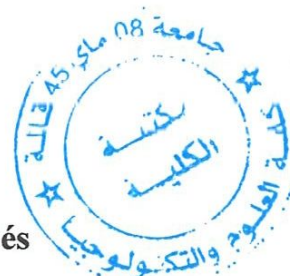


17 / ~~1624-879~~
786

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

Master 2



Département : Génie des Procédés

Spécialité : Matériaux et Traitement des Surfaces

Présenté par :

Redjati Hamza
Abbes Hiba

**Etude Physico-chimique du Verre Imprimé et
du Silicate de Sodium
l'AFRICAVER – Tahir - Jijel**

Sous la Direction de :

Pr.Satha Hamid

Juin 2013

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

Master 2



Département : Génie des Procédés

Spécialité : Matériaux et Traitement des Surfaces

Présenté par :

**Redjati Hamza
Abbes Hiba**

**Etude Physico-chimique du Verre Imprimé et
du Silicate de Sodium
l'AFRICAVER – Tahir - Jijel**

Sous la Direction de :

Pr.Satha Hamid

Juin 2013

Remerciements



Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier Dieu le tout puissant pour nous avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce modeste travail et parce que c'est à lui seul qui retourne le soin de l'achèvement de ce mémoire.

Qu'il nous soit permis ici de remercier très vivement notre encadreur monsieur SATHA HAMID qui nous a aidé et soutenu et qui a beaucoup apporté pour nous durant l'année universitaire 2012/2013 par ces conseils et ces encouragements.

Nous tenons à remercier également notre chef de département : Monsieur FRIQUI SALEH , et tous les enseignants du département du génie des procédés.

Ainsi que l'ensemble des personnel de la société d'AFRICAVER surtout Monsieur BAZENIAR MOHAMMED LAMINE et Monsieur BOUSSEBTI MAHFOUD.

Enfin à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de près ou de loin.

Dédicaces



Dédicaces

A ceux qui m'ont tant donné et trouvent aujourd'hui leur rêve se réaliser.

A vous papa et maman je dédie ce fruit de tant d'années de travail.

A mes frères : FATHI, AHMED, NOUR EDDINE.

A mes sœurs : NAWEL, FATIMA ZAHRA, NAIMA.

A l'épouse de mon frère NADIA et le mari de ma sœur Y.AHMED.

A toute ma famille grande et petite.

A tous mes amis de calasse 3^{ème} année du lycée

A tous mes amis de calasse 2^{ème} année master surtout : FOUZI, HICHEM, HOUDA, LYDAI,
HIND, MOUNA, RABAB.

A tous mes amis de la mosquée MAHFOUD BERKACH: chikh SALEH EDDINE,
M.ABDELHEK, B.MOUHMED, YACINE, SALIM (SATE 7), ABDE RAHMEN,
B.KAMEL

A tous mes amis de la commune de EL-FEDJOU DJ surtout : MIMI, YOUCEF, L.HAMZA.

Et mes amis du city BOUHAFRA : ADEL, ALA, L.HOUCIN (CHOKAI), Y.HOUCIN,
MIDO, MAJED, ZIKO, B.BILAL, D.BILAL,

KHELD (Z3ITRA), SALIM (ZTIWEL),

HCEN, SABTA, MANA3I,

SOUFI, KARINAJ, LOTFI, HAMZA (7RICH).

CHAFRA, HOUCEM (TALWA), CHLOKA.

Hamza
Redha





DÉDICACE

Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire

" Ya Kayoum "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite,

À ma mère ...

À mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les garde et les protège.

À mon adorable sœur BOUCHRA

À mes frères.

À mes amies.

À tous ceux qui me sont chères.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

Hiba



Sommaire



Sommaire

Introduction générale :1

Partie théorique

Chapitre 01 : Généralités et recherche bibliographique

I. Historique d'AFRICAVER :4

I.1) Situation géographique :4

I.2) Présentation de la société africaine du verre « AFRICAVER » :5

I.3) Organigramme d'AFRICAVER :7

II. Définition du verre :8

III. Transition vitreuse :8

IV. Composition du verre :9

V. Structure et vitrification :10

V.1) La structure du verre :10

V.2) Règles de ZACHARIAZEN :13

VI. Classification des verres :13

VI.1) Verres naturels :13

VI.2) Verres synthétiques :14

VI.3) Verres fluorés :14

VI.4) Verres chalcogénures :17

VI.5) Verres métalliques :17

VI.6) Verres à anions mixtes :18

VI.7) Verres d'oxydes :19

Chapitre 02 : Propriétés du verre

I. Propriétés rhéologiques :21

II. Dépendance de la viscosité :22

II.1) Influence de la température :22

II.2) L'allure thermique de la viscosité :23

II.3) La tension superficielle :24

II.4) Influence de la composition :25

III. Propriétés mécaniques :25

III.1) La dureté :25

III.2)	La résistance mécanique :.....	26
III.3)	Caractéristiques mécaniques en fonction de la température :.....	26
III.4)	La rupture :.....	29
IV.	Propriétés thermiques :	30
IV.1)	Chaleur spécifique :.....	30
IV.2)	Conductibilité thermique :.....	31
IV.3)	Dilatation thermique :.....	32
V.	Propriétés optiques du verre :	34
V.1)	Réfraction :.....	34
V.2)	Transmission optique :.....	36
VI.	Propriétés électriques :	37
VII.	Propriétés chimiques :	38
VII.1)	Verres durables :.....	40
VII.2)	Verres à durabilité contrôlée :.....	41

Partie expérimentale

Chapitre 03 : Les analyses des matières premières, Résultats et

Discussions

I.	Les analyses des matières premières :	43
I.1)	Rôle et importance de laboratoire :.....	43
I.2)	Organisation du laboratoire :.....	43
I.3)	Méthodes d'analyses utilisées et différents tests d'analyses effectués au Laboratoire :.....	43
I.4)	Traitement des matières premières :.....	44
	1. Traitement du sable :.....	44
	2. Traitement du calcaire et dolomie :.....	45
I.5)	L'analyse chimique et minéralogique du sable :.....	47
I.6)	L'analyse chimique du calcaire et la dolomie :.....	54
I.7)	L'analyse chimique du carbonate de sodium :	59
I.8)	La granulométrie :.....	63
I.9)	L'analyse chimique du mélange vitrifiable :.....	64

I.10)	L'humidité des matières premières :.....	65
II.	Résultats et discussions :.....	67
II.1)	Les résultats d'analyses du sable traité :.....	67
II.2)	Les résultats d'analyses du calcaire traité :.....	70
II.3)	Les résultats d'analyses de la dolomie traitée :.....	73
II.4)	Les résultats d'analyses du Carbonate de Sodium (Na_2CO_3) :	75
II.5)	Le résultat d'analyse de mélange vitrifiable :.....	78
II.6)	Les résultats d'analyses de l'humidité des matières premières :.....	78

Chapitre 04 : Procédé de fabrication du verre imprimé et du silicate de sodium

I.	Atelier de composition :	81
II.	Procédé de fabrication du verre imprimé :	83
II.1)	Matières premières :.....	83
II.2)	Le four à régénérateur :.....	83
II.3)	Four de recuisson :.....	85
II.4)	La découpe :.....	86
II.5)	Le conditionnement et le stockage :.....	86
III.	Procédé de fabrication du Silicate de Sodium :	88
III.1)	Matières premières :.....	88
III.2)	Le four à récupérateur :.....	88
III.3)	Le conditionnement et le stockage :.....	91

Chapitre 05 : Les analyses chimiques du verre imprimé et du silicate de

Sodium, Résultats et discussions

I.	Les analyses chimiques du verre imprimé et du silicate de sodium :	93
I.1)	Les analyses chimiques du verre imprimé :.....	93
I.2)	Les analyses chimiques du silicate de sodium :.....	97

II. Résultats et discussions :	101
II.1) Les résultats d'analyses chimiques du verre imprimé :	101
II.2) Les résultats d'analyses chimiques du silicate de sodium :	103

Conclusion générale :	106
------------------------------------	-----

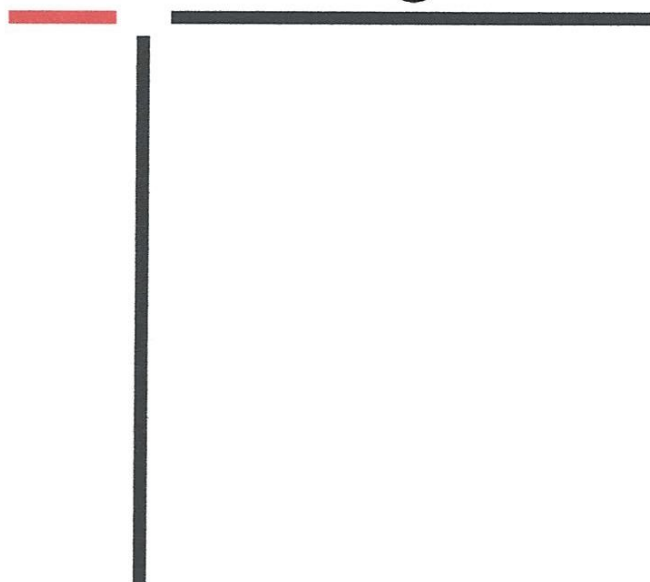
Annexes

Les listes

- I. Liste des figures
- II. Liste des tableaux
- III. Liste des schémas
- IV. Liste des abréviations

Références

Introduction générale



Introduction générale :

Le verre existe dans l'univers depuis longtemps, par exemple les météorites récoltés contiennent parfois des particules vitreuses. Sur terre on trouve une très faible quantité de substance à l'état vitreux, pour que de tels matériaux puissent être obtenus par la nature, il faut un apport énergétique important tel qu'un impact de météorite (tectite), une éruption volcanique (obsidienne) ou la foudre frappant un tas de sable contenant les matériaux adéquats (fulgurite). [01,02]

Parmi les roches éruptives, l'une des plus communes est l'obsidienne qui sera le premier verre que l'humanité découvrira et travaillera pour en faire des pointes de flèches ou des couteaux et ce, il y a plus de 100000 ans **Figure 01**.



Figure 01 : Pointe de lance préhistorique taillée dans un verre volcanique (obsidienne) retrouvée en Colombie britannique .

La fabrication artisanale du verre a été découverte il y a près de 5000 ans. On raconte qu'un marchand phénicien, transportant du nitre (nitrate de sodium) et n'ayant pu trouver de pierres pour édifier un foyer, utilisa des blocs de son chargement sur le sable de la plage où il se trouvait. Sous l'action de la chaleur, le nitre et le sable se mirent à fondre et il eut la surprise de découvrir la formation d'une substance translucide, le verre artificiel était né.

On sait que dans l'ancienne Mésopotamie (l'Iraq et le nord-est de la Syrie d'aujourd'hui), on fabriquait des perles de verre environ 2500 ans avant Jésus-Christ. Les premiers objets utilitaires en verre (coupes, bols, bouteilles) remontent à 1500 ans avant notre ère. C'est à partir de cette époque que l'Égypte fut reconnue comme un centre verrier très avancé. Les objets étaient réalisés à l'unité, autour d'un noyau d'argile qui servait de moule et que l'on cassait ensuite pour les libérer. Ils étaient réservés aux pharaons et à la noblesse.[02]

Le soufflage du verre à travers une canne creuse fut probablement inventé en Syrie et Palestine, peu avant l'ère chrétienne et se répandit rapidement à partir du 1er siècle après Jésus-Christ. Les Romains participèrent à l'expansion des techniques verrières en Europe.

Jusqu'au 11^{ème} siècle, les techniques de fabrication évoluent peu mais, lors de la construction des cathédrales en Europe, les techniques de coloration des verres connaissent un développement considérable avec la fabrication des vitraux.

Venise devient à partir du 10^{ème} siècle un centre verrier incontournable, notamment les ateliers de Murano qui aujourd'hui encore fascinent les amateurs d'art verrier. En France, si sous l'impulsion de Louis XIV que des maîtres verriers italiens s'installent en Haute-Normandie et y créent des ateliers de fabrications de bouteilles, flacons et gobelets. Colbert anoblit les maîtres verriers et fonde les manufactures de Saint-Gobain. Le verre cristal destiné à imiter l'éclat du cristal et contenant un fort pourcentage de plomb, fut inventé en Bohême au 17^{ème} siècle.

Aujourd'hui, le verre est fabriqué industriellement dans des usines verrières. L'automatisation de la fabrication des verres creux et l'avènement de l'obtention du verre plat par flottage (float) favorisent l'accroissement considérable des quantités de production permettant ainsi aux verres d'occuper une place indispensable dans l'économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique, etc.). Le verre apporte également des solutions originales aux nouvelles technologies (laser, téléphone, fibre optique, conversion d'énergie). [02]

Dans ce travail, nous voulons mettre l'accent sur deux types de verre fabriqués par la société d'AFRICAVER, et c'est pour cette raison que nous avons décidé de faire une série d'analyse au niveau de laboratoire, nous voulons étudier les étapes les plus importantes à la fabrication de ces deux types de verre, et enfin l'analyse de chaque produit fini.

Pour concrétiser notre travail nous l'avons reparti en cinq chapitres :

- Le premier chapitre : se donne pour but de dresser le paysage de la société d'AFRICAVER, ainsi qu'une recherche bibliographique sur les verres.
- Dans le deuxième chapitre, nous nous donnons comme objectif principale la présentation des différentes propriétés du verre.

Introduction générale

- Le troisième chapitre : sera consacré à l'étude physico-chimique des matières premières.
- Dans le quatrième chapitre nous abordons en détail les procédés de fabrication du verre imprimé et du silicate de sodium.
- Le dernier chapitre représente le cadre générale du déroulement de l'analyse chimique de chaque produit fini.

Note travail s'achèvera avec une conclusion générale pour résumer toute l'expérimentation.



Partie théorique



Chapitre I



Généralités et recherche bibliographique

I. Historique d'AFRICAVER :

La société africaine du verre " AFRICAVER" (ex : complexe verre de Jijel E.N.A.V.A) est née dans le cadre d'une politique de développement régionale en 1982 (Décret N° 82-418 du 04/12/1982).[02]

Cette société a démarré avec l'unité de verre plat en 1987 d'une capacité de production annuelle de 20 000 tonnes de verre selon le procédé d'étirage à barre immergée dit "Pittsburg" dans les épaisseurs comprises entre 3 et 8 millimètres en deux largeurs de fabrications 2,6 et 3,2 mètres, complétée par un atelier de fabrication de pare-brises feuilletés conçu pour produire annuellement 44 000 pare-brises en verre feuilleté à partir du verre float d'importation. La production du verre plat a été arrêtée en 1994.

L'extension de cette unité a abouti à la société actuelle, qui est constituée de plusieurs unités spécialisées en :

- Verre coulé (verre imprimé et verre armé) : mis en service au mois d'avril 1994.
- Brique de verre : mis en service au mois de novembre 1994 convertit en production du silicate de soude solide en Janvier 1997 et liquide en 2008.
- Verre sécurit (verre feuilleté et verre trempé) : mis en service en 1992.

I.1) Situation géographique :

La société africaine du verre AFRICAVER est située dans la zone industrielle da Taher, à environ 17 kilomètre du chef lieu de la wilaya de Jijel.

La superficie totale de la société est de 17 hectares.

L'effectif actuel de la société est d'environ 300 ouvriers.

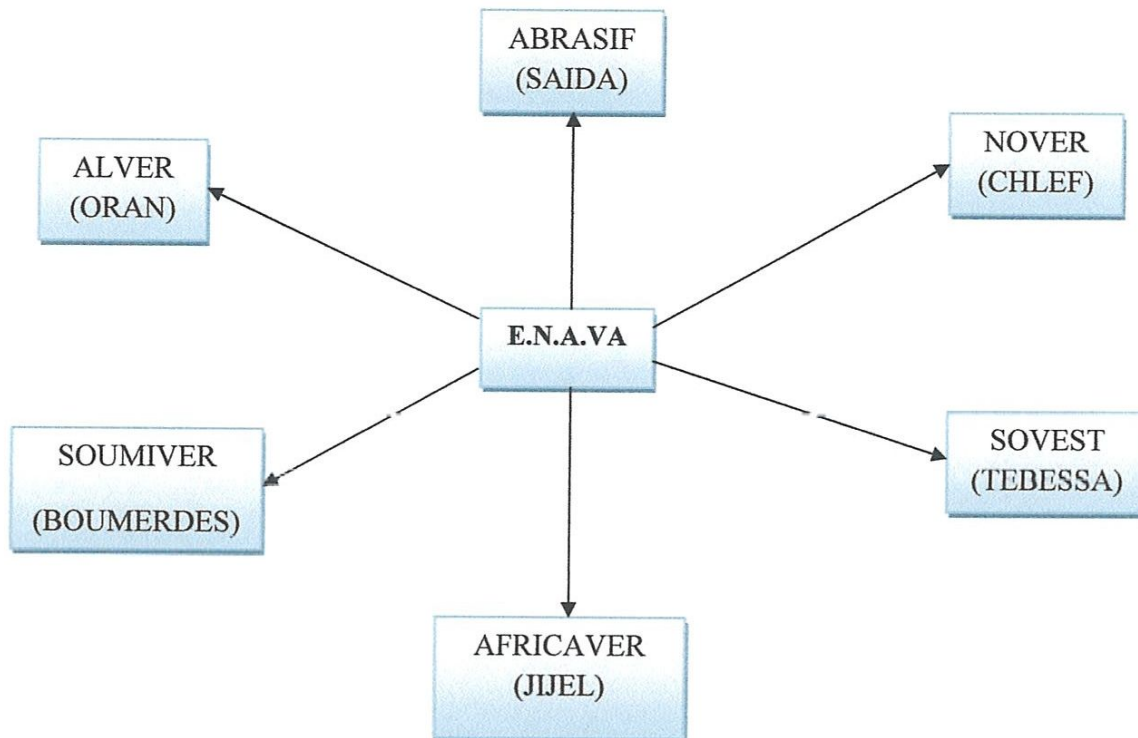


Schéma 01 : La structure du groupe ENAVA

1.2) Présentation de la société africaine du verre « AFRICAVER » :

La société africaine du verre "AFICAVER" est composée de trois unités de production du verre :

1. Unité verre sécurit :

a. Atelier pare-brise :

Capacité de production : 44 000 pare-brise en verre feuilleté à partir du verre float d'importation

.Atelier verre sécurit pour véhicules industriels et bâtiments :

Capacité de production :

- ✓ Pare-brise feuilleté : 30 000 P/AN
- ✓ Vites latérales : 216 000 P/AN
- ✓ Défecteurs : 42 000 D/N

Cet atelier produit sur commande le verre architectural (feuilleté et trempé) ainsi que le verre antichoc. [02]

2. Unité verre coulé :**a. Ligne verre laminé (verre imprimé et verre armé) :**

Capacité de production : 15 000 tonnes par année, le verre laminé est produit dans plusieurs décors (mauresque, cathédrale,) et couleurs (claire, miel,...).

b. Ligne brique de verre :

Capacité de production : 2 000 000 U/an la brique de verre peut être produite selon la commande en divers motifs et couleurs en deux dimensions carrées et rectangulaires. [02]

Depuis janvier 1997 cette ligne a été convertie en production du silicate de sodium.

3. Unité matières premières :**a. Sable :**

La carrière de sable est située à El-aouana wilaya de Jijel.

- ✓ Capacité de production : 80 tonnes par heure.
- ✓ Gamme de produit : gré quartzeux de 0-60 mm.

b. Traitement du sable et homogénéisation :

Composé de deux stations de traitement du sable et deux bâtiments pour l'homogénéisation :

- ✓ Station N°1 (ancienne) :

Capacité de production : 20 700 tonnes par année.

- ✓ Station N°2 (nouvelle) :

Capacité de production : 12 tonnes par heure.

c. Traitement des autres matières premières :

Capacité de production :

- ✓ Calcaire : 650 tonnes par année
- ✓ Dolomie : 4 000 tonnes par année.

II. Définition du verre :

Il n'existe pas une mais plusieurs définitions du verre, ainsi on peut le définir différemment suivant que l'on considère :

- Le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayons X. Il ne présente pas comme les structures cristallines d'ordre à longue distance (ordre des atomes et existence d'une maille cristalline).

Suivant cette voie les termes : solide non cristallin, solide amorphe et verre sont synonymes.

- Comme matériau solide transparent, homogène et cassant. Il résiste bien au feu et aux contacts de pratiquement tous les liquides et solides connus (aspect fonctionnel).

- Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé. Cette définition restreint le terme verre au seul produit obtenu par trempe d'un liquide surfondu.[03,09]

III. Transition vitreuse :

Avant d'aborder les techniques de formage du verre, nous devons présenter certain des propriétés des matériaux en verre liées à la température. Le processus de solidification des matériaux vitreux –ou non cristallins –est différent de celui des matériaux cristallins. Durant son refroidissement, le verre devient plus visqueux à mesure que la température diminue, si bien que, contrairement aux matériaux cristallins, il n'existe pas de température précise à laquelle le liquide devient solide. [04]

D'ailleurs, une des différences essentielles entre les matériaux cristallins et les matériaux non cristallins réside dans le rapport entre le volume spécifique (ou le volume par unité de masse, c'est-à-dire l'inverse de la masse volumique) et la température, comme le montre la **Figure 02**.

Dans le cas des matériaux cristallins, il se produit une diminution discontinue du volume à la température T_f : température de fusion, tandis que dans le cas des matériaux non cristallins, le volume diminue régulièrement avec la température. Il faut également noter la légère diminution de la pente de la courbe qui survient au point appelé température de

transition vitreuse : T_g (Figure 02). En dessous de cette température, le matériau est assimilé à un verre ; au-dessus, il devient d'abord un liquide en surfusion, puis un liquide.[04]

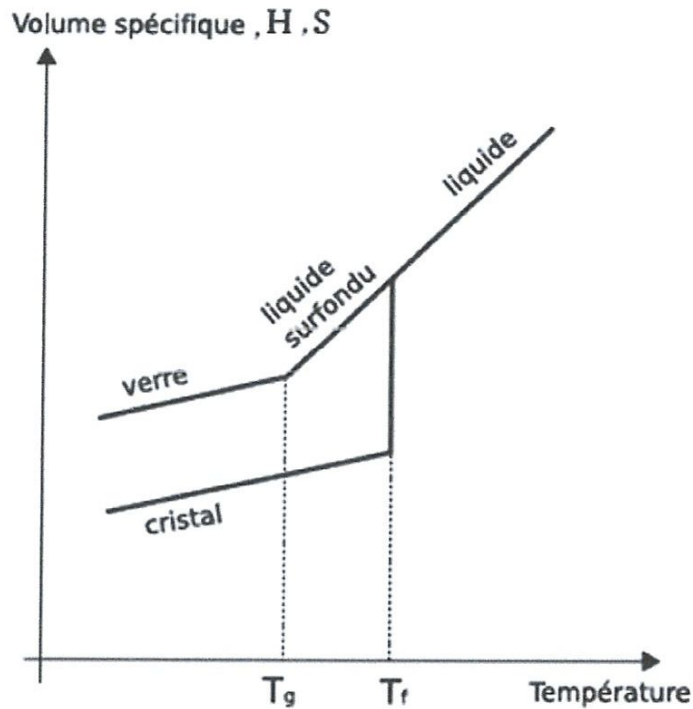


Figure 02 : Variations thermiques du volume spécifique V , de l'enthalpie H et de l'entropie S en fonction de la température.

IV. Composition du verre :

Le verre est un matériau inorganique, composé de nombreux oxydes, mais le plus souvent élaboré à partir de 3 constituants de base:

- l'oxyde de silicium (SiO_2) ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux
- l'oxyde de sodium (Na_2O), appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique
- l'oxyde de calcium (CaO), appelé stabilisant, issu de la décomposition de CaCO_3 .

Pour de nombreux verres industriels (verre d'emballage et verre plat) ces 3 éléments représentent environ 95 % de leur composition pondérale, ce qui permet de définir le verre sur un plan chimique comme un silicate de sodium et de calcium.

En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde de potassium (K_2O), et l'oxyde de calcium par l'oxyde de magnésium (MgO).

D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées:

- L'oxyde d'aluminium pour accroître la résistance hydrolytique
- L'oxyde de plomb pour accroître la densité, l'indice de réfraction et la brillance du verre
- L'oxyde de bore B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grande stabilité thermique
- Les oxydes métalliques des éléments de transition ($Fe_2O_3, Cr_2O_3, CoO, CuO, etc.$) et certains lanthanides (CeO_2, Nd_2O_3, \dots) pour colorer le verre ou le décolorer.
- Des additifs d'oxydo-réduction pour ajuster le pouvoir rédox du bain de fusion, ce paramètre jouant un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale; les plus utilisés sont le carbone pour son pouvoir réducteur, et l'oxyde de soufre (SO_3) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant. [05]

V. Structure et vitrification :

V.1) La structure du verre :

La structure du verre n'a été élucidée de façon satisfaisante que depuis une trentaine d'années. Des travaux de recalcule à l'aide des rayons X ont montré que l'ordre moléculaire dans les verres est d'une façon générale irrégulier analogue à celui d'un liquide. On avait supposé que le verre, dans sa structure, n'était qu'un liquide figé ; c'est ce qui a été confirmé. Les travaux de W.L.BRAGG ont démontré l'existence de tétraèdre de SiO_4 constituant l'élément constitutif universel des silicates.[01]

Les idées actuelles sur la structure des verres reposent notamment sur les travaux de ZACHARIASEN et de WARREN qui voient dans le verre aussi bien fondu que solide, un ordre rapproché des tétraèdres de SiO_4 , formateurs de verre, reliés par des ponts d'oxygène.

La différence essentielle entre les verres et les substances cristallines est que dans les cristaux, il existe un ordre plus général en plus de l'ordre rapproché des groupes coordonnés

et des ions, les groupes coordonnés forment un réseau régulier remplissant le volume. Dans les verres, cet ordre plus général n'existe pas, et les groupes coordonnés constituent un réseau irrégulier (**Figure 03**).

La disposition des formateurs de réseau est donc désordonnée comme dans les liquides, mais figée. Dans les **Figures (03) et (04)** des quatre atomes d'oxygène d'un tétraèdre de SiO_4 , trois seulement sont représentés, le quatrième se trouvant au dessus ou au dessous du plan du dessin.

Lorsque le verre est constitué par plusieurs composants comme par exemple un verre sodocalcique et d'autres verres techniques, il s'y forme également un réseau de tétraèdres SiO_4 dans les lacunes desquels s'insèrent des cations Na^+ et Ca^{2+} . Ces cations ne sont pas aptes de former un réseau par eux même, mais ils modifient le réseau existant. Ce sont les modificateurs de réseau qui, par l'oxygène qu'ils apportent dénouent les liaisons Si-O et créent des points de séparation. La **Figure 04** représente schématiquement la structure du verre de chaux et de soude.[09]

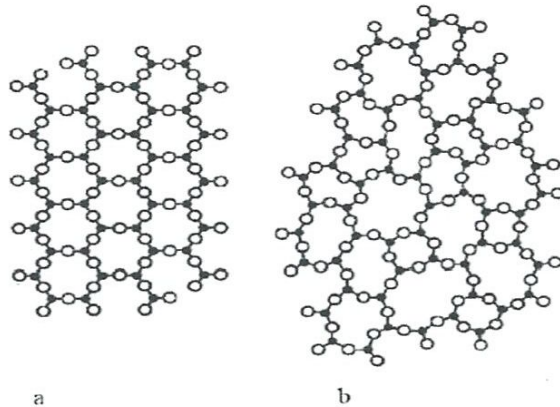


Figure 03: (a) ; La structure de SiO_2 cristallisée d'après ZACHARIASEN
(b) ; La structure de SiO_2 vitreux d'après ZACHARIASEN

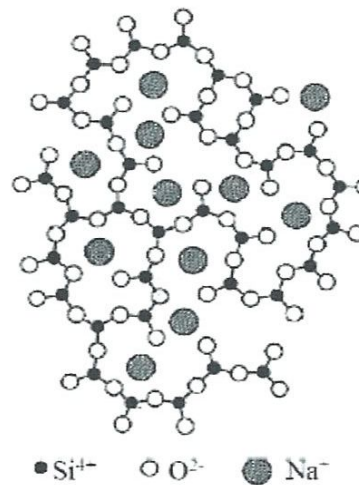


Figure 04 : La structure d'un verre de silicate de soude d'après WARREN ET BISCOE.

Tableau 01 : Classification de quelques cations d'après leur rôle structural dans les verres d'oxydes

Rôle structurale	Elément	Charge	Rayon μm	Coordinance	Intensité du champ (Ditsel) $F=Z/a^2$	Force de liaison MeO Fj/mol
Formateurs de réseau	B	3+	0.020	3 - 4	1,62 - 4,45	496 - 372
	Si	4+	0.039	4	1.56	433
	Ge	4+	0.044	4 - 6	1.75	451
	P	5+	0.035	4	2.08	464
Intermédiaires	Be	2+	0.034	4	0.86	262
	Zn	2+	0.083	4 - 6	0.59	300 - 142
	Al	3+	0.057	4 - 6	0.97 - 0.84	432 - 335
	Ti	4+	0.068	4 - 6	1.25	455 - 304
	Pb	2+	0.126	6 - 8	0.34	310 - 151
Modificateurs de réseau	Li	1+	0.068	4 - 6	0.123	151
	Na	1+	0.098	6 - 8	0.19	84
	K	1+	0.133	6 - 8 - 12	0.13	54
	Mg	2+	0.074	4 - 6	0.50-0.45	155
	Ca	2+	0.104	6 - 8	0.35	134
	Ba	2+	0.138	8 - 12	0.24	138

V.2) Règles de ZACHARIAZEN :

Se basant sur la notion du réseau désordonné et après avoir étudié l'analogie qui rapproche les propriétés mécaniques du verre et du cristal correspondant, ZACHARIAZEN a proposé de décrire la structure du verre comme étant basée sur le réseau désordonné à microcristaux bien déformé.

Les règles exigées pour l'obtention du verre :

- Le nombre d'oxygène entourant l'atome A doit être petit.
- Aucun oxygène ne doit avoir plus de liaisons avec l'atome A.
- Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arrêtes ni des faces communes.
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres

Les oxydes satisfaisant ces conditions :

A_2O_3 , si les oxygènes forment les sommets de triangles autour des atomes A.

AO_2 et A_2O_5 , si les atomes d'oxygène forment les sommets de tétraèdre autour des atomes A.

Les résultats découlant de cette théorie ont permis de distinguer les oxydes entrant dans la composition chimique des verres d'oxydes selon le rôle qu'ils jouent du point de vue structural.

VI. Classification des verres :

VI.1) Verres naturels :

Les substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature. La vitrification survient en générale seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. [02]

Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir des proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on peut citer plus particulièrement les obsidiennes qui sont des verres naturels ayant une composition voisine de celle des verres industriels courants. Les obsidiennes sont colorées en noir, gris, ou brun rouge, par des impuretés (Fe, Mn, etc.) et contiennent moins de 3% d'eau.

Il est probable que les blocs de verre de silice que l'on trouve dans le désert de Libye proviennent des impacts météoritiques. Toute fois presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement.

VI.2) Verres synthétiques :

Il existe plusieurs substances pouvant former des verres, mais seuls certains d'entre eux ont acquis de par leurs applications et leurs propriétés, une importance pratique. Nous pouvons citer différents types de verres : Verres métalliques, Verres chalcogènes (sulfures, sélénures, tellures), Verres d'oxydes, Verres halogénés ou Verres fluorés, Polymères vitreux, etc. ...

Le domaine des verres est très large; réaliser un état de l'art de tous les verres est un exercice vaste et laborieux. Nous nous sommes limités, dans ce qui suit, à donner un aperçu générale sur les verres d'oxydes, avec un accent spécial sur les verres fluorés et les verres spécifiques qui peuvent en dériver.

VI.3) Verres fluoré :

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, agents nucléants, affinage etc.

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de part leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables.

Des études spectroscopiques ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres MF_6 et de polyèdres plus riches en fluor MF_7 , MF_8 voir MF_{10} . Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon apériodique (**Figure 05**).

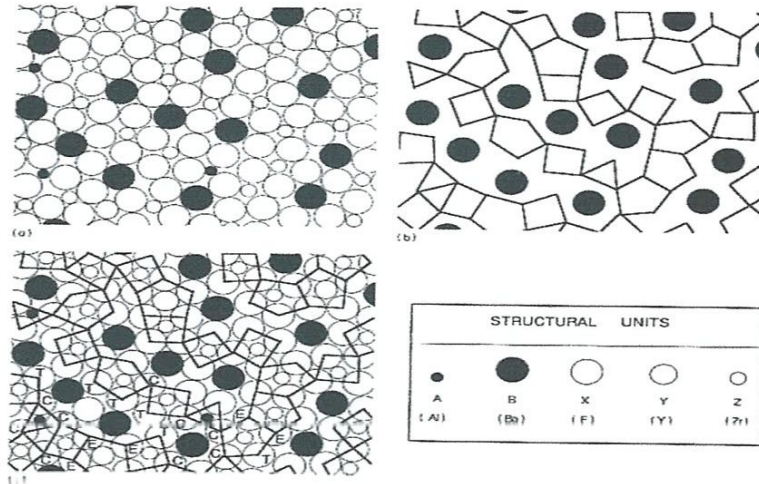


Figure 05: Modèle structural d'un verre fluoré.

(a) modèle de l'empilement désordonné; (b) modèle du réseau ; (c) relation entre (a) et (b).

Ces verres ont une zone de transmission optique qui s'étend de 210 nm dans l'ultraviolet à 7500 nm dans l'infrarouge.

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Heyne a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluorobéryllates formés de l'association du BeF_2 avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par K.H. SUN qui l'amena à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité.

Le fluorure de Béryllium BeF_2 qui est un formateur de verre possède un réseau formé de tétraèdres BeF_4 . Malgré des propriétés optiques intéressantes telles qu'un faible indice de réfraction et une faible dispersion, les premiers verres de BeF_2 n'ont connu aucune application, en raison soit de la toxicité et du coût élevé de béryllium, soit de la forte tendance à la cristallisation des verres basés sur AlF_3 .

Depuis la découverte des verres à base de fluorure de zirconium par les frères Poulain en 1974, des milliers de compositions vitreuses inédites ont été explorées et leur science n'a cessé de se développer jusqu'à ce jour.

Comme les oxydes les divers fluorures agissent en tant que formateurs de verre quand ils sont associés à des modificateurs ou des intermédiaires ; cependant un composé fluoré ne vitrifie jamais seul à l'exception du BeF_3 .

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires ZrF_4 - BaF_2 auxquels on a incorporé des fluorures MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 . L'ion Ba^{2+} brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique.

Dans ce cas le fluorure de baryum joue le rôle de modificateur. Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural. Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres d'oxydes. Les températures caractéristiques sont, pour un verre standard, de 320 °C pour la transition vitreuse, de 450 °C pour la recristallisation, et de 550 °C pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de 4,5 à 5 g/cm³. Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité, de 210 nm dans l'U.V. à 7500 nm dans l'I.R.

L'incorporation de plusieurs autres éléments dans le système précédent ZrF_4 - BaF_2 - MF_n a donné naissance à des verres multicomposants très stables. C'est le cas des verres de fluorure de métaux lourds (HMFG) qui sont devenus depuis, le sujet de nombreuses études.

- Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN (53ZrF_4 - 20BaF_2 - 4LaF_3 - 3AlF_3 - 20NaF) remarquable par sa faible vitesse critique de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres.
- Le verre ZEBLA exempt d'élément alcalin presque aussi stable que le ZBLAN et caractérisé par une vitesse critique de refroidissement de 17 K/mn, a été utilisé également pour le fibrage optique.
- Les verres à base de InF_3 et à base de GaF_3 appartenant toujours à la famille des verres (HMFG) ont été élaborés et étudiés pour leur bonne transparence dans l'infrarouge.
- Miranday a montré que les fluorures trivalents de métaux de transition MF_3 avec $\text{M}=\text{Fe}$, Cr , V , Ga , pouvaient être vitrificateurs. Les recherches ont été poursuivies et ont permis de classer un type nouveau de verres fluorés nommés TMFG : Transition Metal Fluoride Glasses.

Un représentant principal des verres TMFG est le verre PMG ($\text{PbF}_2\text{-MnF}_2\text{-GaF}_3$) découvert et caractérisé par Miranday et collaborateurs. Ce verre possède une faible température de ramollissement (aux environs de 300°C), un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen ($0,3\text{-}6\mu\text{m}$). Les éléments de transition 3d y occupent des sites octaédriques et leurs propriétés magnétiques ouvrent des perspectives pour des effets magnéto-optiques. Ces verres contiennent un taux élevé d'ions paramagnétiques (cations à couche 3d incomplète), qui leur confère de bonnes propriétés magnétiques et électriques.

VI.4) Verres chalcogénures :

On appelle chalcogénures les éléments S, Se, Te. Ils forment eux-mêmes des phases vitreuses. Associés à d'autres éléments, ils forment également des verres binaires (A-B) ou ternaires (A-B-C).[06]

Les verres chalcogénures connaissent d'importantes applications en raison de leurs Propriétés optiques (verres transparents dans l'infrarouge jusqu'à $30\mu\text{m}$) ou électriques photoconductivité utilisée en xérographie).

VI.5) Verres métalliques :

Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Ceux sont soit des alliages métal-métalloïdes (avec un rapport approximatif de (80/20) ou métal-métal.

Parmi les exemples communs de ces verres, citons les verres $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ou $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ souvent évoqués dans des recherches de base ou encore le verre $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ commercialisé sous forme de rubans . Leur structure est de type compact désordonnée. L'une des principales caractéristiques de ces verres est leur haute résistance à la corrosion due à l'absence de dislocations ou de joints de grains.

D'ailleurs leur utilisation comme revêtements anti-corrosion a été possible par vitrification superficielle au laser. Ils ont également des propriétés mécaniques intéressantes et meilleures par rapport aux phases cristallines qui leur sont associées.

VI.6) Verres à anions mixtes :

La recherche des verres spécifiques en vue d'une amélioration des propriétés optoélectroniques est continue. Durant la dernière décennie, des efforts considérables ont été fournis pour trouver de nouveaux verres non conventionnels à ions mixtes : verres oxyhalogénés ($O + X$; $X = F, Cl, Br, I$) ou chalcogalogénés (S ou Se ou $Te + X$), fluorochlorés ou encore fluorophosphatés).

Plusieurs travaux ont reporté l'existence de systèmes vitreux variés constitués principalement de l'association d'oxydes formateurs tels que P_2O_5 , $NaPO_3$, B_2O_3 , As_2O_5 , TeO_2 ou encore SiO_2 avec des fluorures alcalins ou alcalino-terreux. Parmi ces systèmes vitreux mixtes nous pouvons citer : les fluorophosphates, les fluoroarsenates ou encore les fluoroborates etc.

Un intérêt particulier des verres de phosphates réside en ce qu'ils peuvent contenir une proportion notable d'anions autres que l'oxygène. On peut y incorporer une grande quantité de fluorures et obtenir des verres de fluorophosphates dont les propriétés optiques ouvrent des champs d'application très larges. Par exemple ils peuvent avoir un faible indice de réfraction non linéaire et une faible dispersion, ce qui les rendent indispensables pour la réalisation d'optiques achromatiques ou pour les lasers de très haute puissance.

Des travaux antérieurs ont montré que des verres fluorophosphates à base d'étain ont un bas à bas point de fusion et ne sont pas hygroscopiques. L'intérêt primordial des fluorophosphates est leur aptitude à recevoir des dopants sans que cela ne perturbe leur stabilité thermique.

Plusieurs compositions stables à base de l'association $NaPO_3$ - BaF_2 ont été décrites, notamment celles riches en ions de terres rares.

L'étude des domaines vitreux montre par ailleurs que la zone favorable à la vitrification est d'autant plus réduite que le rayon ionique de la terre rare est plus grand. Ces travaux ont été repris plus récemment pour des études magnétiques-optiques en vue de la réalisation de rotateurs de Faraday. Plus récemment, dans ses travaux de thèse, J.Jiang a utilisé le fluorure de cérium comme dopant dans les verres fluorohafnates et les verres

fluorophosphates pour réaliser un scintillateur rapide avec un rendement lumineux de scintillation très élevé.

Les verres fluorophosphates possèdent également des propriétés intéressantes concernant la conductivité ionique.

Il existe également des verres mixtes formés à partir de cations non conventionnels tels que le Mn, Ti, Ta, V, Mo ou W .

VI.7) Verres d'oxydes :

La silice SiO_2 étant le formateur de verre par excellence. La silice vitreuse appelée aussi « quartz fondu » est un verre type dont la structure à base de tétraèdres SiO_4 forme un réseau tridimensionnel désordonné.

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5 μm , leur T_g supérieure à 1000°C . De plus, ces verres présentent une grande stabilité thermique et une résistance très élevée à la corrosion. Ce sont des matériaux vedettes des fibres optiques pour télécommunications. Ils possèdent également de nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tubes, etc...

Les verres classiques dérivent de la silice SiO_2 . Une grande quantité de matériaux inorganiques est capable de former des verres à base d'oxydes. Les principaux oxydes formateurs de verres sont SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 et P_2O_5 . Ils proviennent tous d'une région particulière de la table de classification périodique (colonnes 13, 14 et 15) : Ce sont des oxydes d'éléments à électronégativité intermédiaire dont les liaisons avec l'oxygène présentent un caractère intermédiaire iono-covalent. Les structures qui en résultent peuvent être regardées comme des structures polymériques tridimensionnelles. Ces quatre oxydes peuvent vitrifier seuls.

L'anhydride borique B_2O_3 est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée est très difficile. Sa structure est à base de d'unités triangulaires BO_3 . Du fait de son caractère hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul mais il entre dans la composition de nombreux verres industriels.

GeO_2 forme un verre isostructural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 , son importance est surtout d'ordre fondamental. L'anhydride phosphorique P_2O_5 comme les trois autres, est un formateur de réseau vitreux dont les tétraèdres PO_4 constituent la base de l'ossature du réseau. Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales π . Nous revenons sur la structure des phosphates ultérieurement puisqu'il entre dans la composition de nos verres étudiés. A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement. Les oxydes formateurs de verres peuvent former des verres lorsqu'ils sont mélangés entre eux ou avec d'autres oxydes modificateurs (oxydes alcalins ou alcalino-terreux) ou intermédiaires (Al_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2).

Ces derniers, améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. Par exemple PbO augmente l'indice de réfraction, et la résistivité électrique, il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X, il diminue la T_g . Quand aux alcalins ils sont utilisés pour abaisser la température d'élaboration élevée de la silice pure ($\sim 1800^\circ\text{C}$) C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est hygroscopique) et augmente le coefficient de dilatation. CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

L'extension est allée sur plusieurs éléments du tableau périodique tels que les verres d'oxyde de métaux lourds « HMOG » qui ont fait l'objet de nombreux travaux intéressants de par leurs propriétés optiques spécifiques.[02]

Chapitre II

Propriétés du verre

I. Propriétés rhéologiques :

La rhéologie est une science qui étudie les phénomènes de déformation et d'écoulement des solides et des fluides sous l'action des forces extérieures (mécaniques). Les verres par leur structure possèdent un comportement rhéologique très complexe. En effet aux températures très élevées les verres ont les propriétés des liquides visqueux et à des températures inférieures à T_g la cohésion est grande, ils ont l'apparence d'un solide élastique.[07]

➤ La viscosité du verre :

Le verre est un liquide en surfusion n'a pas de point de fusion défini comme dans le cas des métaux. Ainsi il se ramollit au fur et à mesure de l'augmentation de la température passant par différents domaines de viscosité, celle-ci n'étant pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend de la nature et la structure du verre.

Le phénomène de viscosité est lié avec les forces de frottement entre deux couches de n'importe quel corps. La cause de la viscosité est la transition des particules d'une couche à une autre. La viscosité a la même mesure que la force (en dynes) qu'il faudrait appliquer à 1cm^2 d'un feuillet du fluide considéré pour le déplacer à une vitesse uniforme de 1cm/s par rapport à un autre feuillet parallèle situé à 1cm du précédent.

La viscosité s'exprime en poises.

NEWTON a proposé une formule liant les forces agissantes sur la surface des couches et la vitesse de déplacement des couches l'une par rapport à l'autre.

Cette relation se traduit par la formule suivante :

$$F = \eta \cdot S \cdot dv/dx \quad (1)$$

η : coefficient de viscosité

F : force agissante sur la couche

S : surface

dv / dx : gradient de déplacement

L'unité de mesure est Pa.S, lorsque la surface de frottement exercée sur une surface de 1m^2 et de 1N pour une variation de vitesse $dv = 1\text{m/s}$ sur une distance $dx = 1\text{m}$.

La viscosité cinématique est exprimée comme suite :

$$V = \eta / d$$

V : viscosité cinématique

d : densité

Tableau 02 : valeurs de viscosité pour les différents régimes d'élaboration et de traitement du verre selon PAVLOUCHKINE

Viscosité (Pa.s)	Les points (procédés)
$10^{19} - 10^{20}$	A température 18-26 °C
$10^{13,5}$	Température < Température de recuisson
$10^{12,5}$	Température de transformation Tg
10^{12}	Température > Température de recuisson
$10^7 - 10^8$	Bombage
10^7	Combage
$10^{6,6}$	Température de ramollissement
$10^4 - 10^7$	Pressage
$10^3 - 10^6$	Laminage
10^3	Etirage (procédé fourcault)
$10^2 - 10^{2,5}$	Fabrication manuelle
$10^{1,5}$	Température des liquides
30 - 40	Coulage
10	Température > Température d'élaboration

II. Dépendance de la viscosité :

II.1) Influence de la température :

La viscosité est un paramètre très important dans le processus d'élaboration du verre. En effet, la viscosité conditionne le mode de fabrication des verres industriels celle-ci étant un point primordial.

Lorsque la température augmente la viscosité diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement et enfin plus lentement pour atteindre, aux températures de fusion une valeur de

10^{12} poises. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à haute température le pouvoir de mobilité des éléments structuraux est grande et les forces de liaison tendent à se rompre.

Le verre à la température de fusion, la rupture des liaisons est semi totale et qui croit progressivement avec l'énergie thermique, ainsi il apparaît des fragments de dimensions relativement élevées d'où les déplacements sont limités et ainsi une viscosité élevée. Inversement par refroidissement des liaisons se referment progressivement et la viscosité augmente.

II.2) L'allure thermique de la viscosité :

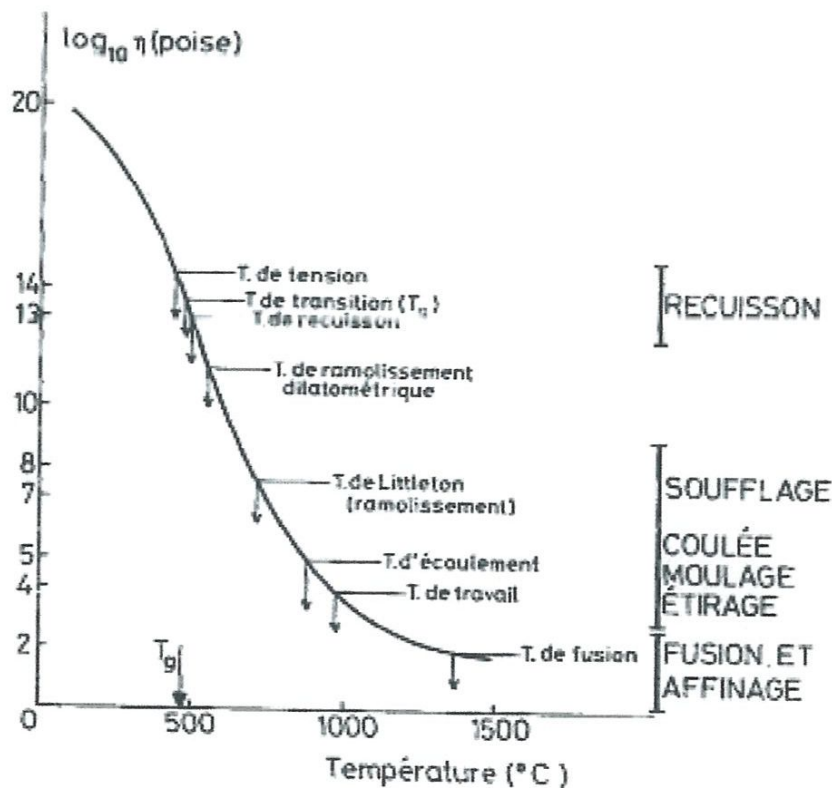


Figure 06 : L'allure thermique de la viscosité

L'allure thermique de la viscosité est une caractéristique importante dans le processus d'élaboration du verre puisque c'est elle qui détermine le régime de fusion, le recuisson et le mode de façonnage. Cette courbe est caractérisée par la formule suivante :

$$\eta = A \cdot e^{E_n/RT} \quad (2)$$

$$A = N \cdot h / V$$

Cette formule est valable pour le domaine $[T_g - T_f]$

A : constante qui dépend de la composition chimique du matériau.

N : nombre d'Avogadro

h : constante de Planck

V : volume molaire du corps

E_n : Energie libre d'activation d'écoulement du verre en [Kj /mol]

R : constante universelle des gaz, $R= 8.32$ [Kj/ Kmol]

T : Température en [K].

D'autres formules ont été élaborées afin d'approcher au maximum la dépendance de la viscosité en fonction de la température.

Equation de TAMMAN- FOGEL – FULCIER

$$\text{Log}\eta = A + B(T - T_0) \quad (3)$$

Cette formule est valable est précise dans l'intervalle de viscosité $[10 - 10^{11}]$

A, B, T_0 sont déterminés expérimentalement en mesurant trois valeurs de viscosité.

Equation d'EUSTROPIEV:

$$\eta = A \cdot \text{Exp}(E_0/T^2) \quad (4)$$

L'énergie d'activation du flux visqueux est la puissance nécessaire pour former les vides et défauts dans la structure du verre et des particules par rapport aux autres dans les vides.

II.3) La tension superficielle :

Elle joue un grand rôle lors de la fusion du verre et au cours des étapes de fabrication.

On la définit comme suit:

Une particule située à l'intérieur d'un corps est attirée par toutes les particules voisines, si bien que la résultante est nulle. Si au contraire cette particule se trouve à la surface, il n'y a pas de force de ce côté et il s'en suit une force résultante dirigée vers l'intérieur, pour amener une particule de l'intérieur à la surface, il faut fournir un travail déterminé, les corps ayant une grande surface ont une énergie plus grande et ont tendance à prendre une énergie plus faible en diminuant la surface, les liquides prennent ainsi la forme sphérique.[07]

L'agrandissement d'une particule suppose le transport de particules depuis l'intérieur vers l'extérieur, ce qui exige par conséquent une dépense d'énergie : l'énergie nécessaire pour former une nouvelle surface de 1m^2 est dit énergie libre superficielle, elle a pour unité [j/m²].

En général, la notion de tension superficielle σ mesurée en N/m est plus courante:

$$\sigma = A/S \left[\text{j/m}^2 \right] \quad (5)$$

La diminution de l'énergie superficielle n'a pas seulement lieu physiquement par changement de la forme de la surface mais il peut y avoir aussi une influence chimique par le fait que se rassemblent les particules qui sont liées à l'intérieur par des forces moindres.

II.4) Influence de la composition :

La dépendance de la viscosité et de la composition chimique est conditionnée par la rigidité des liaisons chimiques et le degré de cohérence réticulaire.

Lorsqu'on passe des verres à un constituant aux verres à plusieurs constituants, il résulte des considérations structurales que les coupures affaiblissent le réseau, diminuant la viscosité comme c'est le cas des oxydes alcalins qui abaissent la viscosité à toutes les températures. On effet, l'introduction des ions alcalins diminuent brusquement la viscosité à cause du volume des ions Li^+ , Na^+ , K^+ qui est petit et ainsi plus mobile.

III. Propriétés mécaniques :

III.1) La dureté :

La dureté en général est la résistance d'un solide à la pénétration d'une pointe, d'une bille d'un outil, c'est à dire à la déformation de la surface.

Dans l'industrie verrière, la dureté est une des propriétés la plus importante, c'est une grandeur qui nous détermine les verres durs et les verres tendres. Pour différencier les verres à faible coefficient de dilatation qui se ramollissent à température élevée (verres durs), des verres à coefficient de dilatation élevée (supérieur à $50 \cdot 10^{-7}$) qui se ramollissent à température relativement basse (verres tendres).

Le classement des verres, au point de vue de la dureté dépend de la méthode d'essai. Ces différentes méthodes : rayure, abrasion, empreinte reposent sur des principes différents, elles conduisent donc à des résultats qui ne sont pas comparables. D'autres essais tels que celui du céléromètre ont été faits pour établir un classement plus précis. Ce classement se base

soit sur la valeur de la force nécessaire pour créer une rayure de dimension donnée, soit sur les dimensions d'une rayure créer sous l'effet d'une donnée.

III.2) La résistance mécanique :

La résistance mécanique d'un matériau, est son aptitude à résister aux forces destructives. Il existe plusieurs types de résistance mécanique selon la nature des forces destructives appliquées, on cite :

➤ **Résistance à la traction**

La limite de rupture à la traction est la charge maximale produisant la rupture au cours d'un essai de traction cette charge étant rapportée à la section de l'éprouvette. Sa valeur est une vingtaine de fois plus faible que celle de la résistance à la compression.

Elle dépend de nombreux facteurs :

- Dimensions de l'éprouvette
- Etat de surface de l'éprouvette
- Température pendant l'essai
- Durée de l'application de la charge

➤ **Résistance a la flexion**

La flexion est la méthode la plus apte à la mesure de la résistance du verre, en comparaison avec la traction qui provoque des tensions pendant le démarrage des machines de traction. Par contre pour la flexion l'échantillon ne subit aucune tension causée par serrage.

Pour le verre ordinaire, elle a une valeur faible allant de 0,03 à 0,12 Gpa. On doit, cependant, faire la distinction entre la résistance théorique et pratique. La constante de proportionnalité E qui apparaît dans cette équation est appelée module de YOUNG ou module d'élasticité.

III.3) Caractéristiques mécaniques en fonction de la température :

À température ambiante, loin de la température de transition vitreuse, le verre possède une viscosité supérieure à 10^{19} Pa. s. Il peut être considéré comme un solide. Sous l'effet d'une contrainte de tension B croissante, la déformation varie proportionnellement à la contrainte, et cela jusqu'à la rupture.

La rupture survient brutalement sans qu'elle puisse être détectée préalablement. On dit que le verre est un matériau fragile. Il ne présente aucune plasticité macroscopique. En fait, l'expérience de tension ne peut être correctement effectuée que pour les fibres de faible diamètre.

Dans la plupart des cas, le module d'Young E , est obtenu par des essais de flexion trois points ou quatre points en statique. En dynamique, on utilise la mise en résonance de barreaux où la propagation d'ondes longitudinales et transversales générées par des matériaux piézoélectriques.

Dans l'expérience précédente, le comportement du verre est celui d'un solide de Hooke

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (6)$$

Où : ε : est la déformation.

Le verre étant isotrope, le couple de modules E et G (module de cisaillement) est suffisant pour calculer le coefficient de Poisson ν :

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (7)$$

Le verre montre un comportement élastique quasiment parfait jusqu'à des températures proches de la transition vitreuse. Cependant, certains verres, contenant des ions extrêmement mobiles (ions alcalins), peuvent présenter une faible élasticité différée (anélasticité) associée à la diffusion sous contrainte de ces ions.

Cette élasticité différée est le plus souvent analysée en soumettant le verre à une contrainte sinusoïdale (pendule de torsion, résonance de barreau, propagation d'ondes ultrasonores). Le déphasage entre la contrainte et la déformation, est aussi appelé frottement interne.

Dans le domaine de transition, le comportement du matériau devient viscoélastique. Pour une contrainte rapidement appliquée, le matériau présente une élasticité dont une partie est différée. Pour une contrainte augmentant lentement, le matériau se comporte comme un fluide visqueux de viscosité μ . Le comportement viscoélastique se manifeste par la superposition des réponses à une sollicitation donnée. Supposons que l'on soumette brusquement un verre, dans son domaine viscoélastique, à une contrainte de tension uni axiale constante.

La réponse du matériau peut être décomposée en :

- Une réponse élastique instantanée ϵ_0 de valeur finie indépendante du temps ;
- Une réponse élastique différée ϵ_d qui dépend du temps ;
- Une réponse visqueuse ϵ_v qui dépend du temps et qui est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu.

A une température supérieure à celle de la transition vitreuse, une baguette de verre, soumise à une faible charge pendant un temps très long, s'étire. Elle a le comportement d'un matériau visqueux. [07]

Au contraire, la même baguette soumise à une contrainte de forte amplitude pendant un temps très bref se rompt brutalement comme elle le ferait à température ambiante. Elle se comporte alors comme un solide élastique fragile. De manière identique, si on utilise une méthode de mesure haute fréquence, le liquide visqueux à très haute température présentera une déformation élastique associée à la contrainte induite.

Le verre porté à des températures élevées se comporte comme un fluide visqueux. Ce matériau peut trouver des applications dans la lubrification à haute température pour l'extrusion ou le matriçage de métaux.

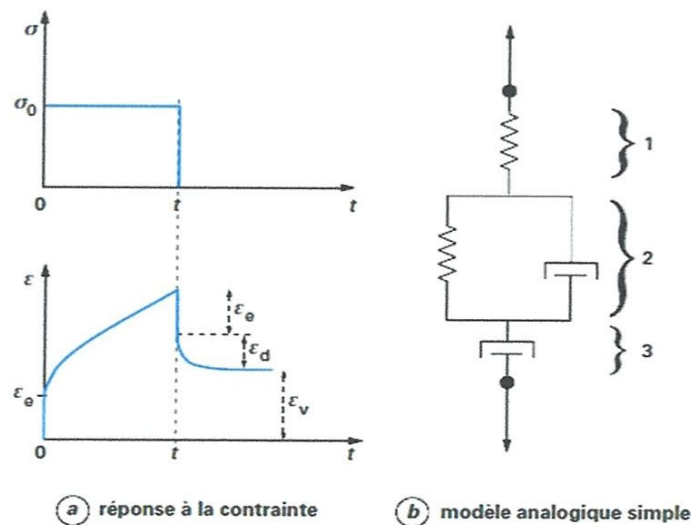


Figure 07 : Contrainte de tension appliquée a un verre dans le domaine viscoélastique et réponse du matériau

III.4) La rupture :

Comme on l'a vu, un verre soumis à une contrainte croissante se rompt brutalement. L'analyse du faciès de rupture (fractographie) permet d'accéder à de nombreuses informations. Le faciès de rupture fait apparaître trois zones distinctes (**Figure 08**).

La zone A est la zone miroir en raison du fait que, macroscopiquement, elle apparaît comme ayant une surface non rugueuse parfaitement polie. En fait, les mesures au microscope à champ de force (Mode tapping) montre l'existence d'une rugosité. Cette zone contient le défaut initial ayant provoqué l'amorce de fissuration.

On peut donc rechercher la cause de la fissuration. Cette zone, délimitée par la surface d'un cercle (ou d'une portion de cercle), est suivie d'une zone dite grenue B. Cette zone de faible étendue est très rugueuse. Elle est suivie de la zone de striction C, où la fissure présente de nombreux branchements.

Lors d'une rupture brutale, la vitesse de fissuration atteint une valeur limite V_m , caractéristique pour chaque verre :

$$V_m = 0.38 \sqrt{E/\rho} \quad (8)$$

Où :

E : est le module d'Young.

ρ : la masse volumique.

Une autre expression de la vitesse a été proposée par Kerkhof.

$$V_m = 2 \sqrt{\gamma/\rho r_0} \quad (9)$$

Où :

γ : est l'énergie de surface de fracture et r_0 la distance moyenne inter atomique.

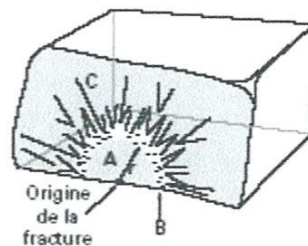


Figure 08 : Schéma d'un faciès de rupture

IV. Propriétés thermiques :

La fabrication du verre est un processus mettant en jeu des températures très élevées, si bien que les propriétés thermiques jouent un rôle important. En outre la connaissance de la chaleur massique est particulièrement importante pour l'étude de la nature du verre.[07]

IV.1) Chaleur spécifique :

La chaleur spécifique représente la quantité de chaleur absorbée par une unité de masse du verre quand il s'échauffe d'un degré.

Pour réchauffer un produit de masse m d'une température T_1 à une température T_2 , il faut dépenser une quantité de chaleur Q tel que.

$$Q = C_p .m.(T_1 - T_2) \quad (10)$$

Où :

Q : quantité de chaleur en joule

C_p : chaleur spécifique massique à pression constante (j /kg. °C)

m : masse en Kg

ΔT : variation de la température en °C

Pour les verres silicatés C_p est comprise entre 0.3 et 1.05 kj /kg. °C

➤ **Dépendance de la chaleur spécifique :**

a) **Influence de la température**

Quoique la chaleur spécifique est considérée comme étant la variation de l'enthalpie par rapport au temps.

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (11)$$

Et quoique celle-ci est fonction de la température représentée par la formule suivante :

$$C_p = C_v + (\beta T / \rho x) \quad (12)$$

β : coefficient de dilatation cubique

ρ : masse volumique

x : compressibilité

T : température

L'influence de celle-ci sur la chaleur spécifique d'un verre industriel reste faible (75.2 % SiO₂, 1.6 % Al₂O₃, 8.4 % CaO, 0.6 %K₂O et 14.2 % Na₂O), la chaleur spécifique dans les

Intervalles de température est :

20 à 100°C \implies 0.202 Cal/g degré

20 à 700°C \implies 0.265 Cal/g degré

20 à 1300°C \implies 0.294 Cal/g degré

b) Influence de la composition chimique

Il n'existe pas de dépendance directe entre la chaleur spécifique massique et la composition chimique du verre mais il est cependant possible de déterminer la chaleur spécifique par un calcul à partir des constituants mais cette théorie n'est valable que pour un intervalle de température donné (20 à 100 °C). Pour ça on peut utiliser la formule suivante :

$$C_p = \sum C_{p_i} p_i \quad (13)$$

C_{p_i} : chaleur spécifique moyenne à pression constante de chaque constituant

P_i : pourcentage en poids de chaque constituant

L'augmentation de la teneur en oxydes modificateurs entraîne une augmentation de la chaleur spécifique massique contrairement au PbO qui diminue sensiblement la chaleur spécifique.

IV.2) Conductibilité thermique :

C'est le pouvoir ou la capacité d'un matériau de transmettre à travers son épaisseur un flux thermique résultant d'une différence entre la température qui régie entre les surfaces d'un échantillon. Ceci peut être justifié par la formule suivante :

$$Q = \lambda F \cdot (T_2 - T_1) \cdot \tau / e \quad (14)$$

λ : coefficient de conductibilité thermique en j/m.sec.°C

τ : temps en sec.

e : épaisseur en m.

F : surface en m²

Généralement le coefficient de conductibilité thermique des verres silicates est compris entre 0.85 à 1.34 j/m.°C.S.

Le transfert de chaleur dans les verres peut avoir lieu par conduction et par rayonnement. La conduction s'effectue généralement à des températures moyennes. Le rayonnement s'effectue à haute température.

Donc on définit la conductibilité thermique par conduction λ_c par la relation suivante :

$$dQ/dt = (-\lambda_c \cdot S \cdot dT)/dx \quad (15)$$

S : surface par laquelle s'écoule la quantité de chaleur dQ perpendiculairement.

dt : le temps pendant lequel s'écoule dQ.

dt/dx : le gradient de la température

La conductibilité par rayonnement λ_r est régit par la formule suivante :

$$\lambda_r = (16\sigma n^2 \cdot T^3)/3K \quad (16)$$

σ : Constante de Stéphan-boltzmann

n : indice de réfraction

T : température

K : coefficient d'absorption

La conductibilité thermique est inversement proportionnelle à l'augmentation des oxydes modificateurs, ainsi l'introduction des alcalins entraîne un abaissement de λ_c , beaucoup plus importante pour K_2O que Na_2O .

IV.3) Dilatation thermique :

La dilatation thermique est une propriété aussi importante que la viscosité et d'une importance majeure qui se produit surtout lors du refroidissement de la fonte, chaque particule de la matière oscille par suite de l'énergie thermique, lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules.

Ainsi deux atomes liés l'un à l'autre par des forces (non- harmonique) voient leur distance augmentée à cause de ce processus et cela signifie que lorsque la température s'élève il se produit une dilatation.

On caractérise la dilatation thermique par :

- Le coefficient de dilatation linéaire α (coefficient moyen d'augmentation de la longueur)
- Le coefficient de dilatation cubique β (coefficient moyen d'augmentation de volume).

Le coefficient de dilatation linéaire augmente avec l'augmentation de la température. Le passage du verre de l'état figé à l'état fondu avec l'augmentation de la dilatation correspond à ce dernier état constitue le principe de la détermination de la température de transformation.

Le verre de silice à une structure désordonnée par la suite des liaisons Si-O fortes les possibilités d'oscillations des atomes qui le constitue est limité.

Le coefficient de dilatation est par conséquent très petit pour le verre de silice.

Par l'introduction d'oxydes alcalins binaires cela ne change pas beaucoup de possibilités d'oscillation des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

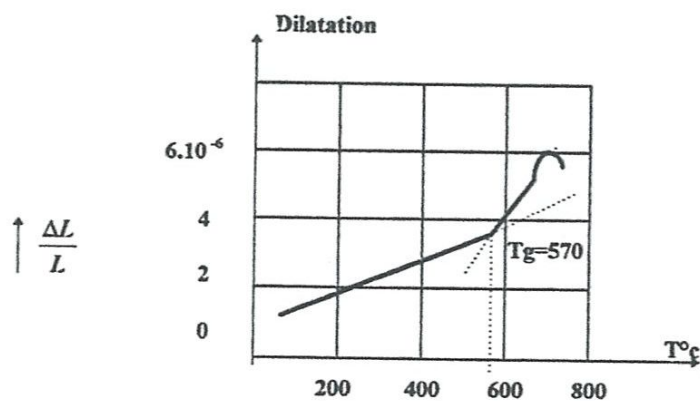


Figure 09 : La courbe de dilatation thermique en fonction de la température

V. Propriétés optiques du verre :

V.1) Réfraction :

Si un rayon lumineux passe de l'air où sa vitesse est très voisine de la vitesse maximum C_0 , dans le verre, sa vitesse de propagation se trouve alors réduite suite des interactions qui s'effectuent entre les rayonnements lumineux et les ions qui composent le verre. Ce phénomène peut être décrit par la loi de réfraction :

$$n = C_0 / C = \sin \alpha / \sin \beta \quad (17)$$

Où :

n : l'indice de réfraction.

α et β : angle de rayon lumineux avec la normale respectivement dans l'air et dans le verre.

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ . Cette dépendance est appelée dispersion.

$$D = dn / d \lambda$$

La dispersion est caractérisée par le nombre d'abbé ν

$$\nu = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (18)$$

Où :

n_F : indice de réfraction pour $\lambda = 486,1 \text{ nm}$ (raie bleue de H)

n_C : indice de réfraction pour $\lambda = 656,08 \text{ nm}$

$n_D - 1$: dispersion partielle

$n_F - n_C$: dispersion principale

Les verres avec n faible et $\nu > 55$ s'appellent les verres CROWNS

n élevé et $\nu < 50$ s'appellent les verres FLINTS

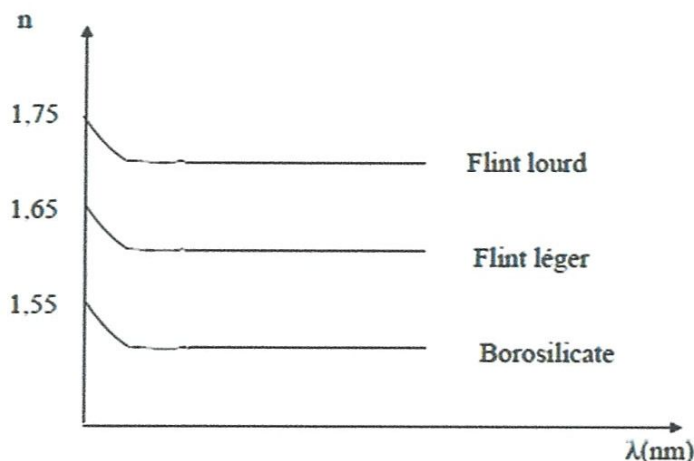


Figure 10 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde

➤ **Influence de la composition :**

Dans le verre de silice il n'y a que des oxygènes pontants, possèdent une polarisabilité faible. De ce fait, Le verre de silice a un indice de réfraction relativement faible avec $n_D = 1,4589$.

Dans les silicates alcalins binaires, il existe des oxygènes non pontants qui ont une polarisabilité plus grande, ce qui a pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction.

➤ **Influence de la température :**

On peut déduire de l'équation ci après que l'indice de réfraction dépend de la masse volumique.

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\partial n}{\partial T} + \frac{\partial n}{\partial \rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} = \frac{\partial n}{\partial T} - \beta \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial \rho} \quad (19)$$

Où β est le coefficient de dilatation cubique et $\partial n / \partial T$ représente l'influence de la température sur l'indice de réfraction à masse volumique constante, ce facteur dépend de la polarisabilité.

Si la température croit, l'influence des cations sur les ions O^{2-} devient plus faible, la polarisabilité augmente faiblement, et le coefficient $\partial n / \partial T$ est également positif.

$\delta n/\delta T$ Peut aussi bien prendre une valeur négative qu'une valeur positive, c'est-à-dire que ne peut croître lorsque la température augmente.

V.2) Transmission optique :

L'utilisation courante des verres d'oxydes est liée à leur bonne transmission dans la partie optique (U.V + visible+ infrarouge) du spectre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'oeil humain, est dû à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultraviolet alors que les vibrations propres des ions constituants du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge.

L'absorption dans le visible résulte de la superposition des (queues) des transitions électroniques et vibrationnelles aux quelles il faut ajouter les contributions dues aux impuretés tels que les ions des éléments de transition et les centres de couleur. Cette propriété est caractérisée pour trois facteurs :

➤ Facteur de transmission T

C'est le rapport du flux lumineux émergent F_e au flux incident F_o :

$$T = F_e / F_o$$

Pour un produit donné, ce facteur de transmission varie avec la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

➤ Facteur d'absorption A

C'est le rapport du flux lumineux absorbé F_a au flux incident F_i :

$$A = F_a / F_i$$

- Dans le spectre visible ($\lambda = 0,4$ à $0,8 \mu\text{m}$) le facteur d'absorption de la plus part des verres utilisée en vitrage a sensiblement la même valeur, de l'ordre de 2% dans toute l'étendue du spectre ce chiffre est valable pour des produits de faible épaisseur.
- Dans le spectre ultraviolet ($\lambda < 0,4 \mu\text{m}$). Jusqu'à $0,36 \mu\text{m}$, l'absorption par les verres ordinaires demeure du même ordre de grandeur que le spectre visible.
- Dans le spectre infrarouge ($\lambda > 0,8 \mu\text{m}$). L'absorption est faible jusqu'à $2 \mu\text{m}$, puis augmente très fortement, pour être pratiquement totale au delà de $5 \mu\text{m}$.

➤ **Facteur de réflexion**

La réflexion est une propriété optique aussi intéressante elle se passe toujours sur la frontière entre le corps dense et l'air. Donc la réflexion c'est le rapport de flux lumineux F_r au flux incident F_i

$$R = F_r / F_i$$

VI. Propriétés électriques :

L'électrotechnique est l'un des nombreux domaines d'application du verre, à cet effet les propriétés électriques du verre, aux températures normales, sont le plus souvent prépondérantes, tandis que les propriétés électriques aux températures élevées sont importantes par exemple, pour la fusion électrique.[07]

➤ **Conductivité électrique :**

Un corps est électriquement conducteur si les électrons ou les ions libres à l'intérieur de ce corps permettent le transport de courant. Cette propriété est caractérisée par la conductivité électrique volumique X qui représente la conductance d'un corps cylindrique de section 1 cm^2 et de longueur 1 cm . La valeur inverse de X est la résistivité électrique volumique ρ . L'unité de ρ est $\Omega \cdot \text{cm}$ celle de X est s/cm .

Au point de vue de leurs structures, les verres sont formés d'un réseau dans lequel s'insèrent les cations modificateurs. Puisque ceux-ci avant tout les ions alcalins, sont liés dans le réseau surtout de façon ionique, ils ont une certaine mobilité, si bien que les verres possèdent une faible conductivité électrique. Il avait été constaté depuis longtemps que la loi de Faraday était ainsi observée.

a) Dépendance de la composition :

La conductivité dépend d'une manière complexe de la composition.

Les études les plus récentes sur un verre $\text{Na}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ par ENGEL et TOMAZAWA ont donné pour f une valeur de 0,5 et ainsi ils ont montré que la diffusion de Na dans ces conditions était indépendante du champ électrique. Si un verre ne contient pas de modificateur de réseau, il doit posséder une conductivité très faible.

Pour le verre de B_2O_3 pur, on devrait s'attendre aussi à une résistivité très élevée. En passant aux verres de silicates alcalins on constate alors que deux facteurs agissent sur la conductivité, la force de liaison des ions dans le réseau et leurs dimensions.

L'introduction de l'ion K^+ est plus faiblement lié, mais à cause de son rayon plus il oppose une résistance plus à la migration, tandis que pour l'ion Li^+ c'est le contraire.

Généralement ρ augmente faiblement dans l'ordre de $Li - Na - K - CaO$ consolide la structure et conduit de ce fait à une forte augmentation de la résistivité.

b) Influence de la température

L'interprétation de la formule qui suit conduit à la mise en évidence de l'influence de la température sur la conductivité électrique.

$$\ln X = A - E_x / RT \quad (20)$$

E_x : l'énergie d'activation de la conductivité électrique.

A : Une grandeur en fonction de la température.

$$A = Cte. \ln 1/T$$

L'idée que la mobilité et par conséquent la conductivité électrique ainsi l'influence de la température est principalement déterminée par l'énergie d'activation, pour les verres habituels elle est de l'ordre de 80kj/mole. Cette énergie est déterminée par le franchissement de la barrière de potentiel.

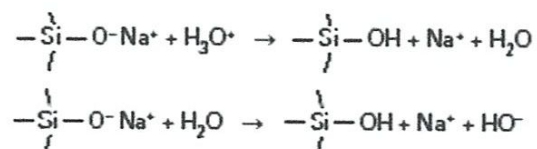
VII. Propriétés chimiques :

La durabilité chimique est l'expression de la résistance du matériau à un environnement. Pour un verre, elle exprime sa résistance à la dégradation dans les solutions aqueuses. Cette grandeur est généralement rapportée à l'unité de surface de matière par unité de temps.

Les tests de corrosion sont adaptés à la fonction du verre, mais, en général, on exprime la perte en masse par unité de temps de l'échantillon dont le volume est bien inférieur à celui de la solution corrosive.

Dans les verres de silicates classiques contenant des oxydes alcalins, l'ion alcalin est très mobile. La surface d'un verre, laissé au contact de l'air, s'enrichit progressivement en alcalin qui réagit avec le CO_2 ambiant pour donner un carbonate soluble.

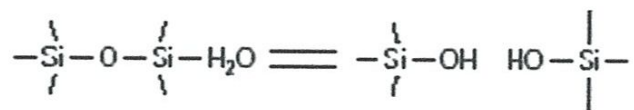
Au contact d'une solution aqueuse de pH neutre, le sodium est échangé par les protons de la solution suivant le schéma réactionnel.



Une solution acide favorise cet échange ; une solution basique, à base de sel de sodium, limite cette réaction. La conséquence directe d'une corrosion menée sans renouvellement d'eau est que le pH d'une eau pure augmente progressivement en raison de la libération des alcalins du verre.

L'échange ionique est cependant moindre si l'ion alcalin joue le rôle de compensateur de charge au voisinage des groupes $(\text{AlO}_4)^-$ ou $(\text{BO}_4)^-$.

Le deuxième type de mécanisme impliqué dans la corrosion est l'hydrolyse du réseau selon la réaction.



Cette réaction, favorisée en milieu basique (OH^-) est une attaque nucléophile nécessitant un réarrangement atomique. Les atomes de silicium liés à des oxygènes non pontants sont plus mobiles et facilitent cette réaction.

La réaction est favorisée au niveau des entités structurales sous contrainte (cycles à 3 ou 4 atomes de silicium) ou en présence d'une contrainte externe. Notons que la réaction inverse de polycondensation ou de restructuration peut également se produire si la localisation des deux groupes dans le réseau le permet.

Ce phénomène entraîne une restructuration des couches altérées. Dans des solutions très basiques ($\text{pH} > 10$), l'hydrolyse du réseau est totale et conduit à la dissolution du verre. Les verres résistants aux solutions basiques (par exemple, au contact du ciment) sont des verres contenant une quantité appréciable de zircone, ZrO_2 . Préalablement à ces deux réactions essentielles qui sont la cause de la corrosion, l'eau doit diffuser au travers du réseau vitreux. Cette diffusion dépend de la constitution du réseau.

La molécule d'eau de diamètre égal à 0,28 nm, diffuse librement si le verre est constitué par des anneaux de grande taille ($n > 6$, où n : est le nombre de silicium). Au contraire, l'hydrolyse d'une liaison Si–O–Si est nécessaire pour $n < 6$. Il y a donc limitation à la diffusion de l'eau moléculaire.

Cependant, si le nombre de tétraèdres formant le cycle est faible $n = 3, 4, \dots$ l'hydrolyse est facilitée en raison de la contrainte interne associée aux angles de liaisons des cycles. Dans quelques verres, il a été noté une expansion du réseau causée par la diffusion de l'eau moléculaire.

La corrosion des verres est un phénomène complexe qui peut prendre des formes variées suivant :

- La nature et la composition du verre.
- Le PH et la nature des sels dissous dans la solution de corrosion.
- Le renouvellement éventuel de la solution.
- La température.
- L'état de contrainte du verre.

VII.1) Verres durables :

Les verres de bonne durabilité chimique sont les verres de silicates. Le verre de silice est un verre inattaquable par les solutions acides. Seul l'acide fluorhydrique réagit avec les verres de silicates. Il est d'ailleurs utilisé pour le gravage et la décoration. Par contre, la silice est solubilisée à $\text{pH} > 11$ sous forme d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$, ce monomère pouvant polycondenser pour donner des anions de plus grandes longueurs.

Contrairement au verre de silice, le verre à vitre subit, à pH acide, un échange ionique entre les ions alcalins et les protons de la solution. Cette attaque laisse un gel de surface essentiellement constitué par un squelette de silice hydratée.

La bonne durabilité chimique des borosilicates de sodium de laboratoire (Pyrex) doit être attribuée à l'existence d'une micro séparation de phase. Après lavage et départ de la phase borate, la surface est essentiellement constituée par un verre à haute teneur en SiO_2 . En effet, le bore, comme les alcalins, est un élément qui passe facilement en solution. Il est souvent utilisé comme traceur de corrosion.

La corrosion des borosilicates a fait l'objet d'une étude complète en fonction de leur structure. Dans la majeure partie des cas, c'est l'hydrolyse du réseau qui contrôle la cinétique de corrosion.

En raison de son inertie chimique et de sa grande durabilité, le verre a été choisi comme matériau permettant de confiner les déchets radioactifs. Pour cette application très particulière, le verre choisi est d'une extrême durabilité. Sa composition a été optimisée de manière à ce qu'aucune altération ne puisse entraîner un départ des éléments radioactifs dans la solution aqueuse environnante. Le succès du verre dans cette fonction de confinement est maintenant étendue aux déchets industriels, hospitaliers et aux cendres provenant de l'incinération des déchets domestiques.

VII.2) Verres à durabilité contrôlée :

La durabilité chimique d'un verre peut être modifiée à volonté par la composition. Les verres de silicates de sodium ayant une teneur en Na_2O voisine de 50 % sont totalement solubles dans l'eau.

Les sels minéraux nécessaires à la croissance des plantes peuvent être produits par la solubilisation ou attaque par les acides chimiques de verres de composition adaptée. Na, K, Mg, Fe, Cu, P, sont les éléments essentiels des verres utilisés en tant que fertilisants. Ces verres sont élaborés sous forme de nappe de fibres. La fibre se dégrade peu à peu lors de l'arrosage en libérant progressivement les sels indispensables à la nutrition des plantes.

Des verres silicophosphates, plus rarement des borosilicates, contenant les éléments Zn, Cu, Mo, Se, sous forme de traces ont été proposés dans ce but. D'autre part, les plantes qui croissent sur des sols faibles en constituants minéraux entraînent un rachitisme ou une anémie du cheptel. Un verre adapté se dissolvant progressivement en fonction du temps peut être une réponse à ce problème. [07]



Partie expérimentale



Chapitre III

I. Les analyses des matières premières

II. Résultats et discussions

I. Les analyses des matières premières :

I.1) Rôle et importance du laboratoire :

Le laboratoire a une grande importance au sein d'un complexe industriel comme celui du verre de TAHER. Il est lié directement à la production, son rôle est de caractériser et d'analyser la qualité du verre obtenu. Il s'occupe également des tests et des contrôles de la matière ; produits chimiques et additifs utilisés au cours de la fabrication du verre ainsi d'établir des certificats de qualité.

I.2) Organisation du laboratoire :

Un laboratoire est constitué d'un :

- ✓ **Laboratoire chimique (analyse classique) :** pour l'analyse chimique des matières premières (sable, calcaire, dolomie ...) et des produits finis (verre imprimé, silicate de soude).
- ✓ **Laboratoire physique :** pour le contrôle granulométrique des matières premières, la densité du verre, les minéraux lourds.
- ✓ **Laboratoire pour le contrôle de pare-brise :** la distorsion optique, ébullition, choc mécanique.
- ✓ **Laboratoire d'analyse par spectrométrie à RX :** pour les analyses des matières premières et produits finis.

I.3) Méthodes d'analyses utilisées et différents tests d'analyses effectués au laboratoire :

Pour permettre la marche régulière et uniforme de la production dans différentes unités de production, le laboratoire utilise les méthodes d'analyses suivantes :

- ✓ Analyse spectrométrique
- ✓ Analyse Gravimétrique
- ✓ Analyse Volumétrique
- ✓ Analyse Granulométrique
- ✓ Analyse Complexométrique
- ✓ Analyse Spectrométrique

Et à l'aide de ces méthodes une série d'analyse chimique et physique peuvent être réalisés, ces tests d'analyses sont :

- ✓ Analyse Chimique et physique des matières premières
- ✓ Analyse Chimiques des eaux (TA, TAC, TH)
- ✓ Analyse Des fumées
- ✓ Contrôle de pare-brise : distorsion optique, chocs mécaniques, contrôle d'humidité pour le PVB ... etc.

I.4) Traitement des matières premières : X

1. Traitement du sable :

Les grés concassés 0-60 mm pouvant dès la carrière arrivent par camion à l'usine. La matière est reprise par la chargeuse et elle subit ensuite les traitements suivants qui permettront d'aboutir à un sable lavé, séché et dont la granulométrie est comprise entre 100 - 630 microns.

✓ **Broyage :**

De la trémie, le gré concassé alimente le broyeur giratoire puis le broyeur à barres (voir annexe 01). Après la mise en pulpe dans le bac, le sable subit une coupure à 630 microns, les grenus ne sont pas recyclés, ils seront rejetés.

✓ **Lavage :**

Les passants de la coupure seront récoltés dans un bac et vont subir un 1^{er} lavage dans deux hydro cyclones positionnés en parallèles, et une 2^{ème} coupure à 100 microns par l'unisezer.

2^{ème} lavage à l'aide d'un classificateur à spirale puis 1^{ère} attrition (voir annexe 02)

3^{ème} lavage à l'aide d'un classificateur à spirale puis 2^{ème} attrition

4^{ème} lavage : le sable sortant de l'attrition est remis en pulpe et lavé dans l'hydro cyclone pour subir le traitement gravimétrique.

✓ **Traitement gravimétrique :**

Le traitement comporte 19 tables à secousses en parallèles dont 3 tables vont permettre de recycler le rejet de 16 tables à secousses. L'alimentation est assurée par un système de distributeur assurant la régularité du débit vers chaque table. Le sable épuré est permis en pulpe et va subir un séchage.

✓ Séchage :

Le sable épuré sera conduit vers un disque essoreur sur lequel est ajouté un séchage à la vapeur.

✓ Stockage :

Le sable épuré et séché sera stocké dans le hangar d'homogénéisation après laquelle il sera dirigé vers l'atelier de composition (voir annexe 03).

2. Traitement du calcaire et dolomie : X

Cette installation permet de réduire la taille de la dolomie ou du calcaire en granulat jusqu'à une granulométrie de 0-2 mm.

Le traitement est le suivant :

Le granulat subit un 1^{er} broyage à l'aide du broyeur giratoire puis en second à l'aide du broyeur à cylindres.

Le produit broyé subira un criblage, le refus sera recyclé vers le broyeur à cylindres tandis que les passants seront stockés au sol pour la dolomie et dans des gros sacs d'une tonne pour le calcaire.



Figure 11: Atelier de Traitement du calcaire et dolomie

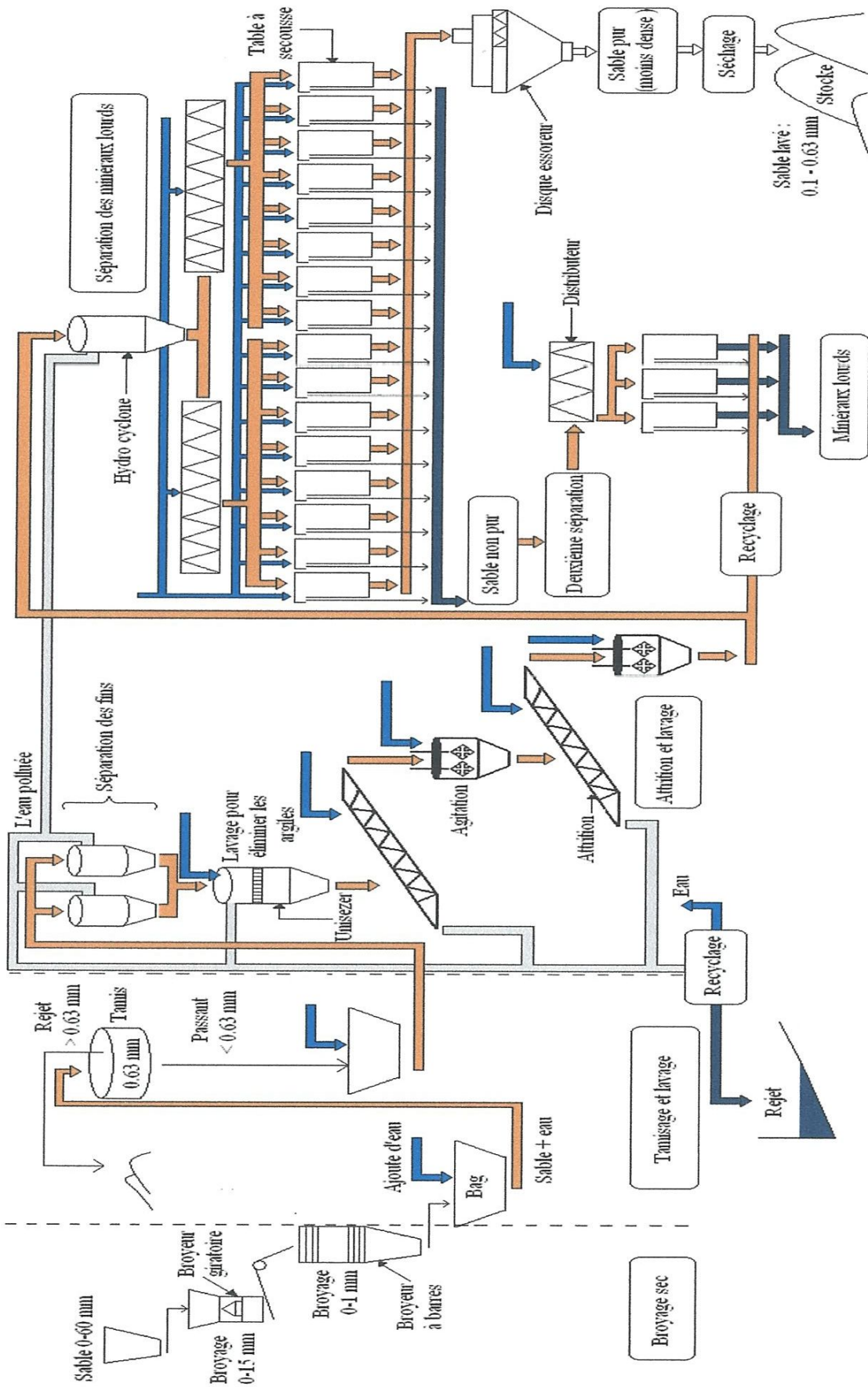


Schéma 03 : Atelier de Traitement du sable (AFRICAVER)

I.5) L'analyse chimique et minéralogique du sable traité : ✓

Les analyses chimiques effectuées sur le sable traité sont :

- ✓ La pureté du sable en SiO_2
- ✓ La teneur en Fe_2O_3
- ✓ La teneur en Al_2O_3
- ✓ La P.A.F. (perte au Feu à 1000 °C)
- ✓ Les Minéraux lourds

Préparation de l'échantillon : ✓

- Opérer sur un échantillon représentatif du lot de la matière à analyser.
- Homogénéiser, diviser l'échantillon.
- Prélever par quartage 50 à 100 g de matière à analyser.
- Séchage de la matière à analyser par étuvage à 100 – 105 °C.
- Broyage de la matière : prélever par quartage 20- 40 g de matière sèche et la broyer au broyeur, conserver le produit broyé dans un flacon.
- Mettre le flacon et son contenu dans un dessiccateur.

a) Perte au feu : X non**Principe :**

La perte au feu totale est la perte de masse de l'échantillon lorsqu'il est porté de 100 – 1100 °C . cette perte au feu totale se compose :

- ✓ Des matières combustibles : matières organiques.
- ✓ Des matières volatiles minérales.

Mode opératoire : ✓

- Peser dans une capsule de platine tarée (P) 10 g de matière sèche.
- Mettre la capsule et son contenu dans le four à moufle.



Figure 12: La perte de masse du sable traité

- Elever progressivement la température jusqu'à 1000 °C et laisser la capsule et son contenu à cette température pendant une heure.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

Soit :

- P : La perte de masse en "g" du contenu de la capsule la perte au feu, exprimée en % en masse est donnée par l'expression :

$$P.A.F = 10. P$$

b) Détermination de la pureté en oxyde de silicium (SiO₂) :

Principe : *X man*

Décomposition et élimination de la silice par évaporation avec l'acide fluorhydrique et sulfurique.

Mode opératoire : *✓*

- Dans une capsule de platine tarée, peser exactement 1 g d'échantillon.
- Humecter d'eau distillée.
- Ajouter 25 ml de HF et 1 ml de H₂SO₄.

- Evaporer sur bain de sable jusqu'à sec.
- Chasser les vapeurs de H_2SO_4 sur flamme de brûleur Bunsen.
- Porter au four à moufle à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats : ✓

Soit :

- P : La perte de masse en "g"

La pureté de la silice, exprimée en % en masse est donnée par l'expression :

$$\text{SiO}_2 \% = 100 P - \text{P.A.F}$$

c) Mise en solution du sable : x non

C'est pour la préparation de la solution mère pour détecter les autres éléments existants dans le sable (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO )

Principe : x non

Fusion avec le sulfate d'acide de potassium ($KHSO_4$) et mise en solution dans l'acide chlorhydrique.

Mode opératoire : ✓

- Ajouter au résidu sec quelques grammes de $KHSO_4$ et chauffer sur brûleur bunsen jusqu'à fusion et obtention d'une masse limpide. Laisser refroidir.
- Transvaser le culot de fusion dans un bécher de 350 ml, laver la capsule avec de l'eau distillée bouillante.
- Ajouter 5 ml de HCl concentré et étendre à environ 50 ml avec eau distillée.
- Porter la solution à douce ébullition jusqu'à dissolution complète.
- Laisser refroidir et transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau distillée.
- La solution obtenue constitue la solution « I » (1g/500 ml) qui servira pour le dosage de l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de Fer et l'oxyde de calcium.

d) Dosage de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3): ✓**Principe :** X men ✓

Dosage spectrométrique du complexe Al-Chromazurol "S" en milieu tampon acétique (PH environ 5,5)

Mode opératoire : ✓

- Introduire la prise d'essai 5 ml (à partir de la solution « I ») dans une fiole jaugée de 250 ml.
- Ajouter 1 ml de solution de Fer et 3 gouttes de rouge de méthyle.
- Neutraliser avec de la solution NaOH (10 g/l) jusqu'à virage au jaune réacidifier immédiatement par ajout de 5 ml de HCl au 1/50.
- Ajouter 10 ml d'acide ascorbique (préparer au moment de l'emploi) et laisser la réduction s'opérer pendant 20 minutes.
- Ajouter ensuite dans l'ordre 50 ml de solution tampon acétique (PH= 5,5 en V) et exactement 10 ml de Chromazurol "S".
- Ajuster à 250 ml avec de l'eau distillée et homogénéiser par retournements alternés de la fiole bouchée.
- Laisser la coloration se développer pendant 10 minutes.

Essai à blanc : ✓

Effectuer un essai à blanc en mettant en œuvre toutes les modalités opératoires du dosage.

Mesurer la densité optique de la solution au spectrophotomètre réglé à la longueur d'onde de 552 nm et au coefficient 0,30 en utilisant la cuve de 4 Cm et par rapport au zéro de l'essai à blanc.



Figure 13: L'analyse spectrophotométrique du sable traité

Expression des résultats: ✓

Soit :

- C : Lecture de la concentration en mg de 5 ml.

La concentration est exprimée en %, en masse d'alumine est donnée par l'expression:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{C''g''}{P} \cdot 100$$

P: La prise d'essai diluée dans 500ml (P= 1g).

e) Dosage de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) : ✓

Principe : X mm

Après réduction de fer (III) une mesure spectrométrique de la solution rouge orangé de complexe fer ferreux ortho-phénantroline (PH environ 3,0).

Mode opératoire : ✓

- Prélever 10ml de solution « I » et les transvaser dans une fiole jaugée de 100ml.
- Introduire un morceau de papier rouge de Congo qui vire du rouge au bleu.
- Ajouter ensuite :
 - 2ml de Chlorhydrate d'hydroxylamine.

- 2ml d'ortho-phenantroline.
- Ajouter goutte à goutte de la solution tampon d'Acétate d'Ammonium jusqu'au virage de la couleur du papier rouge de Congo du bleu au rouge.
- Compléter au volume avec de l'eau distillée, homogénéiser et laisser la coloration se développer pendant 20 minutes.

Essai à blanc :

- Effectuer un essai à blanc en mettant en œuvre toutes les modalités du dosage.
- Mesurer la densité optique de la solution au spectrophotomètre réglé à la longueur d'onde de 510 nm et au coefficient 0,78.
- Faire la mesure par rapport au zéro de l'essai à blanc et en utilisant la cuve de 4cm.

Expression des résultats :

Soit :

- C : Lecture de la concentration « en mg » de 10ml.

La teneur en fer exprimée en % en masse de Fe_2O_3 , est donnée par l'expression :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{C^{\text{eng}}}{P} \cdot 100$$

P : La prise d'essai diluée dans 500ml (P= 1g).

f) Minéraux lourds :

Les minéraux lourds sont des minéraux dont la masse est supérieure à 2,9 g/cm³, ils sont très difficilement solubles et se retrouvent souvent sous forme d'inclusions dans le verre. Donc l'analyse minéralogique du sable à pour objectif de déterminer quelle est la nature de ces minéraux et leur pourcentage.

Préparation de l'échantillon :

- Opérer sur un échantillon copieux de la matière à contrôler (1 à 3 kg).
- Homogénéiser, Diviser cet échantillon et prendre environ 200 g.
- Sécher ces 200 g dans une étuve à 105 °C pendant 1 heure.

- Prélever par quartage la quantité nécessaire pour l'analyse en général 100 g.

Méthode :

Dans cette méthode nous donnons comme exemple l'analyse minéralogique du sable qui est basé sur la séparation à l'aide du bromoforme ($d = 2,9$) et consiste à séparer les minéraux lourds $d > 2,9$ des minéraux légers.

Le bromoforme est un liquide facile à manipuler mais toxique donc il faut travailler sous une hotte aspirante.

La séparation se fait sur l'échantillon prélevé par quartage dans une ampoule à décantation pour cela remplir l'ampoule au $\frac{3}{4}$ de son volume avec le bromoforme.

- Verser l'échantillon prélevé dans l'ampoule par petite quantité à la fois.
- Agiter à l'aide d'une baguette en verre puis laisser décanter.

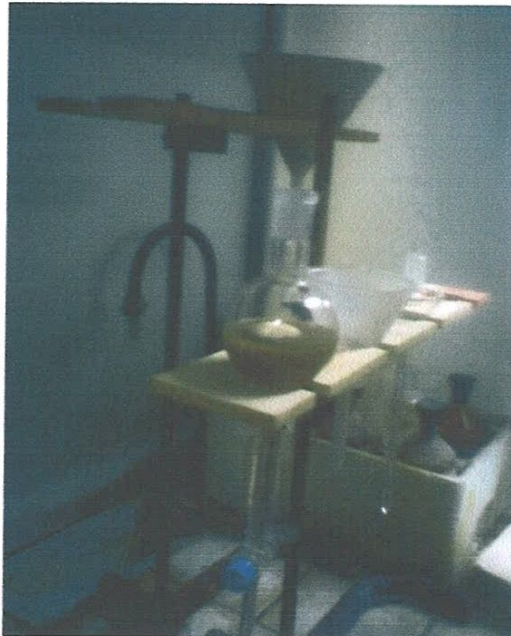


Figure 14: L'analyse minéralogique du sable traité

- Recueillir les minéraux lourds sur un papier filtre taré posé sur un entonnoir.
- Rincer les minéraux recueillis à l'alcool puis à l'éther.
- Sécher le papier filtre et son contenu dans une étuve.
- Peser après refroidissement.

Expression des résultats : \checkmark

Soit :

- m : La masse de la fraction lourde.
- M : La masse de l'échantillon avant séparation.

La masse des minéraux lourds, exprimée en % est donnée par l'expression :

$$\text{Les minéraux lourds \%} = \left(\frac{m}{M} \right) \times 100$$

I.6) L'analyse chimique du calcaire et la dolomie : \times

Les analyses chimiques effectuées sur le sable traité sont :

- ✓ La P.A.F.
- ✓ La teneur en CaO
- ✓ La teneur en MgO
- ✓ La teneur en SiO₂
- ✓ La teneur en Fe₂O₃
- ✓ La teneur en Al₂O₃

Préparation de l'échantillon: \times

- Opérer sur un échantillon représentatif du lot de la matière à analyser.
- Homogénéiser, diviser l'échantillon.
- Prélever par quartage 50 à 100 g de matière à analyser.
- Séchage de la matière à analyser par étuvage à 100-105°C.
- Broyage de la matière : prélever par quartage 20-40g de matière séchée et les broyer au broyeur, conserver le produit broyé dans un flacon.
- Conserver le flacon et son contenu dans un dessiccateur.

a) Perte au feu: \times

- Peser dans une capsule de platine tarée « P », 10g de matière sèche broyée.
- Mettre la capsule et son contenu dans le four à moufle.
- Elever progressivement la température jusqu'à 1000°C et maintenir à cette température pendant une heure.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :**Soit :**

- P : La perte de masse en « g » du contenu de la capsule.

La perte au feu, exprimée en % en masse est donnée par l'expression

$$\text{P.A.F.} = 10. P$$

b) Détermination de l'oxyde de silicium (SiO₂) :

Décomposition de la matière par attaque chlorhydrique et mise en solution après calcination et élimination de SiO₂ par HF pour cela :

- Peser exactement 2g d'échantillon et les introduire dans un bécher de 350 ml recouvert d'un verre de montre.
- Mouiller avec 25 ml d'eau distillée environ puis ajouter progressivement 10 ml de HCl. Quand l'effervescence est terminée, porter à l'ébullition et faire bouillir pendant cinq minutes.
- Après refroidissement, rincer le verre de montre au dessus du bécher et filtrer sur papier filtre lent (bande bleue) dans une fiole jaugée de 500 ml .
- Laver 4 ou 5 fois à l'eau distillée bouillante le précipité, le bécher et le précipité sur le filtre, en laissant le liquide s'écouler complètement après chaque addition d'eau distillée.
- Réserver le filtrat et les eaux de lavages de la fiole jaugée de 500 ml pour la détermination du calcium et du magnésium.
- Mettre filtre et précipité dans une capsule de platine tarée et ajouter 3 gouttes de H₂SO₄ puis chauffer sur bec Bunsen jusqu'à combustion lente mais complète du filtre puis porter au four à moufle à 1000 °C pendant 30 minutes.
- Après refroidissement peser dans un dessiccateur.
- Introduire dans la capsule 5 ml d'HF et 2 gouttes de H₂SO₄. Evaporer à Sec sur bain de sable, chasser H₂SO₄ résiduel sur bec Bunsen.
- Porter au four à moufle à 1000 °C pendant 15 minutes.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :**Soit :**

- P : La perte de masse en "g" du silicium

La teneur en silicium, exprimée en % en masse de SiO₂ est donnée par l'expression:

$$\text{SiO}_2 \% = P.50$$

Mise en solution du résidu de volatilisation de la silice :

- Ajouter quelques grammes de KHSO₄ au résidu subsistant dans la capsule de platine après volatilisation de SiO₂.
- Chauffer progressivement sur bec Bunsen jusqu'à fusion et obtention d'une masse limpide. Laisser refroidir.
- Transvaser le culot de fusion dans un bécher de 250 ml, laver la capsule avec de l'eau distillée bouillante.
- Ajouter 2 -3 ml de HCl concentré et étendre à environ 30 ml avec eau distillée.
- Porter la solution à douce ébullition jusqu'à dissolution complète.
- Laisser refroidir et transvaser la solution dans la fiole jaugée de 500 ml contenant le filtrat et les eaux de lavages provenant de la filtration de l'échantillon attaque. Compléter au volume avec de l'eau distillée.
- La solution obtenue constitue la solution I (2g/500 ml), qui servira pour le dosage de calcium et de magnésium.

c) Dosage de l'oxyde de calcium (CaO):**Principe :**

Dosage complexométrique du calcium en milieu potassique et en présence de calcéine. les ions Al, Fe, Ti sont masqués par la triéthanolamine.

Détermination de l'acidité :

Le principe de la méthode et le suivant :

- Prélever 10 ml de la solution « I » et les introduire dans un bécher de 100 ml, ajouter environ 100 ml d'eau distillée et 2 ou 3 gouttes de phénophtaléine et titrer avec KOH 4N jusqu'au virage de l'incolore au rouge mauve.
- Soit "a" ml le volume de KOH 4N utilisé.

Dosage :

- Prélever exactement 10 ml de la solution « I » et les introduire dans un Becher de 250 ml. Ajouter 100 ml d'eau distillée. Placer le Becher sur un agitateur magnétique. Juste avant le titrage tout en agitant, ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :
 - 5 ml de triéthanolamine (au ½ étendu de son volume d'eau)
 - (a+5) ml de KOH 4N.
 - Quelques "mg" d'indicateur de calcéine.
- Placer un fond noir sous le bécher. Agiter.
- Titrer avec la liqueur de complexon III 0,05N jusqu'au virage du vert fluorescent au rose.

Expression des résultants :**Soit :**

- V_{EDTA} : Le volume en ml de liqueur de complexons III 0,05 Utilisé pour le dosage du calcium.

N_{EDTA} : normalité d'EDTA = 0,05 N

- Eq_{CaO} : 28 g/mol

- V_d : Le Volume de dilution en ml.

- V_1 : Le Volume en ml de prélèvement.

- P_{Es} : La masse, en "g" de la prise d'échantillon.

La teneur en calcium, exprimée en % en masse de CaO, est donnée par l'expression :

$$CaO \% = \frac{V_{EDTA} \cdot N_{EDTA} \cdot Eq_{CaO} \cdot V_d \cdot 100}{P_{Es} \cdot V_1 \cdot 1000}$$

d) Dosage de l'oxyde de magnésium (MgO):**Principe :**

Dosage coplexométrique de la somme (calcium + magnésium) en milieu ammoniacal en présence de méthyle thymol bleu complexone (M.T.B.C)

Mode opératoire :

- Prélever avec une pipette de précision 10 ml de solution « I » et les introduire dans un bécher de 250 ml. Ajouter 100 ml d'eau distillée et placer le bécher sur un agitateur magnétique.
- Juste avant le dosage, tout en agitant, ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :
 - 5 ml de solution tampon ammoniacquée.
 - 5 ml de solution d'ammoniaque.
- Quelques "mg" de l'indicateur au M.T.B.C.
- Placer un fond blanc sous le bécher. Agiter.
- Titrer avec la liqueur de complexons III 0,05N jusqu'à virage du bleu à l'incolore.

Expression des résultats :**Soit :**

V' : Le Volume en ml de complexon III 0,05 N utilisé pour le dosage de la somme " calcium + magnésium".

- V : Le volume en ml de complexon III 0,05N utilisé auparavant pour le dosage du calcium.

N_{EDTA} : Normalité d'EDTA = 0,05 N

Eq_{MgO} = 20g/mol

- V_d : Le volume en ml de dilution.

- V_1 : Le volume en ml de prélèvement.

- P_{Es} : La masse en "g" de la prise d'échantillon.

- La teneur en Oxyde de magnésium, exprimée en % en masse de MgO, est donnée par l'expression :

$$MgO \% = \frac{(V' - V) \cdot N_{EDTA} \cdot Eq_{MgO} \cdot V_d \cdot 100}{P_{Es} \cdot V_1 \cdot 1000}$$

e) Dosage de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) :

La même méthode utilisée dans le sable, sauf la prise d'essai diluée dans 500 ml : $P = 2$ g.

f) Dosage de l'oxyde de fer (Fe_2O_3):

La même méthode utilisée dans le sable, sauf la prise d'essai diluée dans 500 ml
 $P = 2 \text{ g}$.

I.7) L'analyse chimique du carbonate de sodium :

Les analyses chimiques effectuées sur le carbonate de sodium sont :

- ✓ La perte de masse à 250 °C
- ✓ La teneur en Na_2CO_3 : la pureté en carbonate de sodium
- ✓ La teneur en NaHCO_3 : la teneur en bicarbonate de sodium
- ✓ Les insolubles dans l'eau
- ✓ La teneur en NaCl : la teneur en chlorure de sodium

Préparation de l'échantillon :

- La préparation de l'échantillon ne nécessite pas le broyage.
- Après homogénéisation de l'échantillon, le sécher dans une étuve à 100-105°C.
- Conserver l'échantillon dans un dessiccateur.

a) Perte de masse à 250 °C :

- Peser 10g d'échantillon dans une capsule de platine tarée.
- Porter dans un four à moufle à température $\leq 100 \text{ °C}$ puis chauffer progressivement jusqu'à 250 °C au minimum et ne dépassant pas 270 °C.
- Maintenir à cette température pendant deux heures.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

Soit :

- m : La perte de masse totale en gramme de l'échantillon.

La perte de masse à 250 °C exprimée en % en masse, est donnée par l'expression :

$$\text{Perte de masse à } 250^\circ\text{C \%} = 10. m$$

b) Dosage du carbonate de sodium purté (Na₂CO₃) :

- Peser exactement 2g de matière sèche, les introduire dans un bécher de 400 ml. Dissoudre par environ 50 ml d'eau distillée chaude.
- Ajouter doucement 40 ml de H₂SO₄ 1N.
- Evaporer sur bain de sable pour réduire le volume à environ 30 ml.
- Transvaser ces 30 ml avec l'eau de rinçage dans une capsule de platine tarée.
- Evaporer en suite sous épi radiateur à 20 Cm au dessus du capsule.
- Aller à sec et poursuivre encore le séchage pendant une heure.
- Chasser les vapeurs de H₂SO₄ en excès sur la flamme du bec bunsen, en chauffant progressivement jusqu'à disparition des vapeurs blanches, puis chauffer jusqu'à fusion complète.
- Porter au four à moufle à 1000 °C pendant une heure
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

Soit :

- P : La masse de Na₂SO₄ formée.

La teneur en Na₂CO₃ exprimée en % en masse de Na₂CO₃ est donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = 37,3239P - [(\text{Na Cl} \% \cdot 0,9 + \text{NaHCO}_3 \% \cdot 0,631) - \text{Résidu H}_2\text{O} \%]$$

c) Détermination de l'hydrogencarbonate de sodium (Bicarbonate)**(NaHCO₃):**

- Dans un bécher de 600 ml introduire 200 ml d'eau distillée bouillie froide et un volume V₁ ml (égal à 5 ml) de NaOH 0,2N.
- Introduire ensuite par petites portions, tout en agitant 2,5g d'échantillon pesés exactement à 0,001g près.
- Après dissolution complète des sels solubles, ajouter lentement tout en mélangeant 100 ml de BaCl₂ à 10 % et agiter vivement pendant une minute.
- Laisser reposer pendant 5 minutes puis ajouter 5 à 6 gouttes de phénophtaléine.

- Titrer l'excès de NaOH 0,2 N à l'aide de HCl 0,2N introduit goutte à goutte tout en agitant sans interruption jusqu'à décoloration de l'indicateur.

Essai à blanc :

Effectuer cet essai à blanc en mettant en œuvre toutes les modalités opératoires du dosage, en particulier, les mêmes quantités des mêmes réactifs.

Expression des résultats :**Soit :**

- V'_2 : en ml le volume effectif de NaOH 0,2 N non carbonaté, utilisé pour le dosage.
- V_2 en ml le volume de HCl 0,2 N utilisé pour filtrer l'excès de NaOH.
- 2,5 g la valeur de la prise d'essai.
- C : l'équivalence en g de NaHCO_3 de 1 ml de HCl 0,2 N ($C = 0,0168$ g de NaHCO_3).
- La teneur en NaHCO_3 exprimée en % en masse de NaHCO_3 est donnée par l'expression :

$$\text{NaHCO}_3 \% = (V'_2 - V_2) \cdot C \cdot \frac{100}{2,5}$$

Si C = la théorie :

$$\text{NaHCO}_3 \% = (V'_2 - V_2) \cdot 0,672$$

d) Dosage de l'insoluble dans l'eau :

- Dans un bécher de 1000 ml, introduire 100 g l'échantillon pesé exactement à 0,001 g près. Les dissoudre, tout en agitant, dans 400 ml d'eau distillée à la température d'environ 50 °C.
- Après solubilisation complète des sels solubles, filtrer la solution décantée sur papier filtre (bande noire).
- Faire tomber le résidu éventuel sur le filtre à l'aide d'un jet de pissette.
- Laver le bécher et le filtre, en laissant le liquide s'écouler complètement après chaque addition d'eau distillée chaude.
- Prolonger les lavages jusqu'à ce que le filtrat soit neutre à la phénophtaléine.
- Introduire dans une capsule de platine tarée, le filtre et l'insoluble qu'il contient.

- Incinérer doucement le filtre sans le faire brûler.
- Calciner au four à moufle à 1000 °C pendant une demi- heure.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :**Soit :**

- P : en "g" le poids du précipité obtenu.

L'insoluble dans l'eau exprimée en % en masse est donné par l'expression :

Insoluble dans l'eau distillée chaude % = P

e) Dosage de chlorure de sodium (NaCl) :

- Dans un bécher de 400 ml, introduire 5 g d'échantillon pesés exactement à 0,001 g près les dissoudre tout en agitant dans 150 ml environ d'eau froide.
- Ajouter doucement et lentement pour éviter les projections, 15 ml d'acide nitrique HNO₃ concentré tout en couvrant immédiatement le bécher d'un verre de montre après chaque ajout successif de HNO₃.
- Rincer le verre de montre sur le bécher et porter la solution à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique CO₂.
- S'assurer que l'on est toujours en milieu acide et ajouter très exactement 10 ml de solution de nitrate d'argent AgNO₃ N/10.
- Porter encore la solution à l'ébullition pour rassembler le précipité d'AgCl.
- Refroidir et ajouter 2 à 3ml de solution d'alun ferrique.
- Titrer l'excès de AgNO₃ par une solution de thiocyanate d'ammonium SCNNH₄ N/10 jusqu'à coloration marron clair tout en agitant énergiquement à l'aide d'un barreau magnétique tourné par un agitateur magnétique.

Expression des résultats :**Soit**

- N₁ : La différence entre la quantité de AgNO₃ N/10 ajoutée et la quantité de SCNNH₄ N/10 utilisée pour le titrage.
- 5 g la valeur de la prise d'essai.
- C "en g" de NaCl l'équivalence de 1 ml de AgNO₃ N/10 (C = 0,005844 g).

- La teneur en NaCl exprimée en % en masse de NaCl est donnée par l'expression :

$$\text{NaCl \%} = C.N_1 \cdot \frac{100}{5} = 0,005844.N_1.20$$

$$\text{NaCl \%} = 0,1169.N_1$$

I.8) La granulométrie :

Est un contrôle physique utilisé pratiquement pour vérifier les dimensions des grains des matières premières (sable, dolomie et calcaire) .

- ✓ Les grains trop gros rendent la fusion difficile.
- ✓ Les grains trop fins rendent l'élimination de l'air inter granulaire difficile d'où l'impossible d'obtenir un bon allinage.

Préparation de l'échantillon :

- Opérer sur un échantillon copieux de la matière à analyser (1 à 3 Kg).
- Homogénéiser cet échantillon.
- Diviser l'échantillon et prendre environ 200 g.
- Sécher ces 200 g dans l'étuve à 105 °C pendant 1 heure.
- Prélever par quartage 100 à 120 g de matière.

Mode opératoire :

- Tarer les tamis et le fond.
- Classer les tamis, de haut en bas par ordre décroissant de vide de maille.
Placer un fond en dessous du dernier.
- Introduire l'échantillon sur le tamis supérieur
- Mettre le couvercle.
- Placer l'ensemble sur la machine à secouer, la faire fonctionner pendant 10mn.
- Peser chaque fraction granulométrique.

Les résultats peuvent être présentés sous forme de tableau.

I.9) L'analyse chimique du mélange vitrifiable :**Alcalinité :****Mise en solution :**

La prise d'essai sera prise à partir de la prise séchée utilisée pour la détermination de l'humidité pour cela :

- peser 50g du mélange vitrifiable.
- Introduire "dix fois le poids" d'eau dans un bécher en plastique de (1l).
- Placer l'agitateur électrique au centre du bécher, l'hélice doit être le plus bas possible à 1Cm au dessus du fond. Mettre l'agitateur en marche et verser doucement la prise d'essai. Maintenir l'agitation pendant 5 minutes.
- Arrêter l'agitation et laisser la solution se décanter pendant ½ heure environ.

Dosage de Na_2O :

- Mesurer avec une fiole jaugée de 50ml une prise aliquote de 50ml.
- Introduire la prise aliquote de 50ml, ajouter 2 à 3 gouttes d'hélianthine.
- Placer un barreau aimanté dans le bécher et mettre le tout sur un agitateur magnétique, puis agiter la solution à l'aide de l'agitateur magnétique.
- Doser avec la solution titrée de HCl 1,6N jusqu'au virage du jaune au rose.



Figure 15: Le dosage du Na_2O

Expression des résultats :**Soit :**

- V : ml le volume de HCl 1,6N utilisé pour le dosage
- "X" g la masse de la prise d'essai séché.
- "10X" g la masse d'eau de la solution.
- 50 ml le volume de la prise aliquote prélevée pour le dosage.
- 0,0496 g l'équivalence en Na₂O de 1ml de HCl 1,6N.

La teneur en Na₂O est exprimée en % en masse de Na₂O est donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = V.0,992$$

Si la normalité de HCl 1,6N n'est pas juste donc ce cas on détermine le coefficient de correction par :

$$\text{Coef} = (\text{Normalité de HCl préparé} \times 0,992) / 1,6$$

Na₂O est donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = V. \text{Coef.}$$

I.10) L'humidité des matières premières :**Principe :**

L'humidité est la perte de masse de l'échantillon provoqué par dessiccateur entre la température ambiante et 105 à 110 ° C.

Mode opératoire :

- L'échantillonnage se fait au niveau des silos de composition.
- Peser au gramme près le verre de montre et son contenu soit "P₁".
- Placer le verre de montre et son contenu dans l'étuve montée à T=110°C jusqu'à masse constante (1h).



Figure 16: Les matières premières dans l'étuve

- Après refroidissement peser le verre de montre et son contenu soit "P₂".

Expression des résultats :

Soit :

- "T" : en g , la masse du verre de montre.
- "X" : en g , la masse de la matière "Humide".

D'où $T+X = P_1$.

- P₂ : La masse du verre de montre + matière séchée.

Soit :

- P : est la perte de masse obtenue par différence $P_1-P_2 = P$.

L'humidité, exprimée en % en masse de H₂O est donnée par l'expression :

$$\text{Humidité \%} = \frac{P}{X} \cdot 100$$

II. Résultats et discussions :

II.1) Les résultats d'analyses du sable traité :

1. La perte au feu :

$$\text{P.A.F} = 10. P$$

$$P = (P_{\text{caps}} + 10\text{g}) - P'$$

- P : La perte de masse en g du contenu de la capsule.
- P_{caps} : Poids de la capsule.
- P' : Poids de la capsule de platine taré + la matière après calcination.

La perte au feu exprime en % en masse :

$$P = (25,876 + 10) - 35,8612 = 0,014$$

$$\text{P.A.F} = 0,014 \times 10 = 0,14$$

$$\text{P.A.F} = 0,14 \%$$

2. la pureté en oxyde de silicium (SiO₂) :

$$\text{SiO}_2 \% = 100 P - \text{P.A.F}$$

$$P = P_1 + P_2$$

- P : La perte de masse en "g"
- P₁ : Le poids de capsule + la matière avant calcination
- P₂ : Le poids de capsule + la matière après la calcination

$$P = (33,2088 + 1) - 33,2209 = 0,9879$$

$$\text{SiO}_2 \% = 100(0,9879) - 0,14 = 98,64$$

$$\text{SiO}_2 \% = 98,64 \%$$

3. dosage de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{C''\text{g}''}{P} \cdot 100$$

- P: La prise d'essai diluée dans 500ml (P= 1g).
- La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,021 mg

$$0,021 \text{ mg} \quad \Longrightarrow \quad 5 \text{ MI}$$

$$C \text{ mg} \quad \Longrightarrow \quad 500 \text{ MI}$$

$$C \text{ mg} = (500 \times 0,021) / 5 = 2,1 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 0,0021 \text{ g}$$

$$Al_2O_3 = (0,0021 / 1) \times 100 = 0,21$$

$$Al_2O_3 = 0,21 \%$$

4. dosage de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) :

$$Fe_2O_3 \% = \frac{C'' \text{ eng}''}{P} \cdot 100$$

- P : La prise d'essai diluée dans 500ml (P= 1g).
- La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,009 mg

$$0,009 \text{ mg} \xrightarrow{\quad} 10 \text{ MI}$$

$$C \text{ mg} \xrightarrow{\quad} 500 \text{ MI}$$

$$C \text{ mg} (500 \times 0,009) / 10 = 0,45 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 0,45 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$Fe_2O_3 = (0,45 \times 10^{-3} / 1) \times 100 = 0,04$$

$$Fe_2O_3 = 0,04 \%$$

5. Les minéraux lourds :

$$M.L \% = (m/M) \times 100$$

$$m = P_1 - P_2$$

- m : La masse de la fraction lourde.
- P₁: Le poids de papier filtre + les minéraux lourds
- P₂: Le poids de papier filtre

$$m = 1,0903 - 0,7989 = 0,2914 \text{ g}$$

$$M.L = (0,2914 / 100) \times 100 = 0,2914 \%$$

$$M.L \% = 0,29 \%$$

Tableau 03 : Résultats d'analyse du sable traité

ITEM	Composants Chimiques	Résultats d'analyse %	Spécifications %
01	SiO ₂	98,64	99 (min)
02	Al ₂ O ₃	0,21	0,20 (max)
03	Fe ₂ O ₃	0,04	0,09 (max)
04	TiO ₂	-	-
05	CaO	-	-
06	P.A.F (à 1000 °C)	0,14	/
07	M.L.	0,29	< 0,075

A partir des résultats du tableau précédent on remarque que la valeur de l'oxyde de fer est conforme à la norme, Tandis que la valeur de la perte au feu est acceptable mais le taux des minéraux lourds et d'oxyde d'aluminium sont élevés.

Donc, on peut conclure qu'on ne peut pas accepter ces résultats.

6. la granulométrie :

Tableau 04 : Résultats granulométriques du sable traité

N° Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) [mm]	Refus partiel mm %	Refus Cumulé mm %
32	1,25	0,6	0,6
30	0,8	2,37	2,97
29	0,63	3,47	6,44
28	0,5	1,83	8,27
26	0,315	22,13	30,4
24	0,2	31,34	61,74
22	0,125	16,74	78,48
20	0,08	14,98	93,46
Passant	/	6,54	100

Granulométrie (microns)	Résultats d'analyse	Spécifications %
Refus : 630	3,47	0 %
Classe : 630-80	93,46	95 % ± 5%
Inférieur : 80	6,54	5 % (max)

Les résultats d'analyse granulométriques montrent qu'il y a présence des grosses et des fines tailles. Donc cette granulométrie n'est pas conforme.

II.2) Les résultats d'analyses du calcaire traité :

1. La perte au feu :

$$\text{P.A.F} = 10. P$$

$$P = (P_{\text{caps}} + 10g) - P'$$

- P : La perte de masse en g du contenu de la capsule.
- P_{caps} : Poids de la capsule.
- P' : Poids de la capsule de platine taré + la matière après calcination.

La perte au feu exprime en % en masse :

$$P = (27,7123 + 10) - 33,3733 = 4,339$$

$$\text{P.A.F} = 4,339 \times 10 = 43,39$$

$$\text{P.A.F} = 43,39 \%$$

2. la pureté en oxyde de silicium (SiO₂) :

$$\text{SiO}_2 \% = P \times 50$$

$$P = P_1 + P_2$$

- P : La perte de masse en "g"
- P₁ : Le poids de capsule + la matière avant calcination
- P₂ : Le poids de capsule + la matière après la calcination

$$P = (33,2500 + 2) - 35,2494 = 0,0006$$

$$\text{SiO}_2 \% = 0,0006 \times 50 = 0,03$$

$$\text{SiO}_2 \% = 0,03 \%$$

3. dosage de l'oxyde de calcium :

$$\text{CaO \%} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot N_{\text{EDTA}} \cdot \text{Eq}_{\text{CaO}} \cdot V_d \cdot 100}{P_{\text{Es}} \cdot V_1 \cdot 1000}$$

- $V_{\text{EDTA}} = 15,45 \text{ ml}$

- $N_{\text{EDTA}} = 0,05 \text{ N}$

- $\text{Eq}_{\text{CaO}} = 28 \text{ g/mol}$

- $V_d = 500 \text{ ml}$

- $V_1 = 10 \text{ ml}$

- $P_{\text{Es}} = 2 \text{ g}$

$$\text{CaO \%} = (15,45 \cdot 0,05 \cdot 28 \cdot 500 \cdot 100) / (2 \cdot 10 \cdot 1000) = 54,07$$

$$\text{CaO} = 54,07 \%$$

4. dosage de l'oxyde de magnésium :

$$\text{MgO \%} = \frac{(V' - V) \cdot N_{\text{EDTA}} \cdot \text{Eq}_{\text{MgO}} \cdot V_d \cdot 100}{P_{\text{Es}} \cdot V_1 \cdot 1000}$$

- $V' = 15,83 \text{ ml}$

- $N_{\text{EDTA}} = 0,05 \text{ N}$

- $\text{Eq}_{\text{MgO}} = 20 \text{ g/mol}$

- $V_d = 500 \text{ ml}$

- $V_1 = 10 \text{ ml}$

- $P_{\text{Es}} = 2 \text{ g}$

$$\text{MgO} = [(15,83 - 15,45) \cdot 0,05 \cdot 20 \cdot 500] / (10 \cdot 2 \cdot 1000) \times 100 = 0,97$$

$$\text{MgO} = 0,97 \%$$

5. dosage de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{C \text{ "g" }}{P} \cdot 100$$

- P: La prise d'essai diluée dans 500ml (P= 1g).

- La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,018 mg

$$0,018 \text{ mg} \implies 5 \text{ Ml}$$

$$C \text{ mg} \implies 500 \text{ Ml}$$

$$C \text{ mg} = (500 \times 0,018) / 5 = 1,8 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (1,8 \times 10^{-3} / 2) \times 100 = 0,09$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,09 \%$$

6. dosage de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{C'' \text{ eng}''}{P} \cdot 100$$

- P : La prise d'essai diluée dans 500ml (P= 1g).
- La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,008 mg

$$0,008 \text{ mg} \iff 10 \text{ MI}$$

$$C \text{ mg} \iff 500 \text{ MI}$$

$$C \text{ mg} (500 \times 0,008) / 10 = 0,4 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 0,4 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (0,4 \times 10^{-3} / 2) \times 100 = 0,02$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,02 \%$$

Tableau 05 : Résultats d'analyse du calcaire traité

ITEM	Composants Chimiques	Résultats d'analyse %	Spécifications %
01	SiO ₂	0,03	0,6 % (max)
02	CaO	54,07	55 % ± 1
03	MgO	0,97	1,0 (max)
04	Al ₂ O ₃	0,09	0,3 (max)
05	Fe ₂ O ₃	0,02	0,05 (max)
06	P.A.F (à 1000 °C)	43,39	/

D'après les résultats obtenus, on remarque que :

Les teneurs : La perte au feu et l'oxyde de silicium ,l'oxyde de calcium et l'oxyde de magnésium , l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer sont conformes aux normes .

Donc on peut conclure que ce calcaire est acceptable.

7. la granulométrie :

Tableau 06 : Résultats granulométriques du calcaire traité

N° Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) [mm]	Refus partiel [mm] %	Refus Cumulé [mm] %
34	2	0,98	0,98
32	1,25	9,49	10,47
30	0,8	28,87	39,34
28	0,5	15,71	55,05
26	0,315	13,06	68,11
24	0,2	4,29	72,40
22	0,125	6,43	78,83
20	0,08	3,51	82,34
<i>Passant</i>	/	17,66	100

Granulométrie (microns)	Résultats d'analyse	Spécifications %
Refus : 2000	0,98	0 %
Classe : 2000-125	78,83	80 % ± 10 %
Inférieur : 125	21,17	20 % (max)

Les résultats d'analyses granulométriques du calcaire ne sont pas conformes à la norme, car il ya un taux de grosse et de fine taille important.

II.3) Les résultats d'analyses de la dolomie traitée :

Pour calculer les résultats de la dolomie, on utilise les mêmes méthodes dans le cas de calcaire.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 07 : Résultats d'analyse de la dolomie traité

ITEM	Composants Chimiques	Résultats d'analyse %	Spécifications %
01	SiO ₂	0,65	0,3 (max)
02	CaO	30,80	30,50 ± 0,5
03	MgO	20,29	20,50 ± 0,5 %
04	Al ₂ O ₃	0,13	0,2 (max)
05	Fe ₂ O ₃	0,06	0,08 (max)
06	P.A.F : (à 1000°C)	46,45	/

A partir de ces résultats on remarque que les valeurs de la perte au feu , l'oxyde de calcium et l'oxyde de magnésium , l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer sont conformes aux normes , mais celle d'oxyde de silicium est élevé.

Donc on peut conclure que cette dolomie est acceptable.

➤ la granulométrie :

Tableau 08 : Résultats granulométriques de la dolomie traité

N° Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) [mm]	Refus partiel mm %	Refus Cumulé mm %
34	2,00	0,14	0,14
32	1,25	3,82	3,96
30	0,8	14,06	18,02
28	0,5	11,29	29,31
26	0,315	15,51	44,82
24	0,2	13,47	58,29
22	0,125	6,93	65,22
20	0,08	15,73	80,95
Passant	/	19,05	100

Granulométrie (microns)	Résultats d'analyse	Spécifications %
Refus : 2000	0,14	0 %
Classe : 2000-125	65,22	80 % ± 10%
Inférieur : 125	34,78	20 % (max)

Les résultats d'analyses granulométriques montre qu'il ya présence des grosses et des fins tailles, donc cette granulométrie est non conforme.

II.4) Les résultats d'analyses du Carbonate de Sodium(Na_2CO_3) :

1. La perte de masse à 250 °C :

$$\text{Perte de masse à } 250^\circ\text{C \%} = 10. m$$

$$m = (P_{\text{caps}} + 10g) - P'$$

- m : La perte de masse en g du contenu de la capsule.
- P_{caps} : Poids de la capsule.
- P' : Poids de la capsule de platine taré + la matière après calcination.

Donc :

$$m = (26,6125 + 10) - 36,6087 = 0,0038$$

$$\text{Perte de masse à } 250^\circ\text{C \%} = 10 (0,0038) = 0,038$$

$$\text{Perte de masse à } 250^\circ\text{C} = 0,038 \%$$

2. Détermination du Bicarbonate (NaHCO_3) :

$$\text{NaHCO}_3 \% = (V'_2 - V_2). 0,672$$

- V'_2 : en ml , le volume effectif de NaOH 0,2 N non carbonatée utilisé pour le dosage.
- V_2 : en ml , le volume de HCl 0,2 N utilisé pour filtrer l'excès de NaOH.

La teneur en NaHCO_3 exprimée en % en masse de NaHCO_3 est :

$$\text{NaHCO}_3 \% = (5 - 4.8) 0,672 = 0,13$$

Donc :

$$\text{NaHCO}_3 = 0,13 \%$$

3. détermination des insolubles dans l'eau :

Insoluble dans l'eau distillée chaude % = P

$$P = P_1 + P_2$$

- P : en "g" , le poids du précipité obtenu.
- P₁ : en "g" , le poids de capsule + le précipité.
- P₂ : en "g" , le poids de capsule vide.

Donc :

$$P = 26,6189 - 26,6125 = 0,0064$$

$$\text{Insoluble dans l'eau distillée chaude} = 0,0064 \%$$

4. Détermination de chlorure de sodium (NaCl) :

$$\text{NaCl \%} = 0,1169 \cdot N_1$$

$$N = N_1 - N_2$$

- N : La différence entre la quantité de AgNO₃ N/10 ajoutée et la quantité de SCNNH₄ N/10 utilisée pour le titrage.
- N₁ : La quantité de AgNO₃ ajoutée.
- N₂ : La quantité de SCNNH₄ utilisée pour le titrage.

Donc :

$$\text{NaCl \%} = 0,1169 \cdot (10 - 8,2035) = 0,21$$

$$\text{NaCl} = 0,21 \%$$

5. Détermination du carbonate de sodium (Na₂CO₃) :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = 37,3239 \cdot P - [(\text{NaCl \%} \cdot 0,9 + \text{NaHCO}_3 \% \cdot 0,631) - \text{Résidu H}_2\text{O}]$$

$$P = P_1 - P_2$$

- P : en "g" , la masse de Na₂SO₄ formée.
- P₁ : en "g" , le poids de capsule + la masse de Na₂SO₄ formée
- P₂ : en "g" , le poids de capsule vide

Donc :

$$P = 29,2852 - 26,6125 = 2,6727$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = 37,3239(2,6727) - [(0,189 + 0,082) - 0,0064] = 99,49$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 99,49 \%$$

Tableau 09 : Résultats d'analyses du carbonate de sodium :

ITEM	Composants Chimiques	Résultats d'analyse	Spécifications %
01	Pureté en (Na ₂ CO ₃)	99,49	99,2 % (min)
02	Teneur en (NaCl)	0,21	0,5 % (max)
03	Insolubles dans l'eau	0,0064	0,03 % (max)
04	P.A.F. (à 250 °C)	0,038	/
05	Fe ₂ O ₃	-	0,005 % (max)
06	NaHCO ₃	0,13	/

D'après les résultats résumés au tableau, on remarque que :

Les valeurs de : Na₂CO₃ et NaCl , les insolubles dans l'eau et NaHCO₃ , La perte de masse sont conforme aux normes .

Donc on peut conclure que le carbonate de sodium est conforme.

6. la granulométrie :

Tableau 10 : Résultats granulométriques du carbonate de sodium

N° Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) [mm]	Refus partiel [mm] %	Refus Cumulé [mm] %
34	2	0	0
32	1,25	0,81	0,81
30	0,8	14,48	15,29
28	0,5	19,45	34,74
26	0,315	27,36	62,10
24	0,2	23,01	85,11
22	0,125	5,17	90,28
20	0,08	7,66	97,94
Passant	/	2,06	100

Granulométrie (microns)	Résultats d'analyse	Spécifications %
Refus : 2000	0	0 %
Classe : 2000-200	85,11	85 % ± 10 %
Inférieur : 200	14,89	15 %(max)

Suite aux résultats d'analyses granulométriques du carbonate de sodium obtenus, en remarque que les valeurs sont adaptables.

Donc, la granulométrie répond à la norme exigée.

II.5) Les résultats d'analyse de mélange vitrifiable :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = V \times \text{coeff}$$

- V : en ml , le volume de HCl utilisé pour le dosage

$$\text{Coeff} = (N \times 0,992) / 1,6$$

$$\text{Coeff} = (1,6 \times 0,992) / 1,6 = 0,992$$

Donc :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = V \times 0,992$$

$$\text{Na}_2\text{O} \% = 10 \times 0,992 = 9,92$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 9,92 \%$$

Tableau 11 : Résultat d'analyse de l'alcalinité du mélange vitrifiable

	Pourcentage %	Spécification %
Mélange vitrifiable	9,92	9,5-12,5

D'après ce résultat on remarque que l'alcalinité de mélange vitrifiable est conforme à la norme exigée.

II.6) Les résultats d'analyse de l'humidité des matières premières :

$$\text{Humidité \%} = \frac{P}{X} \cdot 100$$

$$P = (P_0 + P_1) - P_2$$

- P : La perte de masse
- P₀: La masse du verre de montre

- P_1 : La masse de la matière humide
- P_2 : La masse du verre de montre + la matière sèche.

1. Sable :

$$P = (196,30 + 63,70) - 257,57 = 2,43$$

$$\text{humidité \%} = (2,43/63,70) \times 100 = 3,81$$

$$\text{Humidité \%} = 3,81$$

2. Dolomie :

$$P = (202,40 + 60,40) - 261,303 = 1,497$$

$$\text{humidité \%} = (1,497/60,40) \times 100 = 2,47$$

$$\text{Humidité \%} = 2,47$$

3. Calcaire :

$$P = (200,30 + 59,40) - 258,65 = 1,05$$

$$\text{humidité \%} = (1,05/59,40) \times 100 = 1,76$$

$$\text{Humidité \%} = 1,76$$

4. Carbonate de sodium :

$$P = (210,60 + 55,40) - 265,995 = 0,005$$

$$\text{humidité \%} = (0,005/55,40) \times 100 = 0,009$$

$$\text{Humidité \%} = 0,009$$

5. Sulfate de sodium :

$$P = (197,70 + 65,30) - 262,974 = 0,026$$

$$\text{humidité \%} = (0,026/65,30) \times 100 = 0,03$$

$$\text{Humidité \%} = 0,03$$

6. Mélange vitrifiable :

$$P = (197,30 + 58,70) - 254,727 = 1,273$$

$$\text{humidité \%} = (1,273/58,70) \times 100 = 2,16$$

$$\text{Humidité \%} = 2,16$$

7. Mélange silicate de sodium (SS) :

$$P = (199,40 + 65,40) - 263,349 = 1,451$$

$$\text{humidité \%} = (1,451 / 65,40) \times 100 = 2,21$$

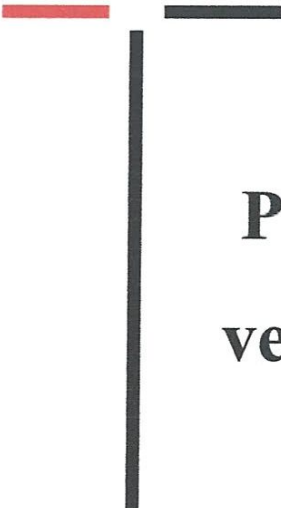
$$\text{Humidité \%} = 2,21$$

Tableau 12 : Résultats d'analyses de l'humidité des matières premières et du mélange VL et SS

	Humidité %	
	résultat	spécification%
Sable	3,81	3-4
Dolomie	2,47	0-1
Calcaire	1,76	0-0,5
Carbonate de sodium	0,009	0-1
Sulfate de sodium	0,03	0-0,5
Mélange vitrifiable (VL)	2,16	3-4
Mélange silicate de sodium (SS)	2,21	3-4

A partir des résultats obtenus on remarque que les valeurs de l'humidité du sable ,carbonate de sodium et sulfate de sodium sont conformes , mais les valeurs de l'humidité du calcaire ,dolomie , mélange VL et SS ne sont pas conformes .

Chapitre IV



Procédé de fabrication du verre imprimé et du silicate de sodium

I. Atelier de composition :

Le stockage, le dosage et le mélange des matières premières vitrifiables sont réalisés dans l'atelier de composition.

Le fonctionnement automatique de cet atelier est un gage de reproductibilité et de qualité des mélanges successivement préparés.

Les automatismes, par processeurs interposés, gèrent, contrôlent et visualisent l'ensemble des opérations qui interviennent dans le processus de préparation :

- **Entrée des matières premières dans les silos** : l'acheminement des matières premières se fait par des transporteurs à godets et des transporteurs à bandes vers les silos
- **Dosage des différents ingrédients dans les trémies respectives** : Le mélange de matières premières est pesé électroniquement avec une précision de 0,1%.
- **Transport vers le mélangeur et séquence de mélange** : Le mélange ainsi dosé est envoyé vers le mélangeur où se fait l'homogénéisation, il forme un mélange vitrifiable.
- **Addition du calcin** : Le mélange homogénéisé est transporté vers le four à l'aide d'un transporteur à bande auquel on ajoute du calcin avant de le charger directement dans le four de fusion.
- **Transport du mélange et du calcin vers le four.**

Un stockage tampon de quelques heures d'utilisation, permet d'alimenter le four en mélange vitrifiable par l'intermédiaire des enfourneuses qui les délivrent régulièrement et à débit contrôlé, en assurant ainsi la capacité et la stabilité de production de verre fondu, sans perturber la surface du lit de fusion.



Figure 17 : Mélangeur (AFRICAVER)

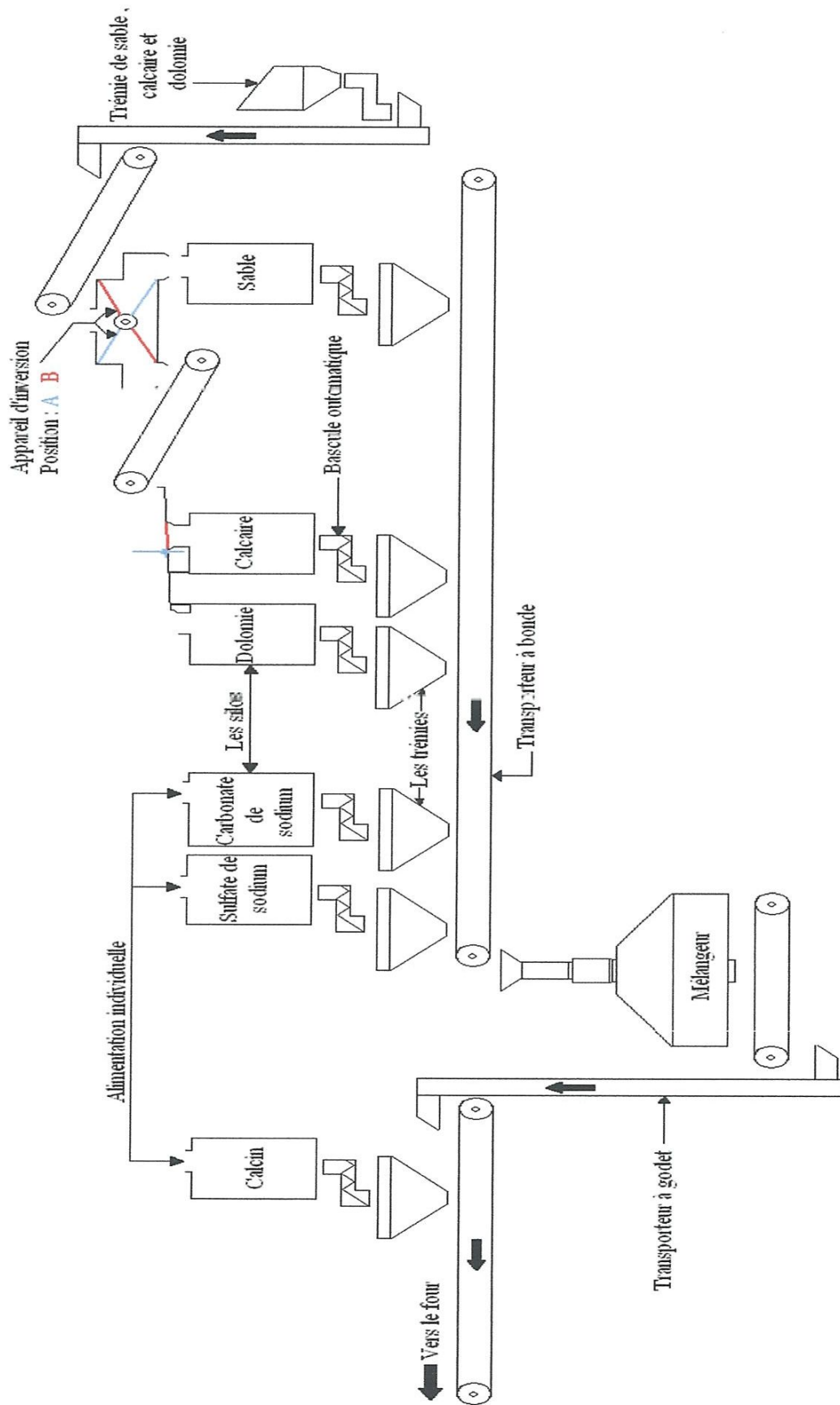


Schéma 04 : Atelier de composition (AFRICAVER)

II. Procédé de fabrication du verre imprimé :

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

➤ **Motifs disponibles :**

- ✓ Mauresque
- ✓ Cathédral
- ✓ Fleur de chardon
- ✓ Granit
- ✓ Patio
- ✓ Nuage

II.1) Matières premières :

Pour incorporer toutes les matières premières, l'industrie du verre imprimé dans l'AFRICAVER dispose de Cinq matières premières, la plupart d'origine naturelle, et certaines d'origine synthétique :

- le sable de carrière est la source essentielle de SiO_2
- le carbonate de sodium: est l'apport de Na_2O
- le calcaire, la dolomie, apportent respectivement les oxydes CaO et MgO
- le sulfate de sodium, est la source de SO_3 , donc l'agent oxydant
- le calcin.

Après l'homogénéisation de ces matières premières (**Schéma 04**), Le mélange homogénéisé est transporté vers un four de type : four à régénérateur.

II.2) Le four à régénérateur :

Comporte un four à 6 brûleurs transversaux à chambre de régénération, la température du four est de l'ordre de 1550°C .

L'alimentation des fours en mélange vitrifiable est assurée par un enfourneuse qui est programmée de façon à ce que le niveau du verre fondu soit toujours stable.

➤ **Système de régénération :**

Les gaz brûlés passent dans une chambre (régénérateur). Il y a quatre régénérateurs par four. Le chauffage des chambres n'a lieu que d'un seul côté à la fois. Toutes les 20 minutes, la combustion est inversée et l'air (comburant) est passé à travers la chambre précédemment chauffée par les gaz brûlés.

Ce système permet d'obtenir des températures de préchauffage de 1400°C.



Figure 18: Le four à régénérateur (AFRICAVER)

Le four est constitué de 3 zones essentielles qui sont les suivantes :

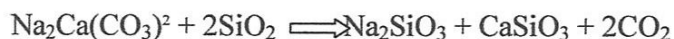
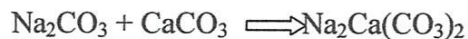
a) **l'élaboration :**

Le mélange doit être transformé en un liquide dépourvu d'inclusions cristallines. Aux alentours de 1000°C, les premières réactions de fusion et de décomposition commencent à se produire mais il faut monter entre 1200 et 1500°C pour s'assurer que les matières moins fusibles puissent réagir avec les matières en fusion et être digérées par la phase liquide.

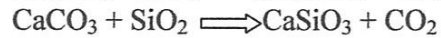
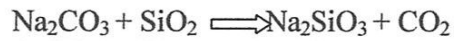
➤ **Décomposition des matières premières :**

Sous l'effet de la température, et à partir de 800°C, les carbonates alcalins et alcalino-terreux vont se combiner puis réagir chimiquement avec les grains de sable suivant des réactions des types suivants.

Vers 800°C:



Vers 1000°C:



b) Affinage du verre :

Les quantités importantes de CO_2 formées vont en partie se solubiliser dans le bain de verre et en partie s'éliminer sous formes de bulles gazeuses en mouvement ascensionnel à l'intérieur du bain de verre : c'est la phase d'affinage du verre. Pour accélérer cette phase, souvent longue à cause de la viscosité élevée du verre fondu, une réaction tardive du sulfate de sodium ou calcium se produit.

Vers 1400°C:



Ou plus tôt en présence de réducteurs comme le charbon



II.3) Four de recuisson :

A la sortie de l'avant bassin, le ruban de verre devenu rigide passe par l'« étenderie » (un tunnel de refroidissement). La température du verre s'abaisse régulièrement de 620°C à 250 °C. Le refroidissement lent se poursuit à l'air libre. Il permet de libérer le verre de toutes les contraintes internes qui provoqueraient la casse lors de la découpe.



Figure 19 : Le Four de recuisson (AFRICAVER)

II.4) La découpe :

Le ruban de verre froid, jusqu'ici continu, est découpé automatiquement en plaques de 1,5×1,7 m.

II.5) Le conditionnement et le stockage :

Après toutes les étapes précédentes (la fusion , l'affinage , le recuisons ,la découpe) , on procède aux contrôle de la qualité du verre produit on détectant les erreurs visuelles (déformation de dessin , les bulles d'air , etc.) qui résultent lors de la production .

Suite à la conformation de la qualité du verre produit, ce dernier va être emballé dans des caisses en bois ou des casses métalliques, et transporté vers le stocke (voir annexe 04).

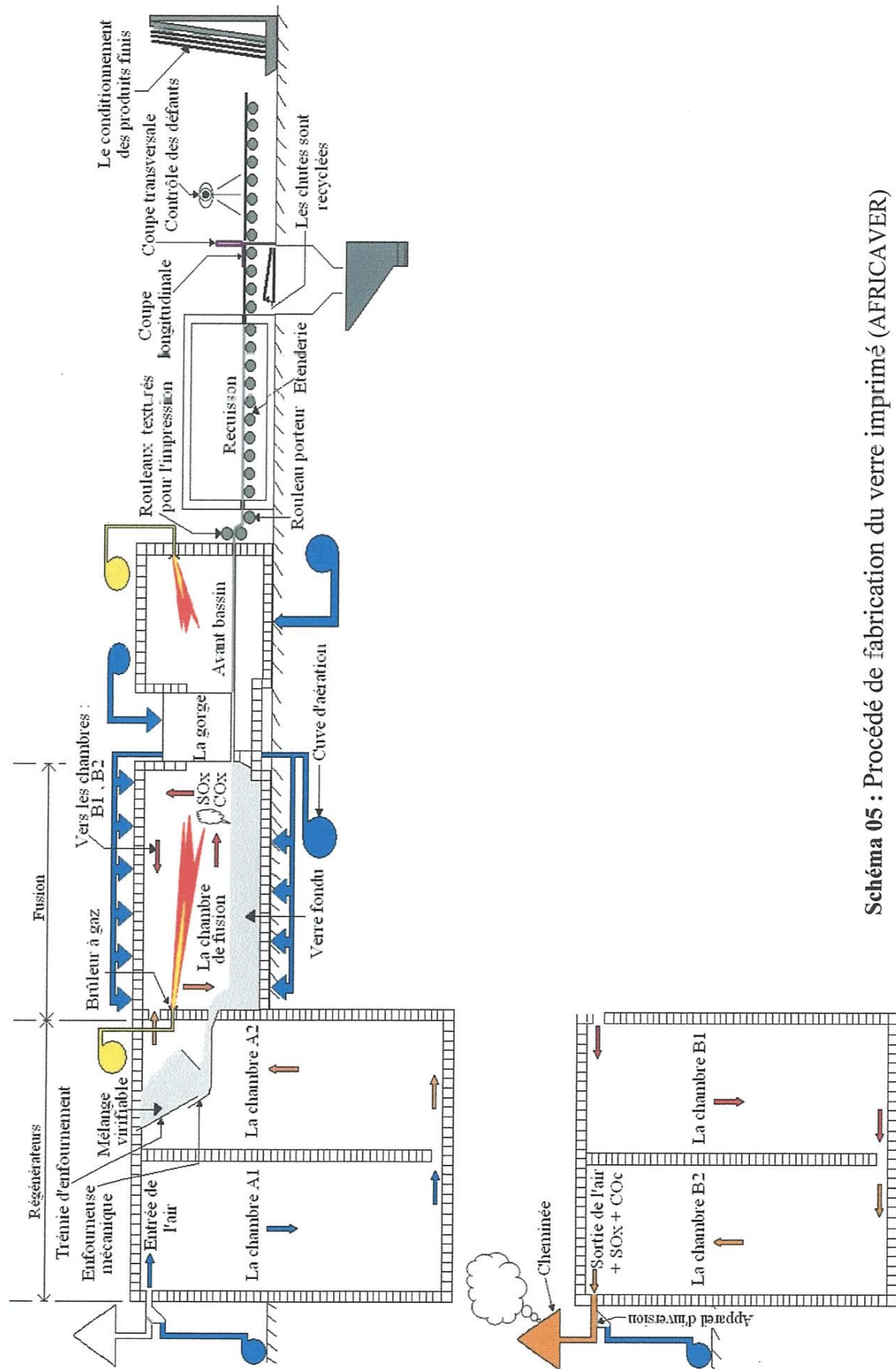


Schéma 05 : Procédé de fabrication du verre imprimé (AFRICAVER)

III. Procédé de fabrication du silicate de sodium :

Le silicate de sodium (verre soluble) est un produit transparent, facilement soluble dans l'eau, qui est amplement utilisé dans de nombreuses industries.

La quantité la plus importante est utilisée comme détergeant pour les lave-vaisselle, mais il sert aussi avec les mélanges appropriés pour la production des marbres, pour la préparation d'enduits, pour les couleurs d'imprimerie comme blanchissant dans les blanchisseries pour la laine, pour la fabrication d'adhésifs, des vernis, d'allumettes etc....

➤ Propriétés physiques et chimiques :

- Apparence :

Solide en cristaux, incolore à grisâtes, inodore.

- Ph :

Approximativement 12.7

- Etat physique :

Solide

- Stabilité :

Ce produit est stable

- Solubilités :

Soluble dans l'eau.

III.1) Matières premières :

Les matières premières utilisées dans l'industrie du silicate de sodium sont :

- ✓ Un corps vitrifiant, la silice, introduit sous forme de sable.
- ✓ Un fondant, sous forme de carbonate de sodium.

Les deux composants sont homogénéisés (**Schéma 04**) et transférés vers le four à récupérateur pour terminer la chaîne de production.

III.2) Le four à récupérateur :

Les fours à récupérateurs utilisent des échangeurs thermiques, récupérateurs le plus souvent métalliques, pour la récupération de la chaleur, avec préchauffage continu de l'air de

combustion par les fumées. Les températures de préchauffage de l'air atteignent au maximum 800 °C environ, pour les récupérateurs métalliques.

La capacité de fusion spécifique des fours à récupérateur est de 30 % environ inférieure à celle des fours à régénérateur. Les brûleurs sont placés sur chaque côté du four, de façon transversale, par rapport au flux du verre, et sont en permanence en fonctionnement des deux côtés.

Ce type de four est principalement utilisé dans les cas où un fonctionnement extrêmement flexible, avec un investissement initial minimum, est nécessaire, notamment lorsque le volume de production n'est pas suffisant pour que l'utilisation de four à régénérateurs soit viable financièrement.

➤ **Système de récupération :**

Des échangeurs thermiques (récupérateurs) assurent le préchauffage continu de l'air (comburant) par la circulation des gaz brûlés. Les températures de préchauffage atteintes sont limitées aux alentours de 800°C.

Ce système est principalement utilisé lorsque la taille de l'exploitation est trop faible pour pouvoir rendre un système de régénération économiquement rentable. Les consommations énergétiques dépendent de la capacité de production des fours et de la qualité du verre à produire.

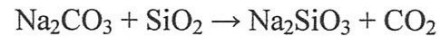


Figure 20 : Le four à récupérateur (AFRICAVER)

a) La fusion :

Le mélange de silicate de sodium : sable + carbonate de sodium est fusionnée à température de 1100-1200 °C.

Lors de la fusion l'aire qui entre va transporter le gaz résultant lors de la fusion est transféré vers la cheminée.

**b) Avant bassin :**

Le mélange fondu s'écoule jusqu'à avant bassin où la température est environ 1000 °C est fuyait sur une bonde métallique transporteuse.



Figure 21: Avant bassin (AFRICAVER)

III.3) Le conditionnement et le stockage :

Le produit fini (silicate de sodium) est combiné pour être pesé et conditionné dans des big-bangs de 1000 Kg .

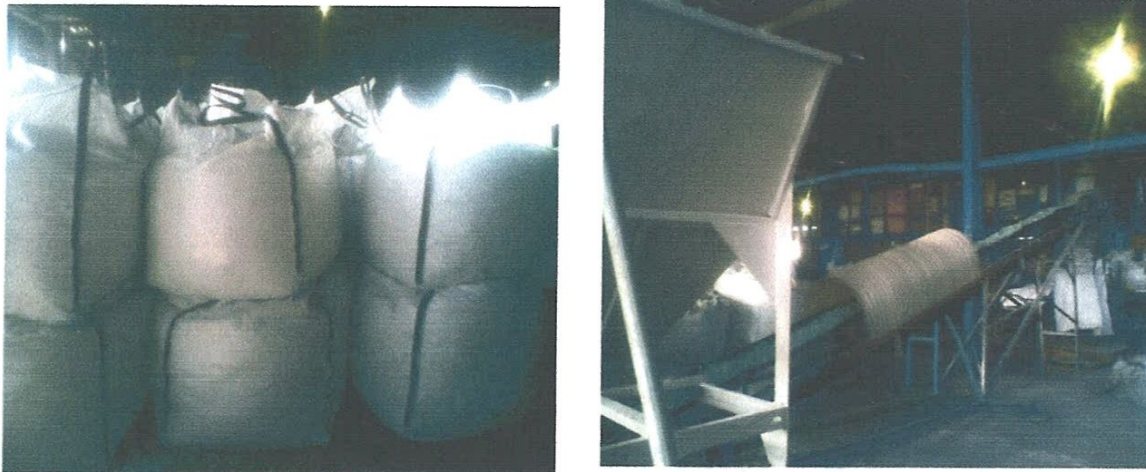


Figure 22 : Stockage du silicate de sodium

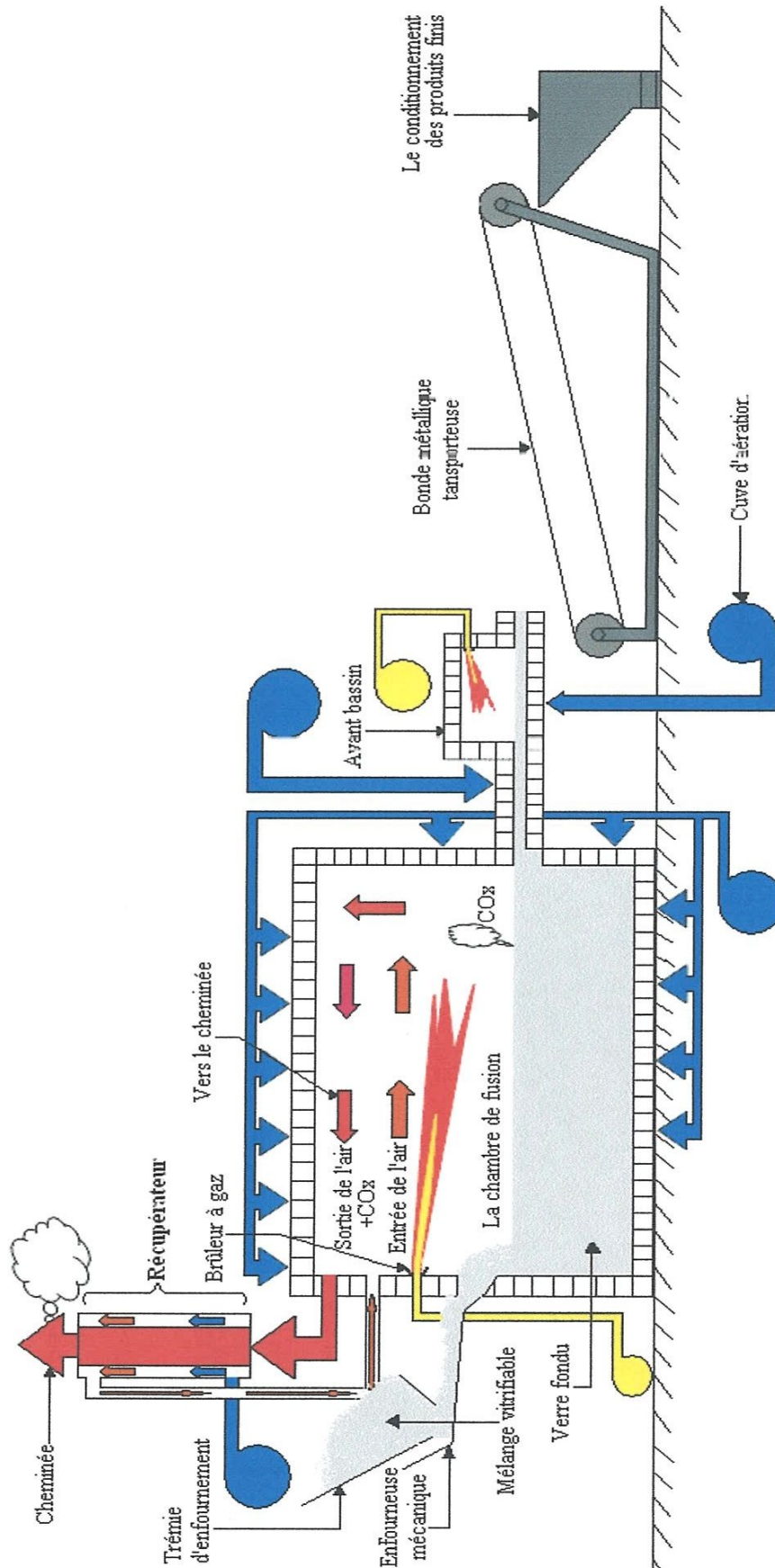


Schéma 06 : Procédé de fabrication du Silicate de sodium (AFRICAVER)

Chaptre V

- I. Les analyses chimiques du verre imprimé et du silicate de sodium**
- II. Résultats et discussions**

I. Les analyses chimiques du verre imprimé et du silicate de sodium :

I.1) Les analyses chimiques du verre imprimé :

Les analyses chimiques effectuées sur le verre imprimé sont :

- La teneur en oxyde de silicium
- La teneur en oxyde de calcium
- La teneur en oxyde de magnésium
- La teneur en oxyde de fer
- La teneur en oxyde d'aluminium
- La teneur en oxyde de sodium
- L'anhydride sulfurique

Préparation de l'échantillon :

Il n'est pas nécessaire d'effectuer l'opération de quartage puisque le verre est un matériau homogène.

Broyage : Broyer environ 20 g du verre à analyser.

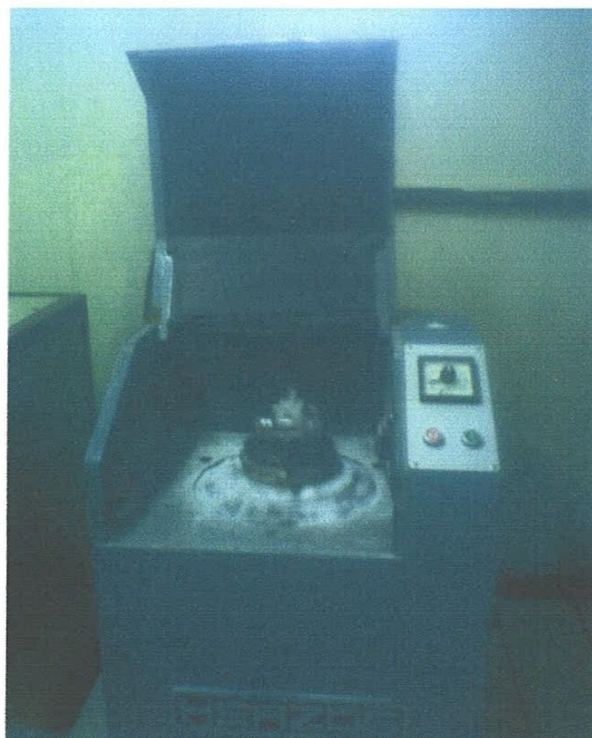


Figure 23: Le broyage d'échantillon

Le silicium sera déterminé par la différence ($100 - \Sigma$ des éléments déterminés).

➤ **Détermination de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium :**

Ces constituants sont déterminés sur des parties aliquotes d'une solution obtenue à partir d'une attaque commune pour cela :

- Peser 1 g d'échantillon dans une capsule en platine.
- Humecter avec quelques ml d'eau distillée.
- Ajouter 20 ml de HF et 25 à 30 gouttes de H_2SO_4 .
- Evaporer à sec sur bain de sable.
- Chasser ensuite l'excès de H_2SO_4 sur brûleur Bunsen et prolonger le chauffage pour éliminer complètement les ions Fluor.
- Ajouter au résidu sec quelques grammes de $KHSO_4$ et chauffer progressivement sur brûleur Bunsen, en appliquant à la capsule un mouvement circulaire jusqu'à obtention d'une masse limpide. Laisser refroidir.
- Transférer le culot de fusion dans un Becher de 250 ml.
- Ajouter 100 ml d'eau et 5 ml de HCl.
- Porter lentement à l'ébullition jusqu'à dissolution complète des sels.
- Après refroidissement, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml compléter au volume avec l'eau distillée. Homogénéiser cette solution constitué la solution mère 1g/500 ml (solution « I ») qui servira pour le dosage (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO).

a) Dosage de l'oxyde d'aluminium :

A partir de la solution « I » on utilise le même mode opératoire dans le cas de sable pour déterminer la teneur en oxyde d'aluminium.

b) Dosage de l'oxyde de fer :

A partir de la solution « I » on utilise le même mode opératoire dans le cas de sable pour déterminer la teneur en oxyde de fer..

c) Dosage de l'oxyde de calcium :

A partir de la solution « I » on utilise le même mode opératoire dans le cas de calcaire et dolomie pour déterminer la teneur en oxyde de calcium..

d) Dosage de l'oxyde de magnésium :

A partir de la solution « I » on utilise le même mode opératoire dans le cas de calcaire et dolomie pour déterminer la teneur en oxyde de magnésium.

➤ **Préparation de la solution**

Ce constituant est déterminé sur des parties aliquotes d'une solution obtenue à partir d'une attaque commune pour cela :

- Peser 1g d'échantillon dans une capsule de platine.
- Humecter avec de l'eau distillée.
- Ajouter 1ml de HNO₃, 10ml de HClO₄ et 20ml d'HF.
- Évaporer à sec sur bain de sable. Ajouter 5ml de HClO₄ et évaporer ensuite presque à sec.
- Ajouter environ 20ml d'eau distillée bouillante. Laisser à digérer sur le bain de sable à une température environ 60°C pendant 10 à 15 mn.
- Transvaser le contenu de la capsule dans un bécher de 350 ml et ajouter 5ml de HCl concentré, chauffer sur une petite flamme de brûleur Bunsen jusqu'à dissolution complète des sels solubles.
- Laisser refroidir et transvaser la solution dans une fiole de 100ml en plastique. Compléter au volume avec de l'eau distillée et homogénéiser.

Cette solution « II » contenant 1g d'échantillon dans 100ml servira au dosage du sodium .

e) Dosage de l'oxyde du sodium :

- Prélever à la pipette de précision 10ml de la solution « II ».
- Les verser dans un bécher de 100 ml et concentrer par évaporation au bain de sable jusqu'à un volume de 1ml environ.
- Après refroidissement, ajouter lentement en agitant avec un bâton en verre 20ml de réactif d'acétate double de Zn et U, filtre au moment de l'emploi.
- Laisser déposer 20minutes environ à la température ambiante.
- Filtrer sur creuset en verre fritté tare de porosité n°3.
- Entraîner le reste du précipité sur le creuset avec un jet de pissette d'alcool éthylique acidifié à CH₃COOH et saturé d'acétate triple de Zn, U et Na et filtre au moment de l'emploi.

- Laver le bécher et le bâton en verre en les arrosant n fois avec ce même Alcool. Laisser s'écouler complètement la solution entre deux lavages successifs. Laver ensuite deux fois avec 5ml d'éther de pétrole anhydre.
- Mettre le creuset et le précipité un ¼ d'heure dans une étuve à 100°-105 °C.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.
- Laver le bécher et le bâton en verre en les arrosant n fois avec ce même Alcool. Laisser s'écouler complètement la solution entre deux lavages successifs. Laver ensuite deux fois avec 5ml d'éther de pétrole anhydre.
- Mettre le creuset et le précipité un ¼ d'heure dans une étuve à 100°-105 °C.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

La teneur en sodium, exprimée en % en masse de Na₂O est donnée par l'expression :

Soit :

- P : La masse en gramme du précipité.

$$\text{Na}_2\text{O} \% = P. 20,15$$

f) Détermination de l'anhydride sulfurique :

Ce constituant est déterminé par précipitation des ions sulfate à l'état de BaSO₄ en milieu légèrement acide après élimination de SiO₂ par attaque, pour cela :

- Peser 1g d'échantillon dans une capsule de platine.
- Humecter avec de l'eau distillée.
- Ajouter 1ml de HNO₃, 10ml de HClO₄ et 20ml d'HF.
- Evaporer à sec sur bain de sable. Ajouter 5ml de HClO₄ et évaporer ensuite presque à sec.
- Ajouter environ 20ml d'eau distillée bouillante. Laisser à digérer sur le bain de sable à une température environ 60 °C pendant 10 à 15mn.
- Transvaser le contenu de la capsule dans un bécher de 400 ml et chauffer sur un brûleur bunsen jusqu'à dissolution complète des sels solubles.
- Diluer à environ 150ml avec de l'eau distillée.
- Ajouter quelques gouttes de rouge de méthyle et neutraliser la solution par NH₃ jusqu'à virage au jaune de l'indicateur, Revenir à la teinte rose par addition de quelques gouttes de HCl et ajouter un excès de 2 à 3ml de HCl.

- Dans la solution bouillante verser doucement et en agitant constamment 10ml de solution de BaCl₂.
- Faire bouillir à nouveau pendant 5 minutes puis laisser décanter au bain de sable (40 – 50°C) jusqu'à ce que la liqueur surnageant soit limpide.
- Filtrer sur papier filtre (bande bleu). Laver à l'eau distillée bouillante jusqu'à disparition des chlorures dans le filtrat (test négatif au AgNO₃).
- Mettre filtre et précipité dans une capsule de platine tarée. Incinérer doucement le papier filtre sans le faire brûler.
- Calciner le précipité dans un four à moufle à 1000°C pendant ½ heure.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

Soit :

- P₁ : La masse en "g" du précipité.

La teneur en sulfate, exprimée en % en masse de SO₃ est :

$$SO_3 \% = 34,30.P_1$$

I.2) Les analyses chimiques du silicate de sodium :

Les analyses chimiques effectuées sur le silicate de sodium sont :

- La teneur en oxyde de silicium
- Dosage de Na₂O
- La teneur en oxyde de fer
- Les insolubles dans l'eau

Préparation de l'échantillon :

Le silicate de sodium est un matériau homogène, donc l'opération de quartage n'est pas nécessaire.

Broyage : Broyer environ 30 g du silicate de sodium, transvaser le produit broyé dans un creuset en verre et conserver le creuset et son contenu dans un dessiccateur.

Le silicium sera déterminé par différence (100 – Σ des éléments déterminés)

1. Dosage de Na₂O :

Mise en solution :

- Peser exactement 10 g, les introduire dans un bécher de 600 ml.
- Ajouter environ 200 ml d'eau distillée.
- Chauffer la solution sur brûleur Bunsen jusqu'à dissolution complète du silicate de sodium. S'il y aura la présence des insolubles, les filtrer sur papier filtre (bande blanche).
- Refroidir la solution
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Compléter au volume avec de l'eau distillée, la solution obtenue contient (10 g/500 ml) qui servira pour le dosage de Na₂O.

Dosage :

- Prélever avec une pipette de précision 10 ml de la solution, les introduire dans un bécher de 250 ml, ajouter 2 à 3 gouttes d'hélianthine.
- Placer un barreau aimanté dans le bêche et mettre le tout sur un agitateur magnétique, puis agiter la solution à l'aide de l'agitateur magnétique.
- Doser avec la solution titrée de HCl 0,2 N jusqu'à virage de jaune au rose.

Expression des résultats :

Soit :

- V : Le volume en ml de HCl 0,2 N utilisé pour le dosage.
- La prise d'essai : 10 g .
- 10 ml : Le volume de la prise aliquote prélevée pour le dosage.
- 0,006 g : L'équivalence en Na₂O de 1 ml de HCl 0,2 N .
- 500 ml : La dilution de la solution.

La teneur en Na₂O est exprimée en % en masse de Na₂O , elle est donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = \frac{0,0062g.V.500ml}{10g10ml} \cdot 100$$

$$\text{Na}_2\text{O} \% = V.3,1$$

Si la normalité de HCl 0,2 N n'est pas juste, donc ce cas on détermine le coefficient de correction par :

$$\text{Coef : } \frac{\text{Normalité de HCl préparé}}{0,2} \cdot 3,1$$

Na₂O sera donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{O \%} = \text{V} \cdot \text{Coef.}$$

2. Détermination des insolubles :

Principe :

Après mise en solution dans l'eau bouillante, filtration par filtre taré du résidu insoluble, séchage à 105°C, puis peser.

Mode opératoire :

- Dissoudre 10 g d'échantillon dans 200 ml d'eau bouillante dans un bécher de 600 ml. Après solubilisation des sels solubles, laisser sur une plaque chauffante pendant 2 heures jusqu'à maturation du précipité. Dans une étuve à 105°C sécher le filtre pendant 1 heure puis peser.
- Prendre le filtre bande noire et l'ajuster convenablement dans l'entonnoir de bécher qui est placé à l'aide d'un anneau en caoutchouc dans le col de la fiole à vide.
- Filtrer en branchant tout d'abord la trompe d'eau. Une fois la dernière décantation terminée transmettre quantitativement avec précaution le précipité formé sur le filtre en ayant soin de ne pas le remplir à plus $\frac{3}{4}$ de son volume.
- Poursuivre le lavage avec l'eau chaude jusqu'à teste négatif à la phénolphthaleine (incolore) sécher le filtre contenant les résidus des d'insolubles formés dans une étuve à 105°C pendant 1 heure peser après refroidissement dans un dessiccateur jusqu'à masse constante.

Expression des résultats :

L'insoluble dans l'eau bouillante : $\left(\frac{m}{P}\right) \times 100$

Soit :

- m : La masse en gramme de l'insoluble filtré et séché.

- P : La masse en gramme de la prise d'essai.

3. Dosage de l'oxyde de fer :

Après la dissolution de 1 g de silicate de sodium broyé (solution « I »), on utilise le même mode opératoire dans le sable pour déterminer la teneur en Fe_2O_3 .

II. Résultats et discussions :

II.1) Les résultats d'analyses chimiques du verre imprimé :

1. l'oxyde d'aluminium :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{C''\text{g}''}{P} \cdot 100$$

La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,02 mg

$$0,02 \text{ mg} \implies 5 \text{ Ml}$$

$$C \text{ mg} \implies 500 \text{ Ml}$$

$$C \text{ mg} = (500 \times 0,02) / 5 = 2 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 0,002 \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (0,002/1) \times 100 = 0,20$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,20 \%$$

2. l'oxyde de fer :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{C''\text{eng}''}{P} \cdot 100$$

La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,02 mg

$$0,02 \text{ mg} \implies 10 \text{ Ml}$$

$$C \text{ mg} \implies 500 \text{ Ml}$$

$$C \text{ mg} = (500 \times 0,02) / 10 = 1 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (1 \times 10^{-3} / 1) \times 100 = 0,10$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,10 \%$$

3. l'oxyde de calcium :

$$\text{CaO \%} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot N_{\text{EDTA}} \cdot \text{Eq}_{\text{CaO}} \cdot V_d \cdot 100}{P_{\text{Es}} \cdot V_1 \cdot 1000}$$

- $V_{\text{EDTA}} = 1,5 \text{ ml}$

- $N_{\text{EDTA}} = 0,05 \text{ N}$

- $\text{Eq}_{\text{CaO}} = 28 \text{ g/mol}$

- $V_d = 500 \text{ ml}$

- $V_1 = 10 \text{ ml}$

- $P_{\text{Es}} = 1 \text{ g}$

$$\text{CaO \%} = (1,5 \cdot 0,05 \cdot 28 \cdot 500 \cdot 100) / (1 \cdot 10 \cdot 1000) = 10,50$$

$$\text{CaO} = 10,50 \%$$

4. L'oxyde de magnésium :

$$\text{MgO} \% = \frac{(V' - V) \cdot N_{\text{EDTA}} \cdot \text{Eq}_{\text{MgO}} \cdot V_d \cdot 100}{P_{\text{Es}} \cdot V_1 \cdot 1000}$$

- $V' = 2 \text{ ml}$
- $N_{\text{EDTA}} = 0,05 \text{ N}$
- $\text{Eq}_{\text{MgO}} = 20 \text{ g/mol}$
- $V_d = 500 \text{ ml}$
- $V_1 = 10 \text{ ml}$
- $P_{\text{Es}} = 1 \text{ g}$

$$\text{MgO} = [(2 - 1,5) \cdot 0,05 \cdot 20 \cdot 500] / [10 \cdot 1 \cdot 1000] \times 100 = 2,50$$

$$\text{MgO} = 2,50 \%$$

5. L'oxyde de sodium :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = P \cdot 20,15$$

$$P = P_1 - P_2$$

P: La masse en gramme du précipité.

P_1 : La masse en gramme du précipité + la masse du creuset.

P_2 : La masse en gramme du creuset vide.

$$P = 22,084 - 21,3947 = 0,6893 \text{ g}$$

$$\text{Na}_2\text{O} \% = (0,6893)20,15 = 13,88$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 13,88 \%$$

6. L'anhydride sulfurique :

$$\text{SO}_3 \% = 34,30 \cdot P_1$$

$$P_1 = P' - P_{\text{caps}}$$

- P_1 : La masse en "g" du précipité.
- P' : Poids de la capsule de platine taré + la matière après calcination
- P_{caps} : Poids de la capsule .

$$P_1 = 25,883 - 25,876 = 0,007$$

$$\text{SO}_3 \% = 34,30 \cdot (0,007) = 0,27$$

$$\text{SO}_3 = 0,27 \%$$

7. l'oxyde de silicium :

Le silicium sera déterminé par différence (100 – Σ des éléments déterminés)

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - (\text{Al}_2\text{O}_3 \% + \text{Fe}_2\text{O}_3 \% + \text{CaO \%} + \text{MgO \%} + \text{Na}_2\text{O \%} + \text{SO}_3 \%)$$

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - (0,20 + 0,10 + 10,50 + 2,50 + 13,89 + 0,27)$$

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - 27,46 = 72,54$$

$$\text{SiO}_2 = 72,54 \%$$

Tableau 13 : Résultats d'analyses chimiques du verre imprimé :

ITEM	Composants Chimiques	Résultats d'analyse %	Spécifications %
01	SiO ₂	72,54	71,50 % - 72,5 %
02	Al ₂ O ₃	0,20	1,0% (max)
03	Fe ₂ O ₃	0,10	0,1% (max)
04	CaO	10,50	9,5 % - 10,5 %
05	MgO	2,50	2,5 % - 3,00 %
06	Na ₂ O	13,88	13,5 % - 14,5 %
07	SO ₃	0,27	0,50 % (max)

D'après les résultats résumés au tableau, on remarque que :

Les valeurs de : Al₂O₃ et Fe₂O₃ , CaO et MgO, Na₂O et SO₃ sont conforme aux normes .

Donc on peut conclure qu'on peut accepter ces résultats.

II.2) Les résultats d'analyses chimiques du silicate de sodium:

1. Dosage de Na₂O

$$\text{Na}_2\text{O \%} = V.3,1$$

- V : Le volume en ml de HCl 0,2 N utilisé pour le dosage

$$\text{Na}_2\text{O \%} = (10,34).3,1 = 32,08$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 32,08 \%$$

2. Détermination des insolubles :

$$\text{L'insoluble dans l'eau bouillante} = \left(\frac{m}{P}\right) \times 100$$

$$m = P_1 - P_2$$

m : La masse en gramme de l'insoluble filtré et séché.

P₁ : La masse en gramme de l'insoluble filtré et séché + la masse en gramme de papier filtre.

P₂ : La masse en gramme de papier filtre.

$$m = 0,6488 - 0,6318 = 0,017 \text{ g,}$$

$$\text{L'insoluble dans l'eau bouillante : } \left(\frac{0,017}{10}\right) \times 100 = 0,17$$

$$\text{L'insoluble dans l'eau bouillante} = \mathbf{0,17 \%}$$

3. L'oxyde de fer :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{C^{\text{eng}}}{P} \cdot 100$$

La lecture de la concentration en mg donne la valeur : C=0,02 mg

$$0,02 \text{ mg} \implies 10 \text{ ml}$$

$$C \text{ mg} \implies 500 \text{ ml}$$

$$C \text{ mg} (500 \times 0,02) / 10 = 1 \text{ mg}$$

$$C \text{ g} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (1 \times 10^{-3} / 1) \times 100 = 0,10$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \mathbf{0,10 \%}$$

4. L'oxyde de silicium :

Le silicium sera déterminé par différence (100 – Σ des éléments déterminés)

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - (\text{Na}_2\text{O} \% + \text{Insolubles en Na}_2\text{O} \% + \text{Fe}_2\text{O}_3 \%)$$

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - (32,08 + 0,17 + 0,10)$$

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - 32,35 = 67,65$$

$$\text{SiO}_2 = \mathbf{67,65 \%}$$

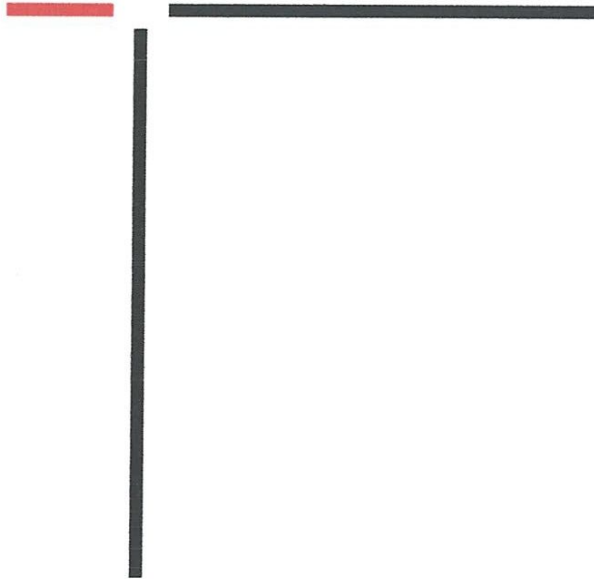
Tableau 14 : Résultats d'analyses chimiques du silicate de sodium :

ITEM	Composants Chimiques	Résultats d'analyse %	Valeur de référence %
01	Na ₂ O	32,08	32,5 % ± 0,5%
02	SiO ₂	67,65	66,6 % ± 0,5%
03	Insolubles en Na ₂ O	0,17	4,5% (max)
04	Fe ₂ O ₃	0,10	0,10 %(max)
05	$R = \frac{SiO_2}{Na_2O}$	2,1	R = 2,05 ± 0,05

A partir de ces résultats on remarque que toutes les valeurs sont conformes aux normes.

Donc, on peut conclure que le silicate de sodium introduit par AFRICAVER est acceptable.

Conclusion générale



Conclusion générale :

D'après les analyses des matières premières effectuées au laboratoire et la chaîne technologique de la production du verre imprimé et du silicate de sodium, et les analyses chimiques de chaque produit fini, on a constaté :

1. Les résultats effectués sur les matières premières (sable, calcaire, dolomie et carbonate de sodium) au niveau de la société sont conformes aux normes, sauf la granulométrie, le pourcentage des minéraux lourds et l'humidité de certaines matières (calcaire et dolomie,..) qui sont hors normes.

Pour résoudre ce problème, on propose la récupération des équipements (exemple : les tables à secousse) .

2. L'augmentation excessive des minéraux lourds et le déséquilibre de la granulométrie des matières premières nuisent négativement au processus de fusion (exemple : consommation d'énergie, le temps de la fusion)
3. Les résultats d'analyses des produits finis montrent que la société d'AFRICAVERE assure une production de bonne qualité pour qu'elle soit conforme à la norme internationale car cette société a été certifiée par ISO.
4. Outre l'aspect pratique des analyses physique et chimique des matières premières, nous avons pu confronter et appliquer nos connaissances théoriques au niveau industriel.

Enfin, ce stage pratique d'un mois, nous a permis de nous familiariser avec le monde de l'entreprise et de l'industrie et de prendre connaissance des difficultés du terrain et de la pratique .

Annexes



Annexe 01 : Broyeur à barres



Annexe 02 : Attrition



Annexe 03 : Le hangar d'homogénéisation



Annexe 04 : Le stockage du verre imprimé



Liste des figures

Figure 17 : Mélangeur (AFRICAVER)	86
Figure 18: Le four à régénérateur (AFRICAVER)	89
Figure 19 : Le Four de recuisons (AFRICAVER)	90
Figure 20 : Le four à récupérateur (AFRICAVER)	94
Figure 21: Avant bassin (AFRICAVER)	95
Figure 22 : Stockage du silicate de sodium	96
Figure 23: Le broyage d'échantillon	99

Liste des schémas

II. Liste des schémas :

Schéma 01 : La structure du groupe ENAVA	7
Schéma 02 : Organigramme d'AFRICAVER	9
Schéma 03 : Atelier de Traitement du sable (AFRICAVER)	50
Schéma 04 : Atelier de composition (AFRICAVER)	87
Schéma 05: Procédé de fabrication du verre imprimé (AFRICAVER)	92
Schéma 06; Procédé de fabrication du Silicate de sodium (AFRICAVER)	97

IV. Liste des abréviations

m	mètre
cm	centimètre
mm	millimètre
nm	nanomètre
m ²	mètre carré
cm ³	centimètre cube
g	gramme
Kg	kilogramme
mg	milligramme
ml	millilitre
h	heure
min	minute
T	Température
°C	dégré Celsius
%	pourcentage
N	Normalité
HF	acide fluorhydrique
HCl	acide chlorhydrique
H ₂ SO ₄	acide sulfurique
KOH	hydroxyde de sodium
NaCl	chlorure de sodium
EDTA	éthylène diamine tetracétique
MTBC	méthyle thymol bleu complexons
KHSO ₄	hydrogenosulfate de potassium
CHBr	bromoforme
BaCl ₂	chlorure de baryum
V	Volume
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
PVB	Poly Vinyle Butyrale

Références

1. Bibliographie :

- [01] H.SATHA, Les verres: matières premières, Structure et Propriétés, Bil.univ.Guelma, 1996 .
- [02] F. CELARIE, Dynamique de fissuration à basse vitesse des matériaux vitreux. Thèse, université Montpellier II (2004).
- [03] Document de « AFRICAVER ».
- [04] J. ZARZYCKI, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [05] D.WILLIAM, J .CALLISTE, Science et Génie des matériaux, Dunod, 2001.
- [06] GERARD PAJEAN , Une petite encyclopédie du verre : L'élaboration du verre ,Octobre 2007.
- [07] R. FOLA, Thèse de magister l'université de biskra, (2005).
- [08] J. PHALIPPOU, Verre propriétés et applications Laboratoire des verres UMR CNRS université Montpellier II.
- [09] H.SCHOLTZE, Le verre, Nature, Structure et Propriétés, Institut du verre, PARIS, 1980

2. Sites web :

- <http://sciences-et-technologies.oboulo.com/proprietes-verre-oxyde-61696.html>
 - <http://www.youtube.com/watch?v=Mpe2UdFUUNQ>
 - <http://www.infovitrail.com/verre/proprietes.php>
 - <http://www.deco-travaux.com/construire-verre/proprietes-verre.html>
 - <http://www.prorecyclage.com/valver/outils-partenaires/types-de-verres-et-fabrication.html>
 - <http://www.machines-verre-pierre.com/fabrication-du-verre-les-origines.html>
 - http://www.aparzviller.org/apa_nt/cristal/fabriverre.htm
 - http://smart2000.pagesperso-orange.fr/sodium_silicate.htm
 - http://www.memoireonline.com/06/11/4570/m_Le-verre-dans-le-batiment11.html
-