

## AMÉLIORATION DE L'ÉTAT DE SURFACE D'UN VERRE SABLE PAR DEPOSITION D'UNE COUCHE MINCE DE SiO<sub>2</sub> PAR VOIE SOL-GEL

A. Marouani<sup>1</sup>, N. Bouaouadja<sup>1</sup>, Y. Castro<sup>2</sup>, A. Duran<sup>2</sup>

(1) *Laboratoire des matériaux non métalliques, Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas - Sétif1, 19000, Algeria.*

(2) *Instituto de Ceramica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Espagne.*

E-mail: bouaouadja@yahoo.com

### Résumé

Pour améliorer la transmission optique d'un verre sablé, des échantillons ont été d'abord érodés par sablage avec différentes masses ( $M_p = 10$  à  $150$  g), sous une vitesse de  $30$  m/s et un angle de  $90^\circ$ . L'analyse des surfaces endommagées montre que lorsque les masses projetées augmentent, le nombre et la taille des défauts augmentent également. Pour les plus grandes masses projetées, il se forme des interactions entre défauts voisins, ce qui conduit à la formation de zones endommagées qui tendent à recouvrir toute la surface exposée au jet de sable. En conséquence, la transmission optique  $T$  diminue et la rugosité arithmétique  $R_a$  augmente. A titre indicatif,  $T$  diminue de  $91,34\%$  (verre brut) à  $38,21\%$  ( $M_p = 150$  g), tandis que la rugosité  $R_a$  augmente jusqu'à  $R_a^{\max} \approx 1,42 \mu\text{m}$ . Pour corriger les défauts de sablage, des couches de  $\text{SiO}_2$  sont déposées par le procédé sol-gel. Au début, seuls le précurseur TEOS et l'alcool isopropanol ont été utilisés. Ce protocole (appelé P1) donne des films minces d'environ  $250-300$  nm. Il est clair que cette épaisseur n'est pas suffisante pour corriger les défauts de surface dont la rugosité  $R_a^{\max} \approx 1,42 \mu\text{m}$ . Par la suite, une autre solution a été utilisée par l'ajout d'un second précurseur (MTES). Ce protocole (P2) a permis d'augmenter l'épaisseur de la couche déposée jusqu'à  $1,71 \mu\text{m}$ . Dans ce cas,  $T$  atteint  $56,23\%$  pour  $M_p = 150$  g. Ainsi, une amélioration significative de la transmission est observée, mais cela reste encore insuffisant. Enfin, une suspension colloïdale de  $\text{SiO}_2$  (Ludox 40%) a été ajoutée aux précurseurs initiaux (TEOS et MTES). Dans ce cas, l'épaisseur de la couche a atteint  $2,31 \mu\text{m}$ . Par conséquent, une nette amélioration est observée sur les spectres de transmission de tous les échantillons sablés ( $T = 73,62\%$ ).

**Mots clés:** Verre, Erosion, Transmission optique, couches  $\text{SiO}_2$ , sol-gel.

### INTRODUCTION

Dans le sud de l'Algérie (Sahara), les tempêtes de sable sont responsables de la dégradation de la surface d'un grand nombre d'objets, en particulier ceux élaborés en matériaux fragiles tels que les céramiques et les verres. Dans le cas du verre, par exemple, les impacts induits par les particules de sable sur la surface provoque un dommage plus ou moins graves. En général, il y a formation de microfissures, similaires à celles induites par indentation Vickers. Lorsque la durée des vents de sable augmente, il se produit une érosion qui entraîne la formation de zones endommagées. Ces dernières permettent de réduire considérablement la résistance à la rupture et la transmission optique par diffusion de la lumière incidente.

Des travaux antérieurs [1], [2] ont montré que l'état de surface de verre joue un rôle important dans les différentes utilisations des feuilles de verre (pare-brise des véhicules, des avions, feuilles de protection des panneaux solaires, différents vitrages,...), car elles affectent leurs propriétés mécaniques et optiques [2]. Dans la plupart des applications du verre, la surface se trouve exposée à une variété de conditions externes agressives telles que la corrosion, les réactions chimiques et les dommages mécaniques. Ruff et Wiederhorn [3], Hutchings [4] et d'autres auteurs ont rapporté que l'érosion des matériaux fragiles, tels que les verres, est affectée par de nombreux facteurs:

- les propriétés des particules incidentes (c'est à dire leur taille, forme, densité, dureté et ténacité),

- les propriétés des matériaux cibles (c'est à dire leur dureté, ténacité et leur état de surface),
- et les conditions d'essai (masse projetée, vitesse d'impact, angle d'impact et température).

Pendant les tempêtes de sable, tous ces différents paramètres interviennent en même temps et de manière très aléatoire (taille et formes des grains très variables, vitesses variables au cours de la même tempête, angles d'impact variables ...). Cela rend le processus d'érosion très complexe. Ces paramètres sont régis par la turbulence des vents enregistrés au niveau du sol. En effet, la présence des dunes avec des tailles variables ou parfois des habitations conduisent à des mouvements aléatoires du vent et à la formation de rafales de vents. L'impact des grains de sable sur la surface du verre, crée des défauts qui altèrent l'état de surface. En général, il forme un site d'impact ou parfois un cratère entouré de quelques écailles de différentes tailles. Au cours des tempêtes, les défauts sont isolés et de faibles tailles au début. Par la suite, la taille et le nombre des défauts augmentent, ce qui conduit à des possibilités d'interactions entre défauts voisins. Ces interactions mènent à la formation de zones endommagées qui ont tendance à se généraliser sur toute la surface exposée. Il s'ensuit que le verre perd ses propriétés mécaniques et surtout optiques. Il est connu depuis fort longtemps que pour corriger les défauts du verre, différentes techniques ont été proposées. Ces techniques ont pour but, soit d'éliminer les angles vifs, soit de réduire la rugosité de surfaces. Les techniques les mieux connues sont [5]:

- \* polissage mécanique,
- \* polissage au feu,
- \* polissage chimique par l'acide HF.

D'autres techniques telles que des revêtements ont également été déposés surtout dans le cas des céramiques. L'émaillage des assiettes, de pots,... par exemple est une technique qui sert aussi bien pour la décoration que pour boucher la porosité ouverte en surface. De nouvelles techniques sont apparues avec la déposition de couches minces dans les nouvelles technologies (semi-conducteurs, capteurs, ...) et de revêtements dans les divers matériaux (polymères, métaux et oxydes métalliques) de manière à couvrir les défauts de surface et d'embellir l'état de surface.

D'autres techniques de correction des défauts de surface ont été appliquées. N. Bouaouadja et al. [6] ont montré que le dépôt de couches

de polymère (PVB, PE, PS, résines,...) sur des échantillons érodés par sablage permet d'augmenter la transmission optique jusqu'à 89%. Mais avec le temps, il s'est avéré que leur durée de vie est limitée. En effet après deux années, il ya eu décollement partiel de ces couches. C'est une des raisons pour laquelle nous avons choisi, dans le présent travail, de déposer des couches de silice, pour leur bonne transparence, bonne dureté et longue durabilité.

## 1- PROCEDURE EXPERIMENTALE

**2.1- Echantillons :** Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons de verre plat sodo-calcique (50x20x3 mm<sup>3</sup>), fourni par la société algérienne Africaver. Les feuilles de verre sont livrées à l'état brut, avec une épaisseur de 3 mm. La composition chimique principale est: 71,56% de SiO<sub>2</sub>, CaO 7,92% et 13,73% Na<sub>2</sub>O. Les échantillons ont été découpés à partir de la même feuille de verre, et testés sur le même côté. La ténacité a été déterminée par indentation Vickers en utilisant la formule d'Anstis [7]. La résistance mécanique à la flexion a été obtenue par des essais "anneau sur anneau". La microdureté HV, la ténacité K<sub>c</sub>, la transmission optique T et la résistance à la flexion R<sub>F</sub> sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1: Quelques caractéristiques du verre sodo-calcique déterminés à l'état tel que reçu.

Paramètre	HV (GPa)	K <sub>c</sub> MPa√m	R <sub>F</sub> (MPa)	T (%)
Valeur	5.37	0.84	93	91.34

## 2.2-Sable utilisé :

Le sable utilisé dans les essais d'érosion provient de la région saharienne de Ouargla (sud de l'Algérie). Les particules apparaissent souvent de forme arrondie, bien que parfois des formes angulaires apparaissent. La granulométrie moyenne varie entre 250 et 400 μm (Fig. 1). La microdureté Vickers réalisée sur des grains de sable, a été déterminée sous une charge de 0,8 N après avoir noyé les grains dans une résine thermodurcissable et polie. Dix essais ont été effectués sur les grains de sable de taille moyenne, de manière à obtenir des empreintes de dureté claires. La valeur moyenne obtenue de la microdureté Vickers est 12,43 ± 2,27 GPa. L'écart est probablement dû à la nature chimique des

grains de sable qui contiennent différentes quantités d'oxydes métalliques et des impuretés. Les masses de sable ont été mesurées à l'aide d'une balance Sartorius avec une précision de 0,1 mg. La fig. 1 montre la morphologie des grains de sable utilisés dans les tests d'érosion et leur distribution granulométrique. Nous observons qu'en moyenne 90% des grains sont situés dans l'intervalle (250-400)  $\mu\text{m}$ .

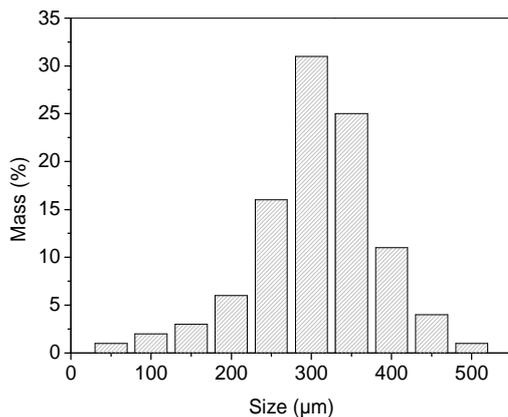


Fig. 1. Micrographie montrant la morphologie des grains de sable utilisées dans les essais d'érosion et diagramme montrant leur distribution granulométrique.

### 2.3-Procédure:

La procédure adoptée consiste d'abord à simuler en laboratoire les tests d'érosion par projection de particules de sable sur la surface d'un verre sodo-calcique. Des échantillons de verre sont testés dans leur état brut, sans traitements. Un dispositif souffleur de sable est utilisé pour effectuer les essais. Les conditions d'érosion sont fixées comme suit: masses de sable variables ( $M_p = 10$  à  $150$  g), angle d'impact fixe ( $90^\circ$ ) et vitesse du flux de particules fixe ( $30$  m/s). Le sable utilisé comme projectile provient de la région de Ouargla pour se rapprocher des conditions réelles. La transmission optique est mesurée à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer (type Lambda 950 UV/VIS). Afin de corriger les défauts de surface générés par sablage, des couches minces transparentes de  $\text{SiO}_2$  ont été déposées en utilisant la technique sol-gel par dip coating (trempage). A cet effet, différents précurseurs (tétraéthylorthosilicate TEOS, méthyltriéthoxysilane MTES, suspension colloïdale de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$ ) et des protocoles expérimentaux ont été utilisés [8], [9].

## 3. Résultats:

### 3.1- Observations Microscopiques:

Dans la fig. 2, quelques micrographies des surfaces sablées sont présentées. On peut observer que lorsque les masses de sable projeté augmentent, le nombre et la taille des défauts augmentent progressivement. Par conséquent, il y a d'abord une formation d'impacts individuels répartis de façon aléatoire sur la surface. Dans la plupart des cas, il y a formation de site d'impact entouré de quelques écailles. Lorsqu'on augmente les masses de sable, il y a des interactions entre les défauts voisins. Ce phénomène conduit à la formation de zones endommagées (sombre dans les micrographies de la fig. 2) par un mécanisme d'érosion. Lorsque la masse de sable projeté augmente encore, l'endommagement tend à couvrir toute la surface du verre pour atteindre l'état de saturation.

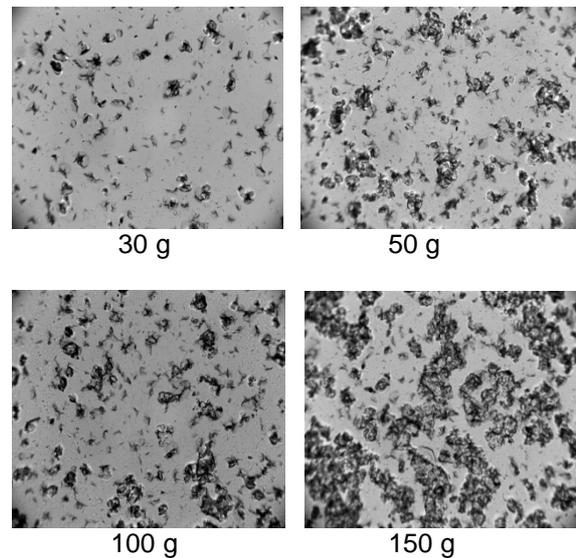


Fig. 2. Micrographies optiques montrant l'aspect de surface des échantillons endommagés par différentes masses de sable ( $\times 100$ )

La fig. 3 montre quelques détails de défauts typiques générés sur la surface de verre par projection de  $150$  g de grains de sable. En augmentant le grossissement, il apparaît que les sites d'impact sont fortement endommagés. De nombreuses microfissures confirment le caractère fragile du verre. Les écailles détachées sont de forme concave. En outre, certains fragments de verre ou de particules désintégrées se logent dans les sites d'impact, comme indiqué sur les dernières micrographies de la fig. 3. Tout cela favorise la perte de transmission optique et l'augmentation de la rugosité. La formation des écailles favorise la

diffusion de la lumière. La flèche indique un fragment de verre ou d'une partie d'une particule désintégrée lors de l'érosion, logé dans le cratère.

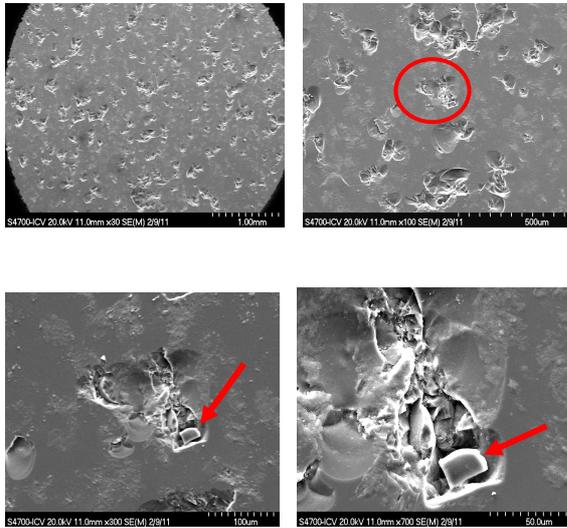


Fig. 3. Micrographies montrant certains détails de défauts typiques induits par la projection de 150 g de sable sur la surface de verre. La flèche montre un fragment de verre, ou une partie de particules de sable, logé dans le cratère.

### 3.2-Transmittance

Après des essais de sablage, les spectres de transmission sont déterminés pour différentes masses de sable projeté. Fig. 4 montre quelques exemples. Nous voyons que les spectres sont parallèles les uns aux autres, mais avec un décalage en amplitude. L'état initial (sans sablage) est placé au plus haut niveau. La transmission diminue régulièrement à mesure que les échantillons sont endommagés.

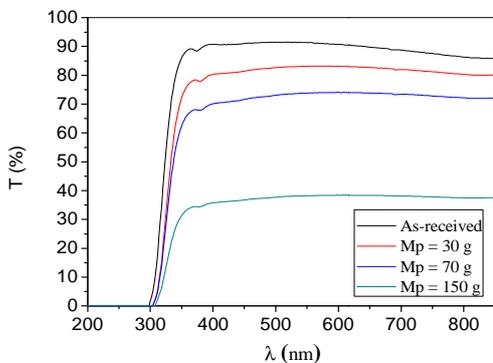


Fig. 4. Spectres de transmittance obtenus pour les différents états de verre.

### 3.3- Rugosité

Fig. 5 montre les variations de la transmission optique T et de la rugosité arithmétique Ra en fonction de la masse de sable projeté Mp. La transmission optique mesurée d'échantillons à l'état initial (sans sablage) est 91,34%. Après la projection de 150 g de sable, elle baisse régulièrement à 38,21%. Dans le même temps, la rugosité augmente fortement jusqu'à 1,42  $\mu\text{m}$ .

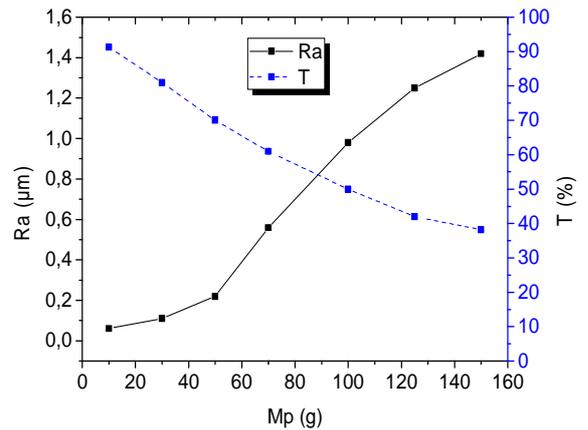


Fig. 5. Variations de Ra et T par rapport aux masses de sable projeté.

### 3.4- Dépôt des couches de SiO<sub>2</sub>

Pour procéder à la déposition des couches sur la surface érodée des échantillons, on doit préparer la solution à partir de précurseurs et d'un protocole de préparation. Au départ, le rapport molaire entre l'alcool isopropanol et TEOS est successivement choisi égal à 1/5, 1/10 et 1/20. Ce protocole (appelée P1) donne des films trop minces d'environ (250-300) nm. Cette épaisseur n'est pas suffisante pour couvrir les défauts des échantillons sablés dont la plus grande rugosité Ra<sup>max</sup> atteint 1,42  $\mu\text{m}$  (T = 47,43%). Par la suite, nous avons changé la première solution en ajoutant un second précurseur (MTES). Ce protocole (nommé P2) a permis d'augmenter l'épaisseur de la couche déposée à 1,71  $\mu\text{m}$ . Ainsi, une amélioration significative de la transmission est observée. Par exemple dans le cas du sablage le plus défavorable (Mp = 150 g), la transmission est T = 38,21%, alors que, par un dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub> suivant le protocole P2, la transmission atteint une meilleure valeur qui est de l'ordre de 56,23%. Nous considérons que cette amélioration est encore insuffisante. Pour améliorer encore la transmission, nous avons ajouté aux précurseurs initiaux (TEOS et MTES) une suspension colloïdale de nanoparticules de

SiO<sub>2</sub> (Ludox 40%) dans le but d'augmenter l'épaisseur de la couche déposée. Ce troisième protocole est nommé P3. L'épaisseur moyenne mesurée cette fois-ci a atteint la valeur de 2,31 μm. Une amélioration remarquable a été observée sur les spectres de transmission de tous les échantillons sablés et revêtus. La transmission optique a été significativement augmentée par rapport aux cas précédents. Elle passe de 38,21% pour l'état sablé (Mp= 150 g) à 47,43% en utilisant P1, à 56,23% en utilisant P2, à 73,62% en utilisant P3. La fig. 6 montre l'homogénéité de la couche de silice déposée selon le protocole 3. Les variations de la transmission optique en fonction des masses de sable projeté est présentée sur la fig. 7. Tous les échantillons revêtus ont été soumis à un séchage suivi d'un recuit à 500°C pendant une heure afin de densifier les couches de SiO<sub>2</sub>.

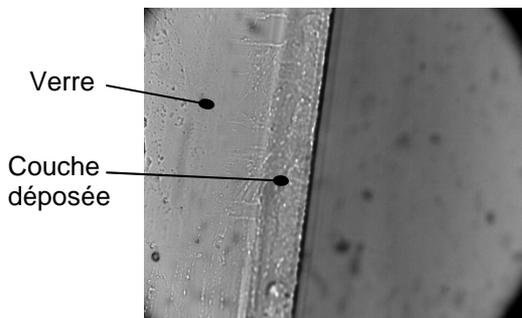


Fig. 6. Micrographie montrant la couche de SiO<sub>2</sub> déposée sur un verre érodée (épaisseur moyenne d'environ 2,3 μm).

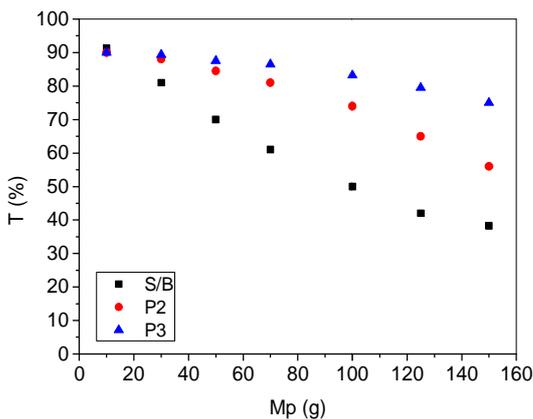


Fig. 7. Variation de la transmission par rapport à la masse de sable projetée pour les échantillons sablés et revêtus en utilisant les différents protocoles.

Quelques caractéristiques des couches de SiO<sub>2</sub> sont résumées dans le tableau 2 pour

l'état brut (As-R), sablé (S/B) et revêtu à l'aide de différents protocoles (P1, P2, P3). (x = épaisseur de la couche, IR = indice de réfraction, T = Transmission).

Tableau 2: Quelques caractéristiques des couches de SiO<sub>2</sub> obtenues pour Mp= 150 g.

Etat	As-R	S/B	P1	P2	P3
x (μm)	-	-	0.28	1.71	2.31
I <sub>R</sub>	1.49	-	-	1.43	1.46
T (%)	91.34	38.21	47.43	56.23	73.62
Ra (μm)	0.006	1.42	-	-	-
HV (GPa)	5.65	-	-	6.11	6.25

#### 4. CONCLUSION

Dans ce travail, des échantillons de verre sodo-calcique ont été sablés dans des conditions d'essais différentes afin d'obtenir des états de surface différents. Par la suite, les défauts de surface ont été corrigés par le dépôt de couches minces de silice. Le procédé sol-gel utilisant la technique dip-coating est utilisé. La procédure est effectuée en deux étapes:

*Etape Sablage* : Après les essais de sablage, les observations microscopiques des échantillons érodés montrent que les défauts sont répartis aléatoirement et leurs tailles sont très variables. A fort grossissement, les sites d'impact montrent que le verre a un caractère fragile. La rugosité totale augmente régulièrement à mesure que les masses de sable projeté augmentent. Pour une masse de sable Mp = 150 g, la rugosité augmente et atteint 1,42 μm. En parallèle, il existe une diminution de la transmission optique qui passe de 91,34% (état initial) à la valeur minimale de 38,21%. Cette diminution est due à la diffusion de la lumière incidente au niveau des défauts de surface.

*Etape revêtement* : Pour corriger les défauts de sablage et ensuite pour rétablir la transmission optique, des couches transparentes de SiO<sub>2</sub> sont déposées par procédé sol-gel en utilisant la technique de revêtement par immersion. Initialement, les rapports molaires entre TEOS et l'alcool isopropanol ont été successivement choisis égaux à 1/5, 1/10 et 1/20. Ce protocole donne des films très minces d'environ (250-300) nm. Cette épaisseur n'est pas suffisante pour couvrir les défauts des échantillons sablés. Par la suite, la première solution a été modifiée par l'ajout de MTES. Cela a permis d'augmenter l'épaisseur de la couche déposée

à 1,71  $\mu\text{m}$ . Ainsi, une amélioration significative de la transmission est observée. Pour  $M_p = 150 \text{ g}$ ,  $T$  passe de 38,21% à 56,23%. Cette amélioration est encore insuffisante. Pour améliorer encore la transmission en augmentant l'épaisseur de la couche déposée, une suspension colloïdale de  $\text{SiO}_2$  (Ludox 40%) a été ajoutée aux précurseurs initiaux (TEOS et MTES). L'épaisseur de la couche a atteint la valeur de 2,31  $\mu\text{m}$ . Une amélioration remarquable a été observée sur les spectres de transmission de presque tous les échantillons sablés ( $T = 73,47\%$ ). La microdureté obtenue est légèrement supérieure à celle du substrat (6,25 par rapport à 6,11 GPa). Enfin, nous considérons que l'épaisseur atteinte jusqu'à présent est satisfaisante, mais insuffisante, car la transmission optique reste inférieure à la valeur initiale.

Des essais sont actuellement en cours afin d'augmenter l'épaisseur des couches déposées. En ce qui concerne ces résultats, nous concluons que la transmission optique peut être totalement restaurée en utilisant la technique sol-gel. Les résultats nous encouragent à terminer ce travail en étudiant les propriétés mécaniques de la couche de silice déposée (adhérence, microdureté, résistance au sablage).

#### REFERENCES

- [1] D. G. Holloway, The physical properties of glass. London, Winchester: Wykeham publications, 1973
- [2] C. Bousbaa et al., "Effects of durations of sand blasting on the properties of window glass", Glass Technology, Vol. 39, N° 24 (1998) pp. 24-26
- [3] A. W. Ruff and S. M. Wiederhorn, Treat. Mater. Sci. and Techn., Vol. 16 (1979).
- [4] I. M. Hutchings, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. Edward Arnold, (1992) p. 356
- [5] N. Bouaouadja et al., Etude des possibilités d'amélioration de la transmission optique d'un verre sodocalcique érodé par sablage, Revue Verres Céramiques Composites, Vol. 1, N°1 (2011) pp. 43-51
- [6] N. Bouaouadja et al., Improvement of the optical transmission of an eroded soda lime glass by PVB and PES coatings, Physics Procedia, Vol. 2, (2009) pp. 1351-1357
- [7] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. A. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness — I. Direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64 (1981) pp. 533–538.
- [8] M. Minning et al., Sol-gel derived thick coatings and their thermomechanical and optical properties, SPIE Sol-gel Optics 1758 (1992) pp. 125-134
- [9] F. Rey-Garcia et al., Sol-gel coatings: an alternative route for producing planar optical waveguides, Thin Solid Films, Vol. 519, N°22 (2011) pp 7982-7986