

RENFORCEMENT PAR ECHANGE IONIQUE DU VERRE PLAT PRODUIT LOCALEMENT

Fatiha DOUDOU⁽¹⁾, Zahra MALOU^(1,2), Toufik MAHDAOUI^(1,2),
Mohamed HAMIDOUCHE^(1,2)

- 1) Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, Université Sétif 1, Algérie
- 2) Unité de Recherche Matériaux Emergents, Université Sétif 1, 19000 Algérie

Reçu le : 18/05/2015

Accepté le : 19/07/2016

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement d'un verre à vitre de production locale, ayant subi un traitement de surface par échange ionique. Les échantillons, de dimensions (50 mm x 15 mm x 3 mm) ont été utilisés à l'état de livraison et traités. Le traitement effectué consiste à plonger le verre chauffé dans un bain de nitrate de potassium KNO_3 fondu, à une température de 480°C. Nous avons fait varier le temps d'immersion de 2h à 50 h. La conséquence de la diffusion des ions K^+ dans la surface du verre, en remplacement des ions Na^+ , est sa mise en état de compression. Nous avons déterminé les contraintes de compression par la technique d'indentation Vickers. Nous avons trouvé des valeurs de l'ordre de 400 MPa. Le facteur d'intensité de contraintes critique K_{IC} des échantillons du verre trempé chimiquement est multiplié par un facteur 2 pour atteindre une valeur de $K_{IC} = 1,5 MPa m^{1/2}$.

Le profil des contraintes induites en profondeur a été déterminé. L'intensité des contraintes de compression, causées par le traitement thermochimique, diminue à mesure qu'on s'éloigne de la surface. Il apparaît que les ions de potassium ayant diffusés dans le verre déterminent directement la contrainte de compression induite.

A l'aide de l'indentation instrumentée, nous avons trouvé que le module d'élasticité du verre trempé chimiquement décroît à mesure que la concentration en potassium diminue. Comparé au module d'élasticité du verre brut, il est plus faible pour les pourcentages de potassium élevés au voisinage de la surface, il devient supérieur au module du verre brut vers la charge d'indentation de 0,5 N, à une profondeur de pénétration d'environ 3 μm . Ce profil du module d'élasticité, selon la profondeur, est dû à la diminution de la concentration en ions potassium.

Mots clés : Verre, renforcement, échange ionique, indentation, contraintes.

1. INTRODUCTION

Le verre a connu de grandes améliorations en qualité, ainsi que de nouvelles compositions, applications et techniques d'élaboration. Seulement, sa fragilité demeure un handicap majeur [1]. Sa faible résistance mécanique est causée par la présence de microfissures à sa surface [2] [3]. Pour y remédier, on procède à des traitements de renforcements [4][5]. L'origine du renforcement mécanique du verre par trempe est la création de contraintes internes. Les contraintes de compression induites, localisées au voisinage de la surface du produit verrier, retardent la propagation des défauts superficiels préexistants, même sous l'effet de sollicitations mécaniques extérieures. Il existe principalement deux techniques pour générer ces contraintes internes dans un objet en verre : la trempe thermique et la trempe chimique. La première technique est bien connue des industriels du verre flotté. Le verre, chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse, est rapidement refroidi par jets d'air dont la température est à l'ambiante. Sous l'action de l'air, la surface du verre est rapidement refroidie. A ce moment là, le cœur de l'objet encore chaud accommode la contraction de la surface et toute contrainte interne est relaxée. Ensuite, lorsque le cœur de l'objet se refroidit à son tour, il se contracte, mettant ainsi la surface sous compression. Lorsqu'une feuille de verre convenablement trempée est rompue, sa fragmentation se compose de morceaux ayant la forme de petits dés aux arêtes non coupantes, alors que la fracture du verre recuit produit des fragments aux bords très acérés [6].

La trempe chimique est la technique la plus commode et la plus employée pour le renforcement mécanique du verre. Ce procédé consiste à changer le coefficient de dilatation thermique des couches superficielles. Ceci s'effectue en modifiant la nature chimique de la surface du verre [5]. 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, mais les profondeurs typiques d'échange ionique sont relativement faibles ($< 200 \mu\text{m}$) [7] [8]. Les procédés modernes de trempe chimique sont basés sur des échanges ioniques se produisant par diffusion où les pièces de verre sont immergées dans un sel alcalin fondu [7]. Deux possibilités existent :

i) A une température au-dessous de la température de transition vitreuse : Le renforcement par échange ionique a lieu en plongeant le verre chauffé dans un bain de KNO_3 . Les ions de sodium (de rayon $0,95 \text{ \AA}$)

à la surface du verre sont remplacés par ceux de potassium ($1,33 \text{ \AA}$) qui sont plus gros. Après refroidissement, cela induit à la surface du verre des contraintes de compression.

ii) A une température au-dessus de la température de transition vitreuse. Dans ce cas, le bain fondu est du nitrate de lithium. Les ions de ce dernier diffusent à la surface du verre. La couche superficielle, riche en oxyde de lithium présente un coefficient de dilatation moindre. Après refroidissement, la différence dans les coefficients de dilatation (surface et volume) conduit à la création de contraintes de compression.

La technique de l'indentation instrumentée des matériaux fragiles est largement répandue en raison de sa simplicité et des informations qu'elle permet de recueillir. Elle est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques de surface comme la dureté, le module d'élasticité ou encore la résistance à la fissuration [9].

L'indentation instrumentée est une nouvelle technique récemment développée appelée CSM «continuous stiffness measurement», qui a la particularité de tenir compte, d'une manière excellente, de la réponse spécifique des matériaux. Elle permet entre autre de quantifier les deux propriétés mécaniques mesurées par la plupart des techniques d'indentation qui sont la dureté H et le module d'élasticité E des matériaux homogènes et isotropes. Ces caractéristiques sont mesurées en un point quelconque tout au long du cycle "chargement - déchargement" [10]. Les mesures peuvent être faites à des profondeurs de pénétration de l'ordre du nanomètre. Ainsi cette technique est idéale pour la mesure des propriétés mécaniques des couches superficielles ou des couches minces de l'ordre du nanomètre des matériaux inhomogènes, ou lorsque la microstructure et les propriétés mécaniques changent avec la profondeur de pénétration. Au fur et à mesure que l'indenteur agit sur l'échantillon, la déformation élasto-plastique se manifeste [10].

Les données "charge-déplacement" dérivées de l'indentation instrumentée peuvent être utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques, même dans le cas de très faibles charges où les empreintes d'indentation sont difficiles à visualiser [9].

La mise au point de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication, a permis, durant la dernière décennie d'améliorer de façon considérable les propriétés mécaniques des matériaux fragiles. Ses mêmes propriétés ont permis d'envisager leur utilisation dans plusieurs domaines d'application malgré l'handicap de leur fragilité.

Les défauts préexistants en surface dans ces matériaux, en particulier le verre, qui est le matériau fragile par excellence, deviennent instables sous

l'effet d'une contrainte appliquée (mécanique ou thermique) et conduisent à leur rupture. Dans le but de neutraliser l'effet de ces fissures, nous avons opté pour un traitement de renforcement superficiel par le simple échange ionique.

Notre travail consiste à optimiser les paramètres expérimentaux relatifs au renforcement thermochimique d'un verre plat de type silico-sodo-calcique.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

A l'aide d'une tronçonneuse à meule diamantée, nous avons tronçonné tous les échantillons à partir de la même plaque de verre plat silico-sodo-calcique, fabriqué par flottage par l'entreprise "Mediterranean Float Glass, MFG" (Algérie). Les dimensions des échantillons sont 60x12x3 mm³. Sa composition chimique (en pourcentage molaire), communiqué par le fournisseur est:

SiO₂: 63,11%, Na₂O: 19,44%, CaO: 6,06%, MgO: 10,34%, Al₂O₃: 0,46%, K₂O: 0,23%, TiO₂: 0,07%, F₂O₃: 0,01%, SO₃: 0,27%.

Ses principales caractéristiques physiques sont: Module d'élasticité : 72 GPa, coefficient de Poisson : 0,22, dureté Vickers : 4,7 GPa, ténacité : 0,74 MPa√m, coefficient de dilatation thermique : 8,1 x 10⁻⁶ °C⁻¹, température de transition : 502,8 °C, densité : 2,51 g/cm³, transmission optique : 92%, indice de réfraction : 1,511. Tous les échantillons ont été recuits afin de relaxer les contraintes résiduelles. Le recuit a été effectué à 530°C durant 30 min, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min, alors que la vitesse de refroidissement est de 1 °C/min jusqu'à l'ambiante.

La trempe chimique a été réalisée en chauffant les échantillons de verre à une température de 480°C, puis on les immerge dans un bain de sels fondu de nitrate de potassium (KNO₃), à la même température (dans le four) durant 2h, 20h et 50h. En sortant les échantillons du bain de KNO₃, ils se refroidissent dans le four avec une vitesse de 3°C/min.

Pour déterminer le profil de contrainte, la ténacité et le module de Young, nous avons réalisé des empreintes d'indentation Vickers avec différentes charges (1 à 10 N), et ce pour chaque état du verre. Nous avons utilisé la relation suivante :

$$\sigma_c = -K_{ic} \frac{1 - (C_0 / C)^{3/2}}{\phi \cdot C^{1/2}} \quad [\text{MPa}]$$

C₀: Longueur des fissures radiales du verre non traité

C: Longueur des fissures radiales du verre traité

Φ: Facteur de forme

Pour mesurer les contraintes résiduelles en profondeur par indentation, nous avons procédé par décapage chimique à l'acide fluorhydrique. Nous avons couvert, toutes les faces de l'éprouvette (à l'exception d'une seule face) avec de la silicone. Après avoir pesé l'échantillon couvert, nous le plongeons dans une solution d'acide fluorhydrique diluée (à 2 %) durant un temps donné (1 min). La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Après avoir retiré, lavé puis séché l'échantillon, nous renouvelons la pesée. La perte en masse, le volume de l'échantillon, et la densité du verre nous permettent de remonter à l'épaisseur décapée. Nous effectuons l'essai d'indentation puis nous renouvelons la même opération jusqu'à ce que le résultat soit identique à celui du verre non traité. Cette procédure permet de déterminer le profil des contraintes de trempe, de la ténacité et du module d'élasticité de la couche ayant subi l'échange ionique. L'évolution de l'épaisseur décapée (e) par HF est déterminée par la relation suivante:

$$e = \Delta V / S = \frac{\Delta m}{S \cdot d} \quad [\mu\text{m}]$$

ΔV : volume décapé de l'échantillon [mm^3].

S : grande surface de l'échantillon [mm^2].

Δm : Perte de masse [g].

d : densité du verre ($1,5 \text{ g/cm}^3$).

3.1- ESSAIS DE CARACTÉRISATION

Les micrographies optiques montrent des empreintes d'indentation Vickers obtenues sur du verre recuit et du verre trempé chimiquement pour un temps de maintien égal à 2h, 20h, 50h sous une charge de 5N.

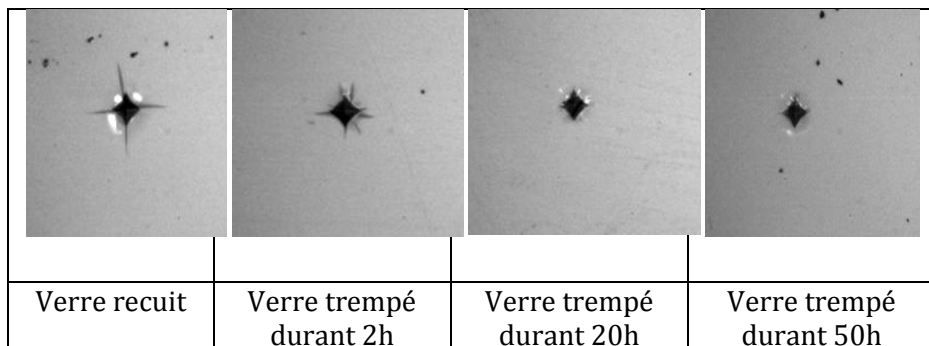


Figure 1: Micrographies des empreintes d'indentation Vickers qui obtenues sur du verre recuit et de verre trempé chimiquement, sous une charge de 5N (G. 20x)

Les fissures radiales s'étendent en surface à partir des angles de l'empreinte. Nous remarquons que la longueur de ces fissures augmente si le temps de traitement diminue et elles sont plus importantes pour le verre recuit. Les fissures latérales se développent presque parallèles à la surface et sont responsables de l'écaillage de l'échantillon. Nous constatons l'apparition d'écaillés non détachés pour les indentations obtenues à 5N dans le cas du verre traité chimiquement durant 20h et 50h.

3.2- TENACITE

La figure représente l'évolution de la ténacité (K_{IC}) en fonction de la charge d'indentation. La variation des valeurs du K_{IC} peut être expliquée par l'homogénéité du matériau pour le verre recuit. Alors que, dans le cas du verre trempé chimiquement, la couche superficielle a subi une modification physico-chimique. Par conséquent, les longueurs des fissures sont plus réduites causant ainsi des ténacités plus fortes. Ces dernières diminuent en fonction de la charge d'indentation. Cela s'explique par le fait que dans la couche traitée, la concentration en potassium diminue en fonction de la profondeur.

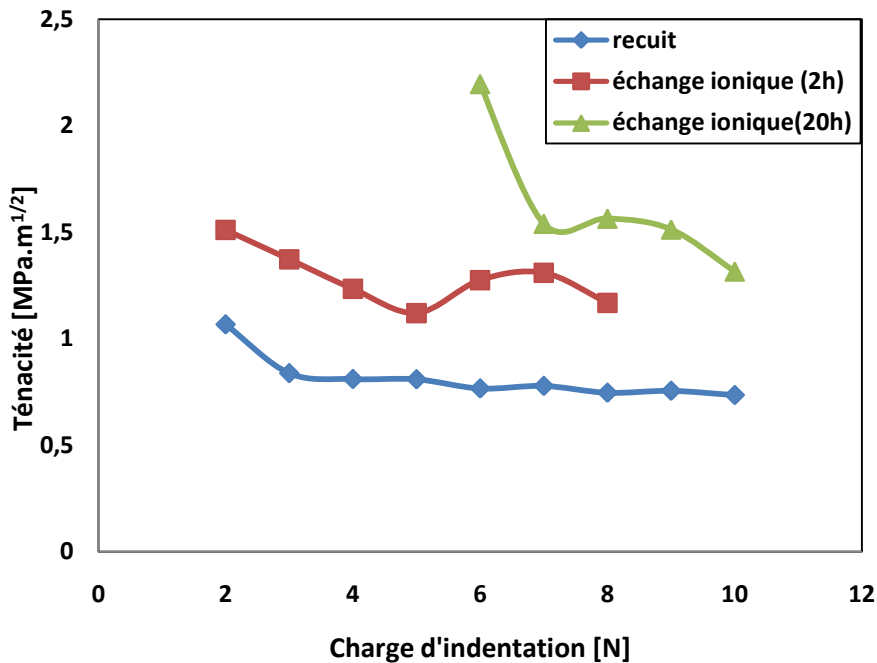


Figure 2: Evolution de la ténacité en fonction de la charge d'indentation pour le verre recuit et le verre trempé chimiquement

3.3- CONTRAINTES A LA SURFACE DE L'ECHANTILLON

Pour la mesure des contraintes résiduelles d'indentation, une charge de 7N est appliquée sur des échantillons trempés chimiquement avec différents temps de maintien (2h, 20h, 50h). Nous avons pris comme longueur de référence, celle des fissures mesurées pour le verre non contraint (verre recuit) $2C_0 = 66 \mu\text{m}$. Nous notons, à partir de la figure 3 que les contraintes de compression ont une relation directe avec le temps de maintien lors du traitement thermochimique du verre. Lorsque le temps de maintien augmente, la profondeur de diffusion des ions K^+ augmente et la contrainte devient plus importante. Les valeurs de cette dernière sont comprises entre 180,62 et 360,56 MPa. L'intensité des contraintes de compression est directement liée à la concentration en potassium, c'est-à-dire, le nombre d'ions de potassium ayant diffusés dans le verre détermine directement la contrainte de compression induite à la surface.

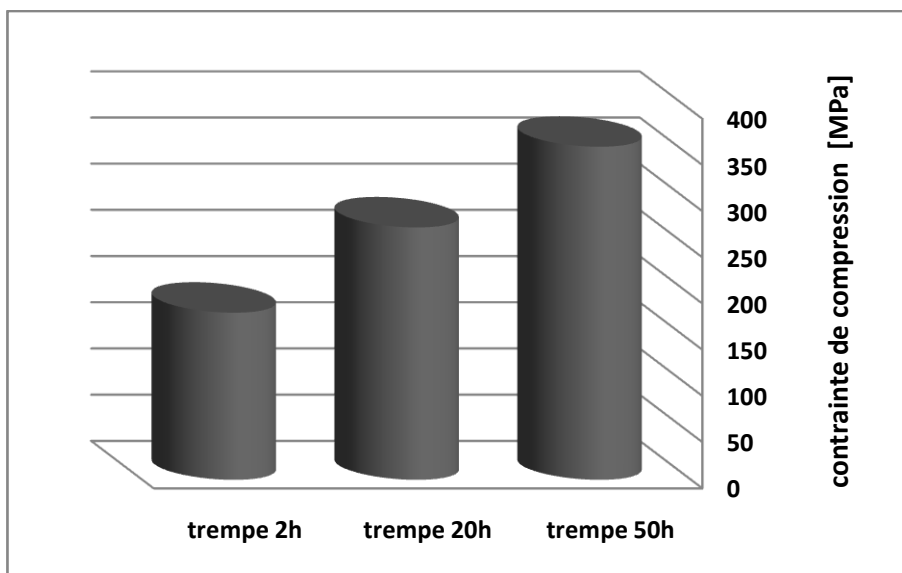


Figure 3: Contraintes résiduelles déterminées sur des échantillons trempés chimiquement avec différents temps de maintien avec une charge d'indentation de 7N

Le module de Young est une caractéristique intrinsèque du matériau traduisant les forces de liaisons interatomiques. Sur la figure 4, nous avons représenté le module d'élasticité pour les différents types d'échantillons (recuit et trempés par simple échange ionique à différents temps de maintien (2h, 20h, 50h). Nous notons que le module de Young est moins important pour le verre trempé chimiquement par le simple échange ionique. Cette constatation s'explique par les pourcentages de potassium élevés au voisinage de la surface.

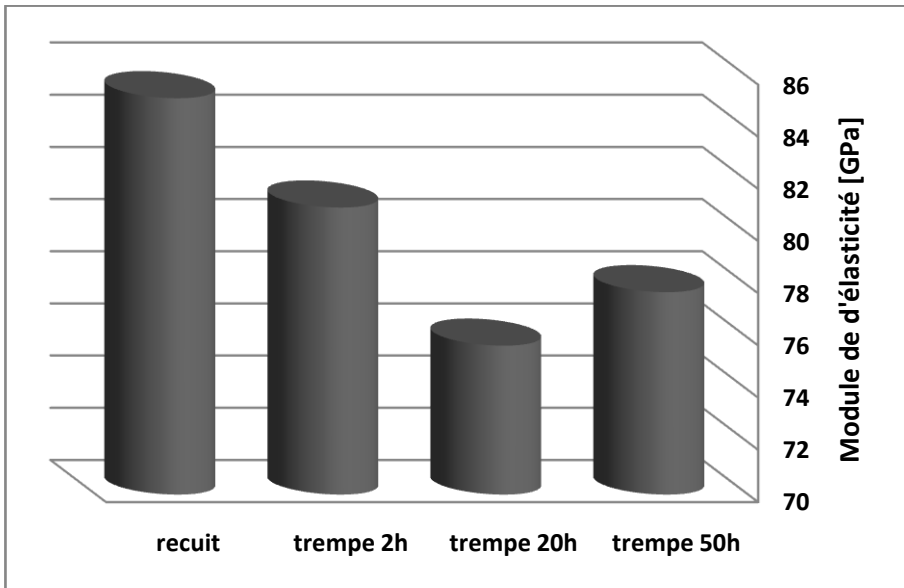


Figure 4: Module d'élasticité d'échantillons trempés chimiquement avec différents temps de maintien sous une charge d'indentation de 7N.

3.4- DECAPAGE SUCCESSIF DES ECHANTILLONS PAR L'ACIDE HF

Les trois figures (5, 7, 9) représentent la longueur des fissures radiales après chaque décapage chimique de l'échantillon avec différentes charges (de 1N à 7N) pour les trois états du verre (trempé durant 2, 20 et 50h) et les figures (6, 8, 10) représentant la micrographie d'indentations à différentes profondeurs (e) obtenues sur le verre trempé chimiquement avec un grossissement de 50x.

Nous remarquons que pour toutes les courbes obtenues avec les différents types de traitements du verre, il y a une augmentation de 2C lorsque la charge d'indentation augmente. Ce comportement a été mentionné par certains auteurs [1]. Les fissures sont moins importantes dans le cas du verre trempé par le simple échange ionique durant 50h. Il apparait que le temps de maintien a un effet notable sur la fissuration. Des temps plus allongés engendrent des fissures moins importantes. La durée de traitement par échange ionique est un paramètre important pour déterminer le degré de renforcement [11].

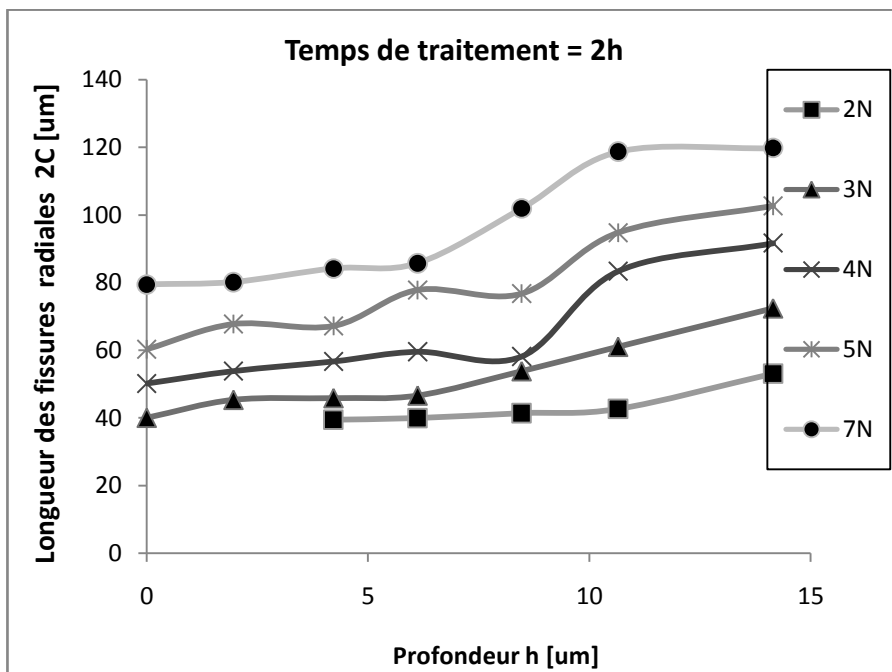


Figure 5 : Evolution de 2C à différentes profondeurs (e) de l'échantillon trempé chimiquement durant 2h avec des charges variant de 1 à 7N (G. 20x)

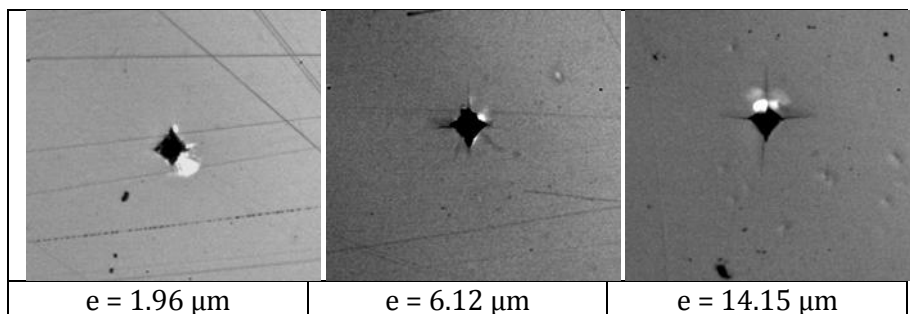


Figure 6: Micrographies d'indentations à différentes profondeurs (e) obtenues sur le verre trempé chimiquement durant 2h avec une charge de 5N (G. 20x)

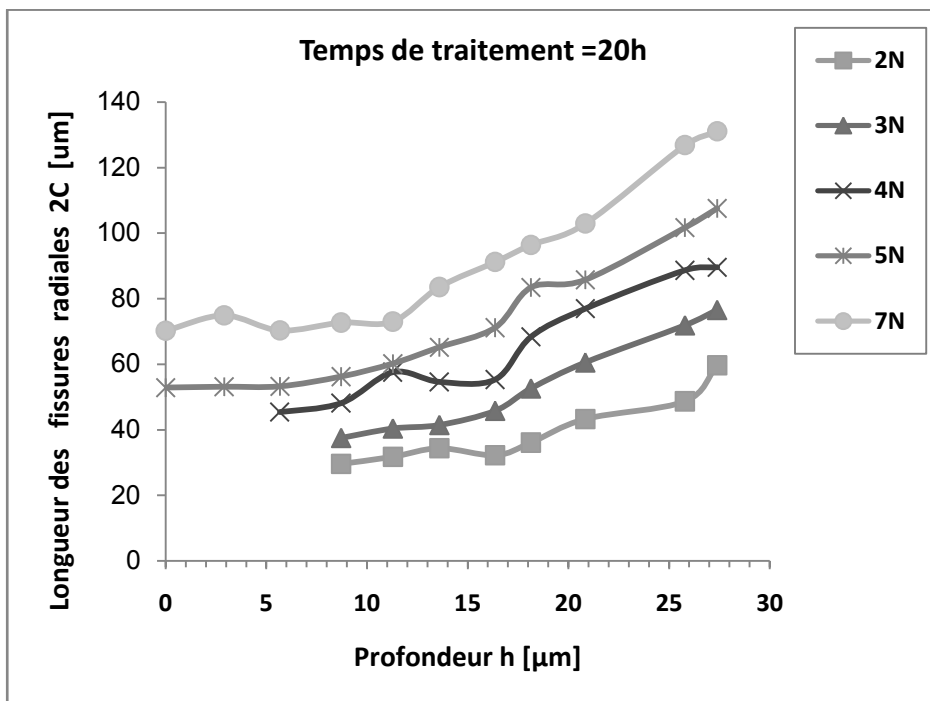


Figure 7 : Evolution de 2C à différentes profondeurs (h) de l'échantillon trempé chimiquement durant 20h avec des charges variant de 2 à 7N (G. 20x)

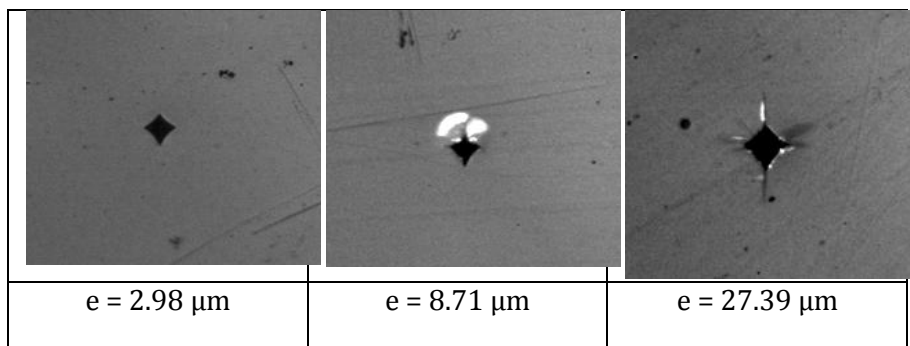


Figure 8: Micrographies d'indentations à différentes profondeurs (e) obtenues sur le verre trempé chimiquement durant 20h avec

une charge de 5N (G. 20x)

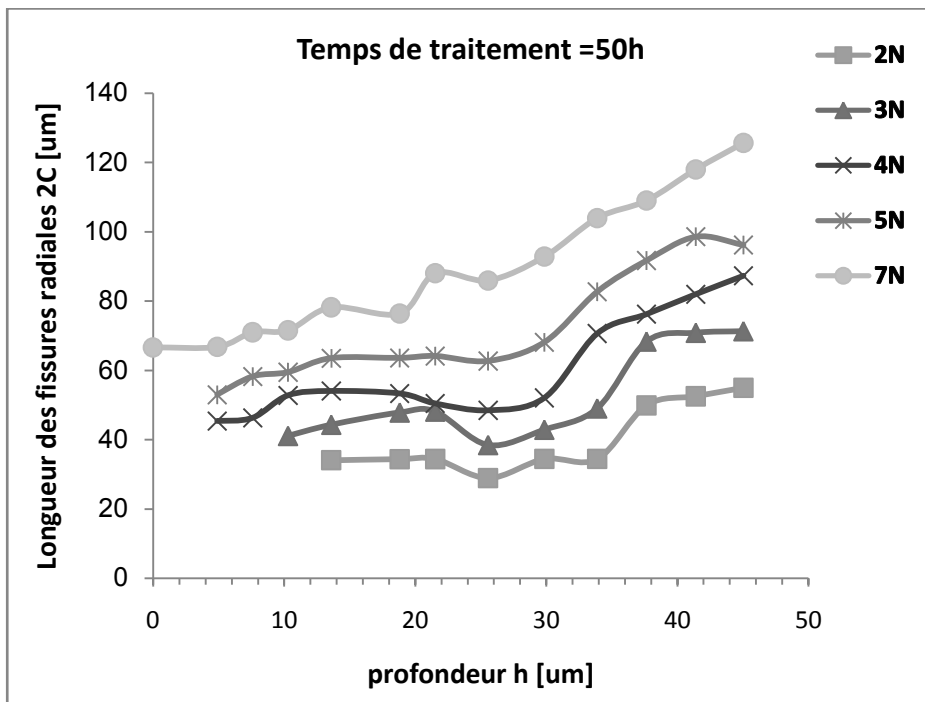


Figure 9 : Evolution de 2C à différentes profondeurs (e) de l'échantillon trempé chimiquement durant 20h avec des charges variant de 2 à 7N)

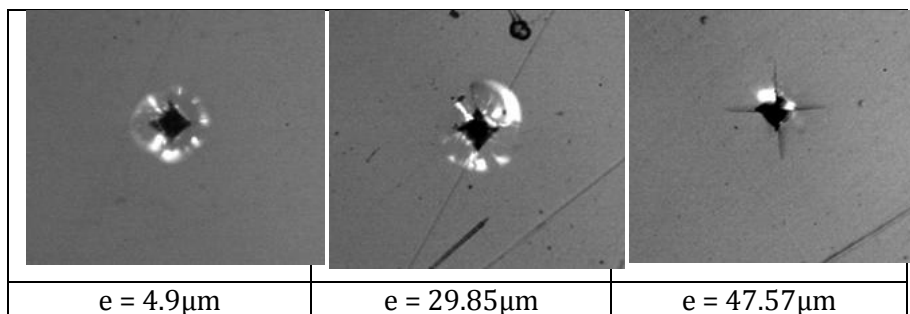


Figure 10 : Micrographies d'indentations à différentes profondeurs (e) obtenues sur le verre trempé chimiquement durant 20h avec

une charge de 5N (gross. 20x)

3.5- PROFILS DES CONTRAINTES INDUITES

La durée, de l'échange ionique, s'est avérée très importante par rapport au degré de renforcement. Plus la durée du traitement par échange ionique est longue, plus la région de stabilité des fissures superficielles est large [12]. Le temps de traitement thermochimique par le nitrate de potassium augmente la couche compressée [13]. Nous notons, à partir de la figure 10, des profondeurs de 37,64 μm pour un temps d'échange ionique de 50h, de 20,84 μm pour un temps de traitement de 20h et de 8,47 μm pour 2h de trempe chimique. Une étude d'un traitement dans un bain de nitrate de potassium à une température de 400°C a été réalisée par R. Tondon [14] sur un verre silico-sodo-calcique pour plusieurs durées. Les résultats ont montré qu'une durée d'échange de 4 heures a permis d'obtenir une compression sur une couche de 7,5 μm de profondeur. L'intensité des contraintes est liée à la concentration en ions potassium. La contrainte est plus importante si la durée de traitement augmente. Elle atteint 360,56 MPa pour le verre trempé durant 50h.

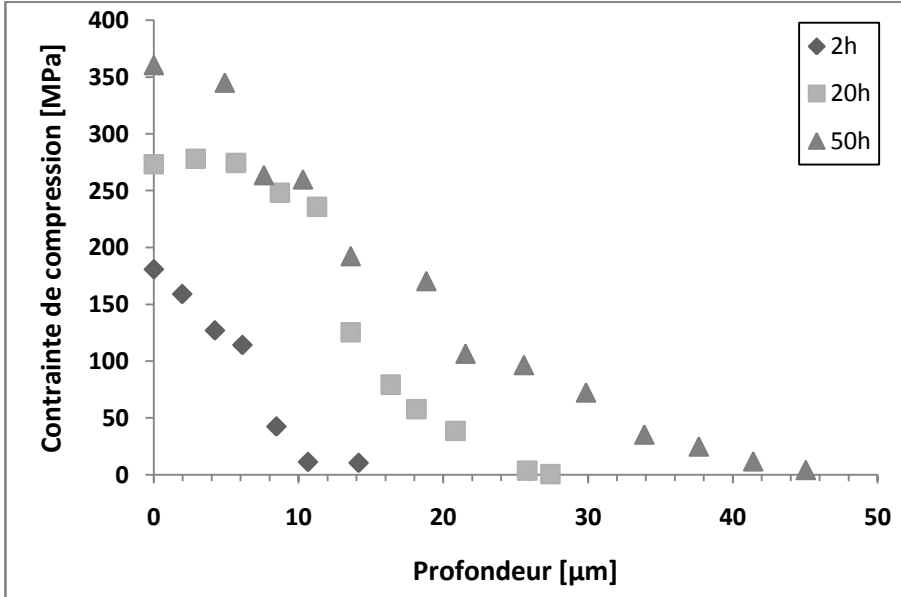


Figure 10: Evolution de σ_c après le décapage successif par l'acide HF pour des échantillons trempés avec différentes durées de

traitement (2h, 20h et 50h)

CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent que le matériau trempé par le simple échange ionique est plus tenace si la durée de traitement est longue. L'opération de décapage chimique et l'utilisation de l'indentation ont permis de déterminer le profil de contraintes induites par la trempe chimique. Celui obtenu dans le cas du verre traité par l'échange ionique montre que le maximum de compression est en surface. L'épaisseur de la couche compressive de l'échantillon trempé chimiquement a été estimée par la même technique. Le module d'élasticité diminue lorsque la concentration en ions potassium augmente dans le verre suite à la trempe chimique. Les longueurs des fissures radiales d'indentation diminuent à mesure que le temps de maintien de l'échange ionique augmente. L'intensité des contraintes déterminées dans le verre trempé est plus importante si le temps de maintien est long. Seulement, ce temps doit être optimisé pour ne pas conduire au phénomène de la relaxation viscoélastique des contraintes et la relaxation structurale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Hamidouche, R. Louahdi, N. Bouaouadja, H. Osmani, The fracture of soda lime glass, *Glass Technology*, Vol. 35, N°4 (1994) pp. 183-185.
- [2] M.A Madjoubi, C. Bousbaa, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, Weibull statistical analysis of the mechanical strength of glass eroded by sand blasting, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19 (1999) pp. 2957-2962
- [3] M/A. Madjoubi, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, J. Chevalier, G. Fantozzi, Experimental, evaluation of the double torsion analysis on soda-lime glass, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, N°18; Sept. (2007), pp. 7872-7891.
- [4] M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, G. Fantozzi, HF etching effect on sandblasted soda-lime glass properties, *Journal of the European Ceramic Society*, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2697-2704
- [5] C. Bousbaa, M/A Madjoubi, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, "Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting" *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 23, (2003), pp. 331-343
- [6] C. Guillemet, Annealing and tempering of glass, XV International

Congress On glass Leningrad, Proceedings, Vol 3, (1989) pp. 185-207.

[7] V. Sglavo, L. Larentis, flaw- insensitive ion-exchanged glass: I, production and mechanical performance, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.84, N°8, (2001), pp. 1827-1831.

[8] M. Kolli, M. Madjoubi, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, G. Fantozzi, Amélioration de la résistance mécanique et de la transmission optique d'un verre sablé par traitement chimique à l'acide fluorhydrique, Annales de chimie- Sciences des matériaux, Vol. 35, N°2, (2010), pp. 129-136

[9] A. Chorfa, M.A. Madjoubi, M. Hamidouche, F. Rubio, Glass hardness and elastic modulus determination using displacement and energy methods, Ceramics – Silikáty Vol. 54, N°3 (2010) 225-234

[10] A. Chorfa, M. Hamidouche, M. A. Madjoubi, F. Petit, Mechanical behavior of glass during cyclic instrumented indentation, Journal of Materials Science of Poland, Vol. 28, No. 1, 2010, pp. 255-263.

[11] D.J. Green, R.M.S.V. Tandon, V.M. Sglavo, Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles. Science, 283(5406), (1999). 1295-1297.

[12] Z. Malou, Etude de la rupture du verre sous des contraintes thermiques, thèse de doctorat, U.F.A, Sétif, 2008.

[13] J. Zuidena, Veer, F. Effect of edge quality on the strength obtained by ion-exchanging, Journal of the American Ceramic Society, 1964, pp. 1057-1064.

[14] R. Tandon, et al, Surface stress effects on indentation fracture séquences, J. Amer. Cer. Soc., Vol. 73, N°9, (1990), pp. 2619-2627].