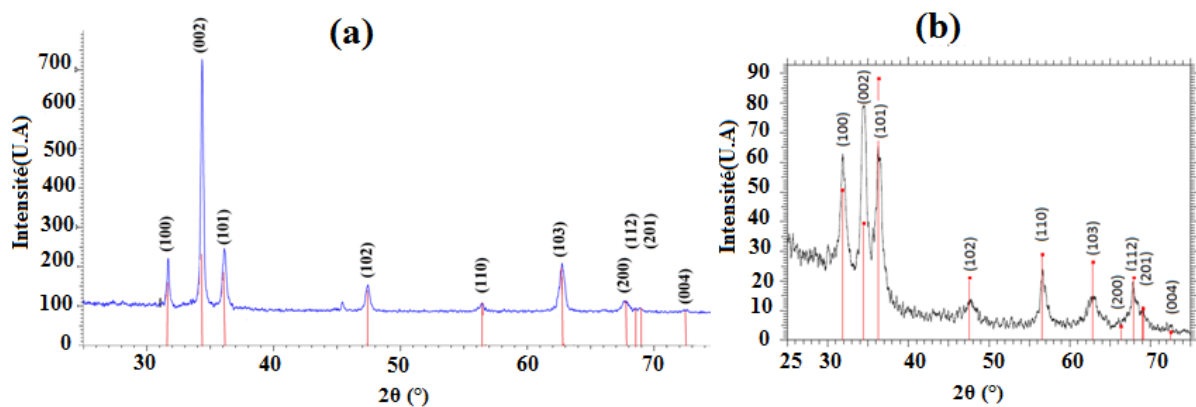
**Figure III.22** : Cartographie (MEB-EDX) d'une couche mince ZnO préparée avec 0,1M pour une température du substrat de 300°C obtenue à partir de : (a)chlorure de zinc(b) d'acétate de zinc.

#### III.2.1.1 Caractérisation cristallographique

À partir des diagrammes de diffraction des rayons X, on peut déterminer l'état structural des films d'oxyde de zinc. Ces couches peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphes selon les conditions de dépôt utilisées. La **figure III.23** montre des diagrammes de diffraction des rayons X des films d'oxyde de zinc obtenus sur des substrats en verre avec une molarité de 0,2M à 300°C à partir de l'acétate de zinc et du chlorure de zinc. Les pics de DRX de (100), (002) et (101) ont révélé l'existence de la structure Zincite de

### Chapitre III : Résultats et discussion

ZnO de forme hexagonale. De plus, le pic le plus intense dans le cas du diagramme (a) obtenu à partir du chlorure de zinc, indique une orientation préférentielle selon l'axe c du cristal à  $34,421^\circ$  suivant la direction (002). Gao et al [Gao 05] ont trouvé la même chose. En revanche, pour le diagramme obtenu à partir d'acétate de zinc, les conditions expérimentales choisies semblent ne pas convenir à l'apparition de l'orientation préférentielle de la couche mince de ZnO sur le verre [Rao 11]. L'orientation selon l'axe c a également été rapportée pour les films de ZnO déposés sur un substrat en verre par la technique de spray pyrolyse [Aran 79].



**Figure III.23 :** Diagrammes de diffraction de rayons X des films de ZnO obtenus sur des substrats en verre avec une molarité de 0,2M à  $300^\circ\text{C}$  à partir de (a) Chlorure de zinc et (b) Acétate de zinc.

La position et l'intensité relative des pics des raies constituant les diffractogrammes de rayons X montrent bien que la structure des films élaborés est la structure Zincite du ZnO selon les fiches standards de données JCPDS 00-036-145(Figure III.24).

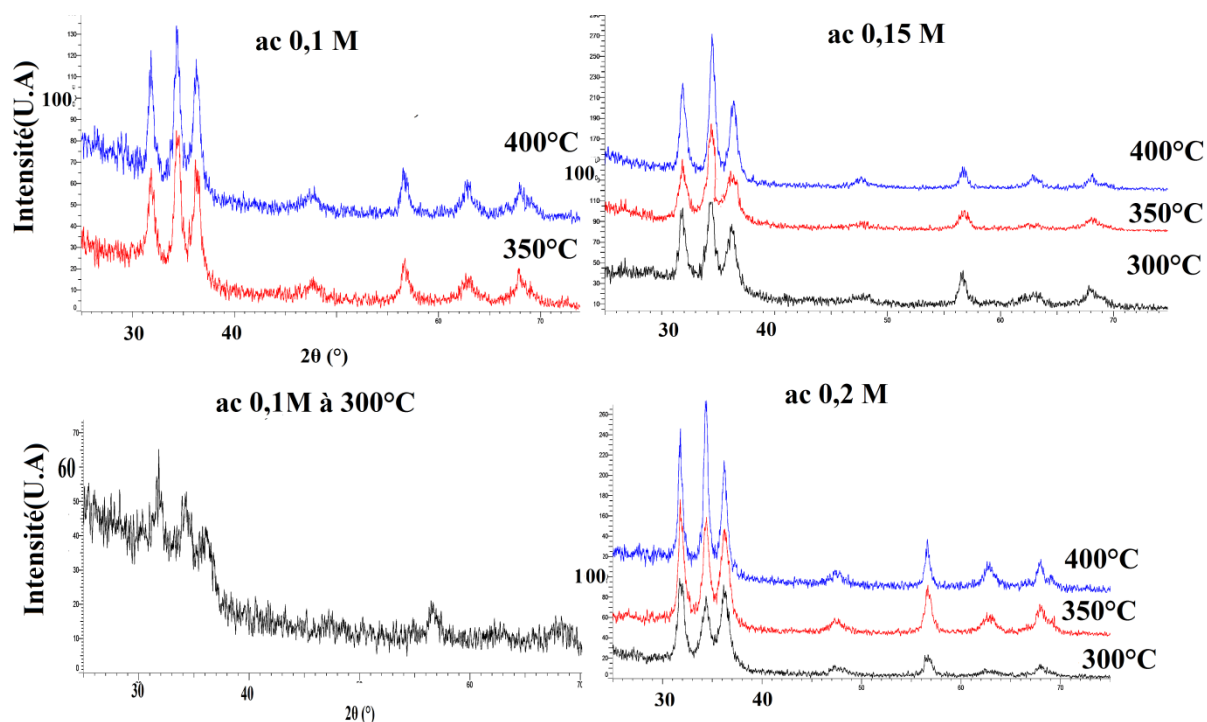
## Chapitre III : Résultats et discussion

<i>Pattern</i> : 00-036-1451		<i>Radiation</i> = 1.540560		<i>Quality</i> : High				
<b>ZnO</b>  Zinc Oxide Zincite, syn <i>Also called:</i> chinese white, zinc white		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>		
		31.769	57	1	0	0		
		34.421	44	0	0	2		
		36.252	100	1	0	1		
		47.538	23	1	0	2		
		56.602	32	1	1	0		
		62.862	29	1	0	3		
		66.378	4	2	0	0		
		67.961	23	1	1	2		
<i>Lattice</i> : Hexagonal  <i>S.G.</i> : P63mc (186)  <i>a</i> = 3.24982 <i>c</i> = 5.20661		<i>Mol. weight</i> = 81.38  <i>Volume [CD]</i> = 47.62  <i>Dx</i> = 5.675		69.098	11	2	0	1
		72.560	2	0	0	4		
		76.953	4	2	0	2		
		81.368	1	1	0	4		
		89.604	7	2	0	3		

**Figure III.24:** Fiche standard de données JCPDS 00-036-145.

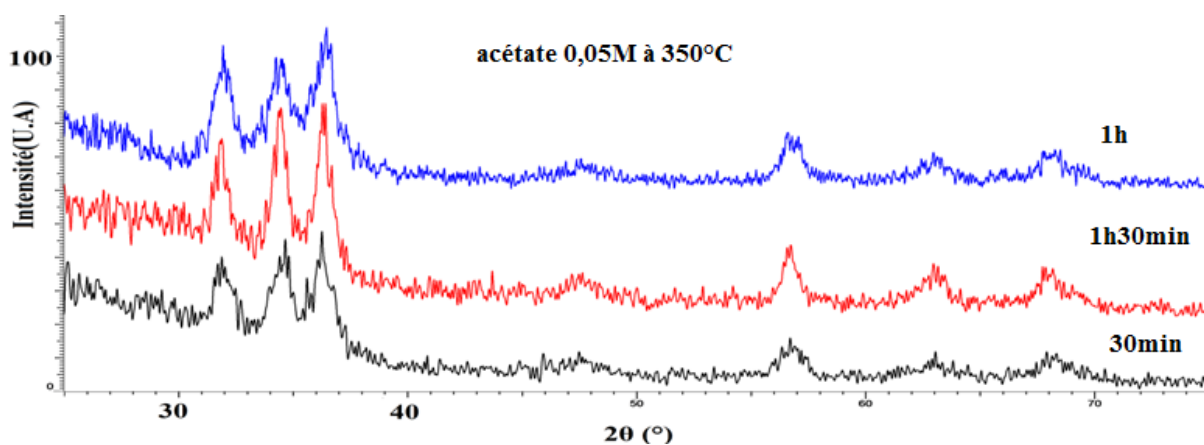
Les diagrammes de DRX sont présentés ci-dessous en montrant l'influence de chaque paramètre de dépôt (la température du substrat, la molarité, temps de recuisson et la solution) sur les films de ZnO

La **figure III.25** montre les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces de ZnO obtenues sur des substrats en verre à partir de l'acétate de zinc avec différentes molarités à différentes températures. Il faut bien noter que les couches minces obtenues à partir de l'acétate de zinc avec une molarité de 0,1M à 300°C sont des couches de ZnO non cristallisées, les conditions expérimentales utilisées n'ont pas permis la cristallisation. Au-delà de ces conditions toutes les couches sont bien des films minces d'oxyde de zinc, de type zincite.



**Figure III.25 :** Diagramme de diffraction de rayons X des films de ZnO obtenus sur des substrats en verre à partir de d'acétate de zinc avec différentes molarités et différentes températures.

La différence entre les différents diagrammes est l'intensité des pics qui dépend de la température du substrat ainsi que de la molarité de l'acétate de zinc.



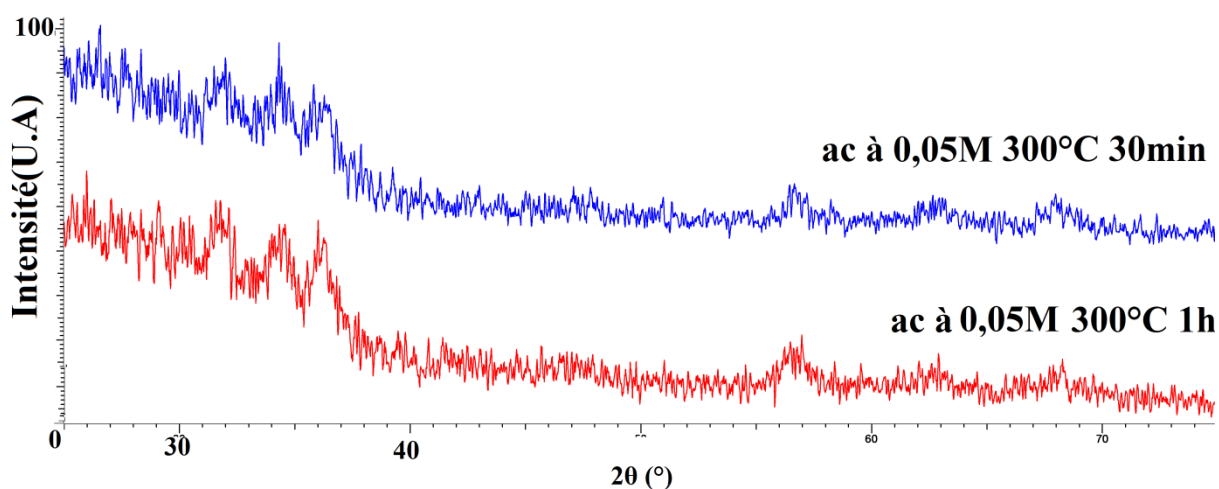
**Figure III.26:** Diagrammes de diffraction de rayons X des films de ZnO obtenus sur des substrats en verre à partir de l'acétate de zinc avec une molarité de 0,05M à 350°C pour différentes durées de recuisson.



### Chapitre III : Résultats et discussion

La figure III.27 montre des diffractogrammes des rayons X des couches minces obtenues à 300°C sur des substrats en verre amorphe, à partir de la solution d'acétate de zinc avec une molarité de 0,05M pour un temps de recuisson de 30min et 1h. Les diagrammes obtenus ne correspondent pas à une des fiches standards de données JCPDS. Cela peut être dû à la faible épaisseur du film résultant d'un nombre réduit de sprays, ce qui rend difficile la détection de l'oxyde de zinc par DRX [Thar15]. La décomposition thermique des gouttelettes pulvérisées est incomplète, à cause de la faible énergie thermique nécessaire pour décomposer un précurseur afin de former un composé de ZnO. La décomposition complète et la recristallisation ultérieure sont assurées, si cette énergie est suffisante [Inam14].

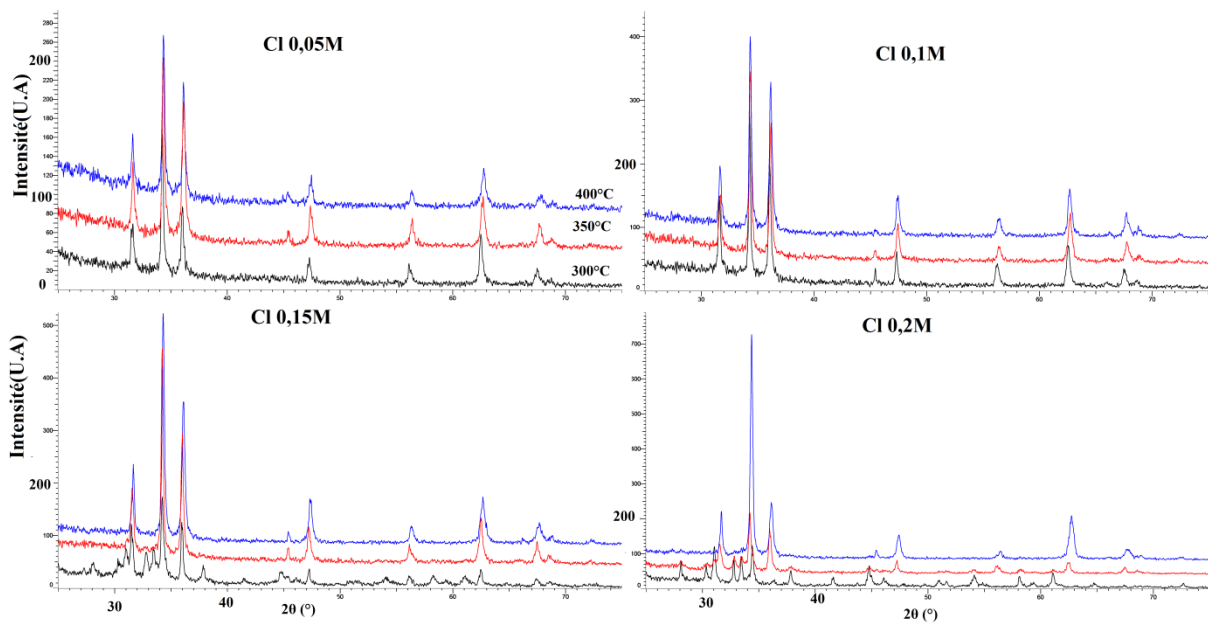
Pour une température de substrat de 300°C, les faibles molarités d'acétate de zinc de 0,05 et 0,1M (FigureIII.25) ne permettent pas la cristallisation de l'oxyde de zinc. Par contre, l'application d'un temps de recuisson de 90 minutes sur la couche projetée à partir de la molarité de 0,05M peut conduire à sa cristallisation. Ce traitement de recuisson permet d'apporter l'énergie nécessaire pour la croissance des cristallites.



**Figure III.27:** Diagrammes de diffraction des rayons X des films obtenus sur des substrats en verre élaborés à partir 0,05M d'acétate de zinc à 300°C pour un temps de recuisson de 30minutes et 1h.

La figure III.28 présente des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO obtenues sur des substrats en verre à partir du chlorure de zinc avec des molarités de 0,05M, 0,1M, 0,15M et 0,2M à trois différentes températures 300°C, 350°C et 400°C pour les films obtenus. Toutes les couches obtenues sont de l'oxyde de zinc bien cristallisé même celles élaborées à partir de faible molarité.





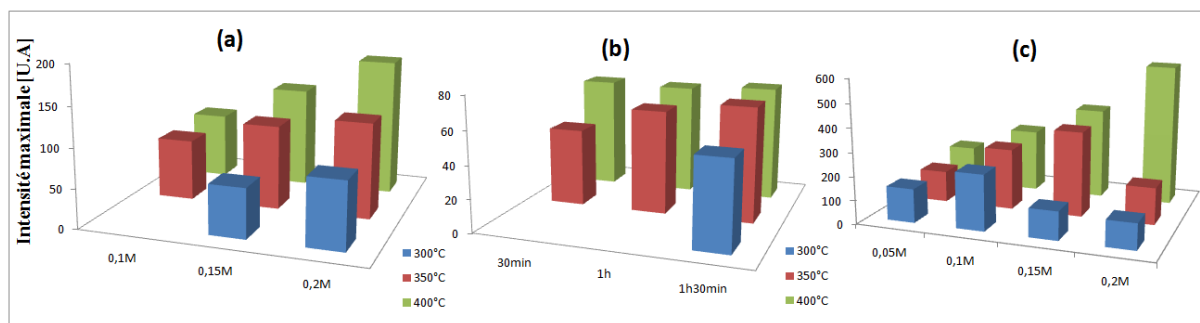
**Figure III.28:** Diagrammes de diffraction des rayons X des films de ZnO obtenus sur des substrats en verre à partir du chlorure de zinc avec différentes molarités et températures.

Tous les films montrent la même texture, la seule différence est dans les intensités des pics. Cela veut dire comme rapporté par Afify et al [Afif 91] qu'ils diffèrent par l'homogénéité et l'acuité de la distribution angulaire autour de la perpendicularité de l'axe c par rapport au substrat. L'intensité maximale des pics est présentée sur la **figure III.29** pour les différentes conditions utilisées.

### III.2.1.1.1 Intensité des pics

Pour les couches minces élaborées à partir d'acétate de zinc, l'intensité des pics augmente en fonction de la température de substrat, la molarité ainsi que le temps de recuisson (**figure III.29-a b**). Cela peut être dû au fait qu'une température plus élevée du substrat et un temps de recuisson plus long offrent suffisamment d'énergie pour la croissance des cristaux [Raje 14]. L'augmentation de l'intensité des pics indique une meilleure cristallinité ainsi qu'une meilleure qualité des films déposés [Kara 15, Thar 15].

Pour les couches obtenues à partir de chlorure de zinc (**figure III.29-c**), l'intensité augmente également avec l'augmentation de la température de substrat. L'effet de la molarité n'est pas bien clair, elle diminue à partir de 0,1M pour des films préparés à 300°C, et de 0,15M pour des films préparés à 350°C, cela peut être expliqué par le fait que l'énergie n'est pas suffisante pour la croissance des cristaux.



**Figure III.29 :** Intensité maximale des pics obtenue à partir des diagrammes de DRX pour les films élaborés en:

(a) Acétate à différentes molarités et températures.

(b) Acétate à différentes températures et durées de recuisson.

(c) Chlorure à différentes molarités et températures.

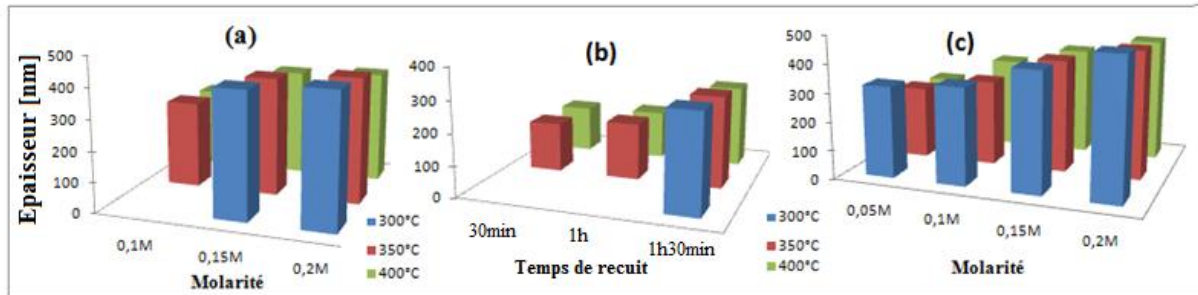
### III.2.1.1.2 Épaisseur des couches

L'augmentation de l'intensité des pics peut avoir une relation directe avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces déposées [Behe 04]. Les mesures d'épaisseur sont effectuées avec un rugosimètre 3D, la variation de l'épaisseur des films minces obtenus par la technique du spray pyrolyse est montrée sur la figure (figure III.30).

L'épaisseur des couches augmente au fur et à mesure que la molarité (figure III.30-a-c) et le temps de recuisson augmentent (figure III.30-b). L'effet du temps de recuisson sur l'épaisseur des couches minces a été confirmé par Kumar et al [Kuma15]. Inamdar et al ont rapporté que l'augmentation de la molarité permet d'augmenter l'épaisseur des couches obtenues [Inam 14, Raje 14]. L'épaisseur maximale mesurée pour les couches obtenues à 300°C à partir de 0,2 M d'acétate de zinc utilisé comme précurseur est de l'ordre de 433nm, alors qu'elle est de l'ordre de 490nm pour les films obtenus à partir du deuxième précurseur le chlorure de zinc dans les mêmes conditions. L'épaisseur des films dépend dès lors du précurseur utilisé comme l'a montré Romero et al [Rome 06], ils ont utilisé deux précurseurs l'acétate et le chlorure de zinc.

La figure III.30 a-c montre une diminution de l'épaisseur en fonction de la température du substrat. Cet effet a aussi été cité dans la littérature [Jose 99, Enig 16, Afif 91]. Cela est dû à des conditions favorables à l'évaporation complète du résidu du composé organique et des

molécules d'eau pour former des films stoechiométriques de ZnO [Raje 14]. Habituellement, les films obtenus à basse température sont plus épais et plus rugueux que ceux obtenus à haute température. Lorsque la température augmente, les films deviennent plus minces et plus lisses. A 400 ° C, on atteint un compromis acceptable entre l'épaisseur de la couche et son état de surface [Rome 06].



**Figure III.30 :** Epaisseurs des couches minces obtenues avec la spray pyrolyse dans différentes conditions expérimentales :

(a) films élaborés à partir d'acétate à différentes molarités et températures.

(b) films élaborés à partir d'acétate à différentes températures et durées de recuisson.

(c) films élaborés à partir de chlorure à différentes molarités et températures.

### III.2.1.1.3 Taux de croissance

La vitesse de dépôt ou bien le taux de croissance peut être déterminé à partir de l'épaisseur de la couche formée et du temps de dépôt. En divisant l'épaisseur sur le temps de pulvérisation, on obtient la vitesse du dépôt. Tant que le temps est fixé, pour tous les cas est de l'ordre de 3 minutes, la vitesse de croissance des couches dépend alors uniquement de l'épaisseur des films. Par conséquent, son évolution est similaire à celle de l'épaisseur. Elle varie en fonction des paramètres suivant : La température du substrat, le temps de recuisson, la molarité et le type de solution utilisé.

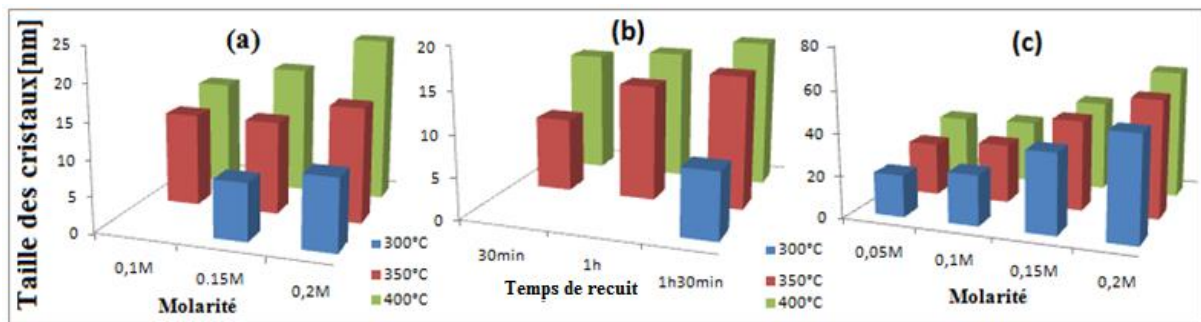
### III.2.1.1.4 Taille des cristaux

À partir du diagramme de diffraction des rayons X, la taille des cristallites a été déterminée à partir de la formule de Debye Scherrer en exploitant la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses (pic d'orientation (001)). La **figure III.31** présente la taille des

### Chapitre III : Résultats et discussion

crystallites en fonction de la température du substrat, de la molarité ainsi que du temps de recuisson pour des films préparés à partir de l'acétate et du chlorure de zinc.

Nos résultats montrent que la taille des cristallites augmente avec la molarité et la température du substrat quel que soit le précurseur utilisé comme mentionné dans la littérature [Enig16, Afif91, Rao 11]. La taille des cristallites est de l'ordre de 23nm pour les films élaborés à partir d'acétate de zinc à 400°C avec 0,2M alors qu'elle n'est que de 10 nm pour les films élaborés à 300°C avec la même molarité. Cela peut être dû au fait qu'une température plus élevée du substrat offre suffisamment d'énergie pour la diffusion atomique [Raje 14], et permet par conséquent l'amélioration de la cristallinité [Enig16]. La même constatation est faite pour la molarité. La taille des cristallites passe de 15 nm à 23 nm lorsque la molarité augmente de 0,1 à 0,2M pour les films obtenus à 400°C. Ceci confirme les résultats d'Inamdar et al [Inam 14].



**Figure III.31 :** Taille des cristallites des couches minces obtenues avec spray pyrolyse dans les différentes conditions expérimentales :

- (a) films élaborés à partir d'acétate à différentes molarités et températures.
- (b) films élaborés à partir d'acétate à différentes températures et durées de recuisson.
- (c) films élaborés à partir de chlorure à différentes molarités et températures.

La taille des cristaux est également influencée par le temps de recuisson comme illustré sur la **figure III.31-b**. Elle augmente au fur et à mesure que la durée de recuisson augmente. Le même effet est constaté par Romero et al [Rome 06]. La taille des cristaux atteint une valeur maximale de l'ordre de 18nm pour le film élaboré à partir de l'acétate de zinc à 400°C avec une molarité de 0,05M et une durée de recuisson de 1h 30 par rapport à 15nm pour une

## Chapitre III : Résultats et discussion

durée de cuisson de 30 minutes dans les mêmes conditions expérimentales. L'augmentation de la durée de cuisson a pour effet d'améliorer la nature cristalline du film déposé.

On remarque que la taille des cristallites obtenue pour la solution de chlorure de zinc (**figure III.31-c**) est relativement plus élevée par rapport à celle obtenue avec la solution d'acétate de zinc. Le même résultat a été obtenu par Romero et al [**Rome 06**]. La taille maximale des cristallites calculée pour les couches obtenues à 400°C avec 0,2M à partir de chlorure de zinc est de l'ordre de 61µm. La valeur maximale correspond à la température et à la molarité la plus élevées. Lorsque la température du substrat augmente, les atomes de zinc auront suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper des positions dans le réseau cristallin, par conséquent on peut avoir une augmentation de la cristallinité ainsi que la taille des cristaux qui composent la couche.

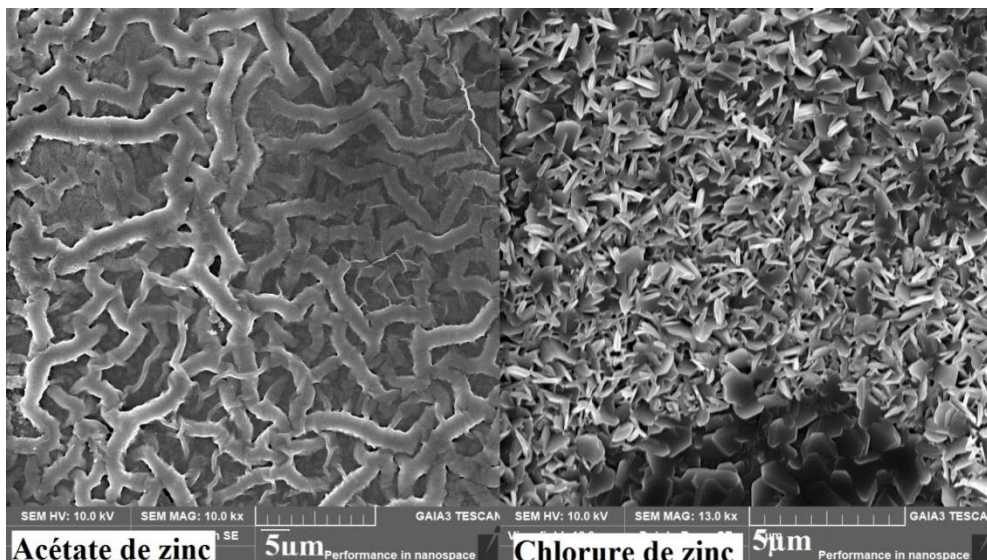
### III.2.1.2 Caractérisation morphologique

La morphologie des films élaborés à partir d'acétate et de chlorure de zinc a été observée par un microscope électronique à balayage (GAIA3 TESCAN) et est présentée à la **figure III.32**. À partir de ces micrographies on peut constater que les films élaborés à partir de l'acétate de zinc sont sous forme de nanofibres interconnectées entre elles de diamètre moyen de 100nm. Pour les films élaborés à partir de chlorure de zinc, ce sont des grains de tailles nanométriques sous forme de nanoplaquettes de ZnO interconnectés d'une manière aléatoire sur tout le substrat. Dans la littérature, plusieurs travaux ont rapporté que des nanofibres peuvent être obtenus à partir de l'acétate de zinc [**Kuma15, Mait05, Silv12**] alors que le chlorure de zinc permet de former des nanoplaquettes [**Sing12, Mani 14**].

Ces observations sont corroborées par de nombreux travaux antérieurs qui ont montré le rôle très important joué par le sel précurseur dans la détermination de la morphologie des films minces nanostructurés synthétisés par la technique de la spray pyrolyse [**Rome 06, Jabe 13, Lehr 12**]. De nombreux chercheurs ont signalé la formation de films minces de ZnO avec une morphologie de nanofibres ayant pour la majorité d'entre eux utilisé de l'acétate de zinc comme sel précurseur [**Pand 13, Siva 11, Siva 11-1, Mani 13**]. D'autre part, la morphologie de nanoplaquettes a été obtenue lorsque le chlorure de zinc a été utilisé comme sel précurseur. Cela pourrait être dû au rôle des produits supplémentaires formés pendant le processus de pyrolyse des sels précurseurs. Les sels précurseurs d'acétate de zinc et de chlorure de zinc fournissent respectivement de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) et de l'acide chlorhydrique (HCl)

## Chapitre III : Résultats et discussion

comme sous-produits lors de la formation d'une couche mince de ZnO [Mani 14]. Au niveau de la région de pyrolyse, la vapeur de HCl agit comme un agent dirigeant la structure lorsque le chlorure de zinc a été utilisé comme précurseur [Dedo 13, Subb14]. Cet agent peut adapter l'énergie de surface en fonction de la surface des noyaux et contrôler ainsi la forme des nanostructures [Smit 99, Smit 00]. Dans ce contexte, une synthèse en une seule étape de ZnO interconnectées au hasard a été obtenue par spray pyrolyse en utilisant du chlorure de zinc comme précurseur.



**Figure III.32** : Image MEB d'une couche mince ZnO préparée avec une solution d'acétate de zinc (photo de gauche) et de chlorure de zinc (photo de droite) avec une molarité de 0,2 et une température de substrat de 300 °C.

### III.2.2 Caractérisation optique

Les propriétés les plus importantes dans une caractérisation optique des couches minces déposées sur un substrat transparent sont la transmittance et l'énergie de gap. Les caractérisations optiques telles que la transmittance et la réflexion ont été mesurées avec la spectroscopie UV-Visible-IR. A partir des spectres de la transmission et de la réflexion, il est possible de déterminer certaines caractéristiques optiques comme le coefficient d'absorption, la largeur de gap et l'indice de réfraction. Dans cette partie, les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc seront étudiées.

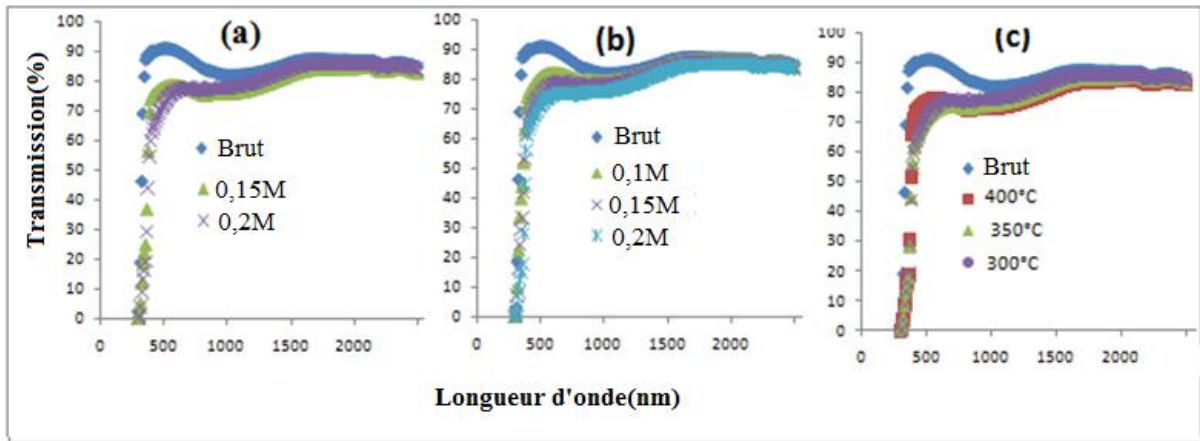
### III.2.2.1 Transmission et Réflexion

Les mesures de la transmission optique et la réflexion ont été effectuées dans la gamme de 300nm à 2500nm. Les spectres de la transmission sont présentés sur les **figures III.33 et figures III.34** en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de dépôt, différentes molarités, et différentes températures de substrat pour chaque type de précurseur.

L'effet de la molarité et de la température de substrat sur la variation de la transmission des couches préparées à partir d'acétate de zinc a été présenté en fonction de la longueur d'onde à la **figure III.33**. La transmission a pris une valeur de 90% pour le verre brut dans le domaine visible (en accord avec Rune [**Rune 69**]). Après le dépôt de couche mince, la transmission diminue légèrement. Pour les cas (**a-b**), la transmission diminue au fur et à mesure que la molarité augmente. Ceci est bien visible spécialement pour la température de substrat de 300°C et de 350°C. Cette évolution a été aussi observée dans la littérature [**Inam 14, Raje 14**]. Avec la molarité de 0,2M, la transmission optique dans le domaine du visible est abaissée jusqu'à 75%. Cela est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches formées en fonction de la molarité. Ce qui permet d'avoir des films plus épais par conséquent moins transparents [**Zaie 09**]. La loi de Beer-Lambert (**II. 6**) mentionnée dans le chapitre précédent permet d'expliquer la relation entre la transmission et l'épaisseur de la couche déposée. La transparence du matériau diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films. Pour des épaisseurs de couche plus élevées, le nombre de photons absorbés par le matériau sera plus élevé [**Enig16**]. La diminution de la transmission optique peut être due aussi à l'augmentation de la rugosité de surface [**Zahe 14**]. La position des atomes selon différents plans cristallographiques conduit à une dispersion de la lumière et par conséquent à une diminution de la transmission dans le domaine du visible [**Inam 14-1**].

Dans le domaine du visible la transmission de films élaborés avec une molarité de 0,2M à une température du substrat de 400°C (**figureIII.33-c**), les couches sont moins épaisses par conséquent la transmission est élevée par rapport à la transmission optique obtenue pour des températures moindres. L'augmentation de la température de substrat permet de diminuer l'épaisseur des couches par conséquent augmenter la transmission [**Rome 06, Jose 99, Enig16, Afif 91**].

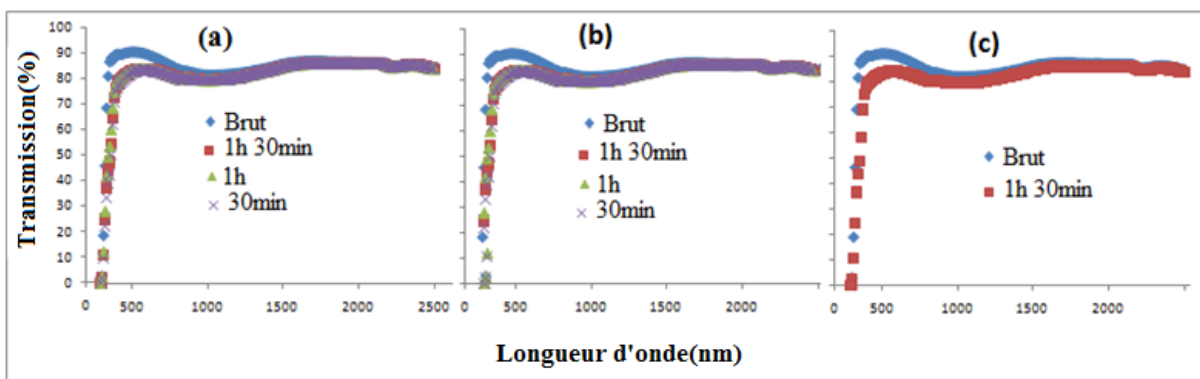




**Figure III.33:** Transmission en fonction de la longueur d'onde des couches préparées à partir d'acétate de zinc à :

- (a) différentes molarités pour une température du substrat de 300°C.
- (b) différentes molarités pour une température de substrat 350°C.
- (c) différentes températures du substrat avec une molarité de 0,2M.

La **figure III.34** montre l'effet du temps de recuisson sur la variation de la transmission des couches préparées à partir de l'acétate de zinc avec une molarité de 0,05M. Dans le domaine du visible, la transmission est de l'ordre de 83%, l'effet de la durée de recuisson sur la transmission n'est pas significatif, à cause des temps de recuisson qui sont relativement faibles. On a choisi ces temps pour éviter la chute de la transparence des films déposés. Cependant l'augmentation de la durée de recuisson jusqu'à 6h conduit à une réduction de la transmission assez importante de l'ordre de 66% [Kuma15].

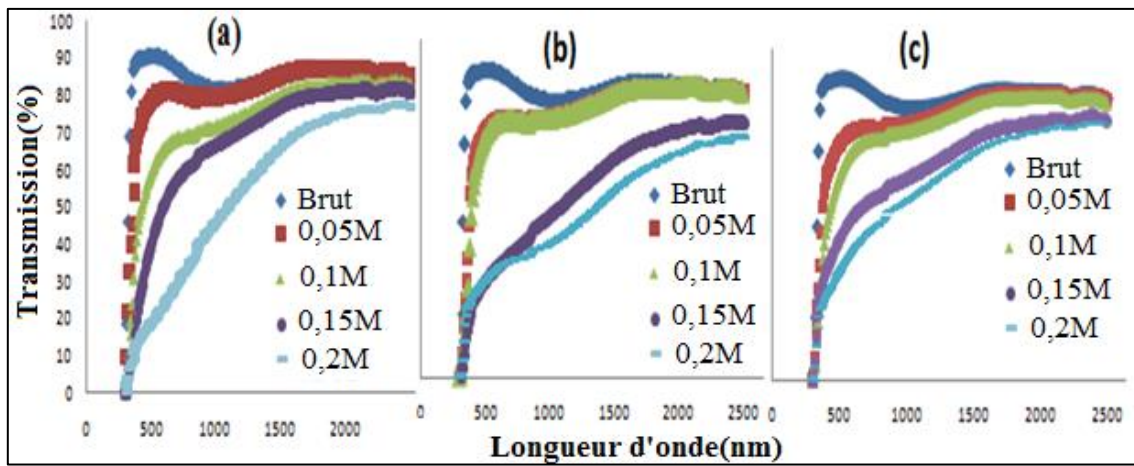


**Figure III.34 :** Transmission en fonction de la longueur d'onde des couches préparées à partir d'acétate de zinc à 0,05M à différentes températures : (a) 400°C (b) 350°C (c)300°C.



### Chapitre III : Résultats et discussion

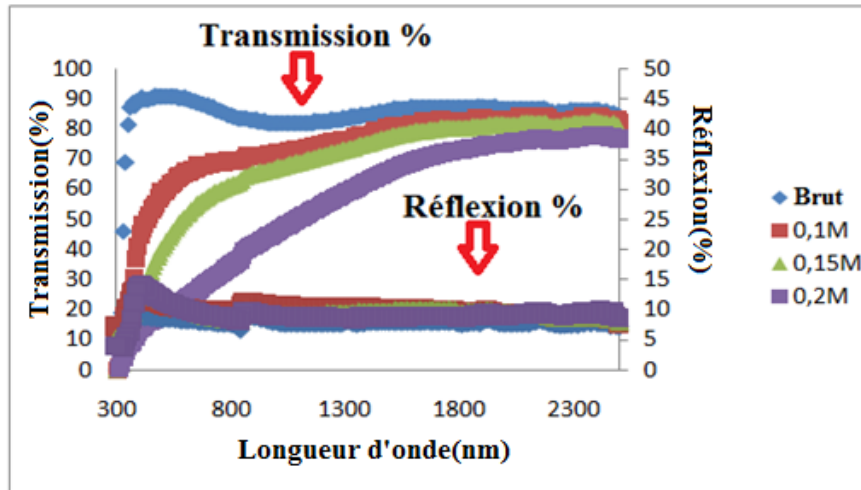
L'effet de la molarité et la température de substrat sur la variation de la transmission des couches préparées à partir de chlorure de zinc en fonction de la longueur d'onde, est présenté à la **figure III.35**. L'évolution de la transmission des films préparés à partir de chlorure est similaire à celle des films préparés à partir d'acétate de zinc. Visiblement dans ce cas la diminution de la transmission est relativement appréciable en fonction de l'augmentation de la molarité et la diminution de la température de substrat. Pour les mêmes raisons citées au-dessus, mais cette diminution est plus significative. Ces films sont plus épais et moins transparents que les films préparés avec l'acétate de zinc.



**Figure III.35:** Transmission en fonction de la longueur d'onde des couches préparées à partir de chlorure de zinc à :

- (a) différentes molarités à une température de substrat de 400°C.
- (b) différentes molarités à une température de substrat 350°C.
- (c) différentes molarités à une température de substrat 300°C.

A la **figure III.36**, la transmission et la réflexion ont été présentées pour le verre brut ainsi que le verre revêtu par des films minces obtenues à partir du chlorure de zinc à une température du substrat de 400°C avec 0,1M, 0,15M et 0,2M. L'effet de la molarité est plus significatif sur la transmission que sur la réflexion, cela est dû à la nature transparente de ces couches. Les spectres de la réflexion sont similaires, et montrent une variation de la réflexion entre 10 à 15% sur la gamme de [300-2500] nm, la réflectivité totale moyenne de tous les cas présentés diminue légèrement, à partir de 400 nm de 15% jusqu'à environ 10% à 2500 nm. Les valeurs obtenues sont quasi-identiques à celles trouvées dans d'autres travaux de la littérature [Krii 14, Rao 11, Inam 14].



**Figure III.36:** Transmission et réflexion en fonction de la longueur d'onde des couches préparées à partir de chlorure de zinc à 400°C.

### III.2.2.1.1 Gap optique

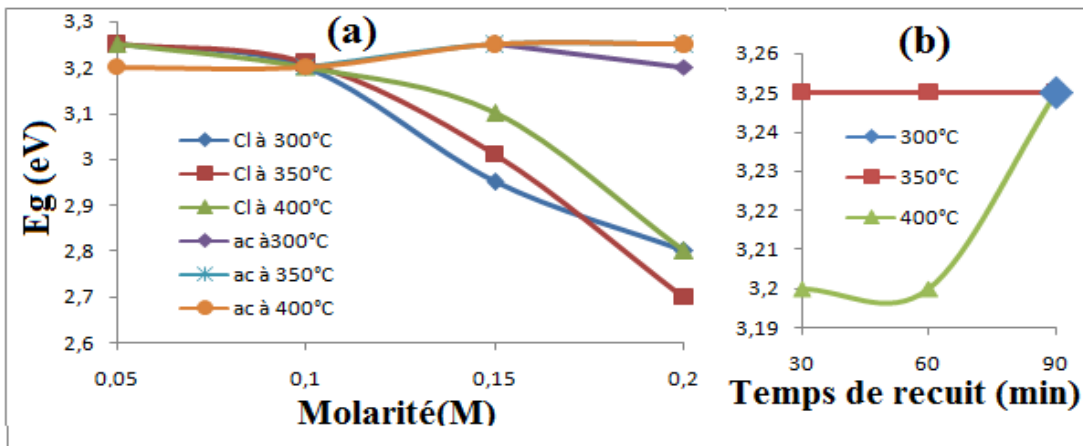
Le coefficient optique d'absorption peut être calculé à partir des spectres de transmission et par la suite on peut en déduire les gaps optiques. Les différentes valeurs du gap optique sont présentées à la **figure III.37**. Sur la **figure III.37-a**, l'évolution du gap optique a été rapporté pour des couches minces de ZnO préparées à partir des deux précurseurs, avec différentes molarités et à différentes températures du substrat. Le gap optique des couches minces élaborées à partir du chlorure de zinc diminue au fur et à mesure que la molarité augmente. Les valeurs prises par le gap optique à différentes températures du substrat pour les molarités de 0,05M et 0,1M sont de 3,25eV et 3,2eV respectivement. Pour une molarité de 0,15M, le gap diminue avec la diminution de la température de substrat. À 350°C et avec une molarité de 0,2M, le gap optique atteint une valeur minimale de 2,7 eV.

Pour les films préparés à partir d'acétate de zinc avec une molarité de 0,05M et 0,1M, le gap est constant, il a une valeur de 3,2eV. Au-delà de cette molarité, la valeur du gap augmente et atteint une valeur de 3,25eV où elle se stabilise pour les deux températures du substrat 350°C et 400°C. L'effet de la température du substrat sur le gap est observé juste pour les couches de ZnO élaborées à 0,2M à 300°C. Le gap optique diminue légèrement. Inamdar et al [Inam 14] ont rapporté qu'une diminution de la valeur du gap avec une augmentation de la molarité [Raje 14], pour une molarité variant de 0,05M à 0,2M, le gap diminue de 3,38eV à 3,25eV [Inam 14], cela peut être liée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée.

## Chapitre III : Résultats et discussion

Dans le travail de Kumar et al, diminue puis augmente en fonction de la température de substrat [Kuma15]. L'augmentation de la température de substrat permet de diminuer le gap optique [Mait 05, Rao 11]. Cela est dû à la diminution de l'épaisseur de la couche formée, par conséquent la contribution à l'absorption est relativement faible [Enig 16].

La variation du gap optique en fonction de la durée de recuisson pour différentes températures du substrat, a été présentée à la figure III.37-b. Pour la température du substrat de 400°C, le gap augmente avec l'augmentation de la durée de recuisson. Pour une température de 350°C la valeur du gap est constante. Le gap optique des films élaborés à de 300°C avec un temps de recuisson de 90minutes est de 3,25 eV. Dans le travail de Kumar et al [Kuma 14], les couches recuites pour 1h et non recuites ont la même valeur du gap. Pour des durées prolongées de recuisson de 4h et 6h le gap diminue.



**Figure III.37 :** Gap optique à différentes températures du substrat pour des films préparés :

(a) à partir d'acétate et de chlorure de zinc en fonction de la molarité.

(b) à partir d'acétate de zinc a différents temps de recuisson.

### III.2.2.1.2 Indice de réfraction

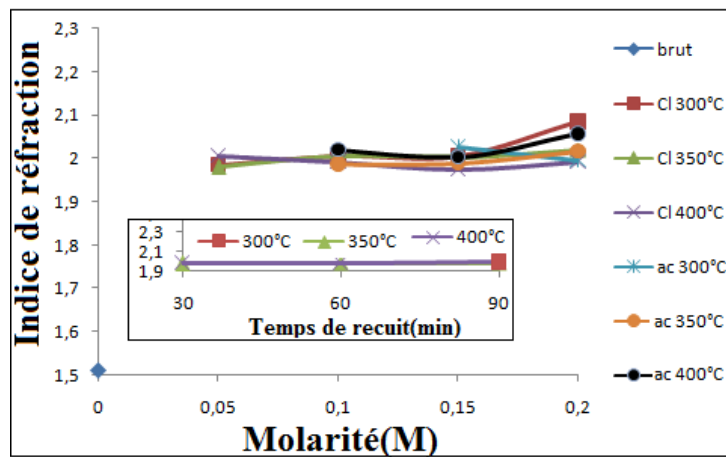
L'indice de réfraction des couches réalisées a été déterminé à partir des résultats de la réflexion en utilisant l'expression III.4 [Belg 90] :

$$n = \sqrt{n_s \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}} \quad (\text{III.4})$$

Avec  $n_s$  : indice de réfraction du substrat en verre ( $n_s=1,52$ )

## Chapitre III : Résultats et discussion

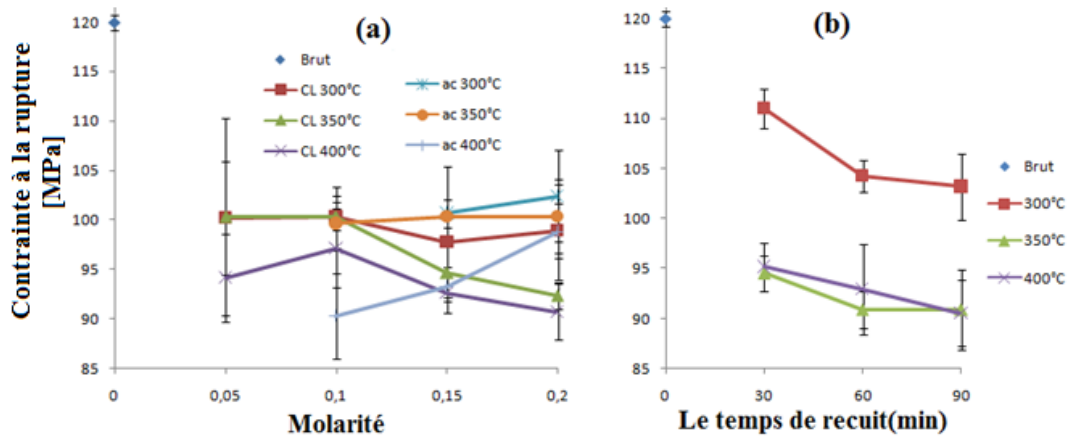
L'évolution de l'indice de réfraction des couches d'oxyde de zinc en fonction de la molarité et du temps de recuisson est présentée sur la **figure III.38**. Le substrat en verre a un indice de réfraction de 1,52. Après le dépôt de couche mince, les valeurs de l'indice de réfraction augmentent entre 1,9 et 2,1 en fonction de la molarité pour les deux précurseurs utilisés. Ces valeurs sont trouvées dans le travail de Karakaya et Ozbas [**Kara 15**] où des couches minces de ZnO préparées ont des indices de réfraction entre 1,9 et 2,1 [**Bedi 14**]. L'indice de réfraction peut augmenter légèrement avec la molarité et la température de substrat [**Eber 86, Plis 77, El-S 81**]. Par conséquent ces variations sont liées à l'épaisseur des couches déposées [**El-S81**]. L'effet du temps de recuisson est insignifiant. Tous les films déposés ont presque la même valeur d'indice de réfraction.



**Figure III.38** : Indice de réfraction pour le verre brut et les différentes couches minces en fonction de la molarité à différentes températures.

### III.2.3 Caractérisation mécanique : Résistance à la flexion

La **figure III.39** présente les valeurs de la contrainte à la rupture en fonction de la molarité (**a**) et en fonction du temps de recuisson (**b**). Toutes les valeurs de la contrainte en flexion sont inférieures à celles du verre brut. Cela peut être justifié par la différence de température entre les substrats chauds [300°C -400°C] et la température des solutions pulvérisées de l'ordre de 25°C. Lors de la pulvérisation des solutions sur le substrat en verre la différence de température entre ces dernières et le substrat peut créer un gradient thermique qui a pour conséquence la naissance et ou la propagation sous critiques des fissures préexistantes conduisant à l'abaissement de la résistance mécanique.



**Figure III.39 :** Contrainte à la rupture à différentes températures du substrat pour des films préparés : (a) à partir d’acétate et de chlorure de zinc en fonction de la molarité. (b) Pour l’acétate de zinc en fonction du temps de recuisson.

### III.2.4 Caractérisation des couches minces de ZnO vieilles

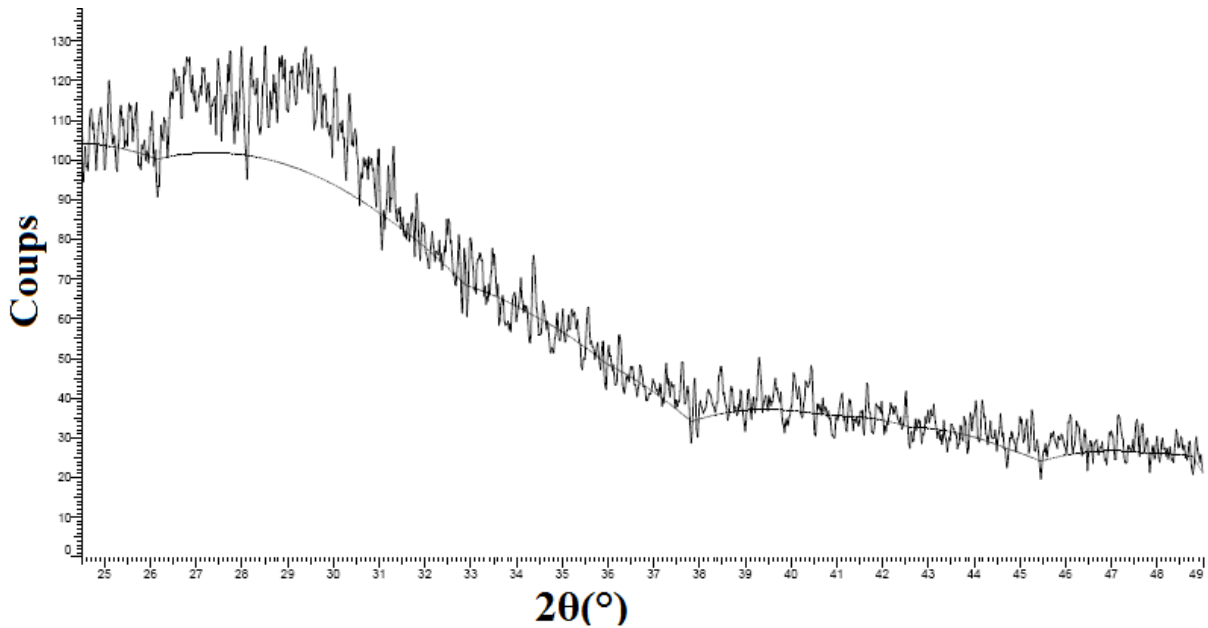
Les couches minces de ZnO préparées à partir d’acétate de zinc à différentes molarités et à différentes températures de substrat sont vieilles en eau et en brouillard salin neutre. Après le nettoyage de ces échantillons, la couche formée de ZnO a été éliminée, cela peut être dû au fait que les molécules d’eau pénètrent le film et réagissent avec le ZnO [Tai 02]. En présence de vapeur d’eau, l’eau adsorbée en surface solubilise le ZnO générant des ions métalliques libres de zinc dans la couche d’eau, suivant l’équation III.5 [Gank 16, Davi 12]:



Le même phénomène se produit pour le vieillissement en NaCl, les ions de sodium diffusent aisément dans le film [Sora 09]. Après la réaction entre ZnO et NaCl, le ZnCl<sub>2</sub> se forme [An 09], selon l’équation suivante (III.6) :



L’analyse par diffraction des rayons X d’un échantillon vieilli en H<sub>2</sub>O où une couche a été déposée à partir d’acétate de zinc de 0,15M à 300°C, sur un substrat de verre, montre la disparition de la couche de ZnO déposée. Le diagramme obtenu est celui du verre amorphe (figure III.40).



**Figure III.40:** Diagramme des RX du verre vieilli en H<sub>2</sub>O

Les résultats du vieillissement montrent clairement que les échantillons traités par l'échange ionique résistent mieux au vieillissement à l'eau et au brouillard salin que le verre revêtu par les couches minces de ZnO.

### **III.3 Résultats de l'érosion**

Cette partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats de l'érosion par le sable naturel et par les grains abrasifs en alumine pure. On s'intéresse de nouveau aux verres renforcés par trempe chimique vis-à-vis de l'érosion. Les premiers essais d'érosion ont été réalisés dans les mêmes conditions de vitesse et de masse projetée (30m/s-50g). Dans ces conditions, il a été remarqué que la surface érodée par les particules d'alumine était extrêmement dégradée par rapport à la surface érodée avec le sable. Nous avons donc opté pour des paramètres moins sévères. Tout en gardant les autres paramètres de l'érosion fixes, la vitesse et la masse projetée ont été changées comme suit : (15m/s-50g) et (15m/s-25g).

#### *III.3.1 Effet de la nature des grains érosifs*

##### **III.3.1.1 Observation microscopique**

L'observation microscopique est essentielle afin de voir l'endommagement induit par les particules de sable et d'alumine sur la surface érodée par chaque type de grains. La **figure**

## Chapitre III : Résultats et discussion

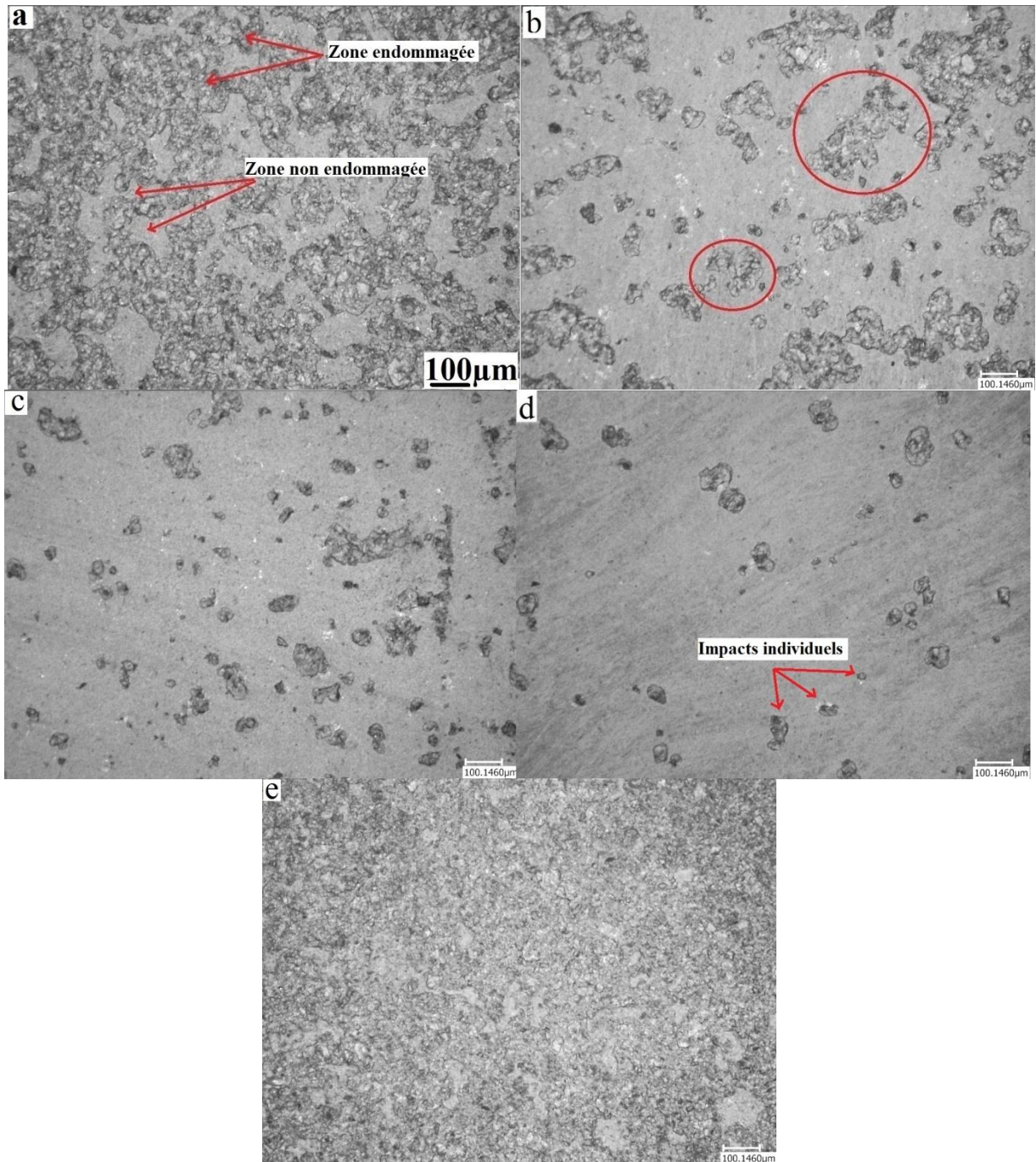
**III.41** présente une observation microscopique des échantillons (brut, traités par échange ionique à 480 ° C pendant 2 heures et 60 heures et à 520 ° C pendant 2 heures) érodés par le sable et le verre brut érodé par l'alumine. Comme le montrent les micrographies, la surface du verre brut (**Figure III.41 -a**) est beaucoup plus endommagée que celle du verre traité. Les défauts couvrent toute la surface. Leur nombre est beaucoup plus important par rapport au verre traité. Par rapport au traitement, le verre traité à 2h présente plus de défaut que celui traité à 60h pour la même température de traitement de 480°C. Pour le temps de traitement 2h, on constate moins de défauts sur la surface du verre traité à 520°C que celui traité à 480°C.

Pour le verre trempé chimiquement, cette densité de défauts diminue avec l'augmentation de la température et du temps de traitement. Le nombre et la taille des défauts induits diminuent considérablement après le traitement thermo-chimique. Il y a la formation d'impacts individuels (**Figure III.41-d**) répartis aléatoirement sur la surface notamment pour le traitement à la température de 520 ° C.

Pour les échantillons érodés par le sable, il y a formation d'un site d'impact entouré de quelques écailles (**Figure III.41 b-c**). Une interaction entre des défauts proches se produit lorsque leur nombre est important et la distance qui les sépare faible. Cela conduit à la formation de zones endommagées par le mécanisme d'érosion.

L'effet de l'érosion par l'alumine sur un verre brut est montré dans la dernière micrographie. On constate que la quasi-totalité de la surface est dégradée, par rapport au verre érodé par le sable. Les dommages recouvrent toute la surface du verre pour atteindre l'état de saturation. Ceci peut s'expliquer par le fait que les grains d'alumine ont une dureté plus élevée que les grains de sable et ils ont une forme avec des arêtes vives et coupantes par rapport aux grains de sable dont la forme est plus arrondie.





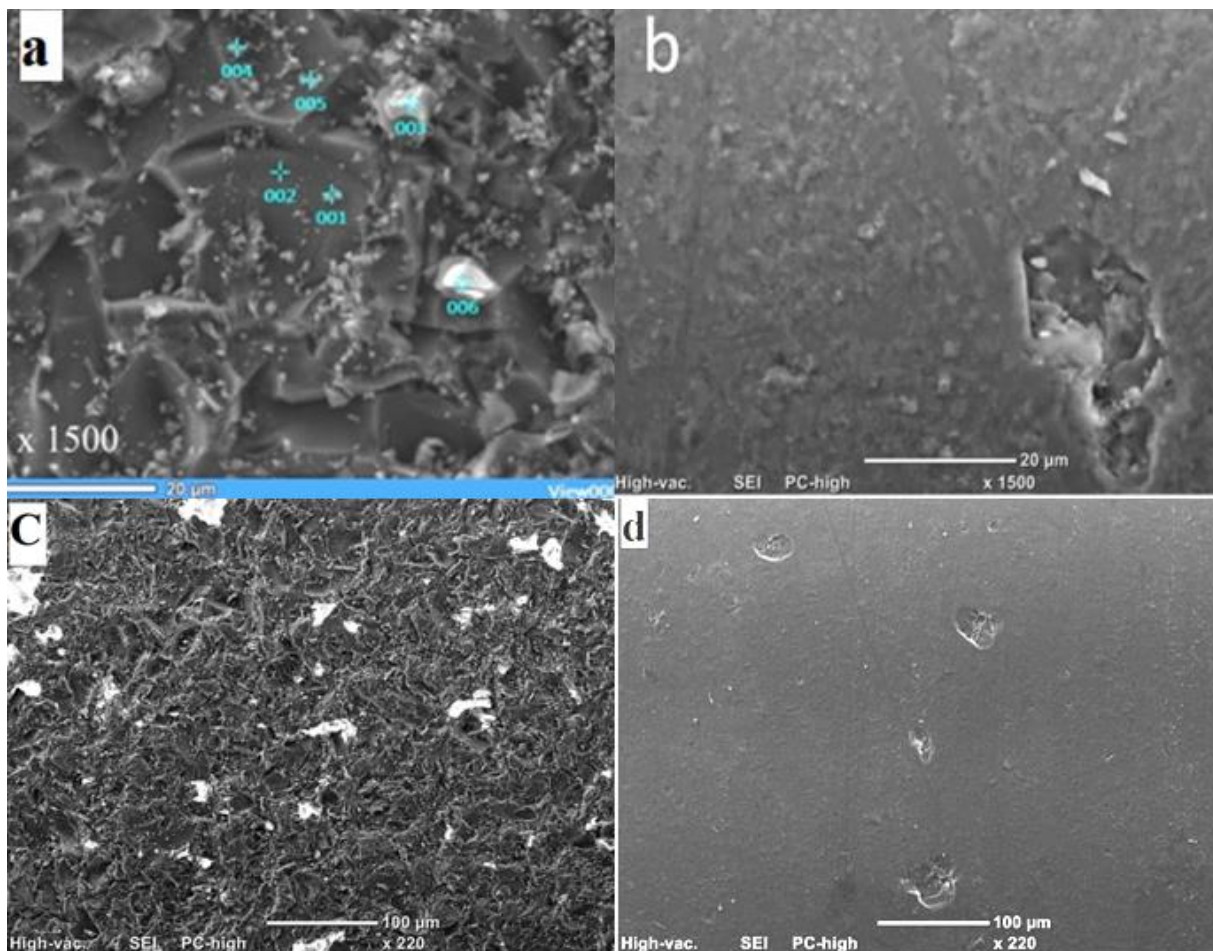
**Figure III.41** : Observations microscopiques des échantillons :

- a) Brut érodé par le sable.
- b) Traité à 480 ° C pendant 2 heures érodé par le sable.
- c) Traité à 480 ° C pendant 60 heures érodé par le sable.
- d) Traité à 520 ° C pendant 2 heures érodé par le sable.
- e) Brut érodé par l'alumine.



### Chapitre III : Résultats et discussion

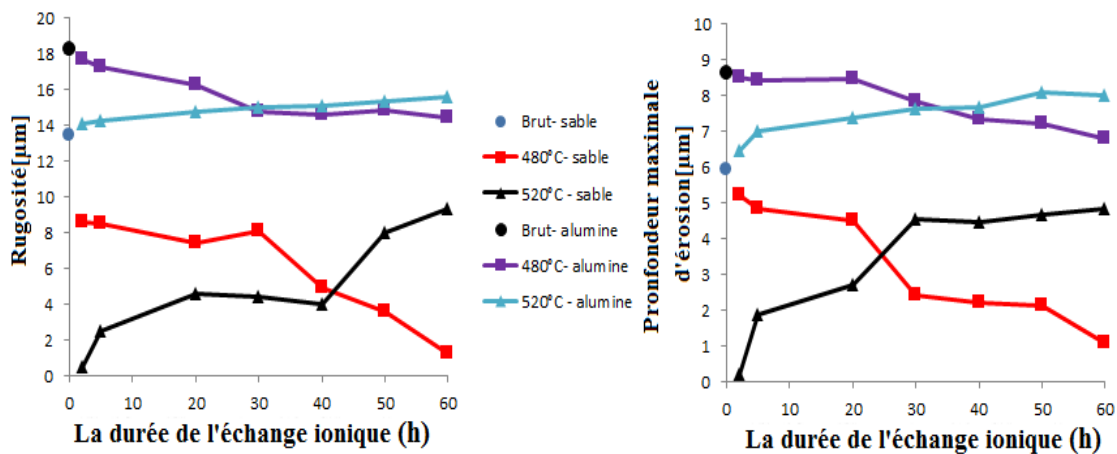
La **figure III.42** montre les images du MEB pour le verre traité à 480 ° C pendant 2 heures érodé par l'alumine et le sable. Cette image (**Figure III.42 a-c**) montre les dommages de surface du verre érodé par les grains d'alumine. Nous remarquons un arrachement de matière à la surface du verre (points 003 et 006) et la présence de grains d'alumine collés à la surface (points 001, 004 et 005) (**Figure III.42 a**). Ces grains se sont cassés lors de l'érosion. La rugosité créée par les grains d'alumine est élevée (**Figure III.42 c**), la surface au départ plane du verre devient un ensemble de creux et de crêtes. Les **figures III.42-b** montrent bien l'enlèvement de matière de la surface de l'échantillon. Les impacts individuels de sable (**Figure III.42 b-d**) sont répartis aléatoirement avec des formes et des tailles dépendant de celles des grains de sable. Les dommages créés à la surface par le mécanisme d'érosion sont responsables de la perte de masse, qui se transforme en copeaux de différentes tailles.



**Figure III.43** : Images du MEB pour le verre traité à 480 ° C pendant 2 heures érodé par (**a-c**) l'alumine et (**b-d**) le sable.

### III.3.1.2 Rugosité et profondeur d'érosion

La rugosité est un paramètre important qui nous permet de comprendre l'effet des grains abrasifs sur la surface des échantillons érodés. La rugosité totale  $R_t$ , exprimant la distance qui sépare le point le plus haut (crête) et le point le plus bas (creux) affecte directement la résistance mécanique du matériau [Buijs 94]. La **figure III.43** montre respectivement la rugosité et la profondeur maximale d'érosion en fonction de la durée du traitement d'échange ionique mesurées sur les surfaces endommagées de l'échantillon brut et dans différents états de traitements (différentes températures de traitement et érodé au sable et à l'alumine). La résistance à l'usure est meilleure lorsque ces deux paramètres (la rugosité et la profondeur maximale d'érosion) ont des valeurs faibles.



**Figure III.43 :** Rugosité et profondeur maximale d'érosion en fonction de la durée de l'échange ionique pour les différents états du verre brut et érodé.

La rugosité de la surface et la profondeur maximale d'érosion présentent les mêmes variations en fonction de la durée de l'échange ionique par rapport à la température de traitement et à la nature des grains d'érosion.

La résistance à l'usure du verre brut est la plus faible par rapport aux échantillons de verre traités. La rugosité créée par l'alumine est de  $18,3\mu\text{m}$  par rapport  $13,5\mu\text{m}$  de rugosité créée par les grains de sable. La valeur trouvée par Laouamri [Laou 16] dans son travail est de l'ordre de  $9\mu\text{m}$ , sous les conditions de sablage de ( $V=25\text{ m/s}$ ,  $m=50\text{g}$ ). La rugosité de la surface diminue après le traitement avec l'échange ionique [Bous 03]. La résistance à l'usure des échantillons traités à  $480^\circ\text{C}$  augmente avec l'augmentation de la durée d'échange ionique, elle diminue pour les échantillons traités à  $520^\circ\text{C}$ . Pour des durées d'échange

## Chapitre III : Résultats et discussion

ionique inférieures à 30 heures, les échantillons traités à 520 ° C présentent une meilleure résistance à l'usure que ceux traités à 480 ° C. Les échantillons résistants à l'usure sont ceux traités à 520 ° C pendant un temps d'immersion inférieur à 10 heures. Si la profondeur maximale d'érosion augmente par conséquent la rugosité créée par le processus d'érosion est certainement très importante.

Ce comportement peut être expliqué par l'évolution des contraintes de compression (**Figure III.9**). Pour la température de 520 ° C, les contraintes de compression diminuent à partir du temps de traitement de 2 heures. Donc, la résistance qu'opposent ces contraintes aux grains érosifs, diminue à partir de ce temps.

### III.3.1.3 Perte de masse et taux d'érosion

Le taux d'érosion est le rapport entre la masse enlevée du matériau érodé et la masse projetée des particules érodantes [**Hockey 78**]. La perte de masse en fonction de la durée d'immersion aux deux températures de traitement est présentée sur la **figure III.44**.

La perte de masse est maximale pour le verre brut érodé avec le sable et l'alumine, elle est respectivement de l'ordre de 0,18 et 5,3mg. La valeur de la masse enlevée avec le sable est faible par rapport à celle citée dans la bibliographie, elle est de 5mg sous les conditions de sablage de ( $V= 12 \text{ m/s}$ ,  $m=50\text{g}$ ) [**Bous 03**]. Cela peut être expliqué par le fait que les fragments du verre enlevés ne sont pas évacués et se logent dans les sites d'impact [**Maro 13**].

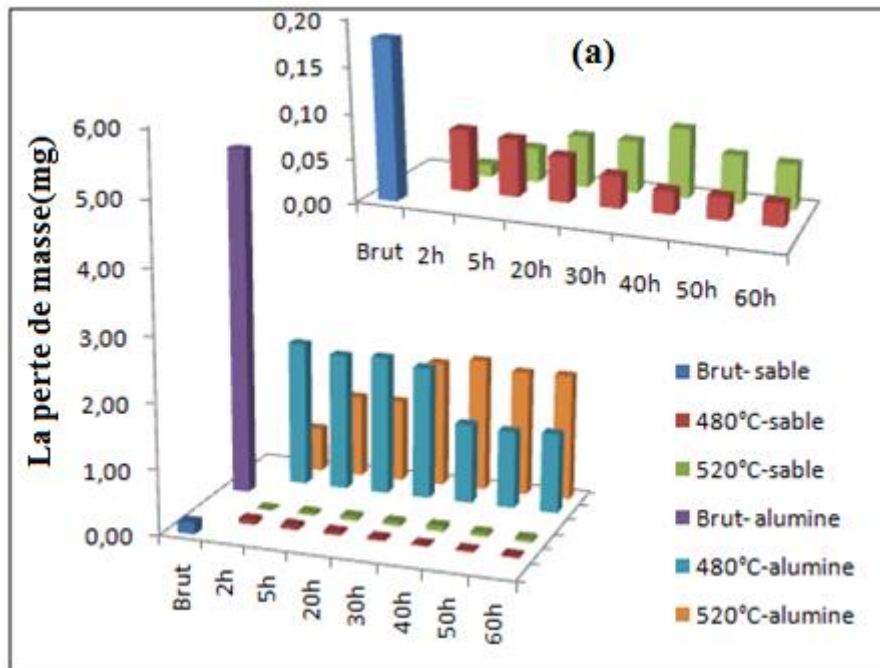
La perte de masse diminue pour les échantillons traités par l'échange ionique. Bousbaa et al ont trouvé le même résultat [**Bous 03**]. Elle est minimale pour le verre traité à 520°C pour 2h, elle atteint une valeur de 0,01 et 0,68 mg pour des échantillons érodés par le sable et l'alumine respectivement. Pour des durées plus longues, elle augmente avec le temps de traitement de la trempe chimique. Cette augmentation peut être expliquée par le phénomène de la relaxation partielle des contraintes de compression induites par le traitement de renforcement.

Pour les échantillons traités à 480°C, érodés par le sable et l'alumine, la perte de masse diminue au fur et à mesure que le temps de l'échange ionique augmente, jusqu'à une durée d'immersion de 40h. Au-delà, elle se stabilise avec une valeur de 0,03mg pour les éprouvettes érodées par le sable. Pour celles érodées par l'alumine, la valeur minimale de la perte de

### Chapitre III : Résultats et discussion

masse est de l'ordre de 1,2 mg pour les échantillons traités à 40h, au-delà de cette durée de traitement la valeur de la perte de masse se stabilise.

Les résultats de perte de masse confirment les résultats de la rugosité et de la profondeur maximale de l'érosion.



**Figure III.44 :** Perte de masse obtenue après l'érosion avec le sable et l'alumine en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement. (a) Perte de masse obtenue après l'érosion avec le sable.

La **figure III.45** montre l'évolution du taux d'érosion en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement. Pour le verre brut érodé avec le sable et l'alumine, la valeur maximale du taux d'érosion est de l'ordre de  $3,6 \cdot 10^{-3}$  et  $0,15$  mg/g respectivement. Le taux d'érosion du sable est faible par rapport à celui cité dans la littérature, car les conditions utilisées sont plus faibles [**Bous 03**, **Boua11**]. Le taux d'érosion diminue après l'échange ionique. Bousbaa et al [**Bous 03**] et Bouaouadja et al [**Boua 11**] ont trouvé le même résultat. Il est minimal de l'ordre de  $0,2 \cdot 10^{-3}$  et  $0,01$  mg/g pour le verre traité à  $520^{\circ}\text{C}$  pour 2h érodé par le sable et l'alumine respectivement. Pour des temps plus longs, il augmente avec le temps de maintien de la trempe chimique. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par rapport à la caractérisation mécanique (**Partie III.1.3**). Les meilleures propriétés sont observées pour un temps de traitement de 2h à  $520^{\circ}\text{C}$ . Pour des

### Chapitre III : Résultats et discussion

durées prolongées de traitement, on remarque une diminution de ces propriétés à cause de la relaxation partielle des contraintes.

Pour les échantillons traités à 480°C, érodés par le sable est l'alumine, le taux d'érosion diminue au fur et à mesure que le temps de l'échange ionique augmente, jusqu'à une durée d'immersion de 40h ou il se stabilise autour d'une valeur de  $0,6 \cdot 10^{-3}$  mg/g pour les éprouvettes érodées par le sable et  $0,02$  mg/g pour celles érodées par l'alumine. Ces résultats confirment les résultats de la perte de masse, de la rugosité et de la profondeur maximale de l'érosion.

L'échange ionique permet d'abaisser le taux d'érosion par conséquent d'augmenter la résistance à l'érosion grâce à la couche des contraintes de compression induite par la trempe chimique. Ces résultats confirment l'efficacité de ce traitement contre l'érosion quel que soit la nature des grains érosifs utilisés.

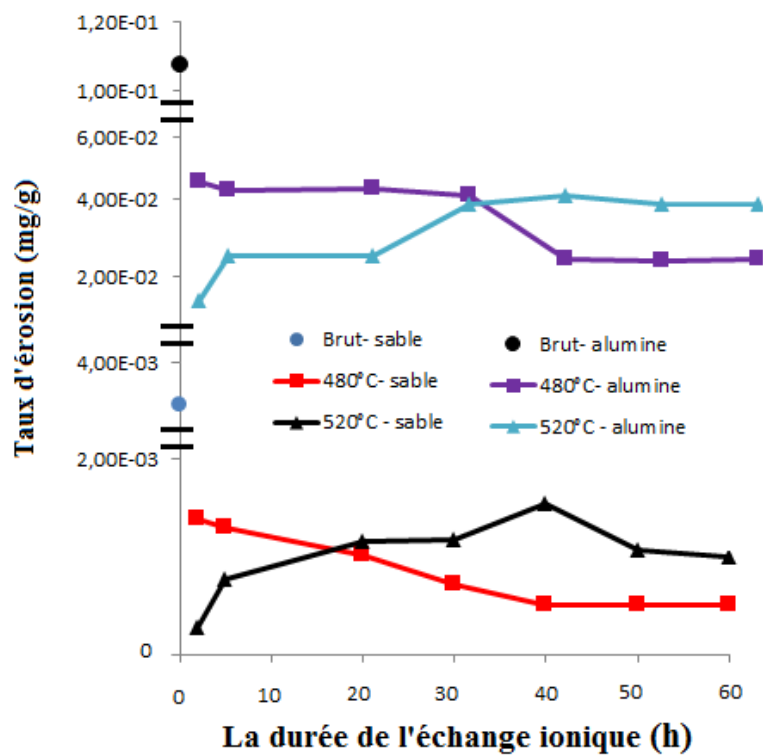


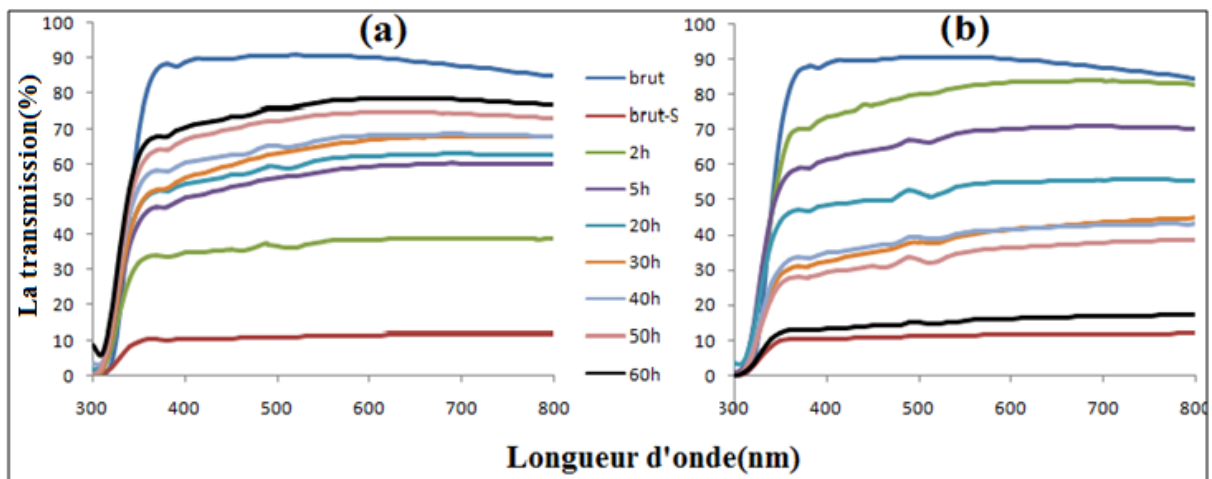
Figure III.45 : Taux d'érosion en fonction de la durée d'immersion pour les différents états du verre brut érodé et traité érodé.

### III.3.1.4 Propriétés optiques

La transparence pour le verre est une propriété très importante. L'impact des particules de sable sur la surface crée une rugosité de surface très élevée ce qui affecte la transmittance, la réflexion et la diffusion de la lumière. L'effet de l'érosion par les particules de sable et de l'alumine sur les propriétés optiques des verres traités puis érodés sera présenté dans les résultats qui vont suivre.

#### III.3.1.4.1 Transmission et réflexion

La transmission et la réflexion optique ont été mesurées dans la gamme [300-800] nm. La **figure III.46** montre les spectres de la transmission optique pour les différents états du verre : Verre brut non érodé (brut), verre brut érodé par le sable (brut-S), verre trempé dans différentes conditions (a) à 480°C et (b) à 520°C, érodé par le sable. La transmission du verre brut non érodé est de 90,7%. Après sablage la transmission diminue, elle atteint une valeur de 11% pour le verre non traité brut-S). Le même résultat est cité dans la littérature [**Maro 13**, **Bouz00**, **Bous 03**]. Cette perte de la transmission observée est due à l'endommagement de la surface favorisant la diffusion au niveau des défauts surfaciques créés par l'érosion [**Rao 86**, **Boua06**, **adjo 07**].

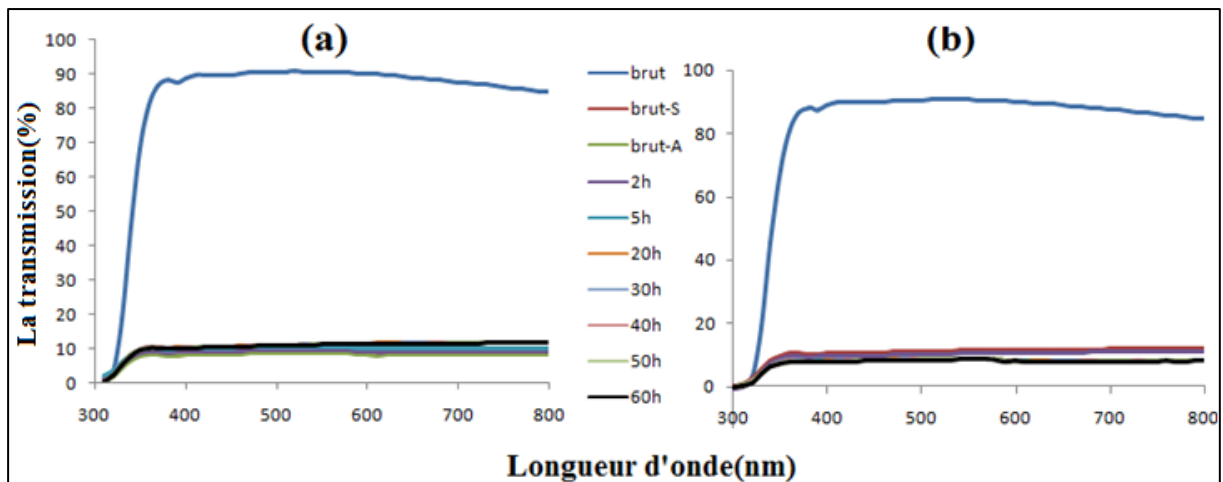


**Figure III.46:** Transmission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons sablés et trempés à différentes durées d'immersion et pour les deux températures de traitement : (a) 480°C (b) 520°C.

### Chapitre III : Résultats et discussion

Le traitement thermochimique des verres permet d'avoir une transmission meilleure après le sablage par rapport aux échantillons non traités. Ce constat a été noté par Bousbaa [Bous 03]. Pour les échantillons traités à 480°C sablés, la transmission augmente avec l'augmentation de la durée de l'immersion (**figure III.46-a**), elle est maximale de 77% pour une durée de traitement de 60h. Pour les verres traités à 520°C sablés (**figure III.46-b**), la transmission diminue au fur et à mesure que le temps de traitement augmente, elle est maximale pour une durée de 2h avec une valeur de 81%.

Les spectres de la transmission optique ont été présentés à la **figure III.47** pour les différents états du verre : Verre brut non érodé (brut), verre brut érodé par le sable (brut-S), verre brut érodé avec l'alumine (brut-A) et verres trempés à différentes conditions (**a**) à 480°C et (**b**) à 520°C, érodés par l'alumine. La transmission la plus faible est celle du verre brut érodé par l'alumine par rapport à celle du verre brut érodé par le sable, elle est de l'ordre de 8% (brut-A). Cela est dû à l'endommagement de la surface par les grains de l'alumine qui ont une dureté plus élevée que ceux du sable. Ils ont aussi des formes pointues et des arêtes vives et coupantes. Après l'érosion avec l'alumine, il y'a un abaissement de la transmission du verre traité. Tous les verres traités ont une valeur de transmission entre 9 et 11%. L'érosion avec l'alumine conduit à la dégradation de la surface ce qui diminue drastiquement la transmission optique.

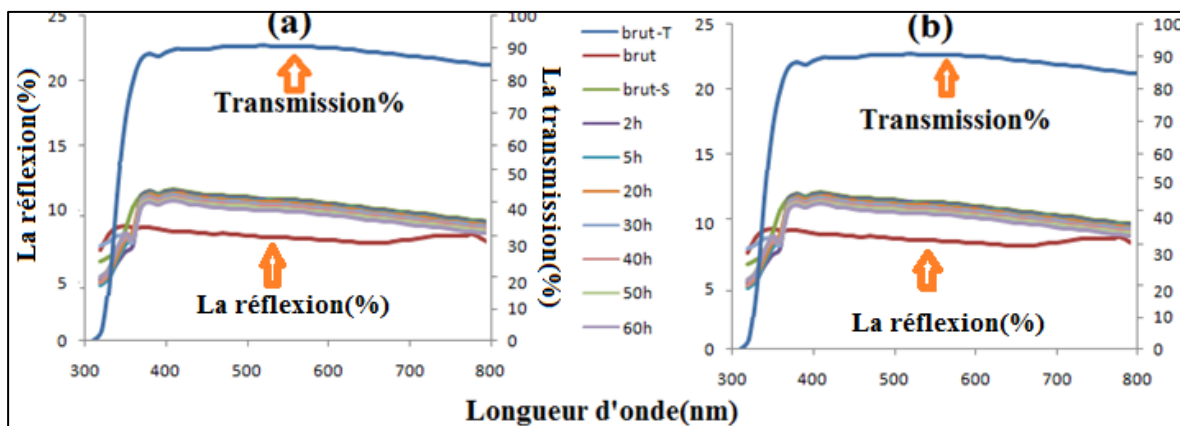


**Figure III.47 :** Transmission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons érodés avec l'alumine et trempés à différentes durées d'immersion pour les deux températures de traitement : (a) 480°C (b) 520°C.



### Chapitre III : Résultats et discussion

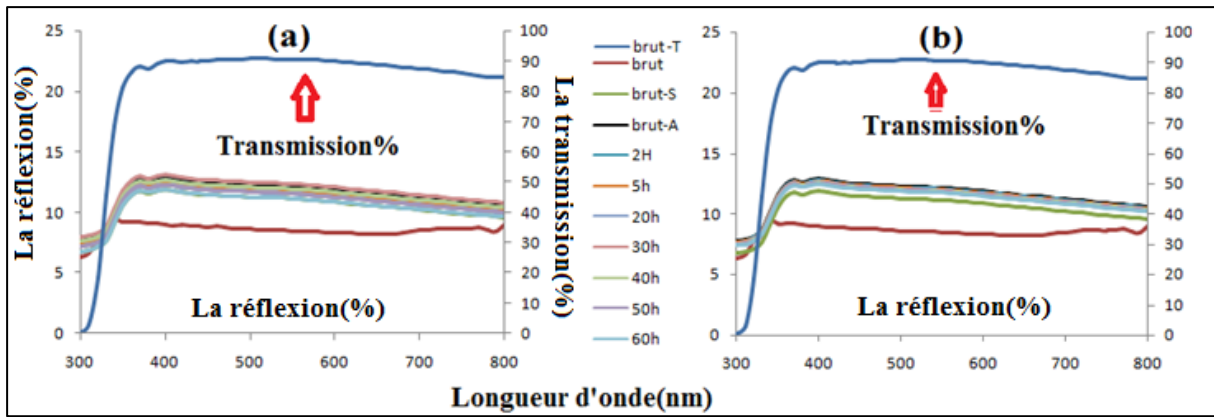
La **figure III.48** montre un spectre de transmission du verre brut non érodé (brut-T) ainsi que les spectres de la réflexion optique pour les différents états du verre : Verre brut non érodé (brut), verre brut sablé (brut-S), verres trempés dans les différentes conditions pour les deux températures de traitement à 480°C (a) et à 520°C (b) sablés. La réflexion du verre brut non sablé (brut) est de 8% par rapport à celle du verre brut sablé qui est de 11% (brut-S). On remarque une légère augmentation de la valeur de la réflexion. Pour tous les verres traités, les valeurs de la réflexion se situent entre la réflexion du verre brut sablé et celle du verre brut non sablé pour les deux températures de traitement.



**Figure III.48** : Réflexion en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons sablés et trempés à différentes durées d'immersion et à deux températures de traitement : (a) 480°C (b) 520°C.

La **figure III.49** présente le spectre de transmission du verre brut non érodé (brut-T) ainsi que les spectres de la réflexion optique pour les différents états du verre : Verre brut non érodé (brut), verre brut sablé (brut-S), verre brut érodé par l'alumine (brut-A), verres trempés dans les différentes conditions pour les deux températures de traitement à 480°C (a) et à 520°C (b) érodés par l'alumine. La réflexion du verre brut érodé par l'alumine (brut-T) est de 12% par rapport à celle du verre brut sablé qui est de 11% (brut-S). On remarque sur la figure que la variation de la réflexion par rapport aux états sablés est très faible et non significative.





**Figure III.49** : Réflexion en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons érodés avec l'alumine et trempés à différentes durées d'immersion pour les deux températures de traitement : (a) 480°C (b) 520°C.

#### III.3.1.4.2 Diffusion de la lumière

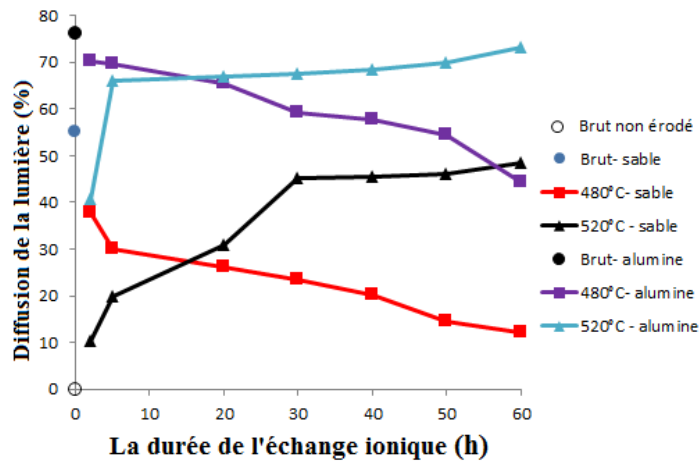
**La figure 50** présente l'évolution de la diffusion de la lumière en fonction de la durée d'immersion. La diffusion augmente après l'érosion soit avec le sable (55%) ou avec les grains d'alumine (76%).

Pour des échantillons traités à 480°C, la diffusion de la lumière diminue au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. Les valeurs minimales de la diffusion enregistrées pour une durée de 60h sont de 12,6% après le sablage et 44,4% après l'érosion avec les particules d'alumine. Pour les verres traités à 520°C, les valeurs minimales enregistrées avec une durée d'immersion de 2h, sont de 10,4% après le sablage et 40,7% après l'érosion aux grains d'alumine. Le traitement des verres avec l'échange ionique permet d'abaisser la diffusion de la lumière.

Les contraintes de compression créées par le traitement thermochimique freinent la propagation des fissures provoquées par l'impact des gains érosifs. Par rapport à ces résultats le verre le plus résistant à l'érosion est celui traité à une température élevée pour une courte durée d'immersion.

Comme il a été déjà signalé l'endommagement de la surface induit par les grains d'alumine est plus sévère que celui avec les grains de sable. Les impacts des grains d'alumine conduisent à l'augmentation de la rugosité de la surface due à l'accroissement des défauts

surfacent. Ces derniers augmentent la diffusion au niveau de la surface, par conséquent diminuent la transmission optique du verre.



**Figure III.50** : Diffusion de la lumière en fonction de la durée d'immersion à deux températures de traitement.

### III.3.2 Effet de la vitesse et la masse projetée des grains d'alumine

D'après les résultats précédents l'érosion avec l'alumine est très sévère par rapport au sablage. Dans cette partie, nous avons diminué les conditions de sévérité de l'érosion avec les particules d'alumine afin d'avoir des résultats proches de ceux obtenus par le sablage. Les conditions utilisées dans cette partie sont (30m/s-50g) (15m/s-50g) et (15m/s-25g).

#### III.3.2.1 Observation microscopique

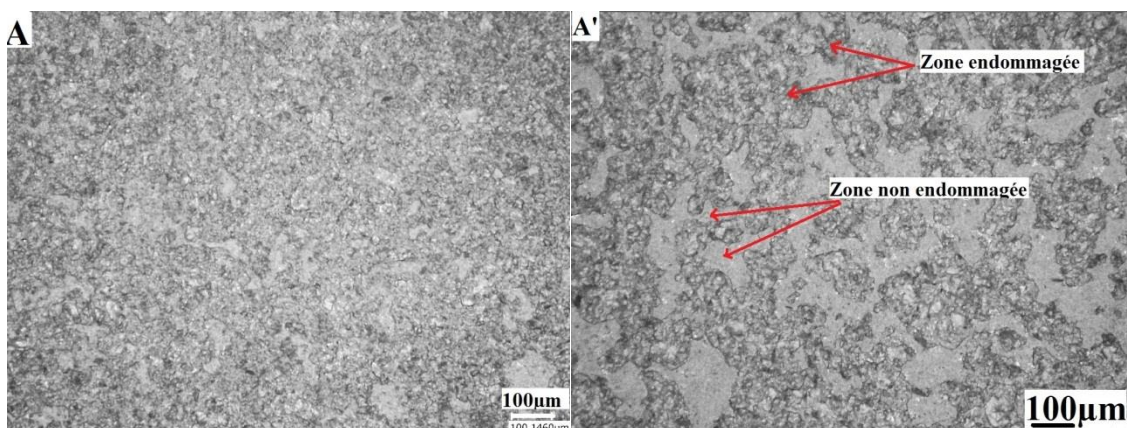
L'effet de la vitesse et de la masse projetée des particules d'alumine est présenté sur la **figure III.51**. Cette dernière regroupe toutes les observations microscopiques des verres érodés par l'alumine : brut à (30m/s-50g) et (brut, traités : à 480 ° C pendant 2 heures et 60 heures et à 520 ° C pendant 2 heures et 60 heures) dans les deux différentes conditions (15m/s-50g) et (15m/s-30g). Les micrographies du verre brut érodé dans les conditions de (30m/s-50g) (**Figure III.52-A**), montrent que l'endommagement créé par les grains d'alumine a couvert la quasi-totalité de la surface du verre afin d'atteindre l'état de saturation ce qui empêche la formation des impacts individuels. La surface exposée est complètement endommagée à cause des conditions sévères d'érosion (masse /vitesse).

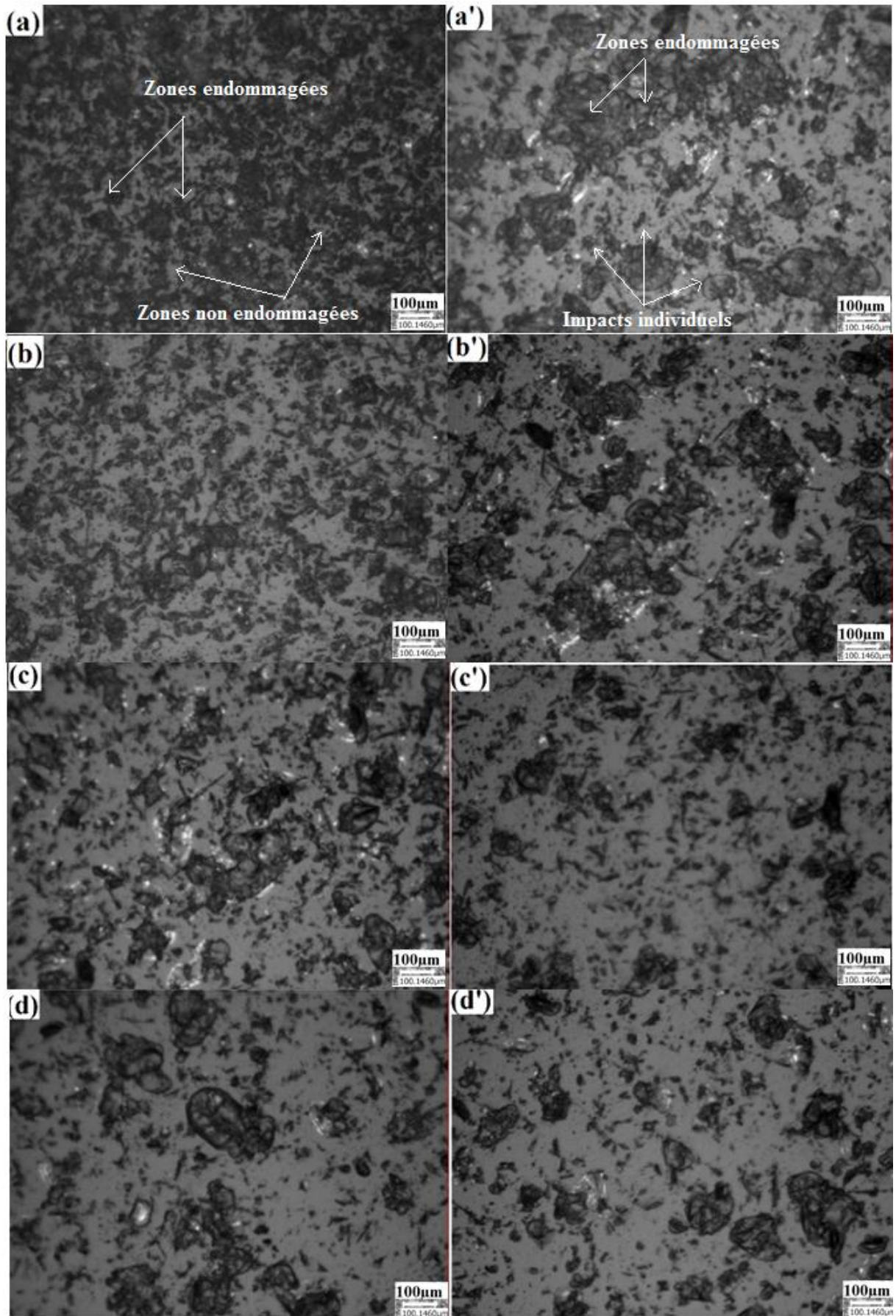
### Chapitre III : Résultats et discussion

Une diminution de la vitesse jusqu'à (15m/s-50g) permet de réduire ~~l'abaisser~~ la densité des défauts ainsi que leurs tailles, on peut voir des zones non endommagées. La diminution de la vitesse des particules projetées permet de diminuer l'endommagement par érosion [Mahd 07, Ahme 20, Agar 20].

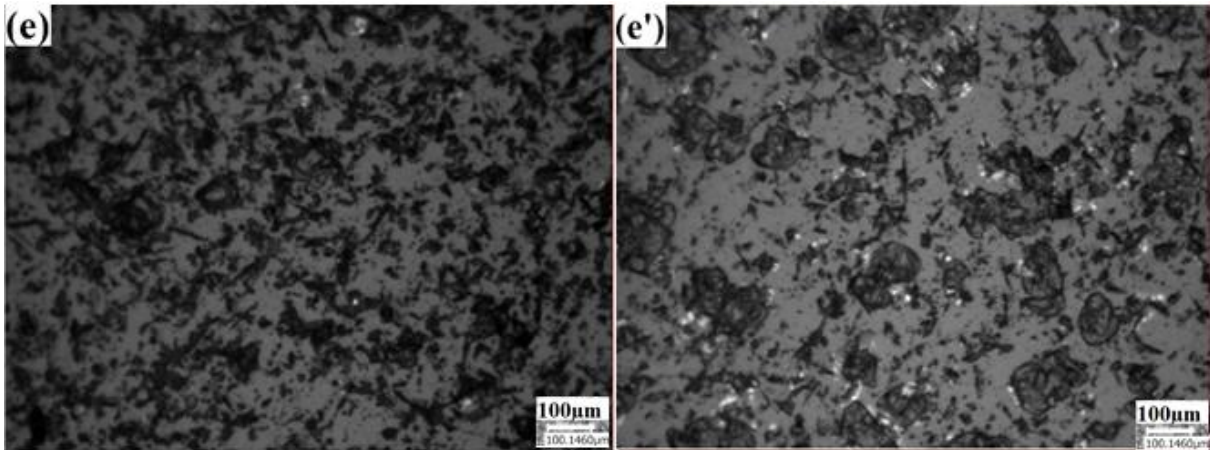
La surface érodée avec une masse de 50g est plus dégradée endommagée que celle érodée avec une masse plus faible de 25g pour la même vitesse des particules projetées de 30m/s (**Figure III.51 –a-a'**). Elle est encore plus endommagée par rapport aux échantillons traités. La densité des défauts à la surface est plus importante par rapport au verre traité. Dans le cas où le verre est érodé avec une masse projetée de 50g, l'endommagement de la surface est plus important. Les zones endommagées (les zones sombres dans les micrographies) sont étalées sur une surface plus grande que celles érodées avec une masse de 25g avec la même vitesse. La diminution de la masse projetée permet de diminuer l'effet de l'érosion [Malo 19]. Les impacts individuels formés sont répartis aléatoirement sur la surface notamment pour le cas (a'), où les sites sont entourés d'écailles. Une interaction entre des défauts proches se produit lorsque leur nombre est important. Cela conduit à la formation de zones endommagées par un mécanisme d'érosion.

Dans les deux conditions (15m/s-50g et 15m/s-25g) et pour le verre trempé chimiquement, la densité des défauts diminue avec l'augmentation du temps de la trempe pour une température de traitement de 480°C. Elle diminue avec la durée d'immersion pour une température de 520°C. Le nombre des défauts induits par l'alumine ainsi que leurs tailles diminuent considérablement après le traitement avec l'échange ionique. Le meilleur résultat de la résistance à l'érosion est remarqué pour les échantillons traités à une température plus élevée (520°C) pour un temps d'immersion court (**Figure III.52.d-d'**).









**Figure III.51.** : Observations microscopiques des échantillons érodés par l'alumine dans les différentes conditions:

(A) Brut à (30m/s-50g).

(a) Brut à (15m/s-50g). (a') Brut à(15m/s-25g).

(b) Traité à 480 ° C-2 h (15m/s-50g). (b')Traité à 480 ° C-2 h (15m/s-25g)

(c) Traité à 480 ° C-60 h (15m/s-50g). (c')Traité à 480 ° C-60 h(15m/s-25g)

(d) Traité à 520 ° C-2 h (15m/s-50g). (d')Traité à 520 ° C-2 h(15m/s-25g)

(e) Traité à 520 ° C-60 h (15m/s-50g). (e')Traité à 520 ° C-60 h(15m/s-25g)

(A') Observation microscopique d'un échantillon brut érodé par sable à (30m/s-50g).

Les informations recueillis à partir de ces micrographies montrent que l'érosion avec l'alumine est plus agressive que celle avec le sable (**Figure III.51-A'**), malgré que les conditions sont plus faibles (masse et vitesse).

### III.3.2.2 Rugosité et profondeur

La rugosité et la profondeur maximale d'érosion sont présentées sur **la figure III.52** pour les deux vitesses et à deux masses projetées mesurées sur des surfaces usées érodées avec de l'alumine pour les deux températures et en fonction des durées de traitement d'échange ionique. La résistance à l'usure est meilleure, lorsque la rugosité et la profondeur maximale d'érosion-ont des valeurs faibles.

La rugosité totale  $R_t$  de la surface et la profondeur maximale d'érosion montrent la même évolution avec la température et la durée de l'échange ionique dans les différentes

### Chapitre III : Résultats et discussion

conditions d'érosion de vitesse et de la masse projetée, elles diminuent au fur et à mesure que ces derniers paramètres diminuent.

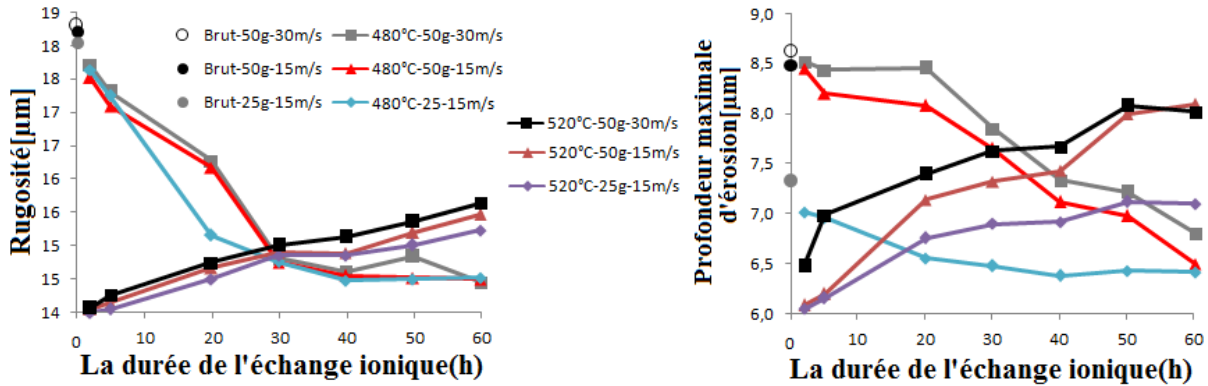
Pour le verre brut érodé avec l'alumine, dans des conditions de (30m/s-50g) la rugosité totale est de 18,3  $\mu\text{m}$  et la profondeur maximale d'érosion est de 8,6  $\mu\text{m}$ . Elles atteignent des valeurs de 18,2 $\mu\text{m}$  et 8,5 $\mu\text{m}$  respectivement quand la vitesse des particules d'alumine est abaissée à 15 m/s avec la même masse de particules projetées de 50g. L'augmentation de la vitesse des grains abrasifs induit une diminution de la résistance à l'érosion [**Brow 15**]. Dans les conditions de (15m/s-25g), la rugosité et la profondeur deviennent 18,1 $\mu\text{m}$  et 7,3 $\mu\text{m}$  respectivement. Elles diminuent légèrement avec la diminution de la masse projetée. La diminution de la rugosité avec la masse projetée de l'alumine peut être expliquée par la diminution de la concentration des grains d'alumine qui impactent la surface du verre [**Roum 15, Agwa20**]. La diminution de la masse projetée permet de diminuer le nombre de défauts formés [**Malo 19**], et dès lors la rugosité de surface [**Bous 03**] ainsi que la profondeur maximale de l'érosion.

Il est connu que l'énergie cinétique des particules érosives dépend de la masse projetée ainsi que de la vitesse de ces particules. Cette énergie est responsable de l'augmentation du nombre de défauts induits ainsi que de leurs tailles, si la masse et la vitesse augmentent. Si l'énergie cinétique est faible, l'endommagement créé à la surface est faible, par conséquent la rugosité et la profondeur maximale de l'érosion seront faibles.

La résistance à l'érosion du verre trempé chimiquement est plus élevée par rapport à celle de verre brut. Les caractéristiques mesurées des échantillons traités ont la même variation en fonction de la durée d'immersion ainsi que par rapport à la température de traitement.

Pour un traitement à 480°C, la valeur minimale de la rugosité ainsi que la profondeur maximale sont mesurées pour une durée de traitement de 60h. Les valeurs obtenues sont 14,5 $\mu\text{m}$  et 6,5 $\mu\text{m}$  respectivement, pour une érosion dans les conditions de (15m/s-50g). La diminution de la masse projetée à 25g permet d'avoir les mêmes valeurs que celles obtenue avec une masse de 50g. Ces valeurs sont faibles par rapport à celles obtenues avec le verre brut.

Pour un traitement à 520°C, la valeur minimale obtenue dans les conditions (15m/s-25mg) est de 14 $\mu$ m et 6 $\mu$ m respectivement, mesurée pour le temps de traitement de 2h. Cette évolution est similaire à celle trouvée à la **figure III.43**.

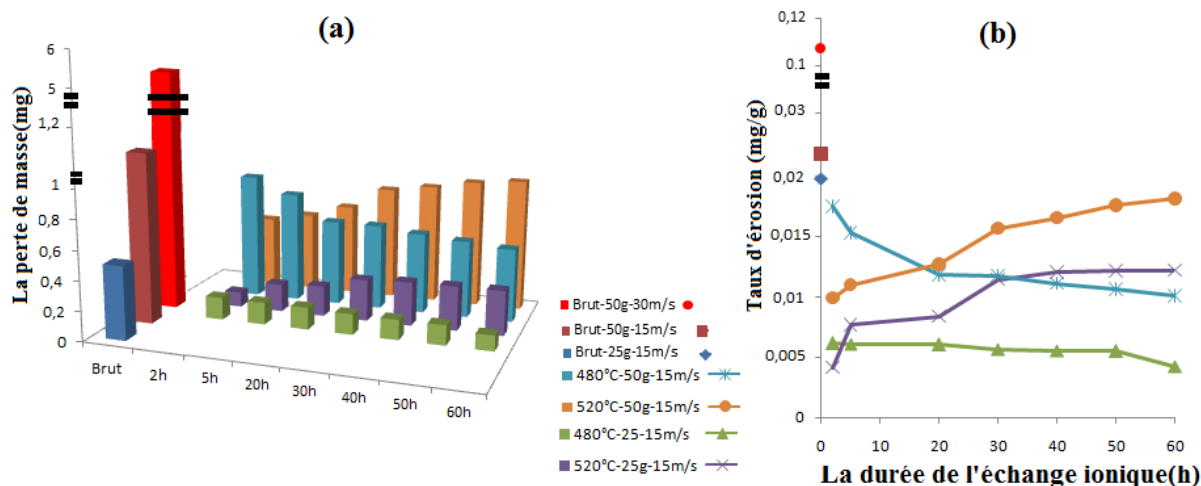


**Figure III.52** : Rugosité et profondeur maximale d'érosion en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement.

### III.3.2.3 Perte de masse et taux d'érosion

Comme il a été déjà mentionné auparavant, le taux d'érosion dépend de la masse projetée. La perte de masse obtenue après l'érosion avec les particules d'alumine dans différentes conditions est présentée à la **figure III.53-a** en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement 480 et 520°C. Pour le verre brut, la diminution de la vitesse des particules abrasives de 30m/s à 15m/s permet de diminuer la perte en masse de 5,3 mg jusqu'à 1,15mg. Cette valeur est obtenue avec une masse projetée de 50mg. En diminuant la masse projetée jusqu'à 25mg, la quantité de la matière enlevée par les grains d'alumine atteint une valeur de 0,5mg à une vitesse de 15m/s. Les valeurs de la perte de masse du verre brut restent toujours supérieures à celles des valeurs des verres traités par l'échange ionique.

Pour les deux cas présentés du verre traité, l'évolution de la perte de masse est la même pour les deux températures de traitement ainsi qu'en fonction des durées d'immersion. Pour un traitement à 480°C, elle diminue au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. La valeur minimale est pour une durée de 60h de 0,5mg et 0,1mg avec une masse projetée de 50 et 25g respectivement. Pour une température de traitement de 520°C, la tendance est inversée avec une augmentation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion. Les valeurs minimales de la perte de masse sont enregistrées pour une durée de traitement de 2h sont de 0,5 et 0,1mg avec une masse projetée de 50 et 25g respectivement.



**Figure III.53 :** (a) Perte de masse et (b) taux d'érosion avec les grains d'alumine dans différentes conditions en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement.

La **figure III.53-b** montre l'évolution du taux d'érosion en fonction de la durée d'immersion pour les deux températures de traitement pour les échantillons érodés avec les deux masses de 50g et 25g à une vitesse de 15m/s, ainsi que le verre brut érodé dans les conditions de (50g-30m/s). Le taux d'érosion du verre brut dans ces conditions est de 0,11mg/g. Avec la vitesse de 15m/s et une masse projetée de 50 g et 25g, le taux d'érosion est maximal de  $2,3 \cdot 10^{-2}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$ mg/g respectivement. Le taux d'érosion diminue après le traitement de trempe chimique [Bous 03, Boua 11]. Il est minimal de l'ordre de  $9,9 \cdot 10^{-3}$  (50g) et  $4,1 \cdot 10^{-3}$ mg/g (20g) pour le verre traité à 520°C pour 2h. Au-delà de cette durée, il augmente avec le temps de la trempe chimique. Pour les verres traités à 480°C, il diminue au fur et à mesure que le temps de l'échange ionique augmente, jusqu'à une durée d'immersion de 60h, où il atteint une valeur minimale de  $1 \cdot 10^{-2}$  et  $4,2 \cdot 10^{-3}$  pour les masses de 50 et 20g citées dans le même ordre.

Le taux d'érosion diminue avec la diminution de la masse projetée ainsi que la vitesse des particules. Les valeurs obtenues avec une vitesse de 30m/s présentées sont faibles par rapport à celles obtenues avec une vitesse de 15m/s. Même évolution du taux d'érosion par rapport à la masse projetée (50g→25g). Il a été rapporté dans la littérature que le taux d'usure diminue avec la vitesse des particules érodantes [Brow 15, Agwa20, ball96, Ahme 20, Agar 20] et avec les masses projetées [Boua 11, Lagu15, Malo 19].



## Chapitre III : Résultats et discussion

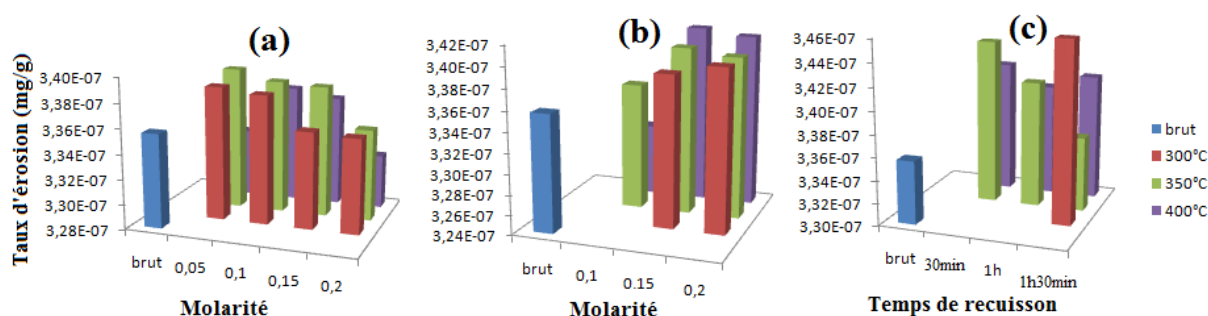
La masse projetée ainsi que la vitesse des particules sont parmi les facteurs les plus importants qui influent sur le mécanisme d'érosion. L'abaissement de ces facteurs permet de réduire la profondeur maximale de l'érosion, ainsi que la rugosité totale. Ce fait est dû à la formation de défauts moins nombreux de petite taille confirmés par les observations micrographiques.

### III.3.3 Effet du dépôt de couche de ZnO

Le verre revêtu de couches minces de ZnO dans différentes conditions de dépôt, a été soumis à un essai d'érosion par des grains d'alumine. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie qui suit :

La variation du taux d'érosion est présentée à la **figure III.54** en fonction de la molarité (0,05M, 0,1M, 0,015M et 0,2M) et à différentes températures de substrats (300 à 400°C) pour les deux précurseurs et en fonction du temps de recuisson (de 30 minutes à 1h30). Après l'érosion avec une vitesse de 15m/s et une masse projetée de 12,5g, le taux d'érosion du verre brut est de l'ordre de  $3,36 \cdot 10^{-7}$  mg/g. Ce taux est plus important pour tous les états du verre revêtu comparé au verre brut.

Cela peut être justifié par la différence de température entre la température de substrat et la température de la solution pulvérisée qui conduit à la création d'un gradient thermique qui a pour conséquence l'abaissement de la résistance mécanique et la fragilisation du verre (**Figure III.39**). Le dépôt de couche mince n'a aucun effet positif sur le phénomène de l'érosion.



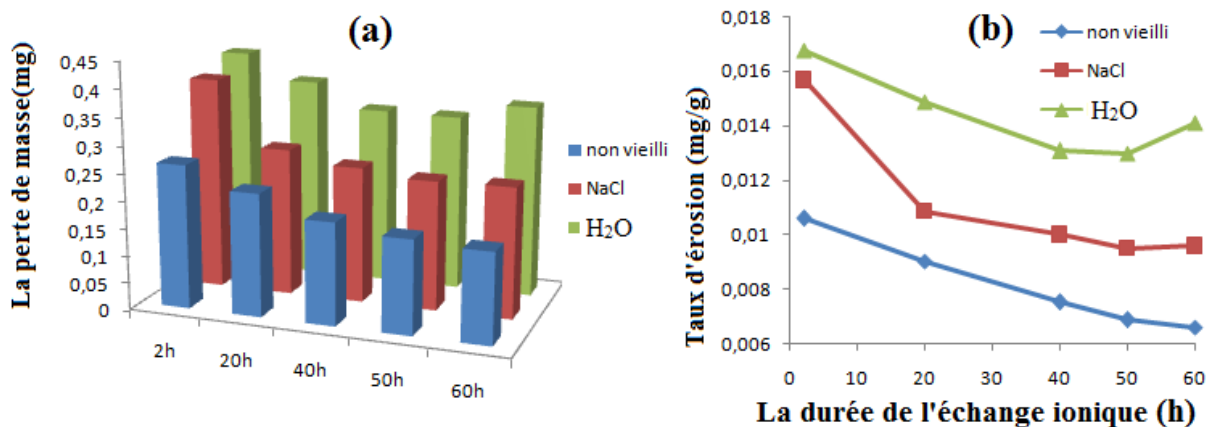
**Figure III.55:** Taux d'érosion des couches préparées dans différentes conditions :

(a) à partir de chlorure de zinc. (b) à partir d'acétate de zinc.

(c) à partir de 0,05M d'acétate de zinc.

### III.3.4 Effet de vieillissement

Il est intéressant d'étudier le comportement du verre vieilli vis-à-vis de l'érosion. Dans ce contexte, des échantillons traités par l'échange ionique à 480°C ont été érodés, en utilisant des grains d'alumine avec une masse projetée de 25g et une vitesse des particules de 15m/s. La **figure III.55** montre la perte de masse et le taux d'érosion des échantillons non vieillis et vieillis en H<sub>2</sub>O et NaCl traités dans un bain de nitrate de potassium à différentes durées d'immersion.



**Figure III.55 :** Perte de masse et taux d'érosion obtenus après l'érosion avec l'alumine du verre vieilli et non vieilli en fonction de la durée d'immersion à une température de traitement de 480°C.

La perte de masse et le taux d'érosion diminuent en fonction du temps de traitement. Les verres vieillis en H<sub>2</sub>O ont une résistance à l'érosion moindre que les verres vieillis en brouillard salin neutre eux-mêmes moins résistants que les verres non vieillis. Pour les mêmes raisons déjà évoquées précédemment.

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de comparer deux techniques de renforcement de la surface d'un verre à vitre de composition silico-sodo-calcique soumis à un phénomène d'érosion provoqué par les tempêtes de sable. La première méthode consistait à mettre la surface du verre en compression grâce à l'échange des ions superficiels de sodium par des ions potassium plus volumineux. Ce traitement a été effectué dans un bain de sel de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  à deux températures 480 °C et 520°C pour des durées s'étalant de 2 à 60 heures. La seconde méthode a consisté à déposer sur le verre des films minces de ZnO par spray pyrolyse à partir de deux précurseurs : l'acétate de zinc et le chlorure de zinc. Différentes molarités des solutions de précurseurs de 0,05 à 0,2 M ont été testées ainsi que différentes températures de pré chauffage du substrat en verre : 300°C, 350°C et 400°C. Pour les couches élaborées à partir d'acétate de zinc à faible concentration 0,05M, l'influence de la durée du recuit de 30, 60 et 90 minutes a également été étudiée.

Les résultats obtenus pour l'échange ionique ont confirmé l'amélioration des propriétés superficielles du verre telles que la dureté, la ténacité, la résistance aux rayures, à la flexion, à l'usure et à l'érosion. L'étude de l'influence des différents paramètres du procédé a démontré que l'augmentation de la température et du temps de l'échange ionique est responsable de l'augmentation de la concentration du potassium introduit à la surface des échantillons, de la profondeur de pénétration de ces ions au sein de la matrice vitreuse et par conséquent de l'augmentation des contraintes de compression induites en surface. L'élévation de la température du substrat conduit à l'activation du processus de diffusion ce qui se traduit par l'augmentation du coefficient de diffusion ; quant à l'augmentation de la durée du traitement thermique à une température proche de la température de transition vitreuse  $T_g$ , elle provoque une relaxation rapide des contraintes de compression en surface par un phénomène d'écoulement visqueux du verre. Aussi, pour un renforcement optimal, il faut tenir compte de la température limite à ne pas dépasser et maîtriser la durée du traitement. Ainsi pour les échantillons traités à 480°C, l'augmentation du temps d'échange ionique induit une augmentation de la dureté Vickers d'environ 15 à 40 % par rapport au verre brut. Par contre, les échantillons traités à 520°C pendant une courte période de 2 heures présentent de meilleures propriétés mécaniques par rapport aux échantillons traités à 480°C pendant des temps plus longs. Ces conditions correspondent à la diffusion maximale de l'ion  $\text{K}^+$  à la surface du verre sans provoquer le phénomène de relaxation des contraintes de compression

## Conclusion générale

induites par l'échange ionique. Par conséquent, la connaissance de la température de transition vitreuse est déterminante pour le choix des paramètres de renforcement par échange ionique.

Ce procédé d'échange ionique superficiel offre l'avantage d'améliorer les propriétés mécaniques du verre brut sans altérer ses propriétés optiques.

L'étude du dépôt de couche mince de ZnO par spray pyrolyse a montré que les caractéristiques des couches sont fortement liées à leurs conditions d'élaboration. Les diffractogrammes de rayons X montrent bien que la structure des films déposés est une structure de Zincite celle du ZnO. A partir du chlorure de zinc, une orientation préférentielle est obtenue selon l'axe c du cristal à  $34,421^\circ$  suivant la direction (002). L'intensité des pics des couches minces élaborées à partir de l'acétate de zinc augmente au fur et à mesure que la molarité, la température du substrat, et le temps de recuisson augmentent. L'épaisseur des couches élaborées est inférieure à  $0,5\mu\text{m}$ . Elle augmente au fur et à mesure que la molarité et le temps de recuisson augmentent et diminue avec l'augmentation de la température du substrat. La taille des cristaux augmente avec l'augmentation de ces paramètres pour les deux précurseurs. Les cristaux obtenus avec le chlorure ont une taille plus élevée que ceux obtenus avec l'acétate. La morphologie des films élaborés en acétate de zinc observée au MEB est en forme de nanofibres interconnectées entre elles de diamètre moyen de 100nm. Pour les films élaborés à partir du chlorure de zinc, ce sont des grains de tailles nanométriques sous forme de nanoplaquettes de ZnO interconnectés d'une manière aléatoire sur toute la surface du substrat. Le gap optique des couches élaborées est compris entre 3,25 et 2,7eV. L'indice de réfraction de ces couches est de l'ordre de 1,9 à 2,1.

L'étude du vieillissement chimique en milieux aqueux neutre et salin a été menée sur les deux types de verre renforcés. Dans le cas du verre trempé chimiquement, le vieillissement chimique conduit à une chute brutale des propriétés mécaniques. L'ion potassium quitte la surface du verre sous l'effet de l'eau et du sel, ce qui provoque une diminution des contraintes de compression induite par le renforcement thermo-chimique. Dans le cas du verre revêtu du film de ZnO, le vieillissement conduit à l'élimination de la couche déposée, à cause de la réaction chimique entre l' $\text{H}_2\text{O}$ , le NaCl et le ZnO.

## Conclusion générale

En raison de la mauvaise accroche des films de ZnO, l'étude du vieillissement mécanique par érosion avec des grains abrasifs a été effectuée uniquement sur les verres renforcés par trempage chimique. Le phénomène de l'érosion a été étudié à partir de la perte de masse, du taux d'érosion et de la rugosité de surface érodée. Les observations microscopiques de la surface des échantillons érodés montrent un endommagement plus sévère avec les particules d'alumine qu'avec les particules de sable. Une chute de la transmission optique des verres érodés est provoquée par le phénomène de la diffusion de la lumière due aux défauts superficiels préexistants et ceux créés par impacts de sable à la surface des échantillons sablés. L'érosion provoquée par les abrasifs d'alumine est beaucoup plus sévère que celle due aux grains de sable. Elle diminue avec la diminution de la vitesse des particules et la masse projetée des grains d'alumine.

En conclusion, le verre trempé chimiquement présente les meilleures propriétés mécaniques ainsi qu'une très bonne résistance à l'érosion par les grains de sable naturel. La résistance à l'érosion dépend fortement des paramètres de traitement de l'échange ionique à savoir la température et le temps de maintien. Les conditions optimales relatives au verre étudié sont : une température de traitement de 520°C pendant une durée inférieure à 10 heures.

## Bibliographie

- [**Abou 78**] M. Abou-el-leil, A.R. Cooper, Fracture of Soda-Lime Glass Tubes by Field-Assisted Ion Exchange, *J. American Ceramic Society*, 61(1978)131-136.
- [**Abou 88**] M. Abou-el-leil, F. Leonberger, Model for ion-exchanged waveguides in glass, *J. American Ceramic Society*, 71 (1988)497-502.a
- [**Abra 03**] M.B. Abrams, D. J. Green, S. J. Glass, Fracture behavior of engineered stress profile soda lime silicate glass, *J. Non-Crystalline Solids*, 321.1-2 (2003) 10-19.
- [**Abra 06**] M.B. Abrams, D.J. Green, Prediction of crack propagation and fracture in residually stressed glass as a function of the stress profile and flaw size distribution, *J. European Ceramic Society*, 26.13 (2006) 2677-2684.
- [**Acos 18**] D. Acosta, et al, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, *Thin solid films*, 653 (2018): 309-316.
- [**Adjo 07**] N. Adjouadi, et al, Study of light scattering on a soda lime glass eroded by sandblasting, *J. European Ceramic Society*, 27.10 (2007) 3221-3229.
- [**Afif 91**] H.H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian, Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 2.3 (1991) 152-156.
- [**Agar 20**] P. Agarwal, et al, Numerical simulation of solid particle erosion for glass fiber reinforced epoxy composites, *Materials Today: Proceedings*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.206>
- [**Ahme 20**] S.R. Ahmedizat, et al, Comparative study of erosion wear of glass fiber/epoxy composite reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano and micro particles, *Materials Today: Proceedings*, 20(2020) 420-427.
- [**Ahre 52**] L.H. Ahrens, The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements, *Geochimica et cosmochimica Acta*, 2.3 (1952): 155-169.
- [**Al 18**] M. Al, E.B. Webb III, A case study of thin film stress evolution at a dissimilar material interface via molecular dynamics simulations: Gold film growth on a nickel substrate, *Nanomaterials and Nanotechnology*, 8 (2018) 1847980418778427.
- [**An 09**] Q. An, et al, Corrosion behavior of ZnO nanosheets on brass substrate in NaCl solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 115.1 (2009) 439-443.
- [**Ansa 18**] R. Ansari, et al, Study on erosion wear of steels under varying abrasive jet, *Materials Today: Proceedings*, 5.11 (2018) 25027-25035.
- [**Anti 18**] P. Antil, S. Sarbjit, A. Manna, SiC p/glass fibers reinforced epoxy composites: wear and erosion behaviour, (2018).
- [**Anus 94**] K.J. Anusavice, B. Hojjatie, T.C. Chang, Effect of grinding and fluoride-

gel exposure on strength of ion-exchanged porcelain, *J, Dental Research*, 73(1994) 1444-1449.

[**Aran 79**] J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube, Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications, *J, Vacuum Science and Technology*, 16.4 (1979) 994-1003.

[**Arau 03**] R.J. Araujo, et al, Ion exchange equilibria between glass and molten salts, *J, Non-Crystalline Solids*, 318 (2003) 262–267.

[**Ardy 12**] M. Ardyanian , M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Sedigh, Determination of the optimal parameters for the fabrication of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, *Pramana*, 78.4 (2012) 625-634.

[**Arju 06**] S. Arjula, A.P. Harsha, Study of erosion efficiency of polymers and polymer composites, *Polymer testing*, 25.2 (2006) 188-196.

[**Arya 90**] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, Growth of Y Ba Cu O superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 193 (1990) 841-846.

[**Ayad 12**] K. Ayadi, et al, Effect of storage and thermochimique traitements on glass indentation cracks and residual stresses, *Inter, J, Physical Sciences*, 7.43 (2012) 5754-5764.

[**Bach 99**] E.M. Bachari, et al, Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin solid films*, 348.1-2 (1999) 165-172.

[**Balk 96**] A.R. Balkenende, et al, Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons, *Philips J, Research*, 50.3-4 (1996) 365-373.

[**Ball 96**] Y. Ballout, J. A. Mathis, J. E. Talia, Solid particle erosion mechanism in glass, *Wear*, 196.1-2 (1996) 263-269.

[**Bark 02**] N.M. Barkoula, J. Karger-Kocsis, Review processes and influencing parameters of the solid particle erosion of polymers and their composites, *J, materials science*, 37.18 (2002) 3807-3820.

[**Barr 16**] A. Barranco, et al, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Progress in Materials Science*, 76 (2016) 59-153.

[**Bart 80**] R.F. Bartholomew, H.M. Garfinkel, Chemical Strengthening of Glass, *Glass science and technology*, 5 (1980)217-270.

[**Bart 05**] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre science et technologie*, EDP Sciences, Les Ulis Cedex A, France, 2005.

[**Batc 98**] S. Batchelor, R. Oven, D.G. Ashworth, The effect of field reversals on refractive index profiles and stress in electric field assisted  $K^+Na^+$  ion-exchanged soda-lime glass, *J, Physics D: Applied Physics*, 31.4 (1998) 390.

[**Bedi 14**] A. Bedia et al, Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique, *Optical*

Materials, 36.7 (2014) 1123-1130.

[**Bedi 15**] A. Bedia et al, Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell, Energy Procedia, 74 (2015) 529-538.

[**Behe 04**] D. Behera, B.S. Acharya, Comparative study of ZnO thin films deposited by various methods for use as sensors, Ionics, 10.1-2 (2004)155-158.

[**Belg 90**] S. Belgacem, R.Bennaceur, Propriétés optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> et CuInS<sub>2</sub> airless spray, Revue de Physique Appliquée, 25.12 (1990)1245-1258.

[**Bens 18**] N. Bensaid, et al, Influence of the normal load of scratching on cracking and mechanical strength of soda-lime-silica glass, J, Non-Crystalline Solids, 483 (2018) 65-69.

[**Botv 63**] O.K. Botvinkin, O.N. Denisenko, Increasing the mechanical strength and thermal shock resistance of glass by ion exchange, J, Glass and Ceramics 20.10(1963) 516-518.

[**Botv 64**] O.K. Botvinkin, .O.N. Denisenko, Surface phenomena occurring during the of glass by the ion-exchange method, Institute of Glass, 21 (1964) 1-4.

[**Botv 77**] O.K. Botvinkin, et al, Ion-exchange and the electrodiffusive penetration of lithium ions into the surface layer of glass, 34.6 (1977) 353-356.

[**Boua 00**] N. Bouaouadja, et al, Effect of sandblasting on the efficiencies of solar panels, Applied Energy, 65 (2000) 99-105.

[**Boua 06**] N. Bouaouadja, Some aspects of a glass eroded by sandblasting, Inter, Congress On Mechanics and Materials, ICM06, 2006.

[**Boua 11**] N. Bouaouadja, et al, Study of the possibilities of improving the optical transmission of a soda lime glass eroded by sandblasting, Verres, Céramic, Composites, 1 (2011) 43–51.

[**Bous 98**] C. Bousbaa et al, Effects of durations of sand blasting on the properties of window glass, Glass Technology, 39.1 (1998) 24-26.

[**Bous 03**] C. Bousbaa, et al, Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting, J, European Ceramic Society, 23.2 (2003) 331-343.

[**Bout 99**] P.C.P. Bouten, H. F. Scholten, C. Pourreux, The strength of glass sheets perforated by erosion, Wear, 233 (1999) 515-522.

[**Bouz 00**] S. Bouzid, N. Bouaouadja, Effect of impact angle on glass surfaces eroded by sand blasting, J, European Ceramic Society, 20.4 (2000) 481–488.

[**Brow 15**] R.W. Brown, E.J. Jun, J.W. Edington, Erosion of  $\alpha$ -Fe by spherical glass particles, Wear, 70.3 (1981) 347-363.



## Bibliographie

- [**Buer 45**] M.J. Buerger, G.E. Klein, Correction of x-ray diffraction intensities for Lorentz and polarization factors, *J, Applied Physics*, 16.7 (1945) 408-418.
- [**Buij 94**] M. Buijs, Erosion of glass as modeled by indentation theory, *J, American Ceramic Society*, 77.6 (1994) 1676-1678.
- [**Buij 95**] M. Buijs, J.M.M. Pasmans, Erosion of glass by alumina particles: transitions and exponents, *Wear*, 184.1 (1995) 61–65.
- [**Bunk 94**] B.C. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *J, Non-Crystalline Solids*, 179 (1994) 300-308.
- [**Burg 64**] A.J. Burggraaf, J. Cornelissen, The Strengthening of glass by ion exchange Part 1: Stress formation by ion diffusion in alkali aluminosilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 5.5 (1964)123-129.
- [**Caill 92**] F.Caillaud, A.Smith, J.F. Baumard. Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis, *J, European Ceramic Society*, 9.6 (1992) 447-452.
- [**Cao 01**] A. Cao, et al, X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chemical physics letters*, 344.1-2 (2001) 13-17.
- [**Chak 67**] B.K. Chakraverty, Grain size distribution in thin films-1. Conservative systems, *J, Physics and Chemistry of Solids*, 28.12 (1967) 2401-2412.
- [**Chas 12**] E. Chason, et al, Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure, *J, Applied Physics*, 111.8 (2012) 083520.
- [**Chen 96**] C. Chen, E.M. Kelder, J. Schoonman, Unique porous LiCoO<sub>2</sub> thin layers prepared by electrostatic spray deposition, *J, materials science*, 31.20 (1996) 5437-5442.
- [**Cheu 88**] J.T. Cheung, S. Haluk, Growth of thin films by laser-induced evaporation *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 15.1 (1988) 63-109.
- [**Cemi 17**] F. Cemin, et al, Epitaxial growth of Cu (001) thin films onto Si (001) using a single-step HiPIMS process, *Scientific reports*, 7.1 (2017) 1-10.
- [**Chor 12**] A. Chorfa, et al, Silver diffusion and coloration of soda lime and borosilicate glasses Part 1: Effect on the transmission and coloration of stained glasses, *Ceram-Silikaty*, 56 (2012) 69.
- [**Comp 15**] F. Compoint, Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser, thèse de doctorat, Université Centre-Val de Loire, Tours, 2015.
- [**Corr 96**] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. Battisti, Preparation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the spray pyrolysis technique, *J, applied electrochemistry*, 26.1 (1996) 83-89.
- [**Chou 20**] M. Choudhary, et al, Computational fluid dynamics modeling of erosion at

diverse impact angle for glass fiber reinforced polymer composite, *Materials Today: Proceedings* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.089>.

[**Dalb 15**] S. Dalbehera, S. K. Acharya, Effect of cenosphere addition on erosive wear behaviour of jute-glass reinforced composite using taguchi experimental design, *Materials Today: Proceedings*, 2.4-5 (2015) 2389-2398.

[**Daud 98**] L. Daudeville, H. Carre, Thermal tempering simulation of glass plates: inner and edge residual stresses, *J. Thermal Stresses*, 21(1998) 667-689.

[**Davi 12**] C.A David, et al, Dissolution kinetics and solubility of ZnO nanoparticles followed by AGNES, *J. Physical Chemistry C*, 116.21 (2012) 11758-11767.

[**Davi 89**] G.M. Davis, M.C. Gower, Epitaxial growth of thin films of BaTiO<sub>3</sub> using excimer laser ablation, *Applied physics letters*, 55.2 (1989) 112-114.

[**De 12**] G. De, et al, Highly selective chemical vapor deposition of tin diselenide thin films onto patterned substrates via single source diselenoether precursors, *Chemistry of Materials*, 24.22 (2012) 4442-4449.

[**Dedo 13**] T. Dedova, et al, Hierarchical nanostructures of ZnO obtained by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 141.1 (2013) 69-75.

[**Demy 11**] L.N. Demyanets, et al, Thin films of ZnO : M synthesized by ultrasonic spray pyrolysis, *Russian, J. Inorganic Chemistry*, 56.10 (2011) 1509.

[**Dobr 13**] L.A. Dobrzański, K. Gołombek, K.Lukaszkoicz, *Physical Vapor Deposition in Manufacturing, Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, London : Springer-Verlag (2013) 2719-2754.

[**Dona 88**] I.W. Donald, M.C. Hill, Preparation and mechanical behaviour of some chemically strengthened lithium magnesium aluminosilicate glasses, *J. Materials Science*, 23 (1988) 2797-2809.

[**Dona 89**] I.W. Donald, Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses, *J. MaterialScience*, 24 (1989) 4177-4208.

[**Dubi 03**] M. Dubiel, B. Roling , M. Fütting, Ac conductivity and ion transport in K<sup>+</sup>-for-Na<sup>+</sup> ion-exchanged glasses: exchange experiments below and above the glass transition temperature, *J. Non-Crystalline Solids*, 331 (2003) 11–19.

[**Eber 86**] C. Eberspacher, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, Properties of ZnO films deposited onto InP by spray pyrolysis, *Thin solid films*, 136.1 (1986) 1-10.

[**Ecke 12**] L. Eckertova, *Physics of thin films, chapitre 04, Mechanism of film formation*, Springer Science & Business Media, 2012.

[**Elkh 16**] <https://www.elkhabar.com/press/article/105429/>, 2016.

[**El-S 81**] M.F. El-Shazly, L.S. Refaat, Metal chelates of heterocyclic containing ketones, part 2. Copper (II) complexes of hydrazones derivatives of 2-picolylphenyl ;

- 2-lutidyl and quinaldyl phenyl ketones, *Transition Metal Chemistry*, 6.1 (1981) 8-13.
- [**Enig 16**] A. S. Enigochitra, et al, Influence of substrate temperature on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by cost-effective chemical spray pyrolysis technique, *Super lattices and Microstructures*, 90 (2016) 313-320.
- [**Erde 17**] İ. Erdem, D. Guldiren, S. Aydin, Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength, *J. of Non-Crystalline Solids*, 473 (2017) 170-178.
- [**Erns 60**] F.M. Ernsberger, Detection of strength-impairing surface flaws in glass, *Mathematical and Physical Sciences*, 257 (1960) 213-223.
- [**Evan 78**] A.G. Evans, M.E. Gulden, M. Rosenblatt, Impact damage in brittle materials in the elastic-plastic response regime, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 361.1706 (1978) 343-365.
- [**Evcı 13**] D. Evcimen, A.O. Kodolbas, A. Ekerim, Influence of rf power on structural properties of ZnO thin films, *J. Crystal growth*, 381 (2013) 51-56.
- [**Feng 99**] Z. Feng, A. Ball, The erosion of four materials using seven erodents towards an understanding, *Wear*, 233 (1999) 674-684.
- [**Gaik 12**] R.S. Gaikwad, et al, Nanocrystalline ZnO films deposited by spray pyrolysis : Effect of gas flow rate, *Inte, J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 21.3 (2012) 178-182.
- [**Gank 16**] A. Gankanda, M.D. Cwiertny, V.H. Grassian, Role of atmospheric CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption on ZnO and CuO nanoparticle aging : formation of new surface phases and the impact on nanoparticle dissolution, *J. Physical Chemistry C*, 120.34 (2016) 19195-19203.
- [**Gao 05**] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, Rapid preparation, characterization and photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method, *Materials Research Bulletin*, 40.7 (2005) 1104-1111.
- [**Gard 85**] R. Gardon, Strong glass, *J. Non-Crystalline Solids*, 73.1-3 (1985) 233-246.
- [**Garf 70**] H.M. Garfinkel, C.B. King, Ion concentration and stress in a chemically tempered glass, *J. the American Ceramic Society*, 53.12 (1970): 686-691.
- [**Garz 07**] F.J. Garza-Méndez, et al, Scaling properties of fracture surfaces on glass strengthened by ionic exchange, *Applied Surface Science*, 254.5 (2007) 1471-1474.
- [**Gilm 98**] G.H. Gilmer, H. Huang, C. Roland, Thin film deposition: fundamentals and modelling, *Computational Materials Science*, 12.4 (1998) 354-380.
- [**Glas 00**] S.J. Glass, M. Abrams, R.V. Matalucci, New glass technologies for enhanced architectural surety®: engineered stress profiles (esp) in soda-lime-silica glass, *Sandia National Labs Report SAND2000-3001* (2000).

## Bibliographie

[**Glas 00-1**] H.J. Glaser, Large Area Glass Coating, von Ardenne Anlagentechnik, Dresden, Germany (2000).

[**Good 69**] J.E. Goodwin, W. Sage, G.P. Tilly, Study of erosion by solid particles, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 184.1 (1969): 279-292.

[**Gorh 99**] D.A. Gorham, A.D. Salman, Indentation fracture of glass and mechanisms of material removal, Wear, 233 (1999) 151-156.

[**Groe 00**] R. Groenen, et al, Expanding thermal plasma CVD of textured ZnO with focus on solar cell applications, Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-2000 (Cat. No. 00CH37036), IEEE, 2000.

[**Grun 80**] M. Grunze, et al, Optical properties of microcrystalline zinc oxide, Influence of defects produced by interaction with carbon monoxide, J, the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 79.12 (1983) 1779-1789.

[**Guih 15**] V. Guiheneuf, et al, Etude du vieillissement des verres: corrélation entre émissivité apparente (IR) et transmittance (visible), Journées inter, thermique, 2015.

[**Guil 90**] C. Guillemet, Annealing and tempering of glass, J, of Non-Crystalline Solids, 123 (1990) 415-426.

[**Guld 80**] M.E. Gulden, Effect of Number of Impacts on Erosion of Polycrystalline MgF<sub>2</sub> in the Elastic-Plastic Response Regime, J, American Ceramic Society, 63.3-4 (1980) 121-126.

[**Guld 16**] D. Guldiren, İ. Erdem, S. Aydin, Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass, J. Non-Crystal, Solids, 441 (2016) 1-9.

[**Guo 14**] X. Guo, et al, Non-conservation of the total alkali concentration in ion-exchanged glass, J, of Non-Crystalline Solids, 387 (2014) 71-75.

[**Guru 99**] K. Gurunathan, et al, Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, Materials chemistry and physics, 61.3 (1999) 173-191.

[**Gy 08**] R. Gy, Review Ion exchange for glass strengthening, Materials Science and Engineering B, 149 (2008) 159–165.

[**Hafd 12**] A. Hafdallah, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO: Al élaborées par spray ultrasonique, Nature & Technologie, 6 (2012) 25-27.

[**Haga 00**] K. Haga, et al, ZnO thin films prepared by remote plasma-enhanced CVD method, J, Crystal Growth, 214 (2000) 77-80.

[**Hart 95**] H.L. Hartnagel, et al, Semiconducting Transparent Thin Films, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).

- [**Hein 96**] G.P. Heinz, Schott Guide to Glass, English language 2<sup>ème</sup> edition (1996).
- [**Holl 66**] L. Holland, Vacuum deposited thin films, Chapman et hall, London, (1966).
- [**Hock 75**] B.J. Hockey, B.R. Lawn, Electron microscopy of microcracking about indentations in aluminium oxide and silicon carbide, *J,Materials Science*, 10.8 (1975) 1275-1284.
- [**Hock 78**] B.J. Hockey, S. M. Wiederhorn, H. Johnson, Erosion of brittle materials by solid particle impact, *Flaws and Testing*. Springer, Boston, MA, 3(1978) 379-402.
- [**Htay 15**] M.T. Htay, H. Yoshio, Field emission property of ZnO nanowires prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Superlattices and Microstructures*, 84 (2015) 144-153.
- [**Hu 97**] W.S. Hu, et al, Optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films, *J, Physics and Chemistry of Solids*, 58.6 (1997) 853-857.
- [**Hutc 83**] I.M. Hutchings, Introduction to the microscopy of erosion, *J.Microscopy*, 130.3 (1983) 331-338.
- [**Hutc 92**] I.M. Hutchings, Ductile-brittle transitions and wear maps for the erosion and abrasion of brittle materials, *J, Physics D: Applied Physics*, 25.1 (1992) 212.
- [**Inam 14**] S.I. Inamdar, V.V. Ganbavle, K.Y. Rajpure, ZnO based visible-blind UV photodetector by spray pyrolysis, *Superlattices and Microstructures*, 76 (2014) 253-263.
- [**Inam 14-1**] S.I. Inamdar, K.Y. Rajpure, High-performance metal-semiconductor-metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films, *J, Alloys Compd*, 595 (2014) 55-59.
- [**Ingl 88**] J.D. Ingle, S.E. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, New Jersey, 1988.
- [**Ingr 00**] M.D. Ingram, et al, Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses, *Glass Science and Technology*, 73.4 (2000) 89-104.
- [**Jabe 13**] N. Jabena, K. Ravichandran, Effect of source material on the transparent conducting properties of sprayed ZnO:Al thin films for solar cell applications, *J, Physics and Chemistry of Solids*, 74.6 (2013) 841-848.
- [**Jila 17**] A. Jilani, et al, Advance deposition techniques for thin film and coating, *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, 2 (2017) 137-149.
- [**Jian 86**] Y. Jiang, et al, Effect of additives in the salts bath on glass strengthening, *J, Non Crystalline Solids*, 80.1-3 (1986) 300-306.
- [**Jone 91**] R.L. Jones, The development of hot-corrosion-resistant zirconia thermal barrier coatings, *Materials at high temperatures*, 9.4 (1991) 228-236.

[Jose 99] B. Joseph, et al, Optical and electrical properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, *Bulletin of Materials Science*, 22.5 (1999) 921-926.

[Jun 05] L. Jun et al, Fracture mechanics analysis of thermally tempered glass plate: fracture induced by an embedded crack, *Inter, J, Fracture*, 132 (2005) 299–309.

[Kash 00] Y. Kashiwaba, et al, Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method, *J, Crystal Growth*, 221.1-4 (2000) 431-434.

[Kara 15] S. Karakaya, O. Omer, Boron doped nanostructure ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 328 (2015) 177-182.

[Kara 17] E. Karaköse, H. Çolak, Structural and optical properties of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis method, *Energy*, 140 (2017) 92-97.

[Karl 92] H. Karl, B. Stritzker, Reflection high-energy electron diffraction oscillations modulated by laser pulse deposition YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, *Phys, Rev, Lett*, 69 (1992) 2939-2942.

[Karl 10] S. Karlsson, B. Jonson, C. Stalhandske, The technology of chemical glass strengthening – A Review, *Glass Technology, European, J, Glass Science Technology Part A*, 51(2010) 41–54.

[Karl 12] S. Karlsson, Modification of float glass surfaces by ion exchange, Linnaeus University Press, Kallered, (2012). <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:lnu:diva-18447>

[Kazu 78] M. Kazumasa, J.D. Mackenzie, Improvement of chemical durability of high expansion glasses by ion exchange, *J, Materials Science*, 13 (1978) 1026-1030.

[Kern 79] R. Kern, et al, *Current Topics in Materials Science*, (1979) 131.

[Khan 17] M.M. Khan, G. Dixit, Effects of test parameters and SiCp reinforcement on the slurry erosive wear response of Al-Si alloy, *Materials Today: Proceedings*, 4.2 (2017) 3141-3149.

[Khos 08] J.M. Khoshman, A. Khan, M.E. Kordesch, Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings, *Surface and Coatings Technology*, 202.11 (2008) 2500-2502.

[Kim 04] N.H. Kim, H.W Kim, Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering, *Materials Letters*, 58.6 (2004) 938-943.

[Kim 19] S.Y. Kim, et al, Recent developments in controlled vapor-phase growth of 2D group 6 transition metal dichalcogenides, *Advanced Materials*, 31.20 (2019) 1804939.

[Koik 12] A. Koike, et al, Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses, *J, non-crystalline solids*, 358.24 (2012) 3438-3444.

[**Krii 14**] M. Kriisa, et al, Growth and properties of ZnO films on polymeric substrate by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, 555 (2014) 87-92.

[**Kris 02**] S. Krishna, Hand book of thin film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications, Second Edition Noyes publications, (2002).

[**Kulk 01**] S.M. Kulkarni, Influence of matrix modification on the solid particle erosion of glass/epoxy composites, *Polymers and polymer composites*, 9.1 (2001) 25-30.

[**Kuma 14**] N.S. Kumar, et al, Effect of annealing on the properties of zinc oxide nanofiber thin films grown by spray pyrolysis technique, *Applied Nanoscience*, 4.2 (2014) 209-216.

[**Laou 16**] H. Laouamri, Caractérisation des couches déposées par pulvérisation sur un verre sablé, thèse de doctorat, Université Sétif-1(2016).

[**Lagu 15**] J.R. Laguna-Camacho, et al, Erosion wear of AISI 420 stainless steel caused by walnut shell particles, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 68.4 (2015).

[**Lawn 80**] B.R. Lawn, et al, Atomically sharp cracks in brittle solids: an electron microscopy study, *J, Materials Science*, 15.5 (1980) 1207-1223.

[**Lawn 93**] B.R. Lawn, Fracture of brittle solids, 2nd edition, Cambridge University Cambridge UK, (1993).

[**Lebo 15**] V. Leboeuf, Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2015.

[**Ledi 04**] A. Ledieu, Altération par l'eau des verres borosilicatés: Expériences, modélisation et simulations, thèse de doctorat, Monte Carlo, Ecole Polytechnique X. (2004).

[**Le Ho 03**] V. Le Houérou, et al, Surface damage of soda–lime–silica glasses : indentation scratch behaviour, *J. Non-Crystal. Solids*, 316 (2003) 54–63.

[**Lehr 12**] N. Lehraki, et al, ZnO thin films deposition by spray pyrolysis influence of precursor solution properties, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 1283–1287.

[**Leng 98**] I.W. Lenggoro, et al, Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method, *Japanese, J, applied physics*, 37.3A (1998) L288.

[**Leng 00**] I.W. Lenggoro, et al, An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor, *J, Materials Research*, 15.3 (2000) 733-743.

[**Leng 00-1**] I.W. Lenggoro, et al, Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis, *J, Aerosol Science*, 31.1 (2000) 121-136.

- [**Li 14**] X. Li, et al, Influence of residual compressive stress on nanoindentation response of ion-exchanged aluminosilicate float glass on air and tin sides, *J, non-crystalline solids*, 385 (2014) 1-8.
- [**Li 18**] X. Li, et al, Elastic-plastic deformation in ion-exchanged aluminosilicate glass by loading rate dependent nanoindentation, *J, non-crystalline solids*, 491 (2018) 79-88.
- [**Liva 00**] J. Livage, Les procedes sol-gel/The sol-gel process, Verre-Paris then Versailles, 6.5 (2000) 12-16.
- [**Lomb 02**] T. Lombardo, Mécanismes d'altération du verre calco-sodique en atmosphère urbaine polluée, thèse de doctorat, Université Paris XII- Val de Marine, (2002).
- [**Lope 90**] F. Lopez, E. Bernabéu, Refractive index of vacuum-evaporated SiO thin films: dependence on substrate temperature, *Thin Solid Films*, 191.1 (1990) 13-19.
- [**Liu 05**] K. Liu, E.Y.B. Pun, Buried ion-exchanged glass waveguides using field-assisted annealing, *IEEE photonics technology letters*, 17(2005)76-78.
- [**Ma 13**] H. L. Ma, et al, Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process, *Applied surface science*, 283 (2013) 1006-1011.
- [**Mahd 07**] T. Mahdaoui, Etude des défauts générés par impacts de sable et leurs influences sur la lumière parasite: Application aux pare-brises, thèse de doctorat, Université de Sétif-1, (2007).
- [**Mahd 14**] T. Mahdaoui, et al, Caractérisation de couches minces ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, *Verres, Céramiques & Composites*, 3.1 (2014), 24-32.
- [**Mait 05**] R. Maity, et al, Synthesis and characterization of ZnO nano/microfibers thin films by catalyst free solution route, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 25.4 (2005) 605-612.
- [**Malo 19**] Z. Malou, et al, Thermal shock resistance of sodalime glass eroded by sandblasting, *Glass Structures & Engineering*, (2019) 1-7.
- [**Manf 03**] D. Manfred, Acconductivity and ion transport in K<sup>+</sup>-for-Na<sup>+</sup> ion-exchanged glasses: exchange experiments below and above the glass transition temperature, *J, Non- Crystalline Solids*, 331(2003) 11-19.
- [**Mani 13**] G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, Impact of annealing duration on spray pyrolysis deposited nanostructured zinc oxide thin films, *Superlattices Microstruct.* 67(2013) 82-87.
- [**Mani 14**] G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, Novel and facile synthesis of randomly interconnected ZnO nanoplatelets using spray pyrolysis and their room temperature sensing characteristics, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198 (2014) 125-133.
- [**Maro 13**] A. Marouani, et al, Amélioration de l'état de surface d'un verre sable par



## Bibliographie

déposition d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  par voie sol-gel, Verres, Céramiques & Composites, 2 (2013) 13-18.

[**Mars 77**] D.B. Marshall and B.R. Lawn, An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces, J, American Ceramic Society, 60.1-2 (1977) 86-87.

[**Mars 82**] D.B. Marshall, B.R. Lawn, A.G. Evans, Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the lateral crack system, J, American Ceramic Society, 65.11 (1982) 561-566.

[**Mati 81**] E. Matijevic, Monodispersed metal (hydrous) oxides-a fascinating field of colloid science, Accounts of Chemical Research, 14.1 (1981) 22-29.

[**Mats 03**] K. Matsubara, et al, ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications, Thin Solid Films, 431 (2003) 369-372.

[**Matt 65**] D.M. Mattox, Interface formation and the adhesion of deposited thin films, Technical Information Division, Sandia Corporation, 65(1965).

[**Matt 10**] D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Chapter 11, physical vapor deposition, William Andrew, (2010).

[**Matu 78**] K. Matusita, J. D. Mackenzie, Improvement of chemical durability of high expansion glasses by ion exchange, J, Materials Science, 13.5 (1978) 1026-1030.

[**Mazo 91**] C. Mazon, et al, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, Photovoltaic specialists conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE, Los Alamitos, (1991).

[**Mazz 13**] P. Mazzoldi et al, Ion Exchange Process: History, Evolution and Applications, Rivista del NuovoCimento, 36.9 (2013) 397-460.

[**Mei 08**] W. Mei, et al, Edge-strengthening of flat glass with acrylate coatings, J, Non-Crystalline Solids, 354(2008) 5060-5067.

[**Mess 97**] B. Messerschmidt, et al, Ionic mobility in an ion exchanged silver-sodium boroaluminosilicate glass for micro-optics applications, J, non-crystalline solids 217.2-3 (1997) 264-271.

[**Mogn 16**] E. Mognato, et al, Process influences on mechanical strength of chemical strengthened glass, Glass Structures & Engineering , 1 (2016) 247-260.

[**Morr 04**] D.J. Morris, S.B. Myers, R.F. Cook, Indentation crack initiation in ion exchanged aluminosilicate glass, J, Materials Science, 39 (2004) 2399 – 2410.

[**Mosh 13**] H. Moshe, Y. Mastai, Atomic layer deposition on self-assembled-monolayers, Materials Science-Advanced Topics, (2013) 63-84.

[**Moua 10**] H. Moualkia, Elaboration et caractérisation de couches minces de Sulfure de Cadmium ( $\text{CdS}$ ), thèse de doctorat, université de Constantine, (2010).

## Bibliographie

- [**Naya 03**] S. Nayak, J. Mohanty, Erosion wear behavior of benzoyl chloride modified areca sheath fiber reinforced polymer composites, *Composites Communications*, 18 (2020) 19-25.
- [**Nord 64**] M.E. Nordberg, et al, Residual stresses in glass, *J, American Ceramic Society*, 47 (1964) 215-219.
- [**Nort 04**] D.P. Norton, et al, ZnO: growth, doping & processing, *Materials today*, 7.6 (2004) 34-40.
- [**Oliv 92**] W.C. Oliver, M.P. George, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J, materials research*, 7.6 (1992) 1564-1583.
- [**Olso 89**] J.M. Olson, A.E. Blakeslee, M.M. Al-Jassim, The morphology of moccvd-grown semiconductor multilayers, *Crystal Properties and Preparation*, 21 (1989) 59.
- [**Opil 00**] A. Opilski, et al, Present state and perspectives involving application of ion exchange in glass, *Opto electrincs review*, 8 (2000) 117-127.
- [**Özta 06**] M. Öztas, Characteristics of annealed ZnO: Cu nanoparticles prepared by spray pyrolysis, *J, Materials Science: Materials in Electronics*, 17.11 (2006) 937-941.
- [**Padt 02**] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science*, 296.5566 (2002) 280-284.
- [**Pand 13**] K. Pandiadurai, et al, ZnO nanospheres tonanorods-morphology transition via Fe-doping, *Superlattices Microstruct*, 62(2013) 39-46.
- [**Park 04**] D.S. Park, M.W. CHO, H. LEE, Effects of the impact angle variations on the erosion rate of glass in powder blasting process, *The Inter, J, Advanced Manufacturing Technology*, 23.5-6 (2004) 444-450.
- [**Pash 66**] D.W. Pashley, M.J. Stowell, Nucleation and growth of thin films as observed in the electron microscope, *J, Vacuum Science and Technology*, 3.3 (1966) 156-166.
- [**Patn 08**] A. Patnaik, et al, A taguchi approach for investigation of erosion of glass fiber—polyester composites, *J, Reinforced Plastics and Composites*, 27.8 (2008) 871-888.
- [**Patn 08-1**] A. Patnaik, et al, Modeling and prediction of erosion response of glass reinforced polyester-flyash composites, *J, Reinforced Plastics and Composites*, 28.5 (2009) 513-536.
- [**Patn 08-2**] A. Patnaik, et al, A modeling approach for prediction of erosion behavior of glass fiber–polyester composites, *J, Polymer Research*, 15.2 (2008) 147-160.
- [**Patn 09**] A. Patnaik, A. Satapathy, Erosion wear response of flyash-glass fiber-polyester composites: a study using Taguchi experimental design, (2009).
- [**Peit 99**] O. Peitl, E.D. Zanotto, Thermal shock properties of chemically toughened

borosilicate glass 1, *J. Non-Crystal Solids*, 247 (1999) 39-49.

[**Pepi 14**] J.W. Pepi, *Strength Properties of Glass and Ceramics*, Spie Press Bellingham, Washington USA, (2014).

[**Pére 08**] S. Pérez-Villar, J. Rubio, J.L. Oteo, Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 354.17 (2008) 1833-1844.

[**Peto 03**] I. Petrov, et al, Microstructural evolution during film growth, *J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21.5 (2003) S117-S128.

[**Plis 77**] W.A. Pliskin, Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods, *J. Vacuum Science and Technology*, 14.5 (1977) 1064-1081.

[**Poli 00**] S.A. Poling, S.N. Houde-Walter, Relaxation behavior of silver-sodium interdiffusion in a boroaluminosilicate glass, *J. non-crystalline solids*, 272.1 (2000) 39-45.

[**Pree 77**] C.M. Preece, N.H. Macmillan, Erosion, *Annual reviews Materials Science*, 7(1977) 95-121.

[**Puch 08**] A. Puche-Roig, et al, Float glass colouring by ion exchange, *J. Cultural Heritage*, 9 (2008) e129-e133.

[**Quin 07**] G.D. Quinn, Fracture toughness of ceramics by the Vickers indentation crack length method: a critical review, *Ceramic engineering and science proceedings. American Ceramic Society*, 27.2 (2007).

[**Rago17**] C. Ragoena, et al, Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ion exchange in silicate glasses: Results from 17O 3QMAS NMR , *J. Non-Crystalline Solids*, 475 (2017) 190-194.

[**Rago 17-1**] C. Ragoen, et al, Structural modifications induced by Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ion exchange in silicate glasses: A multinuclear NMR spectroscopic study, *J. Non-Crystalline Solids*, 474 (2017) 9–15.

[**Rago 18**] C. Ragoena, et al, A XANES investigation of the network-modifier cations environment before and after the Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ion-exchange in silicate glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 479 (2018) 97-104.

[**Rahm 02**] A. Rahmani, *Analyses élémentaires par fluorescence de rayons X- Application à la géochimie et aux sciences de l'environnement*, thèse de doctorat, Université Moulay Ismaïl, (2002).

[**Raja 16**] P. Rajagopalan, V. Singh, I.A. Palani, Investigations on the influence of substrate temperature in developing enhanced response ZnO nano generators on flexible polyimide using spray pyrolysis technique, *Materials Research Bulletin*, 84 (2016) 340-345.

[**Raje 14**] B.V. Rajendra, K. Dhananjaya, Influence of preparation parameters on structure and optical properties of ZnO thin films, *Indian J,Physics*, 88.6 (2014) 585-591.

## Bibliographie

[**Rani 20**] P.H.U. Rani, et al, Study on thermal and erosive wear behaviour of hard powders filled glass-epoxy composite, *Materials Today: Proceedings*, 27 (2020) 2011-2016.

[**Rao 86**] P.V. Rao, Characterization of optical and surface parameters during particle impact damage, *J, Engineering Materials and Technology*, 108 (1986) 296-301.

[**Rao 11**] T.P. Rao, et al, Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films by spray pyrolysis, *Indian J, Physics*, 85.9 (2011) 1381.

[**Reic 88**] K. Reichelt, Nucleation and growth of thin films, *Vacuum*, 38.12 (1988) 1083-1099.

[**Reye 92**] J. Reyes-Gasga, R. Hernandez, Nucleation of the decagonal quasi-crystalline phase in Al-Cu- Co-Si thin films, *Thin solid films*, 220.1-2 (1992) 172-175.

[**Rich 85**] D. Richard, P. Roussignol, C. Flytzanis, Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids, *Optics letters*, 10.10 (1985) 511-513.

[**Rich 95**] A. Richardt, A.M. Durand, H. Curien, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, Editions In Fine, (1995).

[**Rita 20**] P.P. Ritapure, Y.R. Kharde, Study of Mechanical properties and erosion wear behaviour of novel Al-25Zn alloy/SiC/Graphite hybrid composites, *Materials Today: Proceedings*, 22 (2020) 2215-2224.

[**Ritt 84**] J.E. Ritter, et al, Erosion damage in glass and alumina, *J, American Ceramic Society*, 67.11 (1984) 769-774.

[**Robl 97**] M. Robles, J. Tagüeña-Martínez, J. A. Del Rio, Effective conductivity of chemically deposited ZnO thin films, *Thin solid films*, 293.1-2 (1997) 320-326.

[**Roma 06**] L.S. Roman, et al, Optical band-edge absorption of oxide compound SnO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science*, 252.15 (2006) 5361-5364.

[**Rome 06**] R. Romero, et al, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 515.4 (2006) 1942-1949.

[**Roum 14**] F. Roumili, S. Benbahouche, J. Sangleboeuf, Mechanical strength of soda-lime glass sandblasted by gravitation, *Friction*, 3.1 (2015) 65-71.

[**Robr 65**] J. Robredo, *Le verre et les conditions de vie*, impact science et société, Ceuterick Louvain (Belgique), XIV (1964).

[**Rune 69**] P. Rune, *Flat glass technology*, Springer US, (1969).

[**Sada 14**] K. Sadananda, K. V. Bangera, G. K. Shivakumar, Effect of annealing on the properties of zinc oxide nanofiber thin films grown by spray pyrolysis technique, *Applied Nanoscience*, 4.2 (2014) 209-216.

## Bibliographie

- [**Sagg 06**] B.Z. Saggiorno, E.C. Ziemath, Diffusion coefficient of  $K^+$  in ion exchanged glasses calculated from the refractive index and the Vickers hardness profiles, *J. Non-crystalline solids*, 352 (2006) 3567–3571.
- [**Samu 09**] J.J. Samuelli, *La découverte des rayons X par Röntgen*, Bibnum, Textes fondateurs de la science, (2009).
- [**Saun 69**] E.E. Saunders, R. Kubichan, Strengthening glass by multiple alkali ion exchange, U.S. Patent No. 3,433,611. 18 Mar, (1969).
- [**Sche 912**] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Springer, Berlin, Heidelberg, (1912) 387-409.
- [**Scho 91**] H. Scholze, *Le verre Nature, structure et properties*, Institut du verre paris, 2<sup>ème</sup> edition, (1991).
- [**Schu 913**] G. Schulze, Versuche über die Diffusion von Silber in Glas, *Annalen der Physik*, 345.2 (1913) 335-367.
- [**Schu 03**] U. Schulz, et al, Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers, *Materials Science and Engineering: A*, 362.1-2 (2003) 61-80.
- [**Seam 14**] J.H. Seaman, et al, Review: Degradation of ion-exchange strengthened glasses due to surface stress relaxation, *J, Non-Crystal.Solids*, 403 (2014) 113–123.
- [**Sgla 93**] V.M. Sglavo, R. Maschio, G.D. Sorarfi, Effect of Etch Depth on Strength of Soda-Lime Glass Rods by a Statistical Approach, *J, European Ceramic Society*, 11(1993) 341-346
- [**Sgla 01**] V.M. Sglavo, D.J. Green, Flaw-Insensitive Ion-Exchanged Glass: II, Production and Mechanical Performance, *J. American Ceramic Society*, 84 (2001) 1832–1838.
- [**Sgla 05**] V.M. Sglavo, M. Bonafini, A. Prezzi, Procedure for residual stress profile determination by curvature measurements, *Mechanics of Materials*, 37 (2005) 887-898.
- [**Sgla 14**] V.M. Sglavo, et al, Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different  $KNO_3$  salt baths, *J. Non-Crystal Solids*, 401 (2014) 105–109.
- [**Sgla 15**] V.M. Sglavo, Chemical strengthening of soda lime silicate float glass: effect of small differences in the  $KNO_3$  bath, *Inter, J, Applied Glass Science*, 6 (2015) 72-82.
- [**Shel 66**] G.L. Sheldon, I. Finnie, On the ductile behavior of nominally brittle materials during erosive cutting, (1966) 387-392.
- [**Shen 03**] J. Shen, et al, Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature, *J, non-crystalline solids*, 324.3 (2003) 277-288.

## Bibliographie

- [**Shi 08**] Z.M. Shi, A method to improve mechanical properties of glass plates by surface-coating titania nanofilms with sol-gel technique, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008)1350-1356.
- [**Shim 02**] E.S. Shim, et al, Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD, *Applied Surface Science*, 186.1-4 (2002) 474-476.
- [**Ship 96**] P.H. Shipway, I.M. Hutchings, The role of particle properties in the erosion of brittle materials, *Wear*, 193.1 (1996) 105-113.
- [**Silv 12**] T.G. Silva, E. Ribeiro, E. Silveira, Dark field optical imaging and photoluminescence spectra from ZnO microstructures obtained by spray pyrolysis, *Physics Procedia*, 28 (2012) 28-32.
- [**Sing 12**] A.K. Singh, et al, Synthesis and effect of post-deposition thermal annealing on morphological and optical properties of ZnO thin film, *Research on Chemical Intermediates*, 38.8 (2012) 2041-2049.
- [**Sint 99**] C.W. Sinton, W.C. LaCourse, M.J. O'Connell, Variations in K<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion exchange depth in commercial and experimental float glass compositions, *Material Research Bulletin*, 34 (1999) 2351–2359.
- [**Siva 11**] D. Sivalingam, J.B. Gopalakrishnan, J.B. Balaguru Rayappan, Influence of precursor concentration on structural, morphological and electrical properties of spray deposited ZnO thin films, *Crystal Research Technology*, 46 (2011)685–690.
- [**Siva 11-1**] D. Sivalingam, et al, Nanostructured ZnO thin film for hydrogen peroxide sensing, *Physica E*, 43 (2011) 1804-1808.
- [**Slik 98**] P.J. Slikkerveer, et al, Erosion and damage by sharp particles, *Wear*, 217.2 (1998) 237-250.
- [**Smit 83**] F.T.J. Smith, Metalorganic chemical vapor deposition of oriented ZnO films over large areas, *Applied physics letters*, 43.12 (1983) 1108-1110.
- [**Smit 99**] Á. Smith, R. Rodriguez-clemente, Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl, *Thin Solid Films*, 345 (1999)192-196.
- [**Smit 00**] A. Smith, Pyrosol deposition of ZnO and SnO<sub>2</sub> based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology, *Thin Solid Films*, 376 (2000) 47-55.
- [**Soli 15**] V.F. Solinov, Ways to strengthen glass: toughening, ion-exchange, *Glass and Ceramics*, 72(2015) 191-193.
- [**Sora 09**] I. Sorar, F. Z. Tepehan, The effect of aging on ZnO thin films for different sol concentrations, *Optoelectron Adv Mater Rapid Commun*, 3.5 (2009) 455.
- [**Spar 91**] A.J. Sparks, I. M. Hutchings, Transitions in the erosive wear behaviour of a glass ceramic, *Wear*, 149.1-2 (1991) 99-110.

[**Stac 94**] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, Surface hardening and deposition of coatings on metals by a mobile source of localized electrical resistive heating, *J, materials processing technology*, 47 (1994) 199-200.

[**Stam 12**] I. Stambolova, et al, Simple way for preparation of ZnO films by surfactant mediated spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering: B*, 177.13 (2012) 1029-1037.

[**Stat 01**] Y.K. Startsev, Modeling the combined effect of temperature and composition on the properties of a glass plate, *Inorganic materials*, 37.6 (2001) 628-635.

[**Stau 03**] E. Stauffer, Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science & justice*, 43.1 (2003) 29-40.

[**Sven 16**] M.N. Svenson, et al, Effects of thermal and pressure histories on the chemical strengthening of sodium aluminosilicate glass, *Frontiere Materials*, 3 (2016).

[**Subb 14**] K. Subbulakshmi, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Surface morphology dependent TMA sensing response of spray deposited ZnO thin films, *Super-lattices Microstruct*, 65 (2014) 219-226.

[**Subr 00**] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu, S. Uthanna, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, *Crystal Research and Technology: J, Experimental and Industrial Crystallography*, 35.10 (2000) 1193-1202.

[**Tai 02**] W. Tai, J. Oh, Humidity sensing behaviors of nanocrystalline Al-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process, *J, Materials Science: Materials in Electronics*, 13.7 (2002) 391-394.

[**Taka 96**] K. Takahashi, et al, Localization of HIV-1 in human brain using polymerase chain reaction/in situ hybridization and immunocytochemistry, *Annals of neurology*, 39.6 (1996) 705-711.

[**Tala 08**] R. Tala-Ighil, et al, Contribution à la réduction de la réflectivité par texturisation acide du silicium multi cristallin et dépôt d'une couche d'oxyde d'étain non dopé, *Revue des énergies renouvelables*, 11.2 (2008) 277-280.

[**Tali 15**] A. Talimian, V.M. Sglavo, Electric Field-Assisted Ion Exchange of Borosilicate Glass Tubes, *Ion Exchange-Studies and Applications*, IntechOpen, (2015).

[**Tand 90**] R. Tandon, D.J. Green, Indentation Behavior of Ion-Exchanged Glasses, *J. American Ceramic Society*, 73 (1990) 970-977.

[**Tauc 74**] J. Tauc, Amorphous and liquid semiconductors, chapitre 04: Optical properties of amorphous semiconductors, Plenum Press, London and New York, (1974)159-220.

[**Teis 09**] J. Teisseire, et al, Renforcement du verre par revêtement polymérique, *Congrès français de mécanique. AFM, Maison de la Mécanique*, 39/41 rue Louis

Blanc-92400 Courbevoie, 2009.

[**Thar 15**] T. Tharsika, et al, Tailoring ZnO nanostructures by spray pyrolysis and thermal annealing, *Ceramics International*, 41.3 (2015) 5205-5211.

[**Toma 01**] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, *Revue de métallurgie (Paris)* 98.4 (2001).

[**Tomi 01**] K. Tominaga, et al, Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO: Al film, *Thin Solid Films*, 386.2 (2001) 267-270.

[**Tyag 98**] V.Tyagi, A.K. Varshneya, Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass, *J, Non-Crystalline Solids*, 238 (1998) 186-192.

[**Vars 10**] A.K. Varshneya, Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned, *Int, J, Applied, Glass, Science*, 1 (2010) 131–142.

[**Vars 10-1**] A.K. Varshneya, The physics of chemical strengthening of glass : Room for new view, *J, Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2289-2294.

[**Vena 75**] J.A. Venables, G.L. Price, J. W. Matthews, *Epitaxial growth part B, B, Chapt 4*, (1975) 387.

[**Vena 83**] J.A. Venables, Nucleation and growth of thin films: recent progress, *Vacuum*, 33.10-12 (1983) 701-705.

[**Vena 83-1**] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, *Nucleation and growth of thin films, Surface Mobilities on Solid Materials*, Springer, Boston, MA, (1983) 341-404.

[**Vers 98**] M.A. Verspui, et al, Validation of the erosion map for spherical particle impacts on glass, *Wear*, 215.1-2 (1998) 77-82.

[**Veas 00**] D.L. Veasley, et al, Yb/Er-codoped and Yb-doped waveguide lasers in phosphate glass, *J, non-crystalline solids*, 263 (2000) 369-381.

[**Wall 13**] R. Wallace, et al, Synthesis of ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis and characterisation protocol, *J, Materials Science*, 48.18 (2013) 6393-6403.

[**Wang 97**] P.W. Wang, et al, Thermal behavior of silver in ion-exchanged soda-lime glasses, *J, American Ceramic Society*, 80.9 (1997) 2285-2293.

[**Weas 75**] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, RC West, 56<sup>th</sup> Editor, (1975).

[**Weid 83**] S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey, Effect of material parameters on the erosion resistance of brittle materials. *J, Material Science*, 18.3 (1983) 766-780.

[**Wiss 80**] F.G. Wissman, M. Hahnert, Properties of chemically strengthened glasses, *Fizika i Khimiya Stekla*, 6.4 (1980) 442-8.



[**Wu 08**] X. Wu, et al, The deposition and optical properties of Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin film and infrared multilayer antireflection coatings, *Thin Solid Films*, 516.10 (2008) 3189-3195.

[**Wyck 60**] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Inter Science Publishers, INC, New York, 1.19 (1960).

[**Xia 11**] Y.Xia, J. Ouyang, PEDOT: PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells, *J, Materials Chemistry*, 21.13 (2011) 4927-4936.

[**Xiao 07**] Z.Y. Xiao, et al, Optical property of hexagonal nanocrystalline ZnO film on Si substrate prepared by plasma-enhanced CVD, *J, luminescence*, 122 (2007) 822-824.

[**Xie 96**] Y. Xie, B. Bharat, Effects of particle size, polishing pad and contact pressure in free abrasive polishing, *Wear* 200, 1-2 (1996) 281-295.

[**Xie 08**] Q. Xie, F. McCourt, *Nanotechnology Engineering NE 320L Lab Manual*, University of Waterloo, Waterloo, 23 (2008).

[**Yinz 08**] W. Yinzhen, B. Chu, Structural and optical properties of ZnO thin films on (111) CaF<sub>2</sub> substrates grown by magnetron sputtering, *Superlattices and Microstructures*, 44.1 (2008) 54-61.

[**Youn 20**] L. Younes, M. Hamidouche, K. Ayadi, Optical and mechanical behavior of glass treated by ion exchange, *J, Australian Ceramic Society*, 56(2020) 309–321.

[**Yunk 86**] H.E Yunqiu, P.H. Duvigneaud, E. Plumet, Mechanical strength improvement of glass by ion exchange in the solid state, *J. Non-Crystal Solids*, 80 (1986) 283-291.

[**Zahe 14**] F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: effect of precursor concentration, *Bulletin of Materials Science*, 37.3 (2014) 433-439.

[**Zaie 09**] A. Zaier, et al, Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Material, Science, Semiconducteur*, 12 (2009) 207-211.

[**Zarz 79**] J. Zarzycki, *le verre*, 1979.

[**Zarz 82**] J.Zarzycki, *Le verre et l'état vitreux* », Edition Masson Paris (1982).

[**Zeng 16**] H. Zeng, et al, Mechanical–structural investigation of chemical strengthening aluminosilicate glass through introducing phosphorus pentoxide, *Frontiere Material*, 3(2016)1-7.

[**Zhan 07**] A.Y. Zhang, T. Suetsugu, K. Kadono, Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process, *J, non-crystalline solids*, 353.1 (2007) 44-50.

## Bibliographie

[Zhou 92] Y. Zhou, et al, Completely buried planar waveguides fabricated in glass using a two-step purely thermal  $K^+$  and  $Na^+$  ion-exchange, IEE Proceedings J, (Optoelectronics), 139.3 (1992) 223-227.

[Zhou 93] Y. Zhou, et al, Evanescent fluorescence immunoassays performed with a disposable ion-exchanged patterned waveguide, Sensors and Actuators B: Chemical, 11.1-3 (1993) 245-250.

[Zijl 69] A.L. Zijlstra, A.J. Burggraaf, Fracture phenomena and strength properties of chemically and physically strengthened glass II. Strength and fracture behaviour of chemically strengthened glass in connection with the stress profile, J, Non-Crystalline Solids, 1(1969)163-185.

## Annexe 1

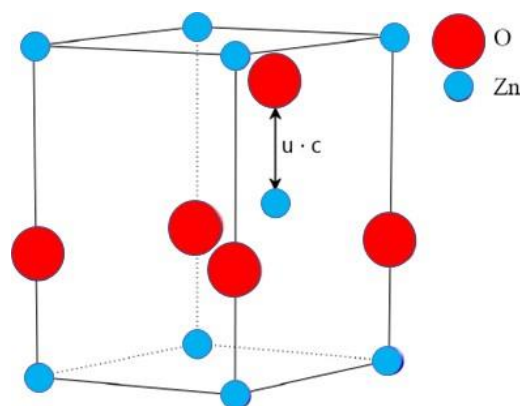
### 1. Description de l'oxyde de zinc

#### 1.1 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé binaire et très abondant sur terre. Son avantage principal est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, à l'indium, par exemple). C'est un oxyde plus stable que le  $\text{SnO}_2$ . Sa transparence est élevée dans le domaine du visible et du proche infrarouge [Evc1 13, Yinz 08].

#### 1.2 Structure de ZnO

Le ZnO est connu sous le nom de zincite à l'état naturel, il cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite [Hart 95, Kim 04, Wyck 60]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre, l'atome de zinc est au centre de ce dernier mais déplacé de  $0,11\text{\AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . Il est donc constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. Sa structure est représentée sur la **figure 1**. Les paramètres de maille sont les suivants :  $a=3,25\text{\AA}$ ,  $c = 5,12\text{\AA}$ .



**Figure 1** : Structure cristalline du ZnO(Wurtzite).

### 1.3 Propriétés de L'oxyde de zinc

#### 1.3.1 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui présente une large bande interdite (d'environ 3,37 eV à température ambiante [**Grun 80, Wall 13**]). Cette énergie est appelée également le gap, c'est l'énergie nécessaire pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). La présence d'atomes de zinc interstitiels permet que l'oxyde de zinc présente une conductivité électrique naturelle de type *n*. La valeur de la conductivité peut être modifiée par dopage, le gap peut ainsi passer de 3,30 à 3,39 eV [**Xiao 07**].

#### 1.3.2 Propriétés optiques et luminescence

Le ZnO est un matériau transparent dans le domaine du visible, son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [**Weas 75**]. Les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption des couches minces en oxyde de zinc dépendent fortement de la technique d'élaboration, la qualité des couches obtenues, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du précurseur. La valeur de l'indice de réfraction varie entre 1,90 et 2,20 [**Bach 99, Subr 00**].

La transmission des films de ZnO est en moyenne supérieure à 80% dans le visible [**Rao 11**]. Par ailleurs, à partir de la transmission, l'absorption peut être calculé afin de déduire le gap optique ( $E_g$ ). D'un autre côté, sous l'action d'un bombardement d'électrons ou d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV), le ZnO émet des photons ; ce phénomène est dû à la luminescence [**Rao 11**].

#### 1.3.3 Propriétés physiques

Les différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc sont présentées dans **le tableau1** [**Nort 04**].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
$a_0$	0,32495 nm
$c_0$	0,52069 nm
$c_0/a_0$	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300 K	wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient de dilatation linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Permittivité relative	8,656
Indice de refraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Energie de liaison	60 meV

**Tableau 1** : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite.

## RÉSUMÉ

Dans les régions sahariennes du sud l'Algérie, les vents de sable sont très néfastes pour les matériaux fragiles, particulièrement le verre (vitrages d'habitations, parebrises, ...). Les impacts de sable provoquent un endommagement ascendant généré par l'usure érosive. Le verre est très sensible aux défauts superficiels. Ces derniers deviennent instables sous des sollicitations répétées et conduisent à la rupture catastrophique du matériau. Le renforcement de sa surface est de ce fait plus que nécessaire.

Dans ce travail, deux méthodes de renforcement thermochimiques ont été proposées afin d'améliorer la résistance mécanique du verre sans altérer ses propriétés optiques. Le renforcement par modification chimique de la couche superficielle du verre par échange ionique et le dépôt d'une couche mince de ZnO pour conserver la transparence du matériau par la méthode de spray pyrolyse.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier l'influence des paramètres technologiques des deux méthodes de renforcement sur l'efficacité du traitement obtenu. Pour la trempe chimique l'effet de la température d'immersion et du temps de traitement de l'échange ionique dans un bain de sel fondu de  $\text{KNO}_3$  sur du verre sodocalcique a été étudié. Les paramètres de dépôt de couche mince ont été modifiés afin de suivre leur incidence sur les propriétés mécaniques du verre revêtu, en particulier sa résistance à l'érosion par du sable naturel du Sahara et par des grains abrasifs d'alumine. L'analyse EDS a montré que la profondeur de pénétration du  $\text{K}^+$  dans le verre augmente avec l'augmentation de la température et du temps de traitement.

L'effet de la température et du temps d'échange ionique sur le renforcement mécanique a été étudié par la micro-indentation, l'essai de rayure, l'essai de flexion, l'essai d'usure et d'érosion. Toutes ces propriétés mécaniques sont améliorées après le traitement avec l'échange ionique. L'augmentation du temps d'échange ionique induit une augmentation de la dureté Vickers d'environ 15 à 40% par rapport au verre non traité. Les échantillons traités à  $520^\circ\text{C}$  pendant une courte période de 2 heures présentent les meilleures propriétés mécaniques par rapport aux échantillons traités à  $480^\circ\text{C}$  pendant des temps plus longs. Dans ce cas, l'échantillon a une densité de surface plus élevée qui rend le réseau des couches superficielles du verre en compression non seulement parce que les ions potassium occupent les espaces de substitution ionique mais également les espaces libres. Ce traitement n'a aucun effet sur les propriétés optiques du verre. L'érosion et la résistance à l'usure se comportent de la même manière, soit en utilisant des abrasifs naturels tels que le sable du Sahara, soit en utilisant un abrasif agressif comme les grains d'alumine. L'endommagement de la surface est plus accentué après son érosion avec les abrasifs d'alumine qu'avec les grains de sable.

Différents films minces ont été déposés dans différentes conditions par la technique de la spray pyrolyse. L'analyse de DRX montre que les couches obtenues de ZnO sont de la structure de Zincite. Ces couches sont éliminées après un vieillissement en eau ou en NaCl.

**Mots clés :** Verre, traitement thermochimique, échange ionique, pyrolyse, couche minces, érosion, vieillissement.

## ABSTRACT

In the Saharan regions of southern Algeria, sand winds are very harmful to fragile materials, particularly glass (house glazing, windshields, etc.). Sand impacts cause upward damage generated by erosive wear. Glass is very sensitive to superficial defects. The latter become unstable under repeated stresses and lead to catastrophic failure of the material. The reinforcement of its surface is, therefore, more than necessary.

In this work, two thermochemical strengthening methods were proposed to improve the mechanical strength of glass without altering its optical properties. Reinforcement by chemical modification of the surface layer of the glass by ion exchange and the deposition of a thin layer of ZnO by the method of spray pyrolysis to maintain the transparency of the material.

The purpose of this work is to study the influence of the technological parameters of the two reinforcement methods on the effectiveness of the treatment obtained. For the chemical toughening the effect of the immersion temperature and the ion exchange treatment time in a bath of molten salt of KNO<sub>3</sub> on soda lime glass was studied. The thin film deposition parameters were modified in order to monitor their impact on the mechanical properties of the coated glass, in particular its resistance to erosion by natural sand from the Sahara and by abrasive grains of alumina. EDS analysis showed that the depth of penetration of K<sup>+</sup> into glass increases as temperature and processing time increase.

The effect of ion exchange temperature and time on mechanical reinforcement was studied by micro-indentation, scratch test, bending test, wear and erosion test. All of these mechanical properties are improved after ion exchange treatments. The increase in the ion exchange time induces an increase in Vickers hardness of about 15 to 40% compared to untreated glass. Samples processed at 520°C for a short period of 2 hours show better mechanical properties compared to samples processed at 480°C for longer times. In this case, the sample has a higher surface density which made the glass lattice in compression not only because the potassium ions occupy the ionic substitution spaces but also the free spaces. This treatment has no effect on the optical properties of glass. Erosion and wear resistance behave the same, either by using natural abrasives such as Sahara sand or by using an aggressive abrasive as alumina grits. The surface is damaged more with these grains than with the grains of sand.

Different thin films have been produced under different conditions by the spray pyrolysis technique. The DRX analysis shows that the obtained ZnO layers are of the Zincite structure. These layers are removed after aging in water or NaCl.

**Keywords:** Glass, chemical strengthening, ion-exchange, pyrolysis, thin films, erosion, aging.