

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie des procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER



**THEME : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UN VERRE
SODO-CALCIQUE FABRIQUÉ PAR AFRICAVERRE
TAHER**

Filière : Génie des procédés

Option: Matériaux et génie des procédés: Matériaux et traitements de surfaces

Année 2011

Par

MALAOUI LINDA

DJAGHOUT Wafa

Encadreur:

SATHA HAMID, Professeur, Université 08 mai 1945 - Guelma

7712057



Introduction générale.....	01
I.1 Définition du verre	02
I.2 Phénomène de transition vitreuse	02
I.2.1 La température de transition vitreuse T_g	02
I.2.2 Intervalle de transition.....	03
I.2.3 Phénomène de stabilisation	05
I.3 Classification des verres.....	05
I.3.1 Verres naturels.....	05
I.3.2 Verres artificiels (industriels)	06
a) Verres sans oxydes.....	06
b) Verres optiques	06
c) Verres d'oxydes	06
I.4 La constitution du verre.....	07
I.4.1 formateurs de réseau (vitrifiants).....	07
I.4.2 Les modificateurs de réseau	08
1.4.2.1 Les fondants	08
1.4.2.2 Les stabilisants.....	08
I.4.3 Les intermédiaires.....	09
I.4.4 Les constituants accessoires	09
1.4.4.1 Les affinants	09
1.4.4.2. Les colorants	09
1.4.3.3 Les opacifiants	09
1.5 Structure du verre.....	10
I.5.1 Critère de Goldschmidt(1926)	10
I.5.2 Règles de Zachariasen (1932)	10
I.6 Procédé de fabrication du verre	11

I.6.1 Les matières premières	11
a) Le sable	11
b) Le calcaire	11
c) La dolomie	13
c) le carbonate de sodium	13
d)Le sulfate de sodium.....	14
I.6.2 Le mélange	14
I.6.3 Le procédé de L'élaboration du verre	14
a) La fusion	14
b) L'affinage et L'homogénéisation.....	15
c) La braise.....	15
II.1 Les propriétés rhéologiques	19
II.1.1 La viscosité du verre	19
a) Influence de la température sur la viscosité	19
b) Influence de la composition sur la viscosité	21
II.1.2 La tension superficielle	22
II.2 Propriétés thermiques	22
II.2.1 la chaleur spécifique.....	22
II.2.2 La dilatation thermique	23
II.2.3 La conductivité thermique	23
II.3 Les propriétés mécaniques	23
II.3.1 L'élasticité	24
II.3.2 La résistance mécanique	24
II.3.2.1 La flexion	24
II.3.2.2 La compression	25
II.3.3 La dureté	25

II.3.3.1 Essai Vickers	25
II.3.3.2 .Essais knoop	26
II.3.3.3 Essai Rockwell.....	26
II.4 Les propriétés chimiques	27
II .4.1 Action de L'eau	27
II.4.2 Action des acides	27
II.4.3 Action des bases	27
III.1 Analyse chimique	29
III. 1 .1 Analyse chimique des matières premières	31
III.1.1.1 Le sable	31
III.1.1.1.1 Perte au feu à 1000°C	31
III.1.1.1.2 Détermination de l'oxyde de silicium (SiO ₂) (la pureté) ...	32
III.1.1.3.Dosage de l'oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃) et l'oxyde de fer ..	32
III. 1.1.4 Dosage de l'oxyde d'aluminium	33
III.1.1.1.5 Dosage de l'oxyde de fer	34
III.1.1.6 La détermination des minéraux lourds	35
III.1.2 Le carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃)	36
III.1.1.2.1Perte au feu à 600 °C	36
III.1.1.2.2 Dosage du carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃) (la pureté)	37
III.1.1.2.3 Détermination de bicarbonate de sodium (NaHCO ₃)	38
III.1.1.2.4 Dosage de l'insoluble dans l'eau	39
III.1.1.2.5 Dosage de chlorure de sodium (NaCl)	40
III.1.1.3 Le calcaire (CaCO ₃) et la dolomie (CaCO ₃ Mg CO ₃)	41
III.1.1.3.1 Perte au feu à 1000°C	41
III.I.I.3.2 Détermination de l'oxyde de silicium (SiO ₂)	42
III.1.1.3.3 Dosage de l'oxyde de calcium (CaO) et (Mgo).....	43

1-Dosage de l'oxyde de calcium.....	43
2. Dosage de l'oxyde de magnésium	45
III.1.1.4 Le sulfate de soude (Na_2SO_4)	46
III.1.1.4.1 Perte au feu à 600°C.....	46
III.1.1.4.2 Dosage de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (pureté)	47
III.1.1.4.3 Dosage de chlorure de sodium (NaCl)	47
III.1.1.4.4 Dosage de l'insoluble dans l'eau	49
III. 1 .2 Analyse chimique du mélange vitrifiable.....	50
III.1.2.1 L'alcalinité	50
III.1.2.1 Dosage de Na_2O	50
III .1 .3 analyse chimique du verre	51
III. 1 .3.1 Déterminations de l' oxyde d'aluminium (Al_2O_3), du fer (Fe_2O_3), du Calcium (CaO) et du magnésium (MgO)	51
III.1.3.1.1 Dosage de l'oxyde d'aluminium	51
III.1.3.1.2 Dosage de l'oxyde de fer	52
III.1.3.1.3 Dosage de l'oxyde de calcium.....	52
III.1.3.1.4 Dosage de l'oxyde de magnésium.....	55
III. 1.3.1.5 Dosage de l'oxyde du sodium (Na_2O)	56
III.1.3.1.6 Détermination de l'anhydride sulfurique (SO_3)	57
III.1.3.1.7 Détermination de l'oxyde de silicium (SiO_2)	58
III-2 Analyse physique.....	58
III.2.1 Humidité des matières premières et du mélange vitrifiable...59	
III.2.2 Analyse granulométrique des matières premières.....	60
III.2. 3 Essai de dureté (VICKERS)	61
IV.1 Les résultats d'analyse chimique	62
VI.1.1 Les résultats d'analyse chimique des matières premières.....	62
VI.1.1.1 La perte au feu	62

IV.1.1.2 Les résultats du sable	62
IV.1.1.3 Les résultats de carbonate de sodium	64
IV.1.1.4 Les résultats de la dolomie et du calcaire	65
IV.1.1.5 Les résultats de sulfate de sodium	67
IV. 1.2 Les résultats d'analyse du mélange vitrifiable	68
IV.1.3 Les résultats d'analyse chimique du verre	68
IV. 1.3.1 Le pourcentage de (Al ₂ O ₃) et (Fe ₂ O ₃)	68
IV.1.3.2 Le pourcentage de (CaO)	68
VI.1.3.3 Le pourcentage de (MgO)	69
IV.1.3.4 Le pourcentage de (Na ₂ O)	69
IV.1.3.5 Le pourcentage de (SO ₃)	69
IV.1.3.6 Le pourcentage de (SiO ₂) dans le verre	69
IV.1.2 Les résultats d'analyse physique.....	71
IV.2.1 L'humidité	71
IV.2.2 Les résultats d'analyse granulométrique des matières premières.	72
IV.2.2.1 Le sable.....	72
IV.2.2.2 Le sulfate de sodium	72
IV.2.2.3 Le calcaire.....	73
IV.2.2.4 La dolomie.....	73
IV.2.2.5 Le carbonate de sodium.....	74
IV.2.3 Les résultats de l'essai de dureté	74
IV.2.4 Les résultats de l'essai de flexion	75
Conclusion générale.....	81

Tableau I.1 : Valeurs moyennes de la température de transition Tg (°K) de quelques matières.

Tableau II.1: Influence de la température sur la viscosité.

Tableau II.2 l'influence de N₂O sur la viscosité du verre (Système Na₂O-SiO₂).

Tableau IV. 1 : La perte au feu des matières premières.

Tableau IV.2 : Le pourcentage de la silice (SiO₂)

Tableau IV.3 : Le pourcentage de (Al₂O₃) et (Fe₂O₃) dans le sable.

Tableau IV.4 : Le pourcentage des minéraux lourds dans le sable

Tableau IV.5 Analyse chimique du sable.

Tableau VI.6 : Le pourcentage de (NaHCO₃) dans le carbonate de sodium

Tableau IV.7: Le pourcentage de l'insoluble dans l'eau dans le carbonate de sodium.

Tableau IV.8: Le pourcentage de (NaCl) dans le carbonate de sodium.

Tableau IV.9:Le pourcentage de (Na₂CO₃) dans le carbonate de sodium.

Tableau IV.10 : Analyse chimique de carbonate de sodium.

Tableau IV.11 : Le pourcentage (SiO₂) dans la dolomie et le calcaire.

Tableau IV.12: Le pourcentage de (CaO) dans la dolomie et le calcaire.

Tableau IV. 13: Le pourcentage de (MgO) dans la dolomie et de calcaire.

Tableau IV. 14: Analyse chimique de la dolomie.

Tableau IV. 15: Analyse chimique du calcaire.

Tableau IV.16:Le pourcentage de (NaCl) dans le sulfate de sodium.

Tableau VI. 17: Le pourcentage de (Na₂SO₄) dans le sulfate de sodium :

Tableau IV. 18: Analyse chimique de sulfate de sodium.

Tableau VI. 19: Le pourcentage de l'alcalinité du mélange vitrifiable.

Tableau IV.20: Le pourcentage de (Al₂O₃) et (Fe₂O₃) dans le verre.

Tableau IV.21: Le pourcentage de (CaO) dans le verre

Tableau IV.22 : Le pourcentage de (MgO) dans le verre.

Tableau IV.23 : Le pourcentage de (Na₂O) dans le verre.

Tableau IV.24 : Le pourcentage de (SiO₂) dans le verre.

Tableau IV.25 : Le pourcentage de (SiO₂) dans le verre.

Tableau VI.26 : Analyse chimique du verre

Tableau VI.27:Les résultats de l'humidité des matières premières et du mélange vitrifiable

Tableau VI.28 : Les résultats d'analyse granulométrique du sable.

Tableau IV.29 : Les résultats d'analyse granulométrique de sulfate de sodium.

Tableau VI.31 : Les résultats d'analyse granulométrique de la dolomie.

Tableau VI.33:Les résultats de l'essai de dureté

Tableau IV.34.Les résultats de l'essai de flexion.

Fig.I.1 : Température de transition vitreuse T_g .

a) variation du volume spécifique V (ou de l'enthalpie H) avec la température (l : liquide,

l.s : liquide surfondu, c : cristal, v verre).

b) variation des quantités dérivées: coefficient de dilatation α (ou chaleur spécifique C_p).

Fig. I.2 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de

transition T_g . Vitesse de refroidissement $U_1 < U_2 < U_3$.

Fig I.3 : Stabilisation à une nouvelle température T_3 des verres primitivement

stabilisés à T_1 et T_2 .

Fig III.1 : la description de la fabrication du verre.

(a) : Principe de l'essai de la dureté Vickers.

(b) : Mesure de la diagonale d .

Fig. IV.1 : La courbe granulométrique du sable.

Fig. IV.3 : La courbe granulométrique du calcaire

Fig.IV.4 : La courbe granulométrique de la dolomie

Fig.IV.5 : La courbe granulométrique du carbonate de sodium.

Remerciements

*Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et notre gratitude envers Mr **SATHA HAMID** et **BELMOKH YAMINA** pour avoir accepté de nous encadrer, pour sa disponibilité, ses conseils et ses discussions scientifiques qui ont permis La réalisation de ce travail, ainsi que pour leurs gentillesse et leurs grandes patiences jusqu'à La fin de ce mémoire. .*

Nous tenons à remercier également tes membres de jury pour nous avoir honoré en acceptant de juger notre travail .

*Ce travail a été réalisé essentiellement au laboratoire « Africaverre » à **TaHer (Jijel)** où nous tenons à remercier tout le personnel pour toute laide qu 'ils nous ont apporté. .*

Que L'ensemble des enseignants pour leurs aides généreux et leurs encouragements accepte nos remerciements les plus sincères, et tout ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail .

Dédicaces

A

Ce qui Dieu a dit: « offres aux parents du bien ».

Qui m'a appris comment je monte sur les voyages du temps, et qui a mené un combat durant toute sa vie pour qu'il puisse m'aboutir a un tel niveau de la science, a cet homme qui a conçu la valeur de science et de l'éducation a laquelle il a déployé des efforts pour m' instruire.

Mon cher Père.

Qui je dont je prend génération, a qui revient la fierté en ma personnalité à qui le paradis et sous les pieds, à qui m'a envahie de son charme et de sa délicatesse et dont tes yeux ont pleuré à ma cause.

Vous chère mère.

A mes chères sœurs Imen, Khaoula , Sabah et Bouchra

A tous mes amis(es)

Hanen, Asma, Wafa, amine, Miraj, Houda, Ramzi, Mourad, Khaled, Adel, Nabila, Ahlem, Chafia, Rahma,

A ma belle ami didine

À toutes ma belles familles

Introduction générale

Le verre est un matériau qui présente des propriétés diverses lui conférant des utilisations techniques spéciales et domestiques quotidiennes.

Parmi autres, on peut citer, les verres à vitre, les verres coulés (architecture), les verres creux (bouteilles), les verres d'optiques (lentille), les verres à base de plomb (prisme nucléaire), les verres photochimique (flash d'appareil photo), les vitrocéramiques, les fibres optiques, les verres au fluor (plasma).....etc.

L'une des manufactures algériennes qui fabriquent le verre, est celle implantée à la wilaya de Jijel (taher) au sein de laquelle, nous avons effectué notre stage.

Notre travail s'intéresse à l'étude du verre silico-sodo-calcique afin d'améliorer les connaissances requises au cours de notre formation pour élaborer un verre avec des propriétés contrôlées.

Le mémoire est structuré comme suit :

La partie théorique comprend deux chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons donné la définition, la classification, la structure du verre, ainsi nous avons étudié le phénomène de transition vitreuse, les matières premières et le procédé de fabrication.

Le deuxième chapitre présente les principales propriétés du verre telles que : les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et chimiques.

Concernant la partie pratique nous avons abordé dans le troisième chapitre les méthodes d'analyse telles que l'analyse chimique, l'analyse physique et les modes opératoires des essais effectués.

Dans le dernier chapitre nous avons traité les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, le mémoire est terminé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

La définition, la classification, la structure du verre, le phénomène de transition vitreuse, les matières premières et le procédé de fabrication

I.1 Définition du verre :

Le verre est un solide non cristallin, obtenu par figeage d'un liquide et présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé ; état vitreux.

Les verres sont caractérisés non seulement par l'absence de la cristallinité mais surtout leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on augmente la température.

1.2 Phénomène de transition vitreuse:

I.2.1 La température de transition vitreuse T_g :

La manière habituelle de produire un verre consiste à refroidir un liquide assez rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire.

Le figeage progressif du liquide en abaissant la température conduit à l'accroissement continu de la viscosité jusqu'à la solidification complète.

Pour étudier le phénomène de transition vitreuse, il est commode de suivre l'évolution des variables thermodynamiques (le volume spécifique V_s , l'enthalpie H , l'entropie S ... etc.) en fonction de la température.

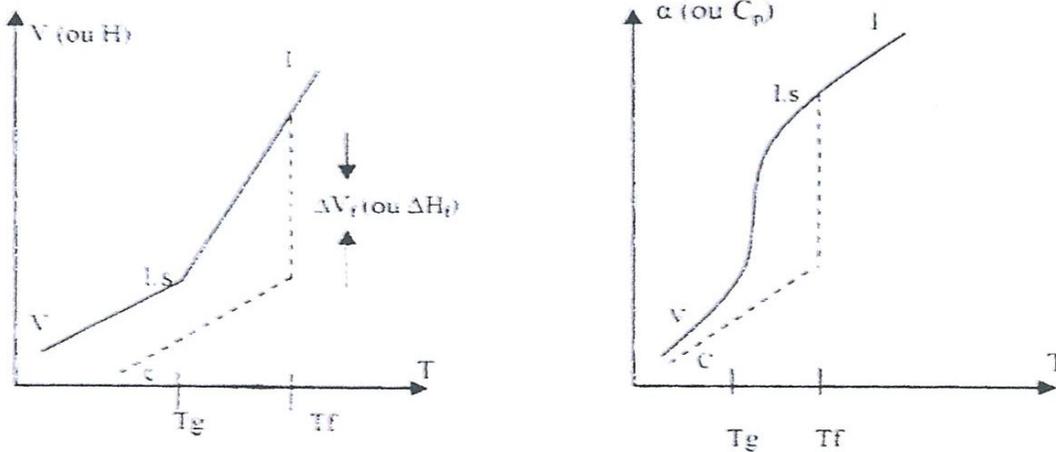


Fig.I.1 : Température de transition vitreuse T_g . a) variation du volume spécifique V (ou de l'enthalpie H) avec la température (l : liquide, l.s : liquide surfondu, c : cristal, v : verre). b) variation des quantités dérivées: coefficient de dilatation α (ou chaleur spécifique C_p).

Les figures (I.1.a), (I.1.b) illustrent respectivement la variation du volume (ou enthalpie), le coefficient de dilatation α (ou chaleur spécifique: C_p) en fonction de la température, à pression constante, pour les différents états possibles: liquide, liquide surfondu, verre et cristal.

En partant d'un liquide (de composition chimique appropriée), l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification, deux phénomènes peuvent se produire:

1. Ou bien le liquide se cristallise, ce qui se traduit par la discontinuité dans la courbe.
2. Ou bien le liquide passe à l'état surfondu.

Dans le premier cas, à la fin de la cristallisation, lorsque la température continue de baisser, le solide cristallin se contracte de nouveau, la pente de la courbe étant toutefois inférieure à celle du liquide primitif (environ (1/3)).

Dans le deuxième cas, l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient identique à celui du liquide initial, puis à partir d'une certaine température T_g , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Ce coude dans la courbe de refroidissement marque le passage de liquide surfondu au verre. A la température de transition ou de transformation vitreuse (la viscosité est voisine de 10^{13} poises), (Fig I.1 :a et b).

1.2.2 Intervalle de transition:

A pression constante, la position du point de transition T_g n'est pas fixe comme c'est le cas de T_f , mais varie légèrement avec la vitesse de refroidissement du liquide, un refroidissement rapide entraîne T_g vers les hautes températures, alors qu'un refroidissement lent déplace T_g vers les basses températures (Fig I.2). Pour cela, il est préférable de donner à T_g la notion d'intervalle de transition vitreuse dont les bornes supérieures et inférieures sont respectivement déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus faibles.

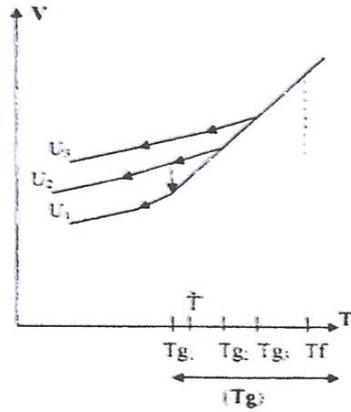


Fig. I.2 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition T_g . Vitesse de refroidissement $U_1 < U_2 < U_3$.

Le tableau I.1, donne à titre d'exemple les valeurs de T_g d'un certain nombre de matières, composés et élément chimiques) formant des verres par refroidissement (trempe) du liquide.

Tableau I.1 : Valeurs moyennes de la température de transition T_g ($^{\circ}\text{K}$) de quelques matières.

SiO_2	1500-2000
Verre silico-sodo-calcique (verre à vitres)	800-820
B_2O_3	470-530
S	244
Se	302-308
Glucose	180-190
Glycérol	90-96
Ethanol	

I.2.3 Phénomène de stabilisation :

Considérons le système refroidi à la vitesse U_2 (Fig. I.2) lorsqu'il se trouve dans l'intervalle de transformation et soumettons-le à un traitement thermique isotherme à une température T en arrêtant le refroidissement. On constate que le verre se contracte et le point représentatif vient se placer sur la portion de la courbe obtenue en extrapolant la droite du liquide surfondu. On donne à ce phénomène le nom de stabilisation.

Stabilisons deux échantillons d'un même verre dans l'intervalle de transformation aux températures respectives T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$), puis portons les brusquement à une température intermédiaire T_3 (fig I.3). on constate que le verre stabilisé à T_1 se dilate jusqu'à une limite commune correspondant à T_3 qui peut être atteinte soit par des valeurs supérieures soit par des valeurs inférieures. [1]

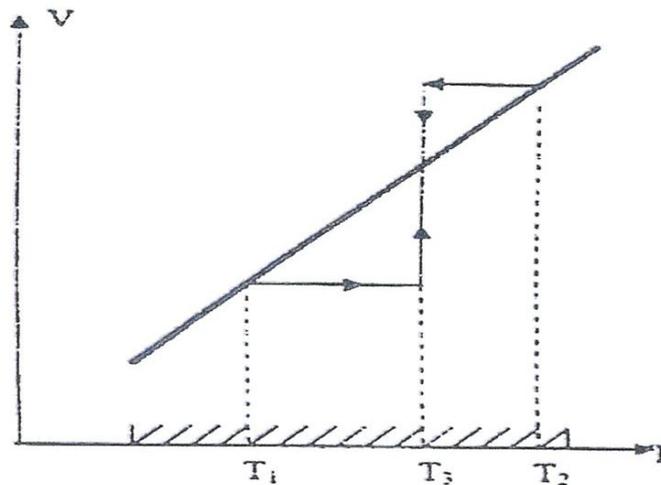


Fig I.3 : Stabilisation à une nouvelle température T_3 des verres primitivement stabilisés à T_1 et T_2 .

I.3 Classification des verres:

Les verres peuvent être classés en deux groupes ; naturels et artificiels (industriel) :

I.3.1 Verres naturels:

Ce sont des substances à l'état vitreux dans la nature (d'origine volcanique) comme l'obsidienne.

I.3.2 Verres artificiels (industriels) :

On peut citer trois types:

a) Verres sans oxydes :

Ce sont des verres qui ne comportent pas d'oxydes dans leur composition tels que les verres des chalcogénures, (As-S, As-Se ... etc.) et les verres d'halogénures (BeF₂-et ZnCl₂).

b) Verres optiques :

Il s'agit des produits verriers qui ont une bonne transmission dans la partie (visible) du spectre entre 0.4 et 0.8 μm. [2]

c) Verres d'oxydes :

On peut distinguer trois catégories principales :

- ***Verres à un composant:***

Ce sont des verres constitués par les formateurs principaux : verres de silice (SiO₂) ; phosphates (P₂O₅) ; borates (B₂O₃) ; germanates (GeO₂) ... etc.

- ***Verres formés par l'association de plusieurs formateurs :***

Ce sont des verres binaires : SiO₂-B₂O₃ ; SiO₂-GeO₂ ; SiO₂-P₂O₅ ; SiO₂-TiO₂.

- ***Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes :***

Où se regroupent la grande majorité des verres d'oxydes usuels (verres industriels).

La structure détaillée des verres à composants multiples est inconnue car les diverses méthodes d'investigation structurales ne permettent qu'une vue fragmentaire ou que l'étude de certains cas particuliers.

Il existe une différence entre les verres technologiques (qui ont un nombre de composants compris entre 10 et 20) et les verres modèles (à nombre restreint de composant). C'est ainsi par exemple que les différents systèmes binaires $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$ ou $\text{SiO}_2\text{-RO}$ (ou X est un élément alcalin et R un alcalino-terreux) sont étudiés systématiquement pour tenter d'élucider l'influence des différents oxydes bien que de tels verres n'aient pas d'application pratique. De même l'étude du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ peut apporter les renseignements précieux sur les verres industriels silico-sodo-calciques. [3]

I.4 La constitution du verre:

Les composants principaux du verre sont :

I.4.1 formateurs de réseau (vitrifiants) :

Les oxydes susceptibles de former un verre sont :

a) SiO_2 : La silice est le formateur de verre par excellence, la silice vitreuse est un verre dont la structure à base de tétraèdres (SiO_4) formant un réseau tridimensionnel désordonné. Le verre de silice est techniquement important du fait de son excellente résistance aux agents chimiques (sauf à l'acide fluorhydrique HF et aux alcalis) et de son faible coefficient de dilatation.

Le rôle de la silice dans un verre est l'augmentation de la viscosité, il abaisse la résistance mécanique, la densité, le coefficient de dilatation, et l'indice de réfraction.

b) B_2O_3 : l'anhydride borique est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux lors du refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée étant très difficile.

La structure du verre de B_2O_3 est à base d'unités triangulaires BO_3 . Il est cependant assez exceptionnel qu'il soit employé comme formateur de réseau unique mais entre dans la composition de nombreux verres industriels.

Il diminue le coefficient de dilatation, et la viscosité aux températures élevées et l'élève aux basses températures.

c) P_2O_5 : l'anhydride phosphorique vitreux n'a pas de résistance hygroscopique suffisante pour être utilisé seul. Sa structure est à base de tétraèdres (PO_4) distordus, l'une des quatre liaisons étant double. Ceci entraîne que seules trois liaisons participent à la formation du réseau.

Il élève la transparence dans l'ultraviolet et abaisse celle dans l'infrarouge, diminue la résistance chimique du verre.

- d) GeO_2 : forme un verre iso structural de la silice, à base de tétraèdres (GeO_4) n'est guère employé en pratique (il n'a fait l'objet que de quelques essais de laboratoire). [1]

1.4.2 Les modificateurs de réseau :

Ce sont des oxydes associés aux oxydes formateurs pour donner des verres, ces oxydes sont appelés modificateurs car ils modifient les propriétés du verre, on y distingue deux sortes:

1.4.2.1 Les fondants :

Ils interviennent pour faciliter la fusion des vitrifiants en abaissant la température de fusion. Parmi les principaux fondants les composés alcalins.

- Na_2O : (le plus utilisé) il augmente le coefficient de dilatation, l'étendu du palier de travail, abaisse la viscosité, la résistance chimique, et la tendance à la dévitrification.
- K_2O : a une action moins forte sur la dilatation que l'oxyde de sodium. [4]
- Li_2O : augmente l'aptitude à la dévitrification en diminuant la viscosité. [1]

1.4.2.2 Les stabilisants :

Comme les fondants. Ils sont modificateurs, mais ont une action marquée sur les propriétés du verre; ce sont des alcalino terreux :

- CaO : il augmente la résistance chimique en diminuant fortement leurs solubilités, également le coefficient de dilatation, et assez nettement la tendance à la dévitrification, diminue la viscosité aux hautes températures, et réduit le palier de travail. [4], [1].
- MgO : améliore les caractéristiques de viscosité des verres aux teneurs < 4%.
- BaO : agit d'une manière semblable à CaO , augmente l'indice de réfraction du verre.

I.4.3 Les intermédiaires :

Ces composants améliorent la résistance mécanique et chimique, augmentent les indices de réfraction et favorisent la dévitrification à titre d'exemple Al_2O_3 , ZnO , CdO , TiO_2 PbO . [3]

I.4.4 Les constituants accessoires :

Ils proviennent quelque fois d'impuretés des matières principales ou sont ajoutés en petites quantités, soit comme affinants, colorants ou opacifiants.

1.4.4.1 Les affinants :

Ce sont les éléments de la composition qui ont pour fonction de provoquer l'élimination des bulles gazeuses que contient le verre en fusion.

Les affinants les plus usuels sont As_2O_3 , KNO_3 , $NaNO_3$ et Na_2SO_4 plus rarement, on emploie Sb_2O_3 .

1.4.4.2. Les colorants :

Les matières capables de colorer le verre sont nombreuses et variées: métaux, métalloïdes, oxydes, sulfures... etc.

On peut les classer en trois catégories:

- Les colorants immédiats: exemple le (Fe, Ni, Co, ...etc.).
- Les colorants de saturation: exemple (Ag, Au, Cu).
- Les colorants de cémentation: exemple (Ag et Cu).

1.4.3.3 Les opacifiants :

Ce sont des substances qui colorent le verre en blanc non transparent, les opacifiants les plus utilisés sont les fluorures. [5]

1.5 Structure du verre:

Des tentatives ont été faites pour expliquer la formation ou la non formation des verres. Les uns partent des considérations structurales et les autres partent des considérations cinétiques.

Historiquement, les approches structurales ont été les premières à être développées et ont donné naissance à divers critères de vitrification parmi eux. [2]

I.5.1 Critère de Goldschmidt(1926):

Consiste à juger de la possibilité de vitrification des oxydes simples de formules stoechiométrique A_mO_n . Selon Goldschmidt les oxydes pouvant former le verre doivent satisfaire à la condition :

$$R_c / R_A \in [0.2, 0.4]$$

Où: R_c : rayon du cation.

R_A : rayon ionique de l'oxygène.

D'après les considérations classiques de la cristallographie pour les structures ioniques, ce rapport est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central; l'intervalle proposé par Goldschmidt indique une coordination tétraédrique. [6]

I.5.2 Règles de Zachariasen (1932):

Un examen plus complet des différents cas montre que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde BeO par exemple qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier.

Zachariasen a repris le problème et, par un raisonnement empirique, a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière.

Son analyse était fondée sur les considérations suivantes:

- 1- les forces de liaison interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblables, étant donné les propriétés mécaniques voisines des deux types de solides.
- 2- Comme les cristaux, les verres doivent être formés par un «réseaux » étendu tridimensionnel mais le spectre de diffraction X montre qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance, le désordre explique un contenu énergétique supérieur à celui du cristal.

En examinant systématiquement les structures formées par différents polyèdres de coordination, Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble des règles suivantes :

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

I.6 Procédé de fabrication du verre :

I.6.1 Les matières premières :

a) Le sable :

Les sables sont composés par des grains de quartz provenant de la destruction des roches éruptives. Ces grains ont été entraînés à des distances quelques fois considérables, il se produit une décantation des éléments de la roche plus ou moins lourds, ce transport se fait, soit sous l'action de l'eau, soit sous l'action du vent. Finalement les grains de quartz viendront se déposer en amas plus ou moins considérables qui constitueront les sables par frottement pendant le transport, les grains de quartz de forme arrondis.

Le quartz peuvent être mélangés à des apports étrangers arrachés aux terrains traversés ou amenés par d'autre courant, tel que l'argile, le calcaire,...etc.

La silice ou l'oxyde de silicium SiO_2 : existe sous deux états différents:

- Etat hydraté $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.
- Etat anhydre SiO_2 cristallisé : 3 variétés-allotropiques (quartz, tridymite, cristobalite).
- Amorphe :verre de silice.

Après le concassage, le sable a une granulométrie variable qui dépasse des fois 60 mm et avec un taux d'impuretés assez élevé, c'est pour ça qu'il faut faire un traitement selon les étapes suivantes :

- **Le broyage :**

Consiste à réduire les dimensions de fragments de la matière (sable) qui passe par un broyeur giratoire afin d'avoir une taille de gains comprise entre (0-15 mm) puis un broyeur à barres ou la taille est réduite entre (0-1000 µm).

- **Le lavage :**

Cette opération est effectuée afin d'enlever la gangue argileuse ainsi pour classer et cribler le sable (les particules supérieures à 630 µm sont rejetées mais les particules inférieures à 630µm sont conservées et envoyées vers une analyse gravimétrique).

- **L'analyse gravimétrique :**

L'analyse gravimétrique se fait sur des tables vibrantes (tables à secousses) afin d'éliminer le minéral lourd tel que les oxydes de fer, la chromite....etc.

- **Le séchage :**

La matière sortante des tables vibrantes contient un taux d'humidité , le séchage est afin d'éliminer l'excès d'eau.

- **Le stockage et l'homogénéisation :**

Après le lavage et le séchage du sable ce dernier est stocké dans des silos pour l'homogénéisation, et l'utilisation pour la fabrication.

On peut résumer le processus technologique de préparation de sable comme suit :

Concassage → broyage → lavage → analyse gravimétrique → Séchage → homogénéisation et stockage.

b) Le calcaire :

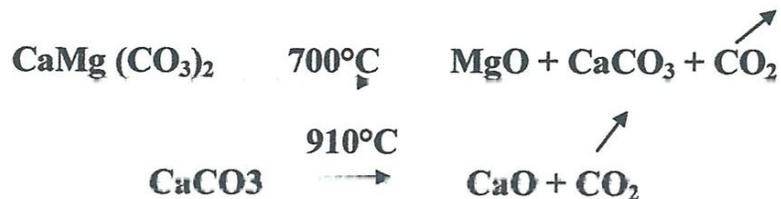
La formule chimique est CaCO_3 à haute température, il se décompose en donnant la chaux (CaO) suivant la réaction :



La chaux est un minéralisateur, il donne avec la silice CaOSiO_2 ; au dessus de 2000°C il réagit avec SiO_2 : à l'état solide pour donner 3CaOSiO_2 qui se décompose en SiO_2 ; tridymite et en CaO .

c) La dolomie :

C'est un mélange de carbonate de calcium et de magnésium de formule chimique. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, à haute température, elle se décompose selon l'équation suivante:



La dolomie se trouve dans la composition parce qu'elle contient le MgO et le CaO qui réagissent avec la silice et donnent des combinaisons différentes :

- La montécéllite CaOMgOSiO_2
- Le diopside $\text{CaOMgO}_2\text{SiO}_2$.
- L'akermanite $2\text{CaOMg}_2\text{SiO}_2$. [7]

c) le carbonate de sodium :

Fabriqué à partir du sel gemme qui réagit avec le carbonate acide d'ammonium $\text{NH}_4(\text{CO}_3)$ selon la réaction :



Ensuite par chauffage, l'hydrogénocarbonate se décompose en donnant de carbonate de sodium selon la réaction :



Il se présente sous forme soit de carbonate de soude léger, soit de carbonate de soude dense C'est sous cette dernière forme qu'il est plus utilisé dans le verre.

e) Le sulfate de sodium:

Utilisée comme affinant, cette matière apporte au verre de l'oxyde de sodium (Na_2O).

I.6.2 Le mélange :

La plus part des verres fabriqués sont des verres d'oxydes formateurs ou modificateurs. Le choix des constituants (nature et la teneur) permet l'obtention des verres aux propriétés différentes. [3]

- **Les oxydes formateurs :**

Ils sont introduits sous forme de sable siliceux à 99% de SiO_2 , avec un taux d'impuretés inférieur à 0.2%. Les sables les plus pur, dits « sable de fontaine bleu ». On ajoute quelques fois les hydroxydes $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ pour l'obtention de B_2O_3 et Al_2O_3 .

- Concernant les oxydes modificateurs jouant le rôle de fondants, sont introduits sous forme de carbonate, de sulfates et de nitrates d'alcalins ou d'alcalino-terreux.



Pour avoir un meilleur changement des propriétés, il faudrait provoquer la formation de quelques oxydes particuliers.

Il a été remarqué que l'introduction de CaCO_3 et BaCO_3 mène à la formation de CaO et de BaO à double rôle formateur et modificateur [3]

- L'ajout des constituants secondaire comme : Al_2O_3 , Sb_2O_3 , tant qu'affinant ou pour modifier la teinte du verre, n'excède pas 1%.

I.6.3 Le procédé de L'élaboration du verre :

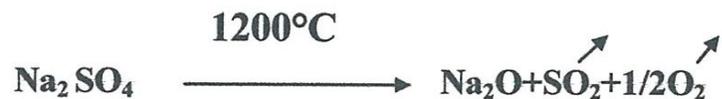
a) La fusion :

Pour les verres courants, la température est progressivement élevée à $1300\text{-}1400\text{C}^\circ$. La composition enfournée subit les transformations complexes suivantes : déshydratation,

dissociation des carbonates et des sulfates avec dégagement de CO_2 , SO_2 , SO_3 , formation locale des composées (silicates) par réaction en phase solide.

b) L'affinage et L'homogénéisation:

Le verre fondu n'est pas homogène, de plus, il contient de nombreuses bulles de gaz issus de la dissociation des composants, de l'atmosphère du four, de la réaction avec les réfractaires... etc Pour éliminer ces inclusions, on élève la température du verre fondu vers ($1450-1550^\circ\text{C}$), ce qui implique une diminution de sa viscosité. Généralement une agitation mécanique (suivie d'un soufflage d'air) est également pratiquée pour les grandes masses fondues On ajoute en fin des agents affinant Na_2SO_4 ou As_2O_3 sur le verre fondu et ainsi les bulles d'oxygène.



c) La braise:

Le verre en fin d'affinage a une viscosité trop faible. Pour pouvoir être mis en forme, on augmente sa viscosité en le refroidissant de il ($1000 - 1200$) $^\circ\text{C}$ pour les verres courants). Cette dernière phase de l'élaboration est dénommée « braise ».

a) La mise en forme :

Les procédés les plus utilisés pour la mise en forme du verre plat sont :

- **Laminage:**

Le verre s'écoulant du four sur déversoir passe entre des rouleaux métalliques refroidis qui le figent en un ruban continu (3 à 15mm d'épaisseur. jusqu'à 3,60 m de largeur), débité avec une vitesse de 0,5 à 5 m/minute, et qui est dirigé vers un tunnel de recuisons pour relâcher les tensions internes qui empêcheraient le découpage. La feuille brute n'est ni parfaitement plane, ni transparente, elle doit subir après refroidissement des opérations de doucissage et de polissage,

ce qui permet d'obtenir une feuille transparente dont les deux faces sont planes et parallèles appelées glace.

- *Le doucissage :*

Consiste à aplanir la surface du verre brut en l'usant par frottement d'un plateau en fonte avec une interposition du sable et d'eau. En fin d'opération, les grains d'abrasifs sont de plus en plus fins, ce qui produit une surface très finement satinée.

- *Le polissage :*

Consiste à parachever le travail à l'aide d'un frottoir en feutre alimenté par une suspension d'oxyde de fer.

- **Etirage :**

Ce procédé est utilisé pour produire en continu des feuilles de verre de planéité acceptable pour les applications courantes (verre à vitres).

Lorsqu'on plonge verticalement une plaque solide dans le verre fondu et qu'on la retire lentement. Elle entraîne une certaine portion du liquide qui monte en s'épaississant par refroidissement jusqu'au moment où il se produit une rupture dans la partie émergente. L'augmentation progressive de la viscosité dans le « bulbe » permet l'étirage, mais la tension superficielle tend à rétrécir la largeur et amène la rupture de la feuille pour contrecarrer cette action est permettre un étirage continu sans rupture, on fige, en les refroidissant, les bords de la feuille naissante qui constituent dès lors une espèce de cadre plus rigide stabilisant la largeur de la feuille.

Procédé Pittsburgh (1925):

Dans ce procédé la débiteur est remplacée par une pièce réfractaire complètement immergée, « draw-bar », qui abaisse la température du verre au-dessous du bulbe. L'absence de la débiteur permet d'augmenter la vitesse d'étirage (100m/h pour le verre simple) et supprimer les défauts d'étirage mais, par contre, nécessite un meilleur contrôle de la température et de l'homogénéité du verre.

- *Flottage « procédé Float » (1959) :*

Ce procédé mis au point par la firme anglaise « **Pilkington** » a provoqué une véritable révolution dans l'industrie du verre plat.

Le procédé imaginé au départ consistait à former d'abord un ruban de verre par laminage, puis à déposer celui-ci encore à l'état ramolli sur la surface d'un bain d'étain fondu.

La face en contact avec le métal acquiert la planéité de la surface libre du bain, la face opposée est rendue parfaitement plane grâce à l'action de la tension superficielle qui tend à étaler le ruban de verre sur le bain.

Dans le procédé définitif, on coule maintenant le verre en fusion directement sur le bain au moyen d'un déversoir.

L'équilibre des forces de gravitation et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme, voisine de 6.5mm quelle que soit la largeur de la bande.

Pour réduire l'épaisseur, on est amené à exercer une traction en empêchant les bords de se rapprocher, par des dispositifs spéciaux.

Le ruban de verre quitte le bain pour pénétrer dans un tunnel de recuissons. L'avantage principal de ce procédé est de permettre d'atteindre d'emblée une qualité optique élevée :

La planéité approchant celle de la glace et ceci sans nécessiter un polissage. De plus, la vitesse de sortie est de 5 à 10 fois plus élevée que la vitesse d'étirage du verre à vitre.

Par contre, l'installation nécessite un contrôle de l'atmosphère au-dessus du bain, qui doit être neutre ou faiblement réductrice, pour éviter l'oxydation du bain et maintenir constante la tension superficielle dont dépend l'épaisseur de la feuille. [1]

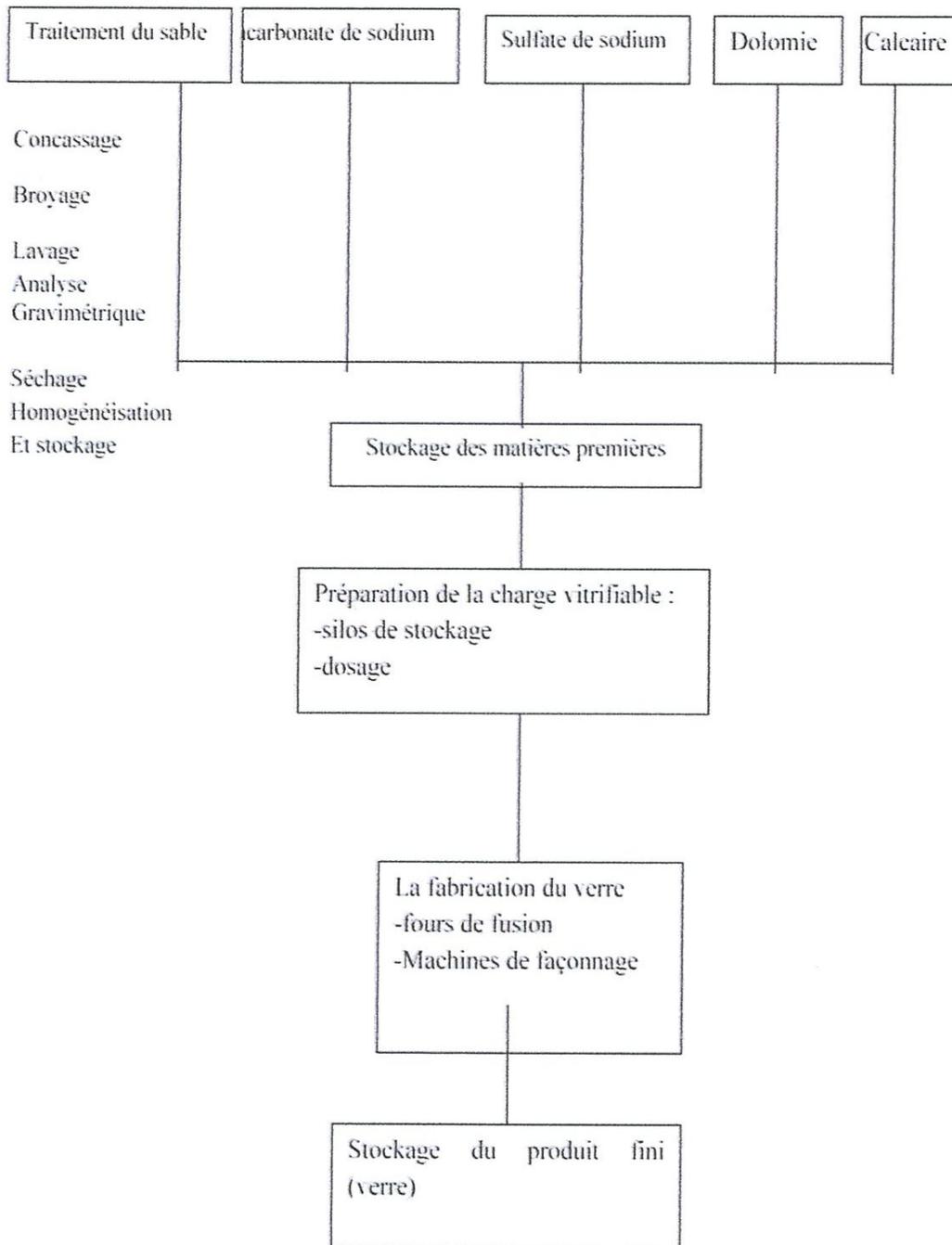


Fig III.1 :la description de la fabrication du verre.

CHAPITRE II

Les propriétés du verre

II.1 Les propriétés rhéologiques :

La rhéologie est la 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 leurs structures possèdent un comportement rhéologique très complexe, en effet aux températures suffisamment très élevées, les verres ont les propriétés de liquide visqueux et à des températures inférieures à T_g ils se comportent comme des solides élastiques. [1]

II.1.1 La viscosité du verre :

La propriété probablement la plus importante pour la fabrication et le travail des verres est la viscosité (η) qui caractérise la force nécessaire pour déplacer deux surfaces parallèles à une distance déterminée l'une par rapport à l'autre avec une vitesse donnée.

Si les deux surfaces ont chacune une surface de 1 cm^2 , distantes de 1 cm , et pour une vitesse de 1 cm/s , la force nécessaire est 1 dyne . La viscosité peut être définie par un coefficient qui caractérise le déplacement d'une surface par rapport à l'autre (frottement).

La force qui agit sur la surface de contact est donnée par l'équation de NEWTON :

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx}$$

Où :

F : force de déplacement d'un plan par rapport à un autre (N)

η : coefficient de viscosité. S : surface de la couche.

S : surface considérée (cm^2)

$\frac{dv}{dx}$: Gradient de vitesse. [6]

a) Influence de la température sur la viscosité :

La viscosité du verre à température ambiante est très élevée (environ 10^{19} - 10^{20} poises) autrement dit en présence d'un corps fragile, lorsque la température augmente, la viscosité η diminue tout d'abord peu puis plus rapide et en fin plus lentement pour atteindre aux températures habituelles de fusion comprise entre 1100 - 1600°C avec une valeur de la viscosité η relativement élevé 10^2 poises. [7]

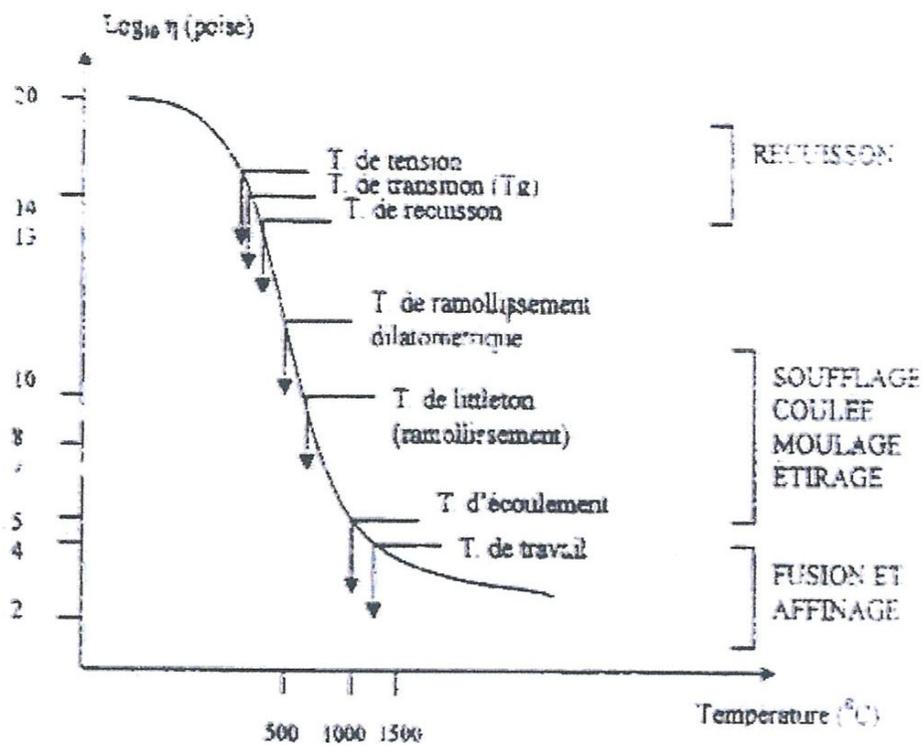


Fig II.1 : Variation de la viscosité d'un verre silico- soda- calcique

Fig II.1: Variation de la viscosité, d'un verre silico-soda-calcique industriel en fonction de la température. On a indique la position des points fixes et les différents domaines des opérations techniques.

Le tableau ci dessous illustre l'influence de la température sur la viscosité :

Tableau II.1: Influence de la température sur la viscosité.

Désignation	Equivalent anglo-saxon	η (poise)
Température de fusion	Melting point	10^2
Température de travail	Working point	10^4
Température d'enfoncement	Sink point	$10^{4.22}$
Température d'écoulement	Flow point	10^5
Température de ramollissement (point de littleton)	Softening point (littenlon's point)	$10^{7.6}$ (ou 4.2×10^7)
Température de ramollissement (dilatométrique)	Dilatometry point	$\sim 10^{11.3}$
Température de recuisson	Annealing point	$\sim 10^{13}$
Température de transition	Transition point	10^{13} à $10^{13.6}$

b) Influence de la composition sur la viscosité :

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 qui conduisent à diminution de 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 a cause du volume des ions Li^+ , Na^+ , K^+ qui est petit ainsi les ions sont plus mobiles. [2]

Le tableau suivant illustre l'influence de Na_2O sur la viscosité du verre (système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$).

Tableau II.2 l'influence de Na_2O sur la viscosité du verre
(Système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$).

Composition	[Pa.S] à $t=1400^\circ\text{C}$
SiO_2	10^{19}
$\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$	28
$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	0.16
$2\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	0.1

Les oxydes des métaux alcalino-terreux ont une influence variable sur les verres d'oxydes par exemple l'ajout de Al_2O_3 augmente la viscosité dans tout le domaine de température alors que CaO ou B_2O_3 abaissent la viscosité aux températures élevées et l'élèvent aux basses températures.[2]

II.1.2 La tension superficielle :

La tension superficielle est la quantité d'énergie dépensée pour augmenter la surface d'un liquide ou d'un solide d'une unité. Elle reflète l'action des forces intermoléculaires sur la couche extérieure d'un solide ou d'un liquide.

$$\sigma = \frac{A}{S}$$

A : énergie nécessaire pour augmenter la surface en J.

S : surface du corps en mm^2 [6]

σ : La tension superficielle exprime en J/mm^2

II.2 Propriétés thermiques :

La fabrication du verre est un procédé basé sur l'énergie thermique. Généralement le verre ne se trouve pas en équilibre thermodynamique, ce qui rend indispensable la maîtrise et la connaissance de certaines propriétés thermiques.

II.2.1 la 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 faire passer un produit de masse m d'une température T_1 à une température T_2 , il faut fournir une quantité de chaleur Q tel que :

$$Q = C_p \cdot m \cdot (T_2 - T_1)$$

Q : quantité de chaleur en J.

C_p : chaleur spécifique massique à pression constante ($J/Kg^\circ C$).

m : masse en kg.

ΔT : variation de la température en $^\circ C$ [6]

II.2.2 La dilatation thermique :

La dilatation d'un verre qui a subi un réchauffement ou sa contraction lors du refroidissement compte parmi les propriétés les plus importantes. Plus est faible sa dilatation, mieux il résiste aux variations brusques de température.

La dilatation thermique est caractérisée par le coefficient moyen d'augmentation de longueur (coefficient de dilatation linéaire α) :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$$

Ou par le coefficient moyen d'augmentation de volume (coefficient de dilatation cubique β).

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T}$$

En général, on détermine le coefficient de dilatation linéaire α c'est-à-dire l'allongement que subit l'unité de longueur du corps à une élévation de température 1°C.

II.2.3 La conductivité thermique :

La conductivité thermique (λ) est la quantité de chaleur dQ qui s'écoule perpendiculairement à la surface s pendant le temps dt et pour un gradient de température dT/dx . Elle est donnée par la relation :

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx}$$

La conductivité est exprimée en [Watt / mk] [4]

II.3 Les propriétés mécaniques :

Le comportement mécanique du verre est connu grâce à l'essai sur les propriétés suivantes :

II.3.1 L'élasticité :

Le verre est élastique; une tige de verre courbée par action d'une force reprend sa forme primitive quand on supprime cette force à condition que la température du verre ne soit pas trop élevée, que la force agissante ne soit pas trop grande et n'agisse pas trop longtemps. L'élasticité est mesurée par son module de **YOUNG (E)** qui lie l'allongement L à une éprouvette de longueur L et de section S soumise à un effort d'extension Pour le verre silico-sodo-calcique $E=7300 \text{ daN/mm}^2$.

$$\frac{F}{S} = E \frac{\Delta L}{L}$$

II.3.2 La résistance mécanique :

C'est la capacité d'un corps de résister aux forces destructives ;le plus souvent, la flexion, et la compression ...etc.

II.3.2.1 La flexion :

C'est l'essai le plus apte à la mesure de la résistance des verres en comparaison avec la traction qui provoque des tentions pendant le serrage des mâchoires de la machine de traction, par contre pour la flexion, l'échantillon ne subit aucune déformation causée par le serrage.

La contrainte de flexion est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{3 F.L}{2 b.h^2}$$

b : la largeur

h : hauteur.

F ; la charge appliquée.

L : la distance entre les appuis.

II.3.2.2 La compression :

Cet essai donne le point de rupture d'un verre en compression verticale. Cette résistance se situe autour de 1000 Newton /mm².

Cette valeur est très élevée et n'en limite pas l'emploi du verre dans des applications multiples.

La résistance à la compression est donnée par la relation :

$$R_c = \frac{C}{S_0}$$

C : charge en Newton

S₀ : section en mm². [3]

II.3.3 La dureté :

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur de géométrie connue est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force connue pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utiles en raison de leur simplicité et de leur caractère peu destructif parmi les quelles : [8]

II.3.3.1 Essai Vickers :

Cet essai est largement appliqué pour mesurer la dureté des pièces de faible épaisseur et des couches superficielles minces à dureté élevée.

la dureté est déterminée par l'empreinte laissée dans la surface mise à l'essai par une pyramide en diamant à base carrée.

La dureté de Vickers (**H_v**) est déterminée suivant la formule :

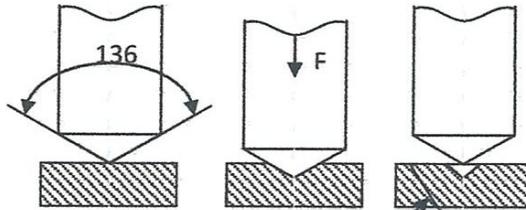
$$H_v = \frac{2p \sin \alpha / 2}{d^2} = 1.8544 p / d^2$$

P : la charge appliquée à la pyramide.

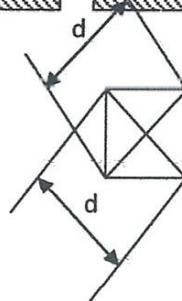
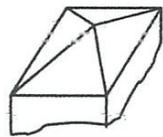
α : l'angle entre les faces opposées de la pyramide ($\alpha = 136^\circ$).

d : la moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte en mm.

(a)



(b)



(a) : Principe de l'essai de la dureté Vickers.

(b) : Mesure de la diagonale d.

II.3.3.2 .Essais knoop :

Cet essai s'effectue avec un diamant pyramidal losangique qui permet des empreintes de longueur **L** en mm.

La dureté knoop (**HK**) est donnée par le rapport de la charge d'essai **F** en Newton (N) sur la surface de l'empreinte exprimé sans dimension :

$$H_k = 1.448 \frac{F}{L^2}$$

II.3.3.3 Essai Rockwell:

Cet essai consiste à faire pénétrer dans la couche superficielle de l'éprouvette un cône à pointe en diamant dont l'angle au sommet est de 120° ou une petite bille en acier de diamètre 1,588 mm puis mesurer la profondeur de l'empreinte.

Le cône et la bille subissent deux actions successives (FigII.2), celle de la précharge p_0 (égale à 10kgf) et de la surcharge (p_1 égale à 90 kgf) pour la bille (échelle B), 140 kgf pour le

diamant (échelle c) et 50 kgf pour le diamant dans le cas des matériaux très durs et des échantillons, minces (échelle A). La dureté Rockwell est exprimée en unités conventionnelles. L'unité de dureté adoptée correspond à un enfoncement axial du pénétrateur de 0.002 mm. Le nombre Rockwell (HR) est déterminé suivant la formule :

Dans les échelles A et C :

$$\mathbf{HRA \text{ ou } HRC=100-e}$$

Dans l'échelle B : $HRB=130-e$.

La valeur de e est déterminée par la formule :

$$e = \frac{h - h_0}{0.002}$$

h_0 : la profondeur de l'empreinte laissée par le pénétrateur sous l'action de la pré charge P_0

h : la profondeur de l'empreinte laissée par le pénétrateur sous l'action de la charge d'essai p mesurée après suppression de la surcharge P_1 , la pré charge P_0 subsistant. [9]

II.4 Les propriétés chimiques :

L'étude de la durabilité chimique est très importante car elle permet de connaître la verrerie qui résiste mieux aux agents chimiques pour l'utiliser dans le domaine des industries chimique et pharmaceutique. Pour cela il faut savoir l'influence de chaque type de solution (neutre, acide, base) sur les verres.

II .4.1 Action de L'eau :

Dans un verre silicaté alcalin l'eau décompose les silicates suivant l'équation :



La Solution alcaline ainsi formée dissout à son tour la silice. Si le verre contient, en outre, un oxyde alcalino-terreux. Les réactions sont beaucoup plus lentes, car alcali est engagé dans des silicates doubles très résistants, donc la résistance chimique du verre peut être expliquée par le fait que des ions alcalins n'ayant qu'une seule charge positive sont les éléments les plus faiblement liés de la structure du verre. [5]

II.4.2 Action des acides :

Les acides, accélèrent l'enlèvement de l'alcali superficiel mais ils réduisent l'action de la solution sur la cuirasse silicique. De ce fait, la perte de poids d'un verre est parfois plus faible dans un acide que dans l'eau.

De tous les réactifs les plus connus, seul l'acide fluorhydrique exerce sur le verre une attaque décelable immédiatement, au cours de laquelle le constituant principal du verre se trouve mis en solution suivant la réaction :



II.4.3 Action des bases :

Les bases ont surtout pour effet de décomposer et de dissoudre les silicates et la silice qui constituent le résidu de l'enlèvement par l'eau de l'alcali du verre.

Elles occasionneront donc dans les verres techniques une attaque beaucoup plus énergique que celle due à l'eau.

CHAPITRE III

les méthodes d'analyse et les modes
opérateurs

Introduction :

Dans le but de fabriquer un matériau (verre silico-sodo-calcique), répondant aux exigences requises pour son utilisation, nous avons effectué quelques analyses : chimiques, physiques, et mécaniques sur :

-Les matières premières (sable, carbonate de sodium (Na_2CO_3), calcaire (CaCO_3), dolomie ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$), et sulfate de sodium (Na_2SO_4).

-Le mélange vitrifiable.

-Le verre élaboré.

III.1 Analyse chimique :

L'analyse chimique est l'ensemble des procédures et des techniques utilisées pour identifier et quantifier la composition d'un échantillon de matière. Donc c'est un moyen de recherche et aussi de contrôle indispensable, une analyse qualitative permet de déterminer la nature des éléments chimiques présents dans un composé, et une analyse quantitative a pour but de doser un ou plusieurs de ses constituants.

Cette dernière peut se faire soit par volumétrie soit par gravimétrie.

- **Analyse gravimétrique :**

Cette méthode consiste à peser la quantité d'un composé séparé par précipitation sélective. Par exemple, on peut déterminer la concentration de l'ion chlorure dans une solution en provoquant la précipitation du chlorure d'argent insoluble (AgCl). Le précipité est ensuite récupéré et pesé. La gravimétrie est une méthode précise mais longue et délicate, car elle nécessite de nombreuses étapes de séparation préalables.

Exemple des essais que nous avons réalisés:

- **La perte au feu :**

La perte au feu totale est la perte de masse de l'échantillon lors qu'il est porté a 1000°C (pour le calcaire, la dolomie, le sable) , 600°C (pour le sulfate de sodium, le carbonate de soude).

Cette perte au feu total se compose ;

a) Des matières combustibles : matières organiques.

b) Des matières volatiles (les gaz) minérales.

- **La pureté :**

Les matières premières ne doivent pas contenir d'oxydes néfastes aux propriétés du verre.
Exemple la teneur de (Fe_2O_3) dans le verre doit être réduite.

- **Les minéraux lourds :**

Certaines espèces minéralogiques telles que : chromite, corindon, sillimanite ...etc qui sont des minéraux lourds, sont très difficilement soluble et se retrouvent sous forme d'inclusions dans le verre élaboré dès qu'elles se présentent en grains d'une certaine dimension ($>100\mu$). [12]

- **Le dosage de SO_3 dans le verre**

• **Analyse volumétrique:**

La volumétrie, ou titrage, consiste à mesurer des volumes de la solution utilisée pour doser l'échantillon. Les réactions impliquées sont les réactions acido-basiques. Les réactions d'oxydoréduction ou les complexations. Par exemple, on peut titrer une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium (base) de concentration connue. Pour les réactions de complexations, on utilise souvent l'EDTA. Les réactions des titrages doivent être rapides et sans réactions secondaires, qui tendent à fausser les résultats.

Exemple des essais que nous avons réalisés:

- **Le dosage de Na_2O dans le mélange vitrifiable :**

Ce dosage simple permet de déterminer rapidement l'alcalinité du mélange vitrifiable et de vérifier son homogénéité si plusieurs prélèvements sont échelonnés dans le temps

- **La détermination du taux (pourcentage) de : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO ...etc. dans les matières premières et le verre élaboré.**

III. 1 .1 Analyse chimique des matières premières : ✓

III.1.1.1 Le sable :

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 broyer la dans un broyeur, conserver le produit broyé dans un flacon.
- Mettre le flacon et son contenu dans un dessiccateur.
-

III.1.1.1.1 Perte au feu à 1000°C :

Mode opératoire :

- Peser dans une capsule de platine tarée 10 g de matière sèche.
- Mettre la capsule et son contenu dans le four à moufle.
- 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 perte au feu, exprimée en % en masse est donnée par l'expression :

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

III.1.1.1.2 Détermination de l'oxyde de silicium (SiO_2) (la pureté) :

Mode opératoire :

- Dans une capsule de platine tarée, peser exactement 1 g d'échantillon.
- Humecter avec de l'eau distillée.
- Ajouter 25 ml de HF et 1 ml de H_2SO_4 .
- 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 °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 :

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

III.1.1.3. Dosage de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) :

La préparation de la solution :

- 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 bûcher 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 (1 g/500 ml) qui servira pour le dosage de l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de Fer.

III. 1.1.4 Dosage de l'oxyde d'aluminium :

Mode opératoire :

- Introduire la prise d'essai 5 ml (a 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 ré acidifier 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 (essai d'étalonnage) :

Mode opératoire :

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

Expression des résultats :

Soit :

C : lecture de la concentration en mg de 5 ml.

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

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = C/P .100$$

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

III.1.1.1.5 Dosage de l'oxyde de fer :

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'orthophenantroline.
- Ajouter goutte a 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 : (essai d'étalonnage) :

Mode opératoire :

- Effectuer un essai a 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 4 cm.

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 :

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

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

III.1.1.6 La détermination des minéraux lourds :

Préparation de l'échantillon :

Mode opératoire :

- 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 :

Mode opératoire :

- Séparer sur l'échantillon prélevé par quartage dans une ampoule à décantation pour cela remplir l'ampoule au % de son volume avec le bromoforme CBr₃H (liquide (d<2.9) consiste à séparer les minéraux lourds (d>2.9)).
- Verser l'échantillon prélevé dans l'ampoule par petite quantité à la fois.
- Agiter à l'aide d'une baquette en verre puis laisser décanter.
- 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 :

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 :

$$\% \text{ des minéraux lourds} = \frac{m}{M} \cdot 100$$

III.1.2 Le carbonate de sodium (Na_2CO_3):

Préparation de l'échantillon :

Mode opératoire :

- Après homogénéisation de l'échantillon, le séché dans une étuve à 100-105°C
- Conserver l'échantillon dans un dessiccateur.

1.1.2.1.III Perte au feu à 600 °C :

Mode opératoire :

- Peser 10g d'échantillon dans une capsule de platine taré.
- Porter dans un four à moufle a température < 100 °C puis chauffer progressivement jusqu'à 600°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 600 °C exprimée en % en masse, est donnée par l'expression :

$$\text{Perte de masse à } 600^\circ\text{C}\% = 10m$$

III.1.1.2.2 Dosage du carbonate de sodium (Na_2CO_3) (la pureté) :

Mode opératoire :

- Peser exactement 2g de matière sèche, les introduire dans un bêcher de 400 ml.
- Dissoudre par environ 50 ml d'eau distillée chaude.
- Ajouter doucement 40 ml de H_2SO_4 IN.
- 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 de la capsule.
- Aller à sec et poursuivre encore le séchage pendant une heure.
- Chasser les vapeurs de H_2SO_4 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 Na_2SO_4 formée. :

La teneur en Na_2CO_3 exprimée en % en masse de Na_2CO_3 est donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = 37,3239P - [(\text{NaCl}\% \cdot 0,09 + \text{NaHCO}_3\% \cdot 0,631) - \text{Résidu H}_2\%]$$

III.1.1.2.3 Détermination de bicarbonate de sodium (NaHCO₃):

Mode opératoire :

- Dans un bêcher 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 en petites portions avec agitation 2.5g d'échantillon pesé 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 (essai d'étalonnage) :

Mode opératoire :

- 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 : ml le volume effectif de NaOH 0,2 N non carbonatée utilisé pour le dosage.

V₂ : 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 NaHCO₃ de 1 ml de HCl .(3g de NaHCO₃ / 0,168 = N(C 0,2

:donnée par l'expression exprimée en % massique de NaHCO₃ La teneur en NaHCO₃

$$\text{NaHCO}_3 \% = (V'_2 - V_2) \cdot 0,675$$

III.1.1.2.4 Dosage de l'insoluble dans l'eau :

Mode opératoire :

- Dans un bécher de 1000 ml. introduire 100 g l'échantillon pesé exactement à 0.001g près. Les dissoudre, tout en agitant dans 400ml 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 bêche 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
--

III.1.1.2.5 Dosage de chlorure de sodium (NaCl) :

Mode opératoire :

- 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 10ml 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 SCN NH₄ 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 SCN NH₄ 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 :

$$\text{NaCl \%} = C \cdot N1 \cdot \frac{100}{5} = 0,005844 \cdot N1 \cdot 20$$

$$\text{NaCl \%} = 0,1169 \cdot N1$$

III.1.1.3 Le calcaire (CaCO_3) et la dolomie ($\text{CaCO}_3\text{Mg CO}_3$) :

Préparation de l'échantillon :

Mode opératoire :

- 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 a 100-105 °C.
- Broyage de la matière : prélever par quartage 20-40g de matière sèche et broyer la dans un broyeur, conserver le produit broyé dans un flacon.
- Conserver le flacon et son contenu dans un dessiccateur.

III.1.1.3.1 Perte au feu à 1000°C :

Mode opératoire :

- Peser dans une capsule de platine tarée 10g de matière sèche broyée.
- Mettre la capsule et son contenu dans le four a moufle.
- Elever progressivement la température jusqu'à 1000°C et maintenir a 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 :

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

III.I.1.3.2 Détermination de l'oxyde de silicium (SiO₂) :

Mode opératoire :

- 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 bêcher 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 filtrer et précipiter 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 a moufle à 1000 °C pendant 30 minutes.
- Apres 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 a 1000°C pendant 15m 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:

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

III.1.1.3.3 Dosage de l'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de magnésium

(MgO) :

La préparation de la solution :

Mode opératoire :

- Ajouter quelques grammes de KHSO_4 au résidu subsistant dans la capsule de platine après volatilisation de SiO_2 .
- Chauffer progressivement sur bec Bunsen jusqu'à fusion et obtention d'une masse limpide. Laisser refroidir.
- Transvaser le culot de fusion dans un bêcher 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.

1. Dosage de l'oxyde de calcium:

Détermination de l'acidité :

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

Dosage :

- Prélever exactement 10 ml de la solution "I" et les introduire dans un Bécher de 250 ml. Ajouter 100 ml d'eau distillée. Placer le Bécher sur un agitateur magnétique. Juste avant le titrage tout en agitant, ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :
 - 5 ml de triéthanolamine (au 1/2 étendu de son volume d'eau).
 - (a+5) ml de KOH 4N.
 - Quelques "mg" d'indicateur de calcine.
- Placer un fond noir sous le bécher. Agiter.
- Titrer avec la liqueur de complexons III 0,05N jusqu'au virage du vert fluorescent au rose.

Expression des résultats:

Soit :

V : le volume en ml de liqueur de complexons III 0.05 utilisé pour le dosage du calcium.

C : la masse, en "g", de CaO équivalent à 1 ml de complexons III 0.05N.

V d : le Volume de dilution en ml.

VI :le Volume en ml de prélèvement.

P :la masse, en "g" de la prise d'échantillon.

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

$$\text{CaO}\% = \frac{V.C.Vd}{V1.P.1000} \cdot 100$$

$$\frac{\text{ml. g. ml}}{\text{ml. g.}}$$

2. Dosage de l'oxyde de magnésium :

Mode opératoire :

- Prélever avec une pipette de précision 10 ml de solution "I" et les introduire dans un bêcher de 250 ml. Ajouter 100 ml d'eau distillée et placer le bêcher sur un agitateur magnétique.
- Juste avant le dosage, tout en agitant, ajouter les réactifs dans l'ordre suivant:
 - 5 ml de solution tampon ammoniacuée.
 - 5 ml de solution d'ammoniacuée.
 - Quelques "mg" de l'indicateur au M.T.B.C.
- Placer un fond blanc sous le bêcher. 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 complexons III 0,05 N utilise pour le dosage de la somme " calcium - magnésium "

V: le volume en ml de complexons III 0.05N utiliséc auparavant pour le dosage du calcium.

C: La masse en "g", de MgO équivalent a 1 ml complexe III 0.05N.

Vd: le volume en ml de dilution.

VI: le volume en ml de prélèvement.

p: 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 :

$$\text{MgO}\% = \frac{(V' - V) \cdot C \cdot Vd}{V1 \cdot P \cdot 1000} 100$$

III.1.1.4 Le sulfate de soude (Na_2SO_4) :

Préparation de l'échantillon :

Mode opératoire :

.La préparation de l'échantillon ne nécessite pas le broyage.

- Après homogénéisation de l'échantillon, le séché dans une étuve à 100-105 °C.
- Conserver l'échantillon dans un dessiccateur.

III.1.1.4.1 Perte au feu à 600°C:

Mode opératoire :

- Peser 10 g d'échantillon séché dans une capsule de platine tarée.
- Porter dans un four à moufle à température ≤ 100 °C puis chauffer progressivement jusqu'à 600 °C.
- Maintenir à cette température pendant deux heures.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

Soit :

P : la perte de masse en gramme de l'échantillon.

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

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

III.1.1.4.2 Dosage de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (pureté) :

Mode opératoire :

- Dans un bécher de 400 ml, Introduire 2 g d'échantillon séché et pesé exactement à 0,001 près.
- Dissoudre dans 100 ml d'eau distillée.
- Acidifier la solution par 5 gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré.
- Evaporer sur bain de sable pour réduire le volume à environ 30 ml.
- Transvaser ces 30 ml dans une capsule de platine tarée, avec les eaux de rinçage du bécher.
- Evaporer ensuite sous épi radiateur à 20 Cm au dessus de la capsule.
- Aller à Sec et poursuivre encore le séchage pendant une heure.
- Chasser les vapeurs de H_2SO_4 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 Na_2SO_4 obtenue.

La teneur en Na_2SO_4 exprimée en % en masse de Na_2SO_4 est donnée par l'expression:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \% = 50P - (\text{NaCl} \% \cdot 1,2151 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \% \cdot 1,34) - \text{Résidu H}_2\text{O}$$

III.1.1.4.3 Dosage de chlorure de sodium (NaCl) :

Mode opératoire :

- Dans un bécher de 400 ml, Introduire 5 g d'échantillon pesé exactement à 0,001 g près. Les dissoudre tout en agitant dans 150 ml environ d'eau distillée froide.
- Ajouter doucement et lentement pour éviter les projections, 3 ml d'acide nitrique HNO_3 concentré tout en couvrant immédiatement le bécher d'un verre de montre après chaque ajout successif de HNO_3 .

- Rincer le verre de montre sur le bécher et porter la solution à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique CO_2 .
- S'assurer que l'on est toujours en milieu acide et ajouter très exactement 10 ml de solution de nitrate d'argent AgNO_3 N/ 10
- Porter encore la solution à l'ébullition pour rassembler le précipité d'AgCl.
- Refroidir et ajouter 2 à 3 ml de solution d'alun ferrique.
- Titrer l'excès de AgNO_3 par une solution de thiocyanate d'ammonium SCNNH_4 N /10 jusqu'à coloration marron clair tout en agitant énergiquement a l'aide d'un bannau magnétique tourné par un agitateur magnétique.

Expression des résultats :

Soit :

N_1 : la différence entre la quantité de AgNO_3 N/10 ajoutée et la quantité de SCNNH_4 N/10 utilisée pour la filtration.

5 g : la valeur de la prise d'eau.

C" en g" de NaCl l'équivalence de 1 ml d' AgNO_3 N/10 (C= 0,005844g).

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

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

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

III.1.1.4.4 Dosage de l'insoluble dans l'eau :

Mode opératoire :

- Peser exactement 20 g d'échantillon, les introduire dans un bécher de 600 ml.
- Dissoudre par environ 250 ml d'eau distillée tiède ($T= 50^{\circ}\text{C}$) surtout on ne porte pas à ébullition pour éviter la précipitation du fer.
- Filtrer la solution décantée sur filtre Durieux (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 tiède.
- Prolonger les lavages jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de sulfate (essai négatif au BaCl_2 en milieu HCl dilué).
- Au dernier lavage, qu'il reste environ 20 ml d'eau dans le filtre, ajouter 10 ml d' HCl pour éliminer le fer.
- Faire encore 3 ou 4 lavages jusqu'à élimination des chlorures
- 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 : le poids en gramme du précipité obtenu.

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

Insoluble dans l'eau distillée tiède % = $5.p$.

III. 1.2 Analyse chimique du mélange vitrifiable :

III.1.2.1 L'alcalinité :

Préparation de la solution :

Mode opératoire :

- Peser 50g du mélange vitrifiable (la prise d'essai sera prise à partir d'une prise séchée à $T=100-105^{\circ}\text{C}$ pendant une heure puis refroidit dans le dessiccateur).
- Introduire « dix fois le poids » d'eau dans un bécher en plastique.
- Placer l'agitateur électrique au centre du bécher, l'hélice doit être le plus bas possible à 1 Cm 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 1/2 heure environ.

III.1.2.1 Dosage de Na_2O :

Mode opératoire :

- Mesurer avec une noie 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.
- -Doser avec la solution titrée de HCl 1. 6N jusqu'au virage du jaune au rose.

Expression des résultats :

Soit :

V : en ml le volume de HCl 1. 6N

10X en g la masse d'eau de la prise d'essai séchée

50ml le volume de la prise aliquote prélevée pour le dosage.

0.0496g l'équivalence en Na_2O de 1ml de HCl 1.6 N.

La teneur en Na_2O est exprimée en % en masse de Na_2O de 1 ml de HCl 1.6N.

$$\text{Na}_2\text{O} \% = V.0.9687$$

III .1 .3 analyse chimique du verre :

Préparation de l'échantillon :

Mode opératoire :

Broyer environ 20g du verre à analyser.

III. I .3.1 Déterminations de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), du fer (Fe_2O_3), du Calcium (CaO) et du magnésium (MgO) :

Préparation de la solution :

- .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 .
- évaporer 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 Bécher 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 constituée la solution mère 1g/500 ml (solution I).

III.1.3.1.1 Dosage de l'oxyde d'aluminium :

Mode opératoire :

- Introduire la prise d'essai 5 ml (à partir de la solution I) dans une fiole jaugée de 250ml.
- Ajouter 1ml de solution de Fer et 3 gouttes de rouge de méthyle.
- Neutraliser avec de la solution NaOH (10g/l) jusqu'à virage au jaune réacidifier immédiatement par ajout de 5 ml de HCl au 1/50.
- Ajouter 10ml d'acide ascorbique (préparer au moment de l'emploi) et laisser la réduction s'opérer pendant 20 minutes.

- Ajouter ensuite dans l'ordre 50ml de solution tampon acétique (PH = 5,5 en v) et exactement 10ml de chromazurol « S »
- Ajuster à 250 ml avec de l'eau distillée et homogénéiser retournements alternés de la fiole bouchée.
- Laisser la coloration se développer pendant 10 minutes.

Essai à blanc (essai d'étalonnage) :

Mode opératoire :

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 552nm et au coefficient 0,30 en utilisant la cuve de 4 Cm et par rapport au zéro de l'essai à blanc.

Expression des résultats :

Soit :

C : Lecture de la concentration en mg de 5 ml la concentration de Al_2O_3 est exprimée en %, masse d'alumine est donnée par l'expression :

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

$$Al_2O_3 \% = \frac{C}{P} \cdot 100$$

III.1.3.1.2 Dosage de l'oxyde de fer :

Mode opératoire :

- Prélever 10 ml de solution « I » et les transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Introduire un morceau de papier rouge de Congo qui vire du rouge au bleu.
- Ajouter en suite :
 - 2 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine.
 - 2 ml d'orthophénantroline.
- 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 (essai d'étalonnage) :

Mode opératoire :

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 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 4 cm.

Expression des résultats :

Soit :

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

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

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

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

III.1.3.1.3 Dosage de l'oxyde de calcium :

Détermination de l'acidité :

-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 au 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 utilise.

Dosage :

Mode opératoire :

- Prélever exactement 10 ml de la solution « I » et les introduire dans un bécher de 250 ml.
- Ajouter 100 ml d'eau distillée. Placer le bécher sur un agitateur magnétique. Juste avant la titrage tout en agitant, ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :
 - 5ml de triéthanolamine (au $\frac{1}{2}$ étendu de son volume d'eau).

- (a+5) ml de KOH₄N.
- Quelques « mg » d'indicateur de calcine.
- Placer un fond noir sous le bécher. Agiter.
- Titrer avec la liqueur de complexons III 0,05 jusqu'à virage du vert fluorescent à rose.

Expression des résultats :

Soit :

V : le volume en ml de liqueur de complexons III 0,05 utilise pour le dosage du calcium.

C : la masse, en "g", de CaO équivalent à 1 ml de complexons III 0.05N.

Vd : le volume de dilution en ml.

V1 : le volume en ml de prélèvement.

P : la masse, en "g" de la prise d'échantillon.

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

$$\text{CaO}\% = \frac{\text{V. C. Vd}}{\text{V. 1. P. 1000}} 100$$

III.1.3.1.4 Dosage de l'oxyde de magnésium:

Mode opératoire :

- Prélever avec une pipette de précision 10ml de solution "I" et les introduire dans un bêcher de 250 ml. Ajouter 100ml d'eau distillée et placer le bêcher sur un agitateur magnétique.
- Juste avant le dosage, tout en agitant, ajouter les réactifs dans l'ordre suivant:
 - 5ml de solution tampon ammoniacale.
 - 5ml de solution d'ammoniacale.
 - Quelques "mg" de l'indicateur au M.T.B.C.
- Placer un fond blanc sous le bêcher. 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 complexons III 0,05N utilisé pour le dosage de la somme "calcium + magnésium".

C : la masse en "g", de MgO équivalent à 1ml de complexons m 0.05N.

Vd : le volume en ml de dilution.

V1: le volume en ml de prélèvement.

P : la masse en "g" de la prise d'échantillon

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

$$\text{MgO}\% = \frac{(V' - V) \cdot C \cdot Vd}{V1 \cdot P \cdot 1000} \cdot 100$$

III. 1.3.1.5 Dosage de l'oxyde du sodium (Na_2O):

Préparation de la solution :

- Peser 1g d'échantillon dans une capsule de platine.
- Humecter avec de l'eau distillée.
- Ajouter 1ml de HNO_3 , 10ml de HClO_4 et 20ml d' HF .
- Evaporer à sec sur bain de sable. Ajouter 5ml de HClO_4 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 minutes.
- Transvaser le contenu de la capsule dans un bêcher 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 et du potassium.

Méthode :

Mode opératoire :

- Prélever à la pipette de précision 10ml de la solution "II".
- Les verser dans un bêcher 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 CH_3COOH et saturé d'acétate triple de Zn, U et Na et filtre au moment de l'emploi.
- Laver le bêcher 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 $\frac{1}{4}$ d'heure dans une étuve à $100^\circ\text{-}105^\circ\text{C}$.
- Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression des résultats :

La teneur en sodium, exprimée en % en masse de Na_2O est donnée par l'expression Soit:

P : la masse en gramme du précipité.

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

III.1.3.1.6 Détermination de l'anhydride sulfurique (SO_3) :

Mode opératoire :

- Peser 1g d'échantillon dans une capsule de platine.
- Humecter avec de l'eau distillée.
- Ajouter 1ml de HNO_3 , 10ml de HClO_4 et 20ml d' HF
- Evaporer à sec sur bain de sable. Ajouter 5ml de HClO_4 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 NH_3 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 BaCl_2 .
- Faire bouillir à nouveau pendant 5 minutes puis laisser décanter au bain de sable ($40 - 50^\circ\text{C}$) 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 AgNO_3).
- Mettre filtrer et précipiter 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 1/2 heures.
- 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 SO_3 est :

$$\text{SO}_3\% = 34,30.P1$$

III.1.3.1.7 Détermination de l'oxyde de silicium (SiO_2) :

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

III-2 Analyse physique

Le but de la détermination de ces analyses est de mettre en évidence leur évolution avec la variation des différents paramètres.

Exemple des essais que nous avons réalisés :

- **L'humidité :**

L'humidité est la perte de masse provoquée par dessiccation de l'échantillon broyé entre la température ambiante et une température entre (100-105°C).

- **La granulométrie :**

On entend par granulométrie d'un produit, qu'il soit compact ou réduit en poudre plus ou moins grossière, l'ensemble de tous les facteurs qui caractérisent sa texture granulaire, c'est-à-dire la forme et la grosseur des grains, ainsi que leurs répartitions. [6]

- **Essai de dureté :**

La dureté est un complément indispensable pour les matériaux, qui donne une première impression sur les caractéristiques mécaniques et corrobore souvent l'interprétation des textures. Selon le type de charge du corps d'essai lors de la pénétration dans le matériau, on distingue deux procédés :

1. Procédé par action dynamique (par rebondissement)
2. Procédé avec action statique (par pénétration) :

Les différentes méthodes d'essai faisant partie de ce procédé sont les essais du domaine macro avec une force d'essai $F \geq 30N$.

Exemple des essais que nous avons réalisés :

- **Essai de flexion:**

L'essai de flexion trouve une grande utilisation lors de l'étude des matériaux fragiles tels que les verres, les céramiques...etc.

Mais pour les métaux ductiles, la rupture ne peut être atteinte même avec des contraintes de flexion dépassant la limite d'élasticité.

III.2.1 Humidité des matières premières et du mélange vitrifiable:

Mode opératoire :

- 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 $T^{\circ}110^{\circ}C$ jusqu'à masse constante pendant (1 h).
- 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 première ou du mélange vitrifiable "Humide"

D'où $T+X = P_1$.

P₂ : la masse du verre de montre + matière séché.

Soit **P** est la perte de masse obtenu par différence $P_1-P_2 = P$.

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

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

III.2.2 Analyse granulométrique des matières premières:

Préparation de l'échantillon :

Mode opératoire :

- 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 a 105 °C pendant 1 heure.
- Prélever par quartage 100 à 120 g de matière.

Méthode :

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.

III.2. 3 Essai de dureté (VICKERS).

Dans cet essai on fait pénétrer dans la couche superficielle de l'éprouvette de verre une tête pyramidale en diamant à base carré et à mesurer la profondeur de l'empreinte, par l'application d'une charge constante $F = 30N$.

Les mesures sont effectuées de la même manière sur 03 trois échantillons qui possèdent trois dessins différents.

Expression des résultats :

La dureté (VICKERS) est déterminée par le rapport entre la charge appliquée et l'aire de l'empreinte pyramidale laissée par le diamant.

La dureté "VICKERS" est donnée par la relation :

$$H_v = \frac{0.189.F}{d^2}$$

F : force d'essai en N.

d : longueur de la diagonale en mm.

III.2.4 Essai de flexion :

Dans cet essai on prend une éprouvette de verre ex on la pose sur deux appuis à galeet cylindriques, en suite on applique progressivement une force jusqu'à la rupture.

Cette opération est effectuée de la même manière sur 03 échantillons.

Expression des résultats:

Le module d'élasticité « E » est donne par l'équation :

$$E = \frac{F.l^3}{4.f.b.h^3}$$

l : la longueur de l'éprouvette en mm.

f : la flèche en mm.

F : la force appliquée en N.

b : la largeur de l'éprouvette en mm.

h : l'épaisseur de l'éprouvette en mm.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1.1.3 Les résultats de carbonate de sodium :

- **Le pourcentage de (NaHCO₃):**

Tableau VI.6 : Le pourcentage de (NaHCO₃) dans le carbonate de sodium

V2 (ml)	V2 (ml)	%
10.60	10.30	0.21

- **Le pourcentage de l'insoluble dans l'eau :**

Tableau IV.7: Le pourcentage de l'insoluble dans l'eau dans le carbonate de sodium.

%	N1 (N/10)
0.0153	0.0153

- **Le pourcentage de (NaCl) :**

Tableau I.8: Le pourcentage de (NaCl) dans le carbonate de sodium.

%	N1 (N/10)
0.023	0.2

- **Le pourcentage de (Na₂CO₃):**

Tableau IV.9: Le pourcentage de (Na₂CO₃) dans le carbonate de sodium.

P(g)	NaCl%	NaHCO ₃	Résidu %	%
2.6745	0.023	0.21	0.0153	99.47

Les résultats de carbonate de sodium sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.10 : Analyse chimique de carbonate de sodium.

Composants Chimiques	%	Valeur de référence
Na₂CO₃ : Carbonate de Sodium	99.47	99.4 (min)
NaCl : Chlorure de Sodium	0.023	0.5%(max)
R/H₂O : Résidu dans Peau	0.0153	/
NaHCO₃ : Bicarbonate de sodium	0.21	/

D'après les résultats on remarque que les pourcentages de (Na₂ CO₃) et (NaCl) correspondent aux normes

IV.1.1.4 Les résultats de la dolomie et du calcaire :

- **Le pourcentage de (SiO₂):**

Tableau IV.11 : Le pourcentage (SiO₂) dans la dolomie et le calcaire.

Les composants	P(g)	%
Calcaire	0.0116	0.58
Dolomie	0.0098	0.49

- **Le pourcentage %de (CaO) :**

Tableau IV.12: Le pourcentage de (CaO) dans la dolomie et le calcaire.

Composants Chimiques	%	Valeur de référence
SiO₂ : Oxyde de silicium	0.0098	0.3%(max)
CaO : Oxyde de calcium	29.53	30.5 ±0.5%
MgO : Oxyde du magnésium	20.12	20.5 ±0.5%

- **Le pourcentage de (MgO):**

Tableau IV. 13: Le pourcentage de (MgO) dans la dolomie et de calcaire.

Les Composants	V' (ml)	V (ml)	C (g/ml)	Vd (ml)	V1 (ml)	P(g)	%
Calcaire	15.79	15.75	1.358	500	10	2	0.12
Dolomie	14.62	8.7	1.358	500	10	2	20.12

Les résultats de la dolomie sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau IV. 14: Analyse chimique de la dolomie.

Composants Chimiques	%	Valeur de référence
SiO₂ : Oxyde de silicium	0.0098	0.3% (max)
CaO : Oxyde de calcium	29.53	30.5%± 0.5%
MgO : Oxyde du magnésium	20.12	20.5% ±0.5%

Les résultats du calcaire sont résumés le tableau suivant :

Tableau IV. 15: Analyse chimique du calcaire.

Composants Chimiques	%	Valeur de référence
SiO₂ : Oxyde de silicium	0.0116	0.6% (max)
CaO : Oxyde de calcium	53.47	55% 1%
MgO : Oxyde du magnésium	0.12	1.0% (max)

D'après les résultats du calcaire et de la dolomie on remarque que le pourcentage de (CaO) est légèrement inférieur aux normes.

- La présence de (CaO) en quantités inférieures aux normes peut diminuer la durabilité chimique du verre en augmentant sa solubilité.

IV.1.1.5 Les résultats de sulfate de sodium :

- **Le pourcentage de (NaCl):**

Tableau IV.16:Le pourcentage de (NaCl) dans le sulfate de sodium.

N1 (n/10)	%
0.096	0.023

- **Le pourcentage de (Na₂SO₄):**

Tableau VI. 17: Le pourcentage de (Na₂SO₄) dans le sulfate de sodium :

NaCl%	Na ₂ CO ₃	Résidu%	%
0.023	0.04	0.055	99.70

Les résultats de sulfate de sodium sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 18: Analyse chimique de sulfate de sodium.

Composants Chimiques	%	Valeur de référence
Na₂SO₄ : Sulfate de sodium	99.70	99.5
NaCl : Chlorure de sodium	0.023	0.1%(max)
R/H₂O : Résidu dans l'eau	0.055	/
Na₂CO₃ : Carbonate de sodium	0.04	/

D'après les résultats on remarque que les pourcentages de (Na₂SO₄) et (NaCl) correspondent aux normes.

IV. 1.2 Les résultats d'analyse du mélange vitrifiable :

IV. 1.2.1 Les résultats d'analyse de l'alcalinité :

Tableau VI. 19: Le pourcentage de l'alcalinité du mélange vitrifiable.

V	%	Valeur de référence
11.90	11.52	11-12%

D'après les résultats on remarque que l'alcalinité du mélange vitrifiable correspond aux normes.

- Le calcul de l'alcalinité est très important car une alcalinité très poussée provoque une réaction de neutralisation dans le four de fusion parce qu'il est constitué par des briques réfractaires de silice à caractère acide ce qui induit la corrosion du four.
- Une alcalinité moindre rend le mélange vitrifiable plus réfractaire et nécessite une énergie supplémentaire pour le faire passer en fusion.

IV.1.3 Les résultats d'analyse chimique du verre :

IV. 1.3.1 Le pourcentage de (Al_2O_3) et (Fe_2O_3) :

Tableau IV.20: Le pourcentage de (Al_2O_3) et (Fe_2O_3) dans le verre.

Les composants	C(g)	P(g)	%
Al_2O_3	0,0065	1	0,27
Fe_2O_3	0,0065	1	0,65

IV.1.3.2 Le pourcentage de (CaO):

Tableau IV.21: Le pourcentage de (CaO) dans le verre

V (ml)	C (g/ml)	Vd (ml)	V1 (ml)	P(g)	%
2,69	1,358	500	10	2	9,16

VI.1.3.3 Le pourcentage de (MgO) :

Tableau IV.22 : Le pourcentage de (MgO) dans le verre.

V' (ml)	V (ml)	C (g/ml)	Vd(ml)	V1 (ml)	P(g)	%
3,55	2,69	1,358	500	10	2	2,91

IV.1.3.4 Le pourcentage de (Na₂O) :

Tableau IV.23 : Le pourcentage de (Na₂O) dans le verre.

P(g)	%
0,735	14,84

IV.1.3.5 Le pourcentage de (SO₃) :

Tableau IV.24 : Le pourcentage de (SiO₂) dans le verre.

P1	%
0,38	0,011

IV.1.3.6 Le pourcentage de (SiO₂) dans le verre :

Tableau IV.25 : Le pourcentage de (SiO₂) dans le verre.

Des éléments déterminés	%
7,63	72,37

Les résultats du verre sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.26 : Analyse chimique du verre

Composants chimiques	%	Valeur de référence
SiO ₂ : Oxyde de silicium	72.37	71.50%-72.5%
Al ₂ O ₃ : Oxyde d'aluminium	0.27	1.0 (max)
Fe ₂ O ₃ : Oxyde de fer	0.065	0.1%(max)
CaO : Oxyde de calcium	9.16	9.5%-10.5%
MgO : Oxyde de magnésium	2.91	2.5%-3.00%
Na ₂ O : Oxyde de sodium	14.84	13.5%-14.5%
SO ₃ : Anhydride sulfurique	0.38	0.50 (max)

D'après les résultats on note que le pourcentage de (CaO) est légèrement inférieur aux normes tandis que le pourcentage de (Na₂O) est légèrement supérieur aux normes

- Un excès de (Na₂O) provient des quantités importantes de (Na₂SO₄) et (Na₂CO₃) malgré qu'il a des meilleures effets sur l'affinage, il diminue la résistance chimique du verre (la durabilité).

IV.1.2 Les résultats d'analyse physique:

IV.2.1 L'humidité :

Les résultats de l'humidité des matières premières et du mélange vitrifiable sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau VI.27: Les résultats de l'humidité des matières premières et du mélange vitrifiable

Désignation	P (g)	X (g)	%	Humidité
Sable	2,35	60,80	3,87	3%-4%
Carbonate de sodium	0,02	26,50	0,7	0%-0,5%
Calcaire	1,27	46,95	2,71	0%-1%
Dolomie	0,48	28,11	1,71	0%-1%
Sulfate de sodium	0,09	41,11	0,22	0%-0,5%
Mélange vitrifiable	3,20	82,69	3,88	3%-4%

D'après les résultats on note que l'humidité du calcaire est supérieure aux normes

- Certaine humidité est nécessaire pour l'homogénéisation du mélange vitrifiable, mais quand elle est excessive, elle provoque une hétérogénéité de la masse vitrifiable par la formation des agrégats de compositions chimiques différentes.

IV.2.2 Les résultats d'analyse granulométrique des matières premières:

IV.2.2.1 Le sable:

Tableau VI.28 : Les résultats d'analyse granulométrique du sable.

N° Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) (mm)	Refus partiel (%)	Refus Cumulé (%)
29	0,630	1,26	1,26
28	0,5	0,75	2,01
26	0,315	34,72	36,72
24	0,20	56,95	93,68
22	0,125	5,34	99,02
20	0,08	0,25	99,27
Passant	/	0,77	100

IV.2.2.2 Le sulfate de sodium :

Tableau IV.29 : Les résultats d'analyse granulométrique de sulfate de sodium.

N° Module	Ouverture de tamis (AFNOR) (mm)	Refus partiel %	Refus Cumulé %
30	0,8	0,13	0,13
28	0,50	0,08	0,21
26	0,315	0,97	1,18
24	0,2	29,60	30,78
22	0,125	23,67	54,45
20	0,08	18,79	73,24
Passant	/	26,76	100

IV.2.2.3 Le calcaire :

Tableau VI.30:Les résultats d'analyse granulométrique du calcaire.

.V° Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) (mm)	Refus partiel (%)	Refus Cumulé (%)
34	2,00	0.49	049
32	1,25	25.50	25.99
30	0.8	24.77	50.76
28	0,5	12.07	62.83
26	0315	10.95	73.78
24	0,2	6.55	80.33
V) mm	0,125	3.55	83.88
20	0.08	5.10	88.98
Passant	/	11.02	100

IV.2.2.4 La dolomie:

Tableau VI.31 : Les résultats d'analyse granulométrique de la dolomie.

Ve Module	Ouverture de Tamis (AFNOR) (mm)	Refus partiel (%)	Refus Cumulé <%)
34	2,00	2.54	2.54
32	1.25	30.52	33.06
30	0,8	19.92	52.98
28	0,5	9.97	62.95
26	0315	10.38	73.33
24	0,2	7.89	81.22
22	0,125	5.87	87.09
20	0,08	5.86	92.95
Passant	/	7.05	100

IV.2.2.5 Le carbonate de sodium:

Tableau IV.32: Les résultats d'analyses granulométrique du carbonate de sodium.

N° Module	Ouverture de Tamis	Refus partiel	Refus Cumulé
	(AFNOR) (mm)	(%)	(%)
32	1,25	0.01	0.011
30	0.8	7.87	7.88
328	0.5	17.99	25.87
26	0.315	32.18	58.05
24	0.2	23.81	81.86
22	0.125	13.99	95.85
20	0.08	3.33	99.18
Passant	/	0.82	100

D'après les résultats obtenues de la granulométrie adonné satisfaction au niveau de production du verre.

-Le contrôle de la granulométrie est très important car :

-Une granulométrie grossière est plus difficile à passer en fusion (plus réfractaire) tandis qu'une granulométrie fine décanté dans le bain de fusion et provoque hétérogénéité du verre.

IV.2.3 Les résultats de l'essai de dureté :

Tableau VI.33: Les résultats de l'essai de dureté

Les paramètres	F(N)	d (mm)	Bv (N/mm)
Echantillon 1	30	8.07.10°	869.62
Echantillon 2	30	8.18.10°	847.73
Echantillon 3	30	8.07.10°	869 62

D'après les résultats on remarque que l'échantillon N°1 et N°3 ont la même dureté, tandis que l'échantillon N°2 possède une dureté inférieure, tout en respectant des normes appliquées au niveau de l'ENAVA.

IV.2.4 Les résultats de l'essai de flexion :

Tableau IV.34. Les résultats de l'essai de flexion.

Echantillon	F(N)	I (mm)	F (mm)	H (mm)	B (mm)	(daN/mm)
1	258	120	0,9	4	35	5528,6
2	220	120	0,5	4	35	8485,7
3	235	120	0,9	4	35	5035,7

D'après les résultats obtenus on remarque que le module de Young est inversement proportionnel à la flèche

Les échantillons qui possèdent des flèches identiques possèdent aussi des modules d'élasticité identiques

Comparons les résultats de la flexion avec ceux de la dureté on déduit que :

-Les échantillons les plus durs (1,3) possèdent un module de Young inférieur à celui de l'échantillon moins dur (2).

-On peut dire alors qu'un verre obtenu dur est moins élastique.

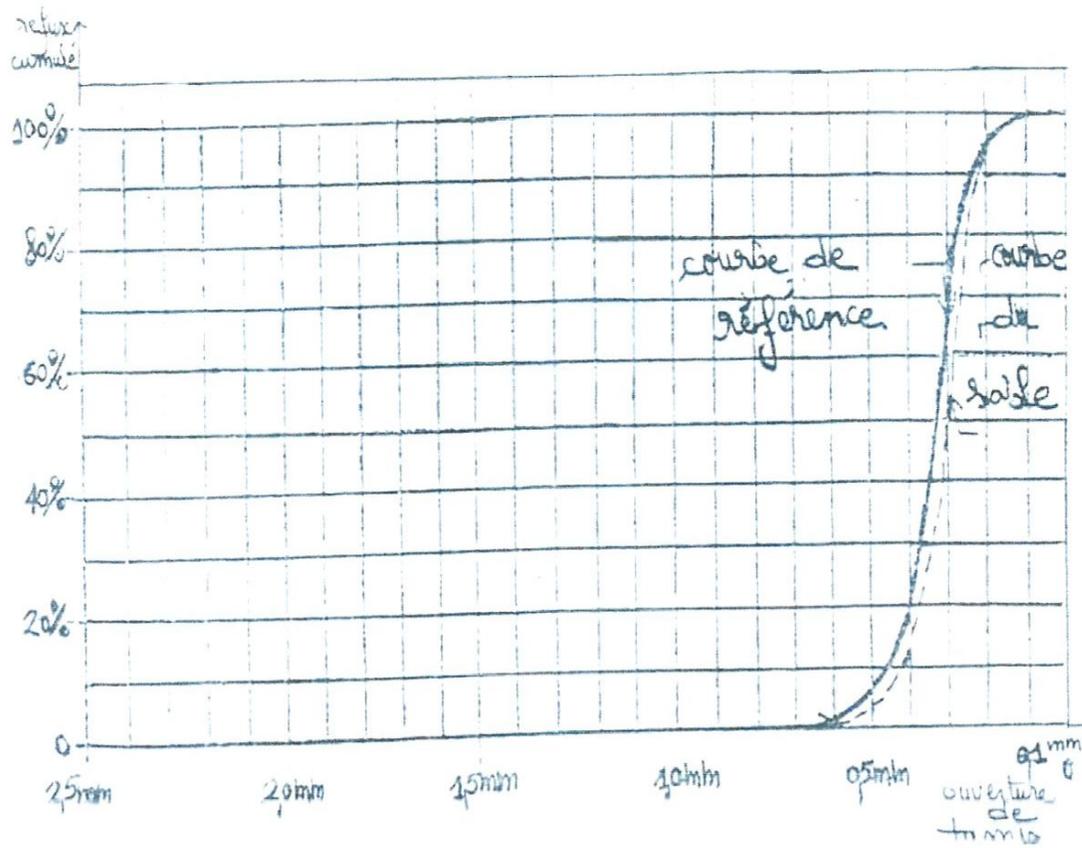


Fig. IV.1 : La courbe granulométrique du sable.

D'après la figure précédente on remarque un parfait accord la courbe entre la courbe de référence et la courbe granulométrique du sable.

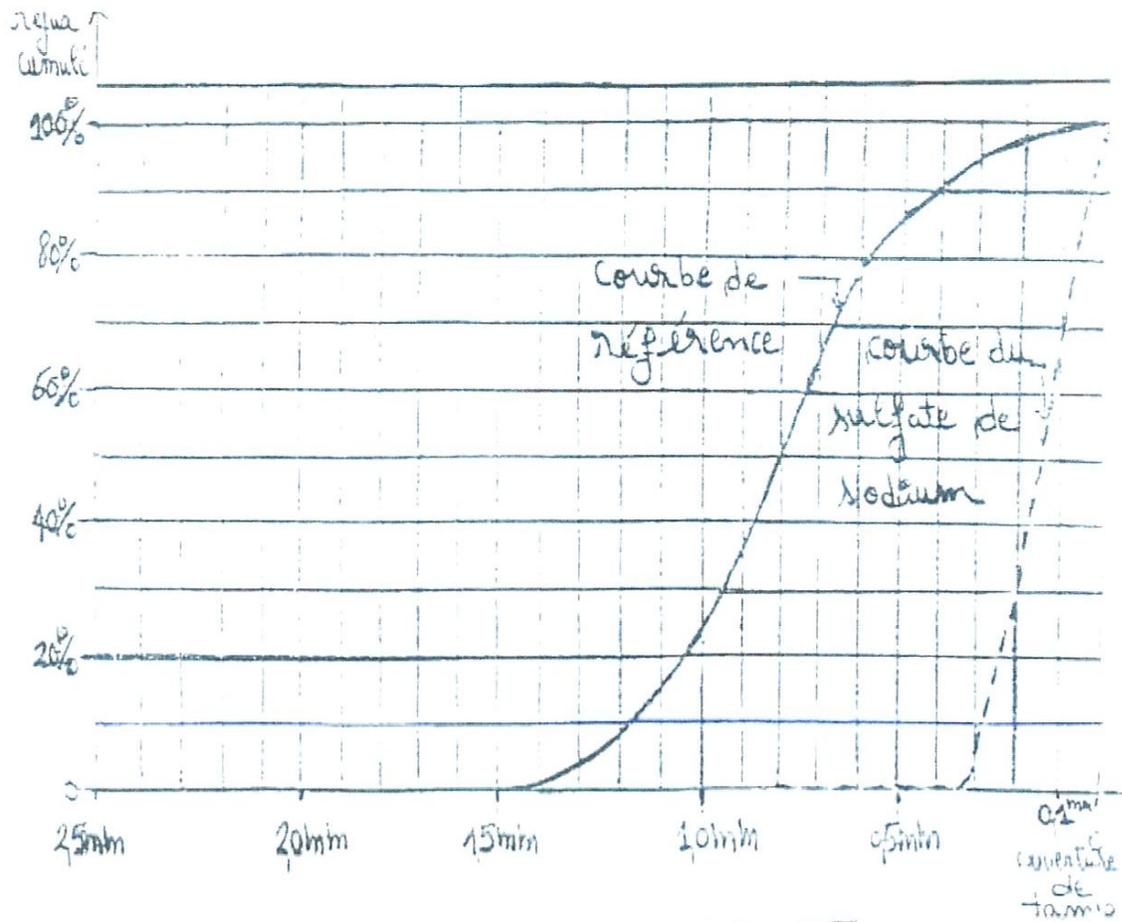


Fig IV.2 : La courbe granulométrique eu sulfate de sodium.

D'après la figure précédente on remarque que la distribution granulométrique de sulfate de sodium est non conforme avec la courbe de référence, elle tend vers une granulométrie fine.

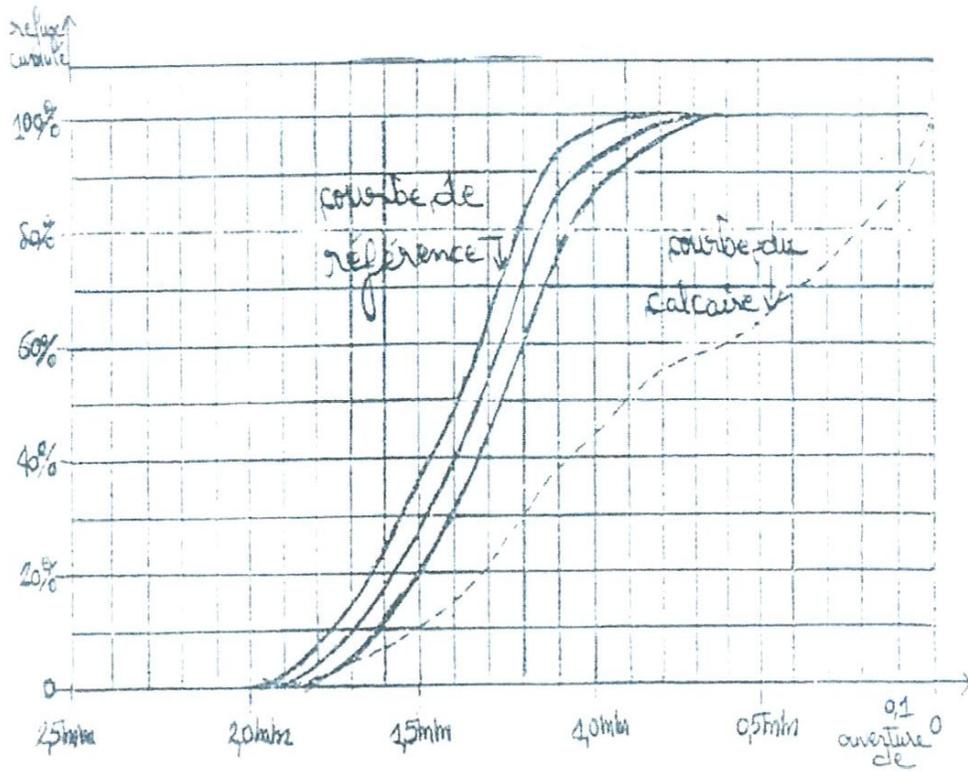


Fig. IV.3 : La courbe granulométrique du calcaire

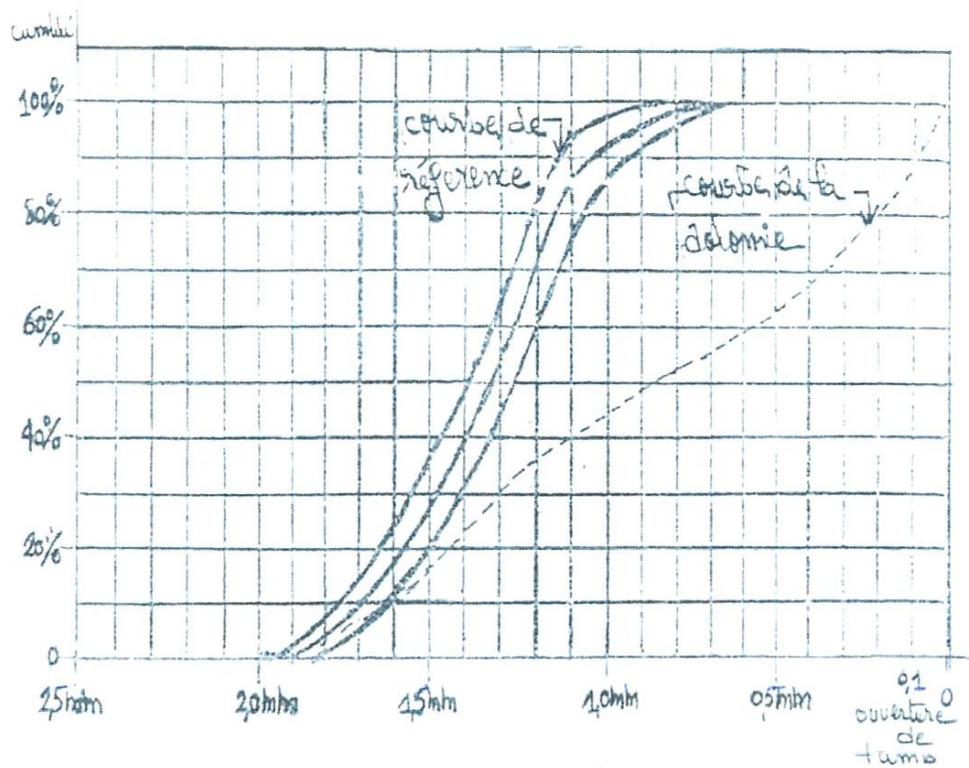


Fig.IV.4 : La courbe granulométrique de la dolomie

D'après les figures précédentes on remarque que les courbes granulométriques de calcaire et de la dolomie sont non conformes avec les courbes de référence. Mais elles se déplacent vers les plus fines proportions.

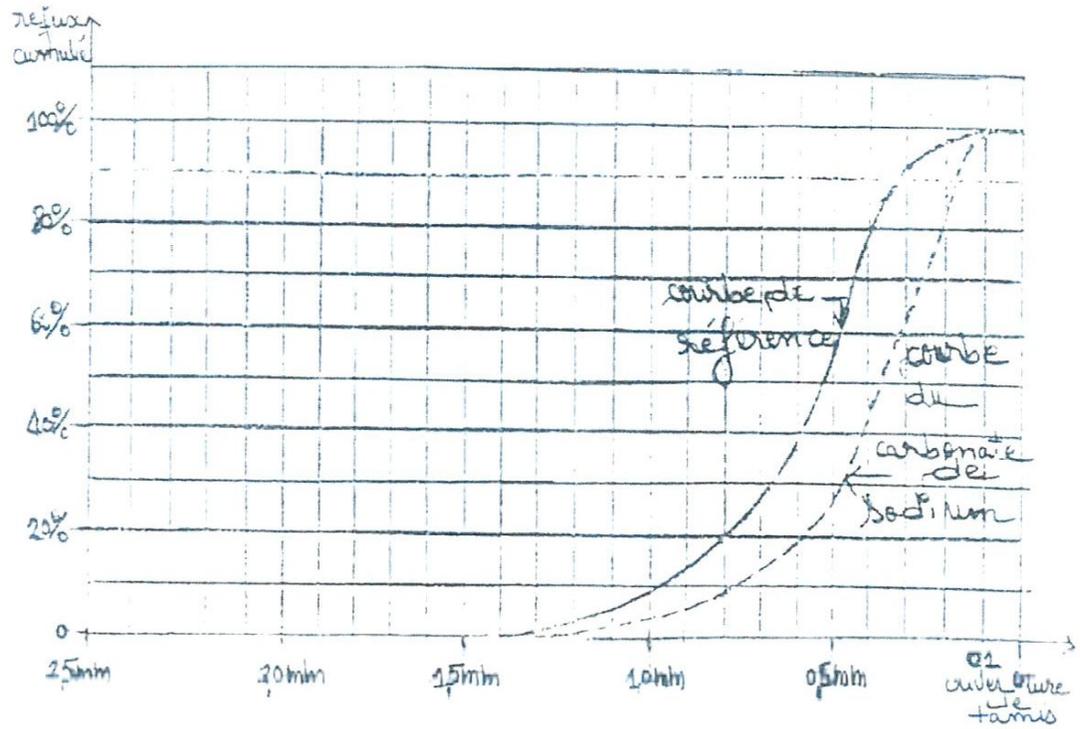


Fig. IV. 5 : La courbe granulométrique du carbonate de sodium.

D'après la figure précédente on note que la courbe granulométrique du carbonate de sodium possède une allure identique à celle de référence mais elle se déplace vers les plus fines proportions

Références bibliographiques.

(1) J. ZARZYCKI

"Les Verres et l'état Vitreux"

Edition Masson. 1982.

(2) A. DJRGHAL

"Mémoire du diplôme d'enseignement universitaire

" Université de Boumerdes. 2004.

(3) C. BOUGHEDDA- S. BOI ANANI

"Mémoire d'ingénieur"

C I de .Dejjel .1998.

(4) Documentation de l'E.N.A.V.A.

(5) P. GILARD " Traite de physico-chimie des silicates"

Edition Bruxelles.

(6) A. AYADI

"Technologie du verre"

Edition O.P.U. 2004.

(7) S. HAMLAOU1-M. CHOLAFFA " Mémoire d'ingénieur"

Université de Guelma. 1996.

(8) M.-DUPEUX

" Science matériau*"

Edition. Paris. 2004

(9) I. LAKHTINE

"Métallographie et traitements thermiques des métaux"

Edition Mir .Moscou. 1982.

(10) H. SCHOLZE

"Le verre nature, structure et propriétés"

Edition Paris. 1970.