

CORRECTION DES DÉFAUTS DE SABLAGE D'UN VERRE PAR DÉPOSITION DE COUCHES MINCES DE SILICE ET DE PVB

Hind LAOUAMRI^{1,*}, Mostafa KOLLI² et Nourredine BOUAOUADJA¹

¹Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'Optique et De Mécanique De Précision, Université Sétif 1, Sétif 19000 - Algérie

²Unité de recherche Matériaux Emergents,- Université Sétif 1, Sétif 19000 - Algérie

* E-mails : hind019@yahoo.fr

RÉSUMÉ : Le but de notre travail est de corriger les défauts de surface causés par les impacts de particules de sable sur la surface d'un verre en déposant une couche de silice par voie sol-gel. Pour cela, nous avons sablé des échantillons en verre sodocalcique avec différentes masses et nous avons déposé par la suite des couches minces transparentes. Au cours du sablage, lorsque la masse projetée augmente, le nombre de défauts et leurs tailles augmentent. La transmission optique T accuse une chute importante. Elle passe de 91,4% (valeur initiale) à 12,96% pour un état sablé avec une masse de 200g. Parallèlement, la rugosité totale Rt augmente d'environ 0,65 µm (état initial) jusqu'à 11,75 µm. Pour corriger les défauts de sablage, nous avons synthétisé une solution sol-gel à base de précurseurs de SiO₂ (TEOS). Après séchage dans une étuve à 50°C durant 30 min, les échantillons sont recuits à 550°C pendant 1 heure. Nous avons constaté que l'épaisseur moyenne des couches déposées est très faible (380-450) nm. Après revêtement avec des couches de SiO₂, nous avons constaté une nette amélioration de T qui passe de 12,96 à 42,98%, et parallèlement une diminution de Rt. Cette amélioration de la transmission est jugée très insuffisante devant la rugosité totale. Pour l'augmenter encore, nous avons dissolu un polymère (PVB) dans le solvant (DMF) et nous l'avons déposé sur la couche de SiO₂. Après séchage à 60°C pendant 24 h, l'épaisseur moyenne obtenue cette fois-ci est de 18,7 µm. Cette dernière valeur dépasse largement les valeurs de la rugosité totale. La transmission optique augmente encore et passe à 88 % pour le cas de sablage le plus défavorable (Mp = 200 g).

MOTS-CLÉS : Verre/ Erosion/ Technique sol gel/ Transmission optique/Rugosité.

ABSTRACT: The aim of our work is to correct surface defects caused by the impacts of sand particles on the surface of a glass. The procedure consists to deposit a thin layer of silica by sol-gel technique. For this, soda-lime glass samples were sandblasted with different masses and subsequently thin transparent films were filed. The results show that when the sand mass increases, the number of defects and their size increase also. Optical transmission shows a significant drop. It changes from 91.4% (initial value) to 12.96% for a mass of 200g. Meanwhile, the total roughness increases from 0.65 to 11.75 µm. To correct the sandblasting defects, we synthesized a sol-gel solution based precursors SiO₂ (TEOS) and we coated the samples. After drying in an oven heated at 50°C for 30 min, the samples were annealed at 550°C for 1 hour. The average thickness obtained for the deposited layers is very low (380-450) nm. Nevertheless, a significant improvement in the optical transmission has been observed (increase from 12.96 to 42.98%). But this last value is not sufficient. To increase again the thickness, another method is adopted. A polymer (PVB) is dissolved in an adequate solvent (DMF) and the obtained solution is deposited on the SiO₂ layers. After drying at 60°C for 24 h, the average thickness obtained in this case is important enough (18.7 µm). This value exceeds the values of the total roughness. Finally, the optical transmission increases significantly up to 88% for Mp = 200 g.

KEYWORDS: glass/erosion/sol-gel technique /optical transmission/roughness.

1. Introduction

Face aux exigences du marché, les industriels du verre ont porté une attention particulière à l'état de surface des verres, qui nécessite une bonne protection contre les agressions externes telles que l'érosion, le rayage, les attaques chimiques et atmosphériques...etc. Dans le cas de l'érosion du verre par des particules solides, il apparaît des points d'impacts plus ou moins grands, et répartis de manière aléatoire sur toute la surface exposée. Au début de l'érosion, les défauts sont répartis de manière isolée et aléatoire. Au fur et à mesure que l'érosion augmente, la surface exposée tend à être complètement endommagée. Les mécanismes d'érosion par sablage passent d'un phénomène d'effritement à la formation d'un écaillage autour des points d'impacts ou parfois à la formation de cratères [1]. Il a été montré que c'est l'énergie cinétique des particules incidentes

qui gouverne la morphologie et la taille des défauts de sablage [2]. Toutefois, on peut corriger partiellement ou complètement certains défauts du verre et lui conférer ainsi des propriétés nouvelles par restitution de l'état de surface. Plusieurs méthodes ont été proposées pour corriger les défauts du verre et que l'on peut grouper en trois familles [3, 4] :

- soit des méthodes préventives par renforcement mécanique de la surface moyennant des traitements thermiques et thermochimiques. Le principe consiste à créer des contraintes de compression dans les couches superficielles du verre, qui s'opposent ainsi à toute agression externe
- soit procéder à des polissages (au feu, mécanique ou chimique par l'acide HF). Le principe consiste à réduire les différences de niveaux entre les creux et les crêtes des surfaces endommagées, et de rétablir un bon état de surface,
- soit appliquer des méthodes correctives, basées sur la déposition des couches minces transparentes.

C'est dans cette dernière catégorie que s'inscrit le présent travail. Parmi les différentes techniques de déposition des couches minces, la méthode par voie sol-gel apporte une alternative intéressante pour un grand nombre d'applications en raison des avantages qu'elle présente [5]. Les films minces de silice SiO_2 possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, transparence dans le visible, bonne résistance mécanique...).

Notre travail consiste à sabler des échantillons en verre sodocalcique avec différentes masses, et de déposer par la suite des couches minces transparentes de SiO_2 d'abord, et ensuite d'un polymère PVB après dissolution dans un solvant approprié. Le but est d'améliorer la transmission optique des verres érodés.

2. Procédure expérimentale

Nous avons découpé des échantillons de verre sodocalcique d'usage courant de dimensions $40 \times 40 \times 3 \text{ mm}^3$. Ces échantillons sont soumis à des essais de sablage à l'aide d'un dispositif souffleur de sable [6] (figure 1). Le principe consiste à soumettre les échantillons de verre à un flux de sable sous incidence variable. Dans le présent cas, les échantillons sont placés en position normale par rapport au flux de sable. La vitesse de flux est fixée à 30 m/s. Nous avons sablé les verres sur une seule face en utilisant quatre masses de sable de façon à obtenir 04 états de surface différents : 50 g, 100 g, 150 g, et 200 g. Le sable utilisé provient de la région de Ouargla (dunes de Sidi khouiled). Les grains de sable se présentent sous diverses formes et différentes colorations (figure 2). Ils sont en majorité roulés et les couleurs des grains en majorité marron, indiquent qu'ils sont composés de différents oxydes métalliques, essentiellement d'oxydes de fer. La taille moyenne des particules de sable utilisée est comprise entre 230 et 300 μm .

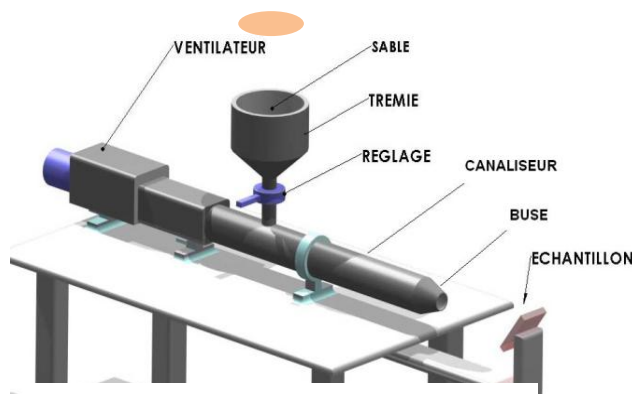


Figure 1 : Schéma de principe du dispositif de sablage utilisé.

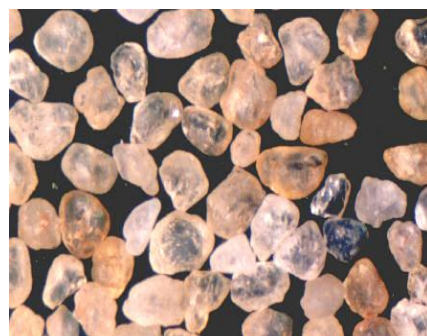


Figure 2 : Echantillon de sable brut utilisé dans nos essais d'érosion du verre.

Après les opérations de sablage, nous avons procédé à un nettoyage de la surface des échantillons à l'eau distillée et à l'éthanol. Par la suite, nous avons préparé la solution sol-gel à déposer à partir d'un précurseur de SiO_2 connu (tétra-éthyle-ortho-silicate (TEOS) de formule $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$). La procédure de préparation inclut la dissolution de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) comme dissolvant suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation. Comme catalyseur, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique (HCl). La solution a été mise sous reflux pendant deux heures à 80°C [7], pour aboutir à une solution transparente et légèrement visqueuse. La viscosité cinématique de la solution est de $\eta = 3.219$ cSt (centistocks) à la température de 24.8°C .

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats de sablage

Les observations microscopiques des surfaces érodées montrent qu'au début du sablage, les défauts sont isolés et répartis de manière aléatoire. A mesure que la masse projetée augmente, le nombre de défauts et leurs dimensions augmentent (figure 3). Il y a formation de petites zones endommagées qui se développent en cours de sablage par un mécanisme d'effritement pour atteindre presque toute la surface exposée. Ainsi pour une masse de sable de 200 g, on atteint presque l'état de saturation de la surface du verre érodé.

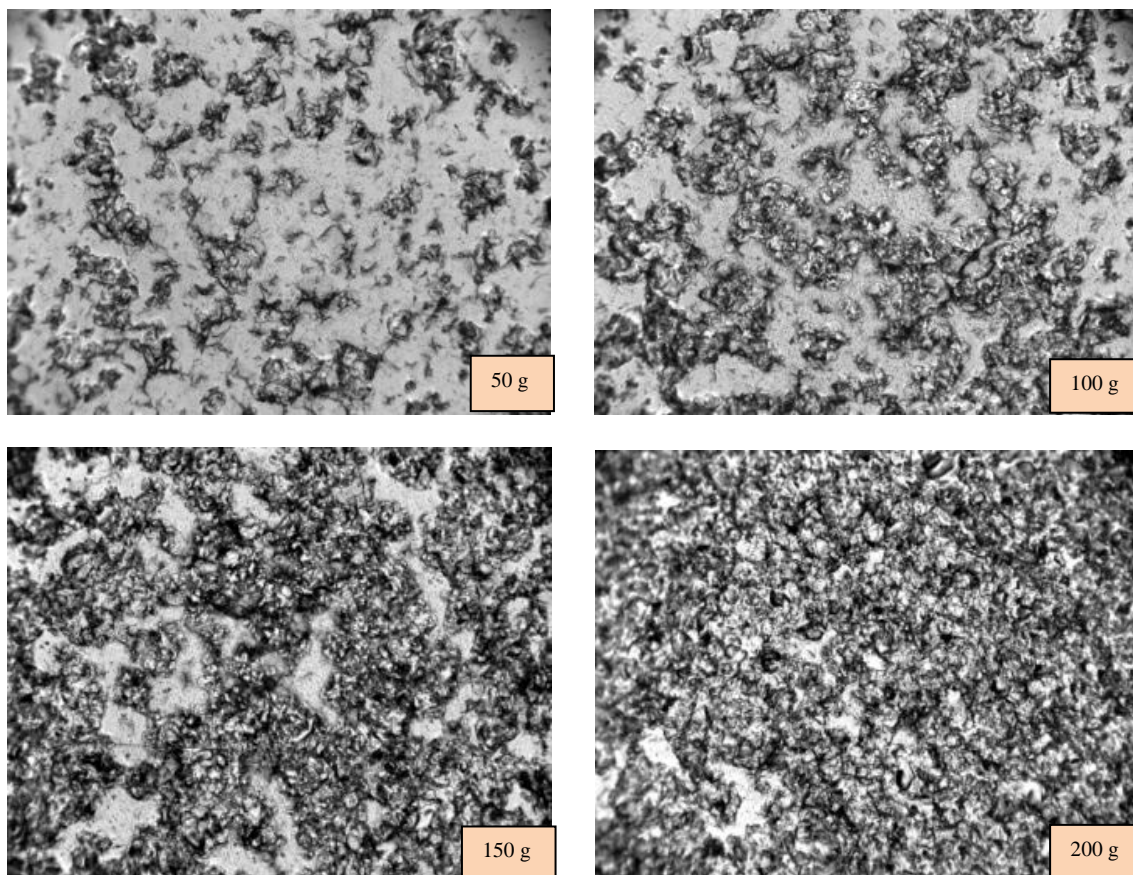


Figure 3 : Micrographies montrant l'état de surface de verres sablés avec différentes masses.

La figure 4 montre les variations de la rugosité totale et de la transmission optique en fonction de la masse de sable projetée M_p . On note que R_t augmente presque linéairement jusqu'à 100 g et tend par la suite faiblement vers un palier. La transmission optique T , établie pour $\lambda = 550$ nm, accuse une chute régulière depuis l'état initial jusqu'à 200 g où elle atteint la valeur minimale de 12.96%. Des résultats similaires ont été obtenus par N. Bouaouadja [6] qui a travaillé dans des conditions expérimentales proches des nôtres.

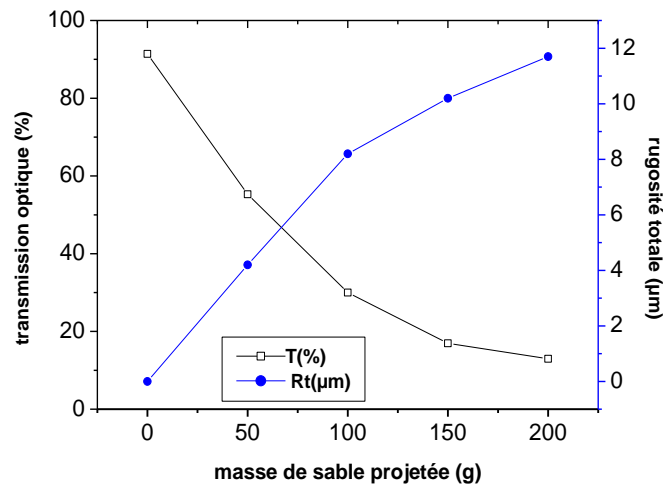


Figure 4 : Variation de la transmission optique et de la rugosité totale R_t en fonction de la masse de sable projetée M_p .

3.2. Résultats de dépôt

Pour l'état sablé et revêtu par une couche de SiO_2 , nous avons constaté une amélioration de la transmission optique qui passe de 12.96 à 42.98%, et parallèlement une diminution de la rugosité. L'épaisseur moyenne des couches déposées est de l'ordre de 420 nm et l'indice de réfraction moyen est de l'ordre de 1,4510. Il a été reporté dans la bibliographie [7] qu'on adoptant la méthode dip-coating, l'épaisseur des films déposés dépend des propriétés de la solution du dépôt (viscosité, densité, tension de surface) et de la vitesse du trempage choisie. La faible amélioration de la transmission optique dans notre cas s'explique par le fait que la couche de SiO_2 a permis de remplir partiellement les creux des défauts générés par les impacts des particules de sable. L'adhérence de la couche déposée se fait probablement par des liaisons chimiques entre le revêtement et la surface de verre qui sont de même nature chimique [5]. Sur la figure 5, nous présentons deux micrographies prises par microscopie à force atomique : un échantillon à l'état initial sans sablage et un deuxième qui a été érodé avec une masse de 200g de sable et dont une partie a été revêtue d'une couche de silice. On voit clairement que dans le premier cas, le faciès formé de creux et de crêtes, est bien défini et qu'il est anguleux. Alors que dans le deuxième cas (partie revêtue), le faciès devient doux et émoussé. On constate également qu'il subsiste parfois des zones non remplies par la solution déposée (creux en sombre), ce qui permet d'expliquer la restitution partielle de la transmission optique. On remarque également sur les micrographies que les valeurs des barrettes de profondeur (à droite) ne sont pas du même ordre de grandeur, car les prises de photos sont faites dans deux endroits différents.

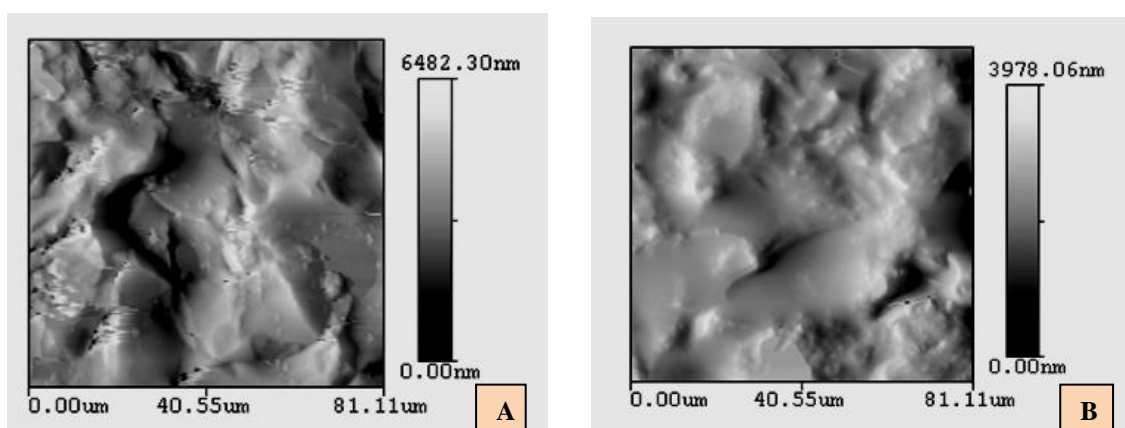


Figure 5 : Images AFM montrant un faciès de verre sablé avec une masse de 200 g (A) et un faciès de verre sablé et revêtu d'une couche de SiO_2 (B).

Sachant que l'épaisseur souhaitée n'est pas facile à atteindre par le procédé sol-gel, nous avons opté pour une technique différente qui consiste à déposer une couche transparente et à accroître l'épaisseur de cette couche déposée. Il s'agit du polymère « polyvinyle de butyral (PVB), utilisé dans le pare-brise ». Ce dernier est dissous dans un solvant approprié (DMF) [3]. On obtient ainsi une solution dont la viscosité gouverne l'épaisseur des couches à déposer. Les échantillons sablés sont immergés dans cette nouvelle solution avec une vitesse de descente et de montée constante (3 mm/min). Après séchage à 60°C dans une étuve pendant 24 h, on obtient un dépôt d'une couche transparente de PVB. L'épaisseur moyenne atteinte cette fois-ci est comparativement assez élevée (18,7 µm) par rapport à l'épaisseur obtenue avec la première méthode. Cette valeur dépasse largement les valeurs de la rugosité totale (11.75 µm) obtenue dans le cas le plus dégradé (Mp = 200 g). Parallèlement à ces mesures, la transmission optique T montre une nette amélioration. La valeur passe de 42.98% (état revêtu avec une couche de silice) à 88% pour une double couche : de silice d'abord et de PVB ensuite ; ceci dans le cas le plus défavorable (200 g de sable). Ces mesures sont relevées pour une longueur d'onde de 550 nm.

Sur la figure 6 et à titre de comparaison, nous avons rassemblé les spectres de transmission pour les différents états du verre : brut (B), sablé (S), sablé et revêtu d'une couche de SiO₂ (S/Rsil), sablé et revêtu d'une couche de polymère PVB (S/Rpvb) pour une masse de 200 g de sable. On voit que les spectres présentent la même allure, mais le niveau des courbes diffère. L'état sablé présente la transmittance la plus faible en raison du grand nombre de défauts qui diffusent la lumière incidente. L'état sablé et revêtu d'une couche de silice présente un palier de transmittance meilleur que celui de l'état sablé, mais qui reste insignifiant devant la transmission initiale (42.98% devant 91.6%). Ceci est dû à la faible épaisseur de la couche déposée qui n'est pas suffisante pour couvrir tous les défauts de surface. Enfin, l'état sablé et revêtu d'une couche de silice et d'une couche de PVB présente un palier de transmittance juste en dessous de l'état non sablé. Comme l'épaisseur de la couche déposée dans ce cas est assez importante, la correction des défauts est pratiquement totale. On peut conclure que l'état de surface est presque totalement restitué.

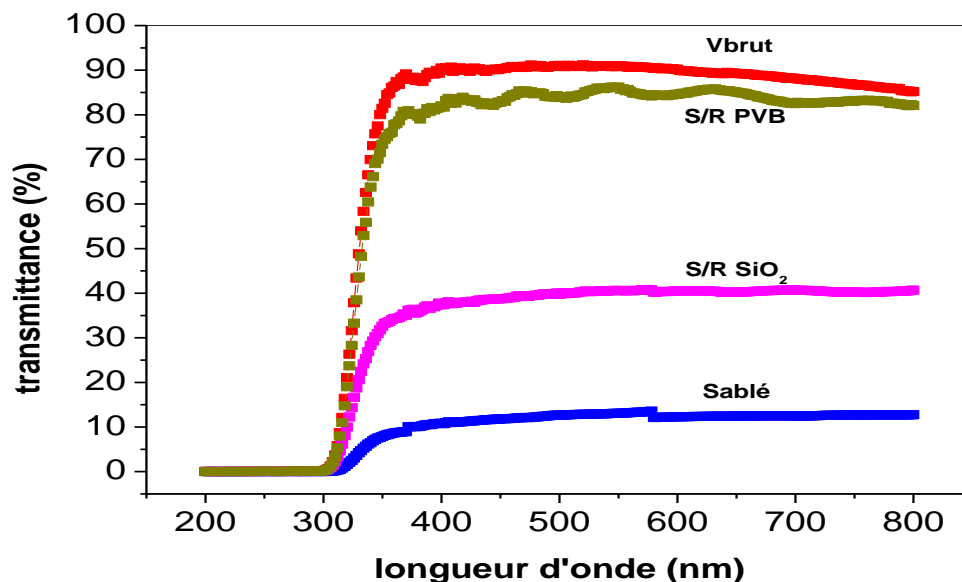


Figure 6 : Spectres de transmittance déterminés pour différents états du verre

La variation de la transmission optique ($\lambda = 550 \text{ nm}$) en fonction de la masse de sable projetée est indiquée sur la figure 7. On note que :

- Pour l'état sablé, T accuse une chute importante. Après sablage avec une masse de 200g, elle passe de 91,4% (valeur initiale) à 12,96%. La perte de transmission se fait par réflexion pour les faibles masses projetées car la surface exposée au sablage n'est pas suffisamment endommagée.

Par contre pour les masses plus grandes, la perte se fait essentiellement par diffusion à partir des défauts surfaciques [11].

- Pour l'état sablé et revêtu d'une couche de SiO_2 (S/R SiO_2), on observe une amélioration nette par rapport à l'état sablé, mais T n'atteint que 42.98%, Elle reste loin de la valeur initiale. Ainsi les échantillons ne sont pas convenablement revêtus.
- Pour l'état sablé et revêtu d'une couche de PVB (S/R PVB), l'amélioration est presque complète. L'augmentation de l'épaisseur de la couche a permis de corriger les défauts surfaciques. On note que pour $M_p = 200$ g, T atteint 88%.

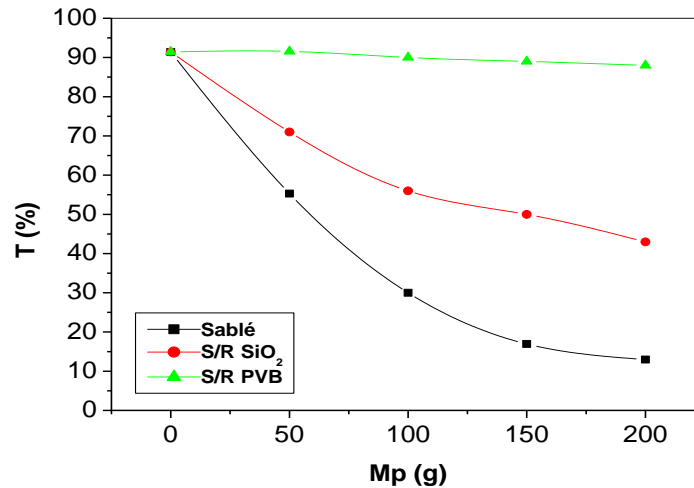


Figure 7 : Variation de la transmission optique ($\lambda = 550$ nm) en fonction de la masse de sable projetée, pour différents états du verre.

Conclusion

Le travail que nous avons effectué consiste à sabler des échantillons de verre avec différentes masses et de déposer par la suite des couches minces transparentes en vue de corriger les défauts de surface et d'améliorer la transmission optique. Notre choix est porté sur la déposition de l'oxyde SiO_2 par voie sol-gel. Les expériences réalisées ont permis de subdiviser les résultats obtenus en deux parties :

- Dans le cas du verre sablé, la perte de transmission optique est proportionnelle à la masse de sable projetée. Elle chute régulièrement de 91.4 (valeur initiale) jusqu'à 12.96% pour une masse projetée de 200g. Parallèlement, la rugosité totale augmente de $0.65\mu\text{m}$ (valeur initiale) jusqu'à $11.75\mu\text{m}$.
- Dans le cas du verre sablé et revêtu par une couche de SiO_2 , on a observé une faible amélioration de la transmission optique (42.98%) en raison de l'épaisseur de la couche déposée qui est très limitée (420 nm) par rapport à la rugosité totale ($11.75\mu\text{m}$). Ceci nous a amené à chercher une autre solution qui consiste à dissoudre un polymère (PVB) dans un solvant approprié et de déposer par la suite la solution pour obtenir une couche mince et transparente. Nous avons constaté que la couche de PVB a permis d'obtenir une épaisseur assez élevée ($18.7\mu\text{m}$) et comme conséquence elle a apporté une bonne solution pour la correction des défauts de sablage. La transmission a fortement augmentée et a atteint 88%. Cette dernière valeur est jugée très intéressante en matière de correction.

Références :

- [1] Slikkerveer P. J., Bouten P.C.P., Veld F.H., Scholten H. ; « Erosion and damage by sharp particles » ; *Wear*, Vol. **217**, pp. 237-250 (1998).
- [2] Bousbaa C., Madjoubi A., Hamidouche M., Bouaouadja N. ; « Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting » ; *J. of the Europ. Cer. Soc.*, Vol. **23**, pp. 331-343 (2003).

- [3] Bouaouadja N., Madjoubi M., Kolli M., Bousbaa C., Hamidouche M. ; « Etude des possibilités d'amélioration de la transmission optique d'un verre sodocalcique érodé par sablage » ; Verres Céramiques & Composites, Vol. **1**, pp. 43-51 (2011).
- [4] Nikolic L., Radonjic L. ; « Effect of the Silica Sol-Gel Coatings on the Properties of Glass Substrate » ; Ceramics International, Vol. **24**, pp. 547-552 (1998)
- [5] Brinker C. Jeffrey, George W. S.; « Sol Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing » ; Academic Press Inc, pp. 97-233 (1990).
- [6] Bouaouadja N., Mahdaoui T., Laouamri H., Bousbaa C., Madjoubi M.A. ; « Amélioration de la transmission optique d'un verre de pare-brise érodé par vents de sable » ; XI^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, (Mahdia) Tunisie 04-08 Nov. 2008.
- [7] Endres K., Mennig M., Amlung M., Gier A., Schmidt H. ; «Enhancement of fracture strength of cutted plate glass by the application of SiO₂ sol-gel coatings» ; Thin Solid Films, Vol. **351**, pp. 132-136 (1999).