

THESE

présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYONpour obtenir le titre de **DOCTEUR**spécialité **Génie des Matériaux**

par

Marc FALIPOU

ingénieur ECAM



Tribologie du contact verre-métal à haute température**Application au formage du verre creux**

soutenue le 6 juillet 1998 devant la commission d'examen

Monsieur F. SIDOROFF**Monsieur J. DENAPE****Monsieur J.P. RIVIERE****Monsieur Ch. DONNET****Monsieur H. ZAHOUANI****Monsieur G. PAJEAN****Président****Rapporteur****Rapporteur**

THESE
présentée devant
L'ECOLE CENTRALE DE LYON
pour obtenir le titre de **DOCTEUR**
spécialité **Génie des Matériaux**

par
Marc FALIPOU
ingénieur ECAM

Tribologie du contact verre-métal à haute température
Application au formage du verre creux

soutenue le 6 juillet 1998 devant la commission d'examen

Monsieur F. SIDOROFF
Monsieur J. DENAPE
Monsieur J.P. RIVIERE
Monsieur Ch. DONNET
Monsieur H. ZAHOUANI
Monsieur G. PAJEAN

Président
Rapporteur
Rapporteur

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
MISE à JOUR 02/06/98
A. du 30.03.92 (Art. 21) et A. du 23.11.88 (Art. 21)

- 1 -

Directeur : Etienne PASCAUD
Directeur Adjoint - Directeur des Etudes: Léo VINCENT
Directeur Administration de la Recherche : Francis LEBOEUF

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	FONCTION
LABORATOIRE DE MECANIQUE DES FLUIDES ET ACOUSTIQUE : LMFA UMR 5509	MATHIEU Jean	PROFESSEUR EMERITE ECL
	ALCARAZ Emilio	PROFESSEUR ECL
	ARQUES Philippe	---
	BRUN Maurice	---
	CHAMPOUSSIN Jean-Claude	---
	COMTE-BELLOT Geneviève	---
	JEANDEL Denis	---
	JUVE Daniel	---
	LEBOEUF Francis	---
	ROGER Michel	---
	SCOTT Jean	---
	GALLAND Marie-Annick	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	BATAILLE Jean	PROFESSEUR LYON I
	BUFFAT Marc	---
	GAY Bernard	---
	GENCE Jean-Noël	---
	LANCE Michel	---
	SUNYACH Michel	
	BEN HADID Hamda	MAITRE DE CONFERENCES LYON I
	HAMADICHE Mahmoud	---
	MOREL Robert	PROFESSEUR INSA
	BERTOGLIO Jean-Pierre	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	BLANC-BENON Philippe	---
	CAMBON Claude	---
	ESCODIE Dany	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	FERRAND Pascal	---
	HENRY Daniel	---
	LE PENVEN Lionel	---
	PERKINS Richard	EXTÉRIEUR

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES

- 2 -

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	FONCTION
LABORATOIRE ELECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET MESURES ELECTRIQUES : LEAME UMR 5512	BLANCHET Robert	PROFESSEUR ECL
	JOSEPH Jacques	---
	LE HELLEY Michel	---
	PORTE Louis	---
	GAGNAIRE Alain	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	HELLOUIN Yves	---
	ROBACH Yves	---
	GARRIGUES Michel	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	HOLLINGER Guy	---
	KRAWCZYK Stanislas	---
	VIKTOROVITCH Pierre	---
	GRENET Geneviève	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	GENDRY Michel	---
	TARDY Jacques	---
CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON : CEGELY UPRESA 5005	AURIOL Philippe	PROFESSEUR ECL
	NICOLAS Alain	---
	THOMAS Gérard	---
	BEROUAL Abderrahmane	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	CLERC Guy	---
	KRAHENBUHL Laurent	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	NICOLAS Laurent	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
PHOTACATALYSE, CATALYSE ET ENVIRONNEMENT : LPCE	PICHAT Pierre	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	HERRMANN Jean-Marie	---
	HOANG-VAN Can	---
EQUIPE ANALYSE NUMERIQUE LYON-ST ETIENNE UMR 5585	MARION Martine	PROFESSEUR ECL
	MAITRE Jean-François	---
	MOUSSAOUI Mohand Arezki	---
	MUSY François	MAITRE DE CONFERENCES ECL
GRACIMP	B. DAVID	PROFESSEUR ECL

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES

- 3 -

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	FONCTION
INGENIERIE ET FONCTIONNALISATION DES SURFACES : IFOS UMR 5621	CHAUVET Jean- Paul	PROFESSEUR ECL
	GUIRALDENQ Pierre	---
	MARTELET Claude	---
	MARTIN Jean-René	---
	TREHEUX Daniel	---
	VANNES Bernard	---
	VINCENT Léo	---
	BLANC-BENON Jean	PROFESSEUR LYON I
	BRUGIRARD Jean	---
	CHOVELON Jean-Marc	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	LANGLADE-BOMBA Cécile	---
	NGUYEN Du	---
	SALVIA Michelle	---
LABORATOIRE DE TRIBOLOGIE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES : LTDS UMR 5513	STREMSDOERFER Guy	---
	JAFFREZIC Nicole	DIRECTEUR RECHERCHE CNRS
	FAYEULLE Serge	---
	SOUTEYRAND Elyane	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	CAMBOU Bernard	PROFESSEUR ECL
	GEORGES Jean-Marie	---
	JEZEQUEL Louis	---
	SABOT Jean	---
	MARTIN Jean-Michel	---
	SIDOROFF François	---
	DONNET Christophe	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	PONSONNET Laurence	---
	MATHIA Thomas	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
GS1	KAPSA Philippe	---
	LOUBET Jean-Luc	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	MAZUYER Denis	---
	LOPEZ Jacques	MAITRE DE CONFERENCES UCB
	MIDOL Alain	---
	ROUSSEAU Jacques	PROFESSEUR ENISE
	HAIT EL HADJ Smaïl	PROFESSEUR ECL

Ce travail a été réalisé dans le département Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces de l'Ecole Centrale de Lyon. Je remercie Monsieur le Professeur J.M. MARTIN de m'avoir accueilli au sein de ce département.

Je tiens à remercier Monsieur Ph. KAPSA, directeur de recherche au CNRS et directeur du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513, pour son accueil au sein de son laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Ch. DONNET, maître de conférences à l'ECL, qui a dirigé ce travail avec efficacité et disponibilité. Ses conseils avisés et amicaux se sont toujours révélés fructueux et enrichissants.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur J. DENAPE à l'ENI de Tarbes et à Monsieur le Professeur J.P. RIVIERE à l'Université de Poitiers, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'examiner ce mémoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur F. SIDOROFF à l'ECL pour l'intérêt et la contribution qu'il a apporté à ce travail, ainsi que d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également vivement Monsieur H. ZAHOUANI, maître de conférences à l'ENI de S^t Etienne, pour ses conseils et la contribution importante apportée dans le domaine de la caractérisation topographique des surfaces, ainsi que pour sa participation à ce jury.

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur G. PAJEAN, directeur de la recherche BSN Emballage, pour sa confiance et sa volonté permanente de voir progresser la connaissance verrière à travers une recherche scientifique et industrielle de qualité.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur B. NEMOZ, chef du service Procédés BSN Emballage, Monsieur J.C. CHARENTON, ingénieur de recherche BSN Emballage pour leur encadrement au quotidien et leurs précieux conseils. J'ai une pensée particulière pour Monsieur F. MARECHAL, ingénieur de recherche Danone Branche Biscuits qui m'a donné le premier le goût pour la recherche technique. Merci également à Th. MELE pour son aide et ses conseils experts, ainsi qu'à P. CHOMETON pour son assistance.

Je voudrais également souligner l'aide précieuse de Th. LEMOGNE pour les analyses d'extrême surface, R. VARGIOLU pour les mesures topographiques, L. PONSONNET et L. CARPENTIER pour la microscopie électronique ainsi que de Th. LORNAGE pour la modélisation thermique.

Enfin je ne saurais oublier la disponibilité et la bonne humeur de mes collègues thésards du laboratoire ainsi que leurs aides ponctuelles mais précieuses : M. BOEHM, L. ODONI, C. GROSSIORD, P.E. MAZERAN, Ph. BOURE, S. HOLLINGER, R. LADAVIERE, J. FONTAINE, K. VARLOT ainsi que mes collègues du Centre de Recherche de BSN Emballage, H. BELKASMI, F. MINFRAY, J.P. VANTARD et E. PUONS, sans oublier B. Bouali de CPE pour son aide précieuse en ACP.

Merci enfin à toi Elisabeth, pour m'avoir soutenu et supporté patiemment pendant la rédaction de ce mémoire.

*Pour qu'une chose soit intéressante, il
suffit de la regarder longtemps.*

Gustave Flaubert.

CHAPITRE 1 : Procédé de formage du verre creux

5

1. LE VERRE : NOTIONS GÉNÉRALES	6
2. LE VERRE INDUSTRIEL.....	11
2.1. LA COMPOSITION	11
2.2. LA VISCOSITÉ.....	12
2.3. LES ÉCHANGES THERMIQUES.....	13
2.4. VERRE OXYDÉ - VERRE RÉDUIT	14
2.5. AUTRES PROPRIÉTÉS DES VERRES	14
3. CYCLE DE FABRICATION D'UNE BOUTEILLE EN VERRE.....	15
3.1. ELABORATION DU VERRE	15
3.2. LA MACHINE DE FORMAGE	16
3.3. MISE EN FORME DE LA PARAISSON	16
3.4. TRAITEMENT DE SURFACE ET CONDITIONNEMENT	17
3.5. CONCLUSION.....	17
4. LES DÉFAUTS DU PROCÉDÉ	18
4.1. ORIGINE DES DÉFAUTS	18
4.2. LA LUBRIFICATION DES MOULES	19
4.3. CONCLUSION.....	19
5. EXPERTISE DU SYSTÈME ACTUEL.....	20
5.1. MODE OPÉRATOIRE	20
5.2. ANALYSE DE LA GRAISSE VIERGE EMPLOYÉE	21
5.3. EXPERTISE DES SUBSTRATS.....	21
5.3.1. Observation des surfaces.....	21
5.3.2. Relevés surfométriques hautes fréquences	23
5.3.3. Analyses élémentaires des substrats.....	24
5.4. CONCLUSION.....	26
6. BIBLIOGRAPHIE.....	27
6.1. CARACTÉRISATION DU CONTACT VERRE-MÉTAL : ASPECTS THERMIQUES	27
6.1.1. Résumé.....	27
6.1.2. Le coefficient d'échange thermique	27
6.1.3. Influence de la température initiale du moule sur $h(t)$	30
6.1.4. Influence de la pression de contact sur $h(t)$	31
6.2. ETUDE DE LA GLISSE VERRE-MÉTAL.....	32
6.2.1. Résumé.....	32
6.2.2. Résultats	33
6.2.3. Remarques.....	35
6.3. ETUDE DU COLLAGE VERRE-MÉTAL	35
6.3.1. Résumé.....	35
6.3.2. Etude du mouillage d'un substrat métallique par du verre visqueux.....	35
6.3.3. Etudes expérimentales du collage verre-métal.....	40
7. CONCLUSION	45

CHAPITRE 2 : Axes de recherche, méthodologie

47

1. AXES DE RECHERCHE.....	48
2. MÉTHODOLOGIE	48
2.1. LE PROCÉDÉ DE FORMAGE DE L'ÉBAUCHE	48
2.2. LES MATÉRIAUX EN CONTACT	49
2.2.1. <i>Le verre : méthodologie générale et choix</i>	49
2.2.2. <i>Le verre : bilan bibliographique</i>	50
2.2.3. <i>Le moule : méthodologie générale et choix</i>	62
2.2.4. <i>Le moule : bilan bibliographique</i>	63

CHAPITRE 3 : Outils expérimentaux et modélisation

69

1. ETUDE DU CONTACT DYNAMIQUE VERRE-MÉTAL : LE CAPTEUR DE CHARGEMENT	70
1.1. PRÉSENTATION	70
1.2. MODÉLISATION MÉCANIQUE.....	74
1.2.1. <i>évaluation des champs cinématiques admissibles</i>	74
1.2.2. <i>évaluation de l'énergie de dissipation ϕ</i>	76
1.2.3. <i>analyse dynamique</i>	78
1.3. DISCUSSION DU MODÈLE.....	80
1.4. GLOSSAIRE	82
1.5. MISE EN ŒUVRE, VALIDATION, LIMITES ET INCERTITUDES	82
1.5.1. <i>Mise en œuvre</i>	82
1.5.2. <i>Limites, incertitudes</i>	82
2. ETUDE DU CONTACT STATIQUE VERRE-MÉTAL : LA PRESSE À VERRE	85
2.1. LE FOUR	86
2.2. LA PRESSE.....	86
2.3. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA TEMPÉRATURE DE COLLAGE : T_C	87
2.4. APPLICATION	88
3. OUTILS COMPLÉMENTAIRES : ANNEAUX ET RÉACTEURS	88
3.1. CONTACT DYNAMIQUE : ANNEAU TRAITEUR.....	89
3.1.1. <i>Application par contact</i>	89
3.1.2. <i>Application sans contact</i>	90
3.2. CONTACT STATIQUE : RÉACTEUR	90
3.2.1. <i>Traitement en phase liquide</i>	91
3.2.2. <i>Traitement en phase vapeur</i>	91
3.2.3. <i>Traitement par pulvérisation solide</i>	92

CHAPITRE 4 : Le contact dynamique verre-métal

93

1. INCIDENCE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DU SUBSTRAT SUR LE CONTACT DYNAMIQUE.....	94
1.1. INTRODUCTION.....	94
1.2. MÉTHODOLOGIE.....	95
1.3. SURFACES EXPÉRIMENTALES	96
1.3.1. Grenailage.....	96
1.3.2. Polissage par tribofinition.....	97
1.3.3. Polissage linéaire par papier abrasif.....	97
1.3.4. Rectification.....	98
1.3.5. Electroérosion	98
1.3.6. Usinage électrochimique	98
1.3.7. Rabotage.....	99
1.4. RÉSULTATS	99
1.4.1. Grenailage.....	100
1.4.2. Tribofinition.....	101
1.4.3. Polissage linéaire par papier abrasif.....	102
1.4.4. Rectification.....	102
1.4.5. Electroérosion	103
1.4.6. Electrochimie.....	103
1.4.7. Rabotage.....	104
1.4.8. Remarques.....	104
1.5. DISCUSSION DES RÉSULTATS : EFFET DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE SUR LE FROTTEMENT VERRE - MÉTAL.....	105
1.5.1. Fonctionnalisation d'une surface	105
1.5.2. Description du lien reliant les paramètres morphologiques et le coefficient de frottement	107
1.6. CONCLUSIONS.....	116
2. INCIDENCE DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR LE CONTACT DYNAMIQUE.....	117
2.1. INTRODUCTION	117
2.2. SUBSTRATS MODÈLES : RÉSULTATS.....	117
2.2.1. Choix des métaux.....	117
2.2.2. Résultats expérimentaux.....	118
2.2.3. Commentaire	118
2.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS : EFFET DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR LE CONTACT DYNAMIQUE VERRE - MÉTAL, CAS PARTICULIER DE MÉTAUX MODÈLES	118
2.3.1. Expertise tribologique des surfaces.....	119
2.3.2. Caractérisation des métaux à la température de fonctionnement	122
2.3.3. Discussion	125
2.3.4. Interprétations et conclusions	128
2.4. SUBSTRATS INDUSTRIELS : RÉSULTATS	128
2.4.1. Métaux et alliages.....	128
2.4.2. Cermets et composites métal-lubrifiant solide.....	130
2.4.3. Interprétations et conclusions	131
3. INCIDENCE DU TRAITEMENT DE LA SURFACE DU VERRE SUR LE CONTACT DYNAMIQUE ..	132
3.1. INTRODUCTION	132
3.2. RÉSULTATS	133
3.3. INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSIONS	133
4. CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	134

CHAPITRE 5 : Le contact statique verre-métal 136

1. INCIDENCE DE LA COMPOSITION DU VERRE SUR LE CONTACT STATIQUE	138
1.1. INTRODUCTION.....	138
1.2. RÉSULTATS.....	138
1.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS : EFFET DE LA NATURE DU VERRE SUR LE CONTACT STATIQUE	139
1.3.1. <i>Rappels bibliographiques</i>	139
1.3.2. <i>Remarques</i>	139
1.3.3. <i>Discussion des résultats</i>	140
1.4. INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSIONS	141
2. INCIDENCE DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR LE CONTACT STATIQUE.....	141
2.1. INTRODUCTION	141
2.2. SUBSTRATS MODÈLES : RÉSULTATS.....	141
2.3. SUBSTRATS MODÈLES : DISCUSSION DES RÉSULTATS	142
2.4. INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSIONS	147
2.5. SUBSTRATS INDUSTRIELS : RÉSULTATS	147
2.5.1. <i>Métaux et alliages</i>	147
2.5.2. <i>Cermets</i>	148
2.6. SUBSTRATS INDUSTRIELS : DISCUSSION DES RÉSULTATS	149
2.7. INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSIONS	151
3. INCIDENCE DU TRAITEMENT DE LA SURFACE DU VERRE SUR LE CONTACT STATIQUE.....	151
3.1. INTRODUCTION	151
3.2. RÉSULTATS	151
3.2.1. <i>Traitement en phase liquide</i>	151
3.2.2. <i>Traitement phase vapeur et phase solide</i>	152
3.2.3. <i>Effet de la composition du verre sur un traitement de la surface du verre</i>	152
3.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS : EFFET DU TRAITEMENT DE LA SURFACE DU VERRE SUR LE CONTACT STATIQUE	153
3.4. INTERPRÉTATIONS, CONCLUSIONS	155
4. CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	155

Conclusions et perspectives 157

Bibliographie 161

Annexe 1 : Techniques de caractérisation des surfaces 165

Annexe 2 : Les matériaux d'essai 171

Annexe 3 : Mesures topographiques 178

Introduction générale

La production annuelle de verre creux avoisine en France 3 millions de tonnes, ce qui représente environ 40% du marché du verre manufacturé. Le marché français est très concentré puisque deux verriers, BSN et St Gobain, en occupent 85%. La société BSN fait partie de la branche emballage du groupe Danone qui se place en seconde position en Europe, avec un tonnage annuel d'environ 2.4 Mt, 7035 employés et 6278 MF de chiffre d'affaire (1996). L'industrie verrière doit faire face à la concurrence des emballages métalliques, cartons et surtout plastiques depuis l'apparition récente de polymères offrant d'excellentes performances, en particulier une faible perméabilité à l'oxygène dans le cas du PEHD¹. Dans ce contexte, le positionnement stratégique des verriers oriente leurs axes de recherche vers une valorisation de l'image écologique du matériau (recyclage, filières de récupération, adaptations technologiques pour utiliser le calcin comme matière première), vers le soutien des marchés menacés et la conquête de nouveaux débouchés pour le verre, et enfin vers l'outil de production en travaillant sur sa flexibilité et l'amélioration permanente de ses performances.

Le présent travail s'inscrit dans cette recherche d'optimisation de l'outil industriel, et en particulier de la phase de formage des articles. Force est de constater que la mécanisation et l'automatisation du procédé de formage a permis d'aboutir à des machines puissantes assurant des cadences et des rendements élevés. L'allégement des articles, autorisé par les nouveaux outils de modélisation et par le procédé pressé-soufflé, conduit les verriers à concentrer leur attention sur l'apparition de défauts à la surface du verre, d'épaisseur toujours plus réduite, et subissant un formage de plus en plus traumatisant. Cette surface du verre dont dépend l'aspect et la qualité mécanique des articles, est donc l'objet d'attentions particulières, notamment au niveau des matériaux de contact, et ceci à chaque étape de la fabrication. Le verre visqueux subit d'abord un contact avec les éléments métalliques de la machine pendant le transfert et le moulage, puis l'article formé subit divers contacts avec les mains de ripage, convoyeurs et machines de choix.

Le contact du verre visqueux avec les parties métalliques de la machine est favorisé par une lubrification. Un lubrifiant particulier est employé pour chaque étape : émulsion huileuse pour les lames de coupe, huile minérale pour les couloirs de distribution et enfin graisse graphitée pour les moules. Ces pratiques de lubrification constituent un point délicat du procédé car principalement réalisées manuellement. Les fabricants ont parfaitement identifié, depuis longtemps, les inconvénients majeurs engendrés par cette lubrification manuelle : risques et mobilisation opérateurs, pollution de l'environnement de production, coût matière, déstabilisation du procédé, élimination d'articles formés consécutivement à un graissage, etc. Des techniques d'automatisation du graissage comme le poteyage, consistant à déposer par craquage d'acétylène du noir de carbone sur les surfaces moulantes, apparaissent mais restent consacrées à certains marchés haut de gamme en raison de leur coût élevé. Compte tenu de ces éléments, il apparaît judicieux de s'orienter vers la recherche d'un contact direct entre le verre et le matériau de

¹ Polyéthylène haute densité.

moulerie permettant d'assurer normalement le formage des articles, sans avoir recours à une lubrification manuelle ou automatique.

Notre étude s'inscrit dans cette démarche. Elle est incluse dans un programme de recherche, mené par la Direction Recherche et Développement de la Branche Emballage du groupe Danone, dans le cadre d'une convention CIFRE impliquant le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, de l'Ecole Centrale de Lyon, UMR5513 du secteur Sciences Physiques pour l'Ingénieur.

Ce manuscrit compte cinq chapitres que nous formulons sous forme de questions, tout comme a été formulé initialement le sujet de l'étude :

1- "comment s'affranchir de lubrification manuelle des moules ébaucheurs, pendant au moins quarante huit heures, en procédé pressé-soufflé étroite ouverture petit contenant ?". Cette question définit clairement un objectif industriel en terme de résultat, et non pas un phénomène physique gouverné par des paramètres. Sur la base d'un examen des études antérieures et du système existant, le premier chapitre propose une traduction de l'objectif industriel en terme de phénomènes physiques quantifiables : le contact dynamique verre-métal (glisse) représentatif de l'introduction du verre dans le moule ébauteur, et le contact statique verre-métal (adhérence) représentatif du démoulage de l'ébauche.

2- Le second chapitre est bâti à partir de la question : "quels sont les paramètres expérimentaux influant sur la glisse et le collage verre-métal ?". Il y répond en établissant les axes de recherches de l'étude autour de deux pôles : le procédé de formage doit d'une part assurer des conditions d'échanges thermiques permettant le refroidissement efficace de l'ébauche, d'autre part permettre une limitation des interactions mécaniques et physico-chimiques entre le verre et le matériau de moulerie. Ce chapitre définit également la méthodologie expérimentale adoptée, c'est-à-dire les leviers expérimentaux retenus pour aborder les phénomènes physiques mentionnés précédemment. Une étude bibliographique nous permet de déterminer, aussi bien pour le verre que pour le matériau de moulerie, les paramètres expérimentaux les plus pertinents. Nous retenons en particulier pour le matériau verre l'influence de la teneur superficielle en espèces alcalines, et détaillons successivement les traitements de désalcalinisation superficielle, de barrière diffusionnelle des alcalins et enfin le rôle de la composition en masse du verre. Pour le matériau de moulerie, nous détaillons des matériaux offrant une bonne résistance à l'usure et à l'oxydation, possédant une excellente inertie chimique et répondant au cahier des charges de la verrerie sur les points particuliers des propriétés thermiques et dimensionnelles.

3- Le troisième chapitre repose sur la question : "quels outils employer pour quantifier les phénomènes physiques et évaluer l'effet de leurs paramètres", et y répond en présentant les dispositifs expérimentaux réalisés pour l'étude des différents contacts verre-métal : le capteur de chargement pour le contact dynamique et la presse à verre pour le contact statique. Nous proposons également, pour l'outil capteur de chargement, une justification théorique à l'aide d'une modélisation mécanique de ce système.

4- Les chapitres trois et quatre répondent à la question : "quels champs de valeurs doit-on conférer aux paramètres expérimentaux pour valider et étudier leur influence à l'aide des

dispositifs cités ci-dessus ?". Ces deux chapitres exposent les résultats expérimentaux et proposent des interprétations, sur des bases bibliographiques. Nous y développons des points particuliers comme l'influence de la morphologie du substrat sur le coefficient de frottement verre-métal, l'influence de la composition chimique du substrat sur le collage verre-métal ou encore l'influence d'un traitement chimique superficiel et de la composition en masse du verre sur l'adhérence verre-métal.

Une conclusion générale établit enfin des recommandations concernant le matériau de moulure, permettant de supprimer la lubrification manuelle des moules de verrerie pendant au moins quarante huit heures. Ces recommandations ont fait, en parallèle à cette étude, l'objet d'essais industriels grandeur réelle confirmant leur pertinence et par là même la validé des outils expérimentaux mis en place.

Chapitre 1

Procédé de Formage du Verre Creux

Ce premier chapitre a pour objectif de positionner le sujet de l'étude dans son contexte industriel et scientifique.

Les notions générales concernant le verre sont d'abord exposées, en particulier celles concernant le verre sodo-calcique destiné à la mise en forme mécanique. A ce titre, nous présentons une description rapide du cycle de fabrication d'une bouteille.

Nous exposons ensuite les principaux défauts induits par le procédé de formage, et montrons pourquoi le graissage manuel des moules reste à ce jour la principale réponse industrielle à ces problèmes. Afin de mieux comprendre l'origine de ces défauts, nous proposons une expertise du contact lubrifié tel qu'il fonctionne industriellement à ce jour. Cet examen constitue une étape importante de notre démarche compte tenu du peu d'informations publiées sur ce sujet.

Une conséquence de cette expertise est d'envisager la suppression de l'interface constituée par un lubrifiant et laisser place au contact direct verre-métal. Cette situation met en exergue deux types de contacts distincts : le contact dynamique correspondant à la phase de chargement de la paraison dans le moule ébaucheur, et le contact statique verre-métal correspondant à la phase de démoulage.

Nous présentons enfin une étude bibliographique articulée autour de ces deux types de contact avant d'exposer la méthodologie adoptée, ainsi que le plan directeur de cette étude.

1. Le verre : notions générales

Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé l'état vitreux [ZAR82]. Cette définition permet de distinguer les verres des solides amorphes ne présentant qu'une faible stabilité interne, ainsi que des gels. Le phénomène de transition vitreuse peut s'expliquer en suivant l'évolution d'une caractéristique physique du verre, comme son volume spécifique ou son enthalpie, en fonction de la température (Fig. 1.1).

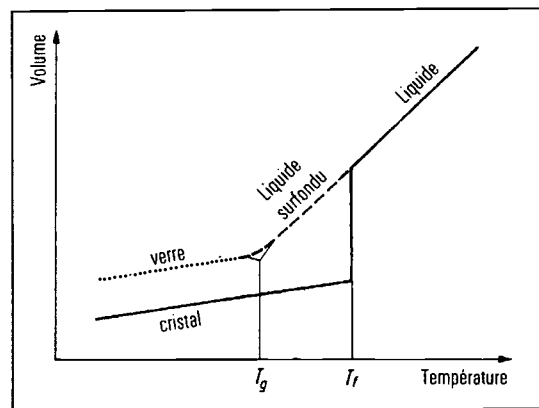


Fig. 1.1 : variation du volume spécifique en fonction de la température

Lorsque l'on refroidit une fonte de verre à partir d'un état de matière liquide, on observe en général une diminution de volume. Dans le cas normal, il se produit à la température de fusion T_f une cristallisation accompagnée d'une diminution de volume brutale. Si la température baisse encore, le volume diminue également mais avec un coefficient de dilatation plus faible. En d'autres termes, le coefficient de dilatation du cristal est plus faible que celui du liquide [SCH80]. Si à T_f il ne se produit aucune cristallisation, le volume continue de décroître en suivant la courbe d'équilibre en trait discontinu (Fig. 1.1). Ce domaine du liquide surfondu se trouve donc encore en équilibre thermodynamique, mais métastable cette fois. Cet équilibre ne s'étend pas très loin car, lorsque la température diminue encore, la courbe s'infléchit pour suivre ensuite un tracé sensiblement parallèle à celui du cristal. Ce nouvel état hors d'équilibre thermodynamique apparaît à la température de transition vitreuse (T_g) et pour une viscosité constante, quelle que soit la composition du liquide : $\eta_g = 10^{12}$ Pa.s. En réalité la position de T_g varie légèrement avec la vitesse à laquelle on refroidit le liquide. Un refroidissement rapide a pour effet de décaler le coude définissant T_g dans le sens des températures plus élevées, alors qu'un refroidissement plus lent déplace T_g vers des températures plus basses. Ce phénomène est particulièrement intéressant pour les verriers qui auront tout avantage à refroidir le plus rapidement possible pour gagner en productivité. Dans la pratique, la transformation vitreuse est décrite comme une bande de température recouvrant toute la largeur du coude de la courbe précédente volume/température.

ZAR82 Zarzyki J. "Les verres et l'état vitreux". ed. Masson, (1982).

SCH80 Scholze H. "Le verre, nature, structure et propriétés". institut du verre Paris, (1980).

L'état structural des verres est souvent qualifié de désordonné à longue distance, mais possédant en revanche un ordre à courte distance. On trouve plusieurs représentations théoriques de ces notions [^{ZAR92}], dont la plus connue est celle du réseau de Zachariasen et Warren [^{ZAC32}] proposée en 1932. Ces auteurs ont établi, à partir de raisonnements empiriques, un ensemble de règles qui eurent un retentissement important à l'époque. Ces considérations sont les suivantes :

- ☞ les forces de liaisons interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblables, étant donné les propriétés mécaniques voisines des deux types de solides ;
- ☞ comme les cristaux, les verres doivent être formés par un réseau tridimensionnel étendu, mais le caractère diffus des spectres de diffraction X montre que ce réseau n'est ni symétrique ni périodique (comme pour un cristal) : il n'y a donc pas d'ordre à longue distance.

Plusieurs règles, conditions nécessaires pour la formation de verres d'oxydes (uniquement), sont ensuite énoncées :

- la coordinence du cation doit être petite
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations
- les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces
- trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

La Fig. 1.2 représente l'hypothèse du réseau de Zachariasen dans le plan. La quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure. L'hypothèse d'un tel réseau, malgré ses très nombreux défauts et exceptions, et malgré des théories plus récentes et plus précises, présente encore de l'intérêt. Elle permet d'expliquer sans difficulté de nombreuses propriétés du verre. Par exemple, l'adjonction d'un ion alcalin dans un réseau d'oxydes formateurs comme la silice permet d'abaisser la température de transition vitreuse car des liaisons assurées par des ions pontants O^{2-} reliant deux ions Si^{4+} sont coupées. Des discontinuités apparaissent dans le réseau par le biais de ces ions O^{2-} non pontants et qui n'échangent plus qu'une seule liaison avec Si^{4+} . Selon Zachariasen, les ions modificateurs comme Na_2O sont répartis aléatoirement dans le réseau. L'influence de l'adjonction d'ions modificateurs est expliquée dans le second paragraphe concernant le verre industriel.

^{ZAC32} Zachariasen W.H. "The atomic arrangement in glass". J. Am. Chem. Soc. **54**, (1932), p3841 à 3851.

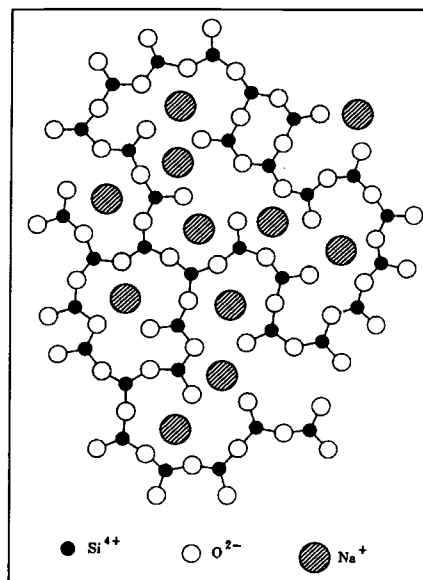


Fig. 1.2 : représentation schématique plane d'un verre sodique par le concept de Zachariasen. [ZAC32]

Il apparaît donc important de connaître expérimentalement, en fonction des vitesses de refroidissement, cette caractéristique principale des verres qu'est la transition vitreuse. Plusieurs techniques, non développées ici, existent comme la dilatométrie, l'analyse thermique différentielle, la mesure de la conductivité électrique, et d'autres mesures de variation de propriétés physiques [ZAR82].

En ce qui concerne la modélisation théorique de ce phénomène, là aussi, plusieurs approches existent et ce point reste au cœur des débats scientifiques actuels. Citons en exemple les quatre modèles les plus pertinents.

Le premier modèle, proposé par Turnbull et Cohen en 1961 [TUR61], est celui du volume libre basé sur la notion de "trous" engendrés par l'empilement désordonné des atomes ou des chaînes moléculaires. La diffusion provient des sauts de molécules dans les espaces libres (trous) créés aux dépens du volume excédentaire présent dans le liquide.

Le second modèle, proposé par Adam et Gibbs en 1965 [ADA65], est celui de la relaxation coopérative qui stipule que les déplacements atomiques et moléculaires (donc la diffusion et la viscosité) résultent de relaxations coopératives. Le but ici est de rechercher la taille du plus petit groupement d'unités structurales capables d'un réarrangement à une température donnée.

Le troisième modèle utilise la dynamique moléculaire, c'est-à-dire la simulation par le calcul du potentiel d'interaction d'un ensemble de particules, ce qui permet une prédiction des propriétés thermodynamiques et structurales en fonction de la température.

Le quatrième modèle fait appel au concept de percolation, c'est-à-dire la transformation de certains mélanges dont l'un des constituants peut former des amas lorsque sa proportion atteint une valeur critique. La transformation vitreuse résulte de la transformation d'amas amorphes à

TUR61 Turnbull B., Cohen M.H., J. Chem. Phys. **34**, (1961), p 120.

ADA65 Adams G., Gibbs J.H., J. Chem. Phys. **43**, (1965), p 139.

caractère solide dans une matrice liquide. La solidification de ces agrégats, formant alors un amas infini, entraîne la rigidification.

D'un point de vue pratique, la caractéristique physique du verre la plus accessible expérimentalement est sans doute sa viscosité. Les fabricants ont même coutume de l'appeler "travaillabilité", ce qui dénote bien du caractère tangible de cette notion. En effet, la viscosité est une notion qualitativement intuitive, mais son sens physique est un peu plus subtil. C'est une constante matérielle qui caractérise la résistance à l'écoulement d'un fluide : la fluidité est l'inverse de la viscosité [^{SER97}]. Les viscosités dynamiques, généralement désignées par η , sont exprimées en Pa.s, voire, pour s'adapter à l'ancienne unité usuelle, la poise (P), en dPa.s (= 1 P).

Nous choisissons ici de préciser la définition de la viscosité dynamique η , ce qui nous sera utile pour la suite. Considérons une surface plane A se déplaçant à une vitesse V_0 parallèlement à une plaque semblable, immobile, distante de z_0 . Pour des faibles vitesses, l'écoulement qui s'établit est laminaire : la vitesse V croît proportionnellement à la cote z :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{z}{z_0}$$

le glissement pouvant être considéré comme un glissement de couches superposées. Dans ces conditions, le gradient de vitesse $\frac{dV}{dz}$, qui est identique à la vitesse de déformation $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$, est constant. Pour maintenir le mouvement, il faut appliquer une force F à la plaque mobile, c'est-à-dire une contrainte de cisaillement $\sigma_t = F/A$ telle que :

$$\sigma_t = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Le coefficient de viscosité η est donc défini comme le rapport de la contrainte de cisaillement et de la vitesse de déformation angulaire $\dot{\gamma}$. Cette relation linéaire caractérise un fluide idéal, dit fluide newtonien. Le verre, pour des températures supérieures à T_g et pour des cinétiques de déformation faibles, correspond avec justesse à ce modèle de fluide newtonien. Nous verrons plus loin que cette propriété n'est plus vérifiée pour des cinétiques de déformation élevées et qu'une composante élastique doit alors être prise en compte.

Pour une composition de verre donnée, η varie avec la température dans des limites étendues. Pour un verre sodo-calcique ordinaire, le rapport de viscosité entre la température ambiante et les températures élevées (lors de la fusion par exemple) est de l'ordre de 10^{18} , comme le montre la Fig. 1.3. Le comportement visqueux est caractérisé par des températures correspondant à des niveaux standards de viscosité portant le nom de points fixes. Ces points ont un intérêt pratique évident pour les fabricants ; ils permettent d'adapter au mieux la courbe de viscosité au mode de fabrication des articles.

^{SER97} Serres M., Farouki N. "dictionnaire des sciences". Ed. Flammarion, (1997).

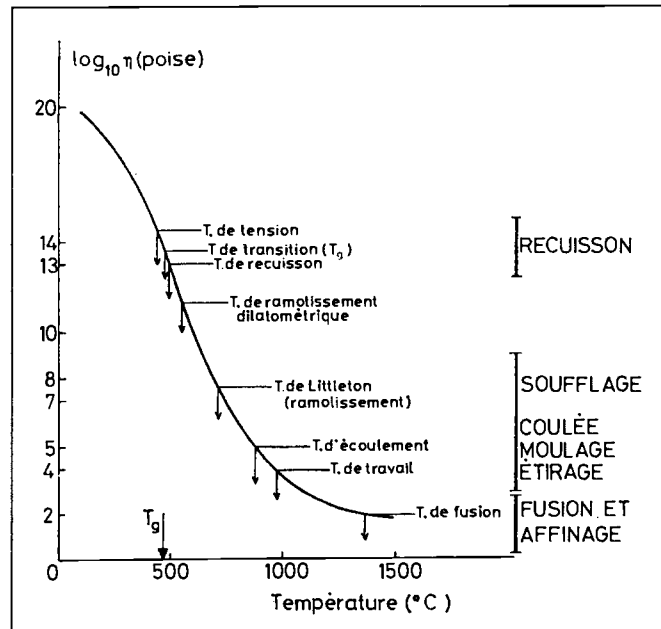


Fig. 1.3 : variation de la viscosité d'un verre sodo-calciqye industriel en fonction de la température. Sont indiqués la position des points fixes et les différents domaines de travail.

Même si l'allure générale de la courbe viscosité - température varie peu d'un verre à un autre, il est cependant nécessaire d'un point de vue pratique d'en avoir une connaissance précise. Par exemple, lors du refroidissement d'une fonte, la durée de passage dans le domaine de formage (10^6 à 10^9 dPa.s), déterminée par l'inclinaison de la courbe dans cette zone, caractérise des verres dits "courts" qui doivent être travaillés rapidement ou bien par opposition des verres "longs".

Dans cette optique, de nombreux travaux ont été effectués pour traduire en termes mathématiques la variation de viscosité avec la température. Nous citerons ici uniquement la formulation la plus courante et la plus utilisée chez les fabricants : l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT en abrégé) [^{VOG21}] et [^{TAM26}].

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\eta \text{ en poise})$$

Notons que cette formule est uniquement valable pour les températures supérieures à T_g . Les coefficients A, B et T_0 sont donnés, dans le cas des verres sodo-calciqyes, par les formules de Lakatos [^{LAK72}] :

$$A = 1,455 + \sum_i a_i \cdot p_i \quad B = 5736,4 + \sum_i b_i \cdot p_i \quad T_0 = 198,1 + \sum_i t_i \cdot p_i$$

^{VOG21} Vogel H. "Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viscosität von flüssigkeiten". Physik. Z. 22, (1921), p 645 à 656.

^{TAM26} Tamman G., Hesse W. "Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten". Z. Anorg. Allg. Chem. 156, (1926), p 245 à 257.

^{LAK72} Lakatos T., Johansson L.G., Simmingsköld B. "Viscosity temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in the composition range of technical glasses". Glass Technol. 13, (1972), p 88 à 95.

les fractions molaires p_i se rapportent à une mole de SiO_2 . A titre indicatif, les coefficients a_i , b_i et t_i sont donnés dans le Tableau 1.1 avec le domaine de validité.

composé	a_i	b_i	t_i	validité (%massique)
Na_2O	-1.4788	-6039.7	-25.07	[10 à 15]
K_2O	0.8350	-1439.6	-321	[0 à 8]
MgO	5.4936	6285.3	-384	[0 à 4]
CaO	1.6030	-3919.3	544.3	[9 à 13]
Al_2O_3	-1.5183	2253.4	294.4	[0 à 7]

Tableau 1.1 : coefficients de Lakatos [^{LAK72}]

L'équation de V.F.T. couplée au modèle de Lakatos, permet de quantifier la dépendance viscosité-température d'un point de vue pratique, en fonction de la composition du verre.

2. Le verre industriel

La composition d'un article en verre fabriqué en grande série est généralement le résultat de l'optimisation d'un cahier des charges complexe. On cherchera le meilleur compromis entre les critères suivants :

- les *matières premières* devant être achetées au meilleur rapport qualité / prix et devant pouvoir être approvisionnées en toute sécurité.
- la *fusion* dont dépend la qualité de la pâte (homogénéité, inclusions, ...) ainsi que l'usure et la tirée des fours.
- le *formage* qui assure la cadence et donc le rendement du procédé.
- la *qualité* des articles qui peut se définir en terme de durabilité chimique et taux d'inclusions (bouillons, puces, grains, etc ...).
- la *teinte* du verre qui doit répondre aux exigences du marché.
- l'aptitude au *recyclage*.

2.1. La composition

La composition d'un verre d'emballage ordinaire est la suivante :

constituants	pourcentages pondéraux
silice SiO_2	70 - 73
alumine Al_2O_3	0.5 - 3
chaux CaO	8 - 12
magnésie MgO	0 - 4
alcalis $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	12 - 16

Cette analyse est très voisine des verres antiques qui contenaient 60 à 70% de SiO_2 , 6 à 10% de $\text{CaO} + \text{MgO}$ et 16 à 23% d'alcalis. La silice, élément de base du verre sodocalcique, est l'oxyde formateur du réseau. Elle est apportée dans la composition sous forme de sable. Il serait possible de réaliser un verre de silice possédant un faible coefficient de dilatation, une bonne tenue

mécanique, mais avec un point de fusion très élevé (1730°C). Il est donc indispensable de modifier cette structure par l'adjonction d'autres oxydes, appelés modificateurs de réseau, dont le rôle est de diminuer la température de fusion, d'adapter la courbe de viscosité au travail mécanique du verre, et enfin d'augmenter sa durabilité chimique. L'oxyde de sodium, qualifié de fondant, agit comme un composé dépolymérisant du réseau. L'insertion d'un ion Na^+ crée un oxygène non pontant, c'est-à-dire que deux ions Si^{4+} contigus ne sont plus liés par le même ion O^{2-} . Ces discontinuités se traduisent par un abaissement du point de fusion de plusieurs centaines de degrés [FER97]. Mais le verre obtenu possède une mauvaise résistance chimique. Il est en particulier soluble dans l'eau. Il faut alors rajouter des stabilisants comme l'oxyde de calcium. Incorporer une très faible quantité d'oxyde d'aluminium et de magnésium au mélange vitrifiable facilite la mise en forme du verre en adoucissant la pente de la courbe de viscosité. La teinte du verre est définie par la longueur d'onde dominante (LOD) qui traduit la couleur que nous percevons, par la pureté qui indique l'écart entre la couleur théorique et la couleur obtenue, et enfin par la luminance qui se traduit par les adjectifs "clair" ou "foncé". Quelques traces d'oxydes métalliques (oxyde de fer II et III, sélénium, oxyde de chrome III) suffisent pour modifier les propriétés optiques et agir sur la courbe de transmission : dans l'ultraviolet, elle caractérise les propriétés de filtration ; dans le visible, elle caractérise la couleur ; dans l'infrarouge, elle caractérise sa conductivité thermique ou sa diathermie

2.2. La viscosité

Comme indiqué dans le paragraphe 1, la courbe viscosité - température est une donnée majeure pour l'exploitant. La Fig. 2.1 représente la courbe viscosité - température pour un verre industriel (B.S.N.) de type ambre sombre. Cette courbe est calculée à partir de la formule V.F.T. en fonction de la composition en éléments principaux du verre :

$$\log(\eta) = -1,397 + \frac{4005,6}{T - 270,9} \quad (\eta \text{ en poise})$$

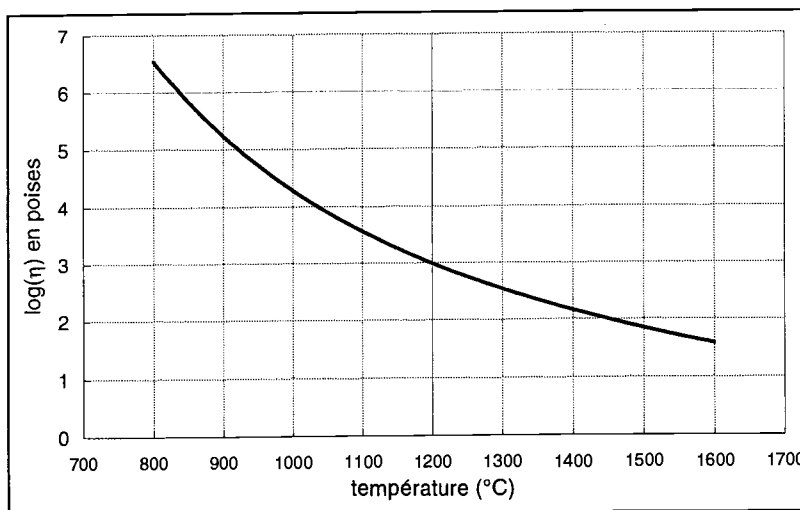


Fig. 2.1 : courbe viscosité - température correspondant à un verre industriel de type "ambre sombre".

Les verriers emploient fréquemment des grandeurs opérationnelles issues de la courbe de viscosité:

- le palier de travail : c'est l'intervalle de température dans lequel le verre présente les valeurs de viscosité qui permettent de le travailler, c'est-à-dire entre $\log(\eta) = 7$ et $\log(\eta) = 3$ (η en poises), soit environ entre 770°C et 1150°C.

- le cooling time : il résulte d'une mesure expérimentale. On mesure le temps, compté en seconde, qui s'écoule pour que la viscosité du verre passe de 10^3 poises à 10^7 poises dans des conditions de refroidissement bien définies. Les valeurs actuelles du cooling time sont comprises entre 95 et 99 secondes.

- les points caractéristiques, explicités dans le tableau suivant (η Poises)

$\log \eta = 2$	température de fusion.
$\log \eta = 3$	température du gob.
$\log \eta = 7$	température de fin de façonnage.
$\log \eta = 7.65$	viscosité correspondant à la température de ramollissement.
$\log \eta = 13.4$	température de relâchement des contraintes.
$\log \eta = 14.5$	début de l'état solide : les contraintes internes ne peuvent plus se relâcher au delà de ce point (c.a.d pour $\log(\eta) > 14.5$ poises)

2.3. Les échanges thermiques

Le mode d'échange prépondérant dans le verre au dessus de 800°C est le rayonnement. Très isolant à froid, le verre devient conducteur à chaud, principalement grâce au mode par rayonnement qui domine d'environ 80% (vers 1500°C) le mode par conduction, comme le montre le graphe qualitatif suivant¹ (Fig. 2.2).

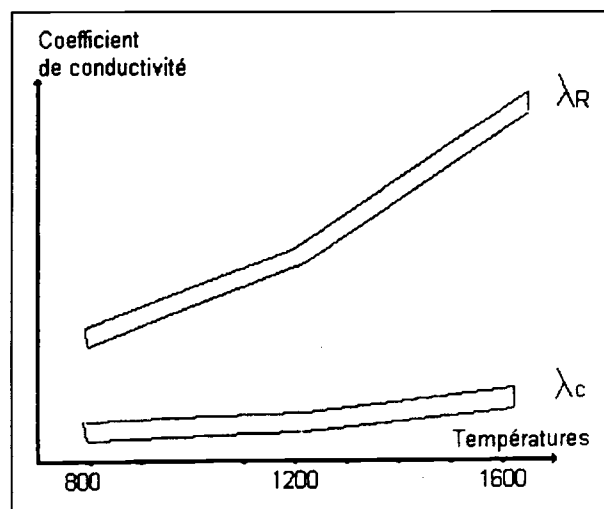


Fig. 2.2 : évolution qualitative des coefficients de conductivité par conduction (λ_c) et par rayonnement (λ_R) en fonction de la température.

¹ Document interne BSN Emballage : "Les procédés verriers".

Le verre est caractérisé par sa courbe de transmission qui rend compte de la faculté du verre (sous forme de lame mince) à se laisser traverser (transmission) ou de sa faculté à absorber (absorption) les rayonnements. Ces courbes expriment généralement le pourcentage de transmission en fonction de la longueur d'onde, pour un échantillon de verre d'une épaisseur définie (quelques millimètres).

2.4. Verre oxydé - verre réduit

L'état d'oxydo-réduction d'un verre est donné par sa composition. Un verre oxydé contient des agents oxydants tels que des sulfates (par exemple de sodium : Na_2SO_4) ou des phosphates (par exemple de cérium : CePO_4). Un verre réduit contient des agents réducteurs tels que le coke et ou des sulfures.

Les verres oxydés sont diathermanes : la transmission à 1000 nm (proche infrarouge) est supérieure à 90 %. Les verres réduits sont athermanes : leur transmission à 1000 nm est de 40 à 50 % (mesure sous 2 mm de verre).

2.5. Autres propriétés des verres

D'autres applications sont considérées par les verriers. En fonction des applications, on peut citer :

- *la durabilité chimique* : l'inertie chimique est bien connue et son utilisation pour les produits alimentaires l'atteste. Seul l'acide fluorhydrique a un effet d'attaque immédiat (utilisé pour dépolir le verre). Une basse teneur en soude et l'ajout d'alumine et/ou de magnésie favorisent le renforcement du verre de ce point de vue.
- *dilatation* : cette propriété joue un rôle dans les domaines de la résistance aux chocs thermiques et de recuisson. Entre 20°C et 300°C et pour un verre d'emballage courant, $\alpha = 85.10^{-7}/\text{K}$ (signifie qu'entre 20°C et 300°C, un barreau de 1 m se dilate de 8.5 μm par degré d'élévation de température).
- *densité* : elle est voisine de 2.5. Sa mesure est effectuée avec précision : elle permet de détecter en usine des variations anormales de composition.
- *conductivité électrique* : le verre est peu résistif à haute température, et le contraire à température ambiante. Cette propriété est utilisée pour le chauffage électrique du bain de verre (boosting). A titre indicatif, deux valeurs de résistivité sont données :

$$\rho = 5 \, \Omega.\text{cm} \text{ à } 1400^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1014 \, \Omega.\text{cm} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

3. Cycle de fabrication d'une bouteille en verre

Nous présentons le processus de fabrication des articles en verre creux en suivant les étapes chronologiques de transformation des matières premières.

Les matières premières constituent les composants du mélange vitrifiable. Ce sont des produits naturels, sables, roches, ou des produits manufacturés ou encore des résidus d'autres processus industriels. Par exemple, le verre recyclé appelé calcin est considéré comme un composant à part entière. Voici quelques exemples de composants : sable (SiO_2), soude (Na_2CO_3), calcaire (CaCO_3), alumine (Al_2O_3), laitier de haut fourneau, feldspath, phonolite, oxyde de nickel, chromite. Le choix du produit est guidé par le prix, la qualité et la sécurité d'approvisionnement. Le calcin quant à lui est devenu la principale matière première. Il possède de nombreux atouts, en particulier un intérêt écologique, qui se décline en termes de recyclabilité à l'infini, en gain d'énergie de fusion et en économie de matières premières.

3.1. Elaboration du verre

Le verre est élaboré en continu dans un four. On distingue par ordre chronologique les étapes consécutives à la composition, c'est-à-dire le mélange des matières premières et du calcin :

- la fusion : le mélange vitrifiable est porté à haute température (1500°C) dans un four. Il subit une suite complexe de transformations physiques et chimiques. Cette fusion est amorcée par la dissociation des carbonates et des sulfates et s'accompagne de dégagement de dioxyde de carbone et di- et trioxyde de soufre. La formation locale des silicates s'effectue en phase solide, elle est accompagnée du frittage de l'ensemble, de la fusion de certains composés et enfin de la dissolution des composants de point de fusion plus élevé.

- l'affinage : cette étape consiste à éliminer les inclusions gazeuses issues de la fusion. Plusieurs techniques existent : agitation mécanique ou insufflation de vapeur d'eau par le fond, ou encore introduction d'une partie de l'oxyde de sodium sous forme de sulfates. Le dioxyde de soufre produit se dégage sous forme de grosses bulles qui entraînent les autres plus rapidement vers la surface.

- le conditionnement thermique : en sortie de four, le verre est trop faiblement visqueux et non homogène pour être mis en forme directement. Il est conditionné et acheminé vers les machines de production dans des chenaux appelés feeders.

- formation de la paraison : en sortie de feeder, le verre est découpé en cylindres appelés paraisons, ou habituellement gobs (en anglais), qui seront transformés en pots ou bouteilles par la machine de formage.

3.2. La machine de formage

Nous proposons une description des "machine I.S" (individual section) qui ont pris aujourd'hui presque la totalité du marché car elles allient puissance et souplesse.

Une fois formées, les gobs sont acheminées par un système de distribution vers des sections indépendantes les unes des autres. Les machines actuelles possèdent entre 6 et 12 sections pour les plus puissantes. La section constitue donc un poste de fabrication en elle-même pouvant produire simultanément de un à quatre articles. Deux étapes sont nécessaires pour former un

article : d'abord la réalisation d'une ébauche qui est ensuite gonflée pour donner à l'article sa forme définitive.

3.3. Mise en forme de la paraison

Le gob coupé à une température d'environ 1150°C est acheminé à travers un ensemble de goulottes formant le "delivery system", vers le moule ébaucheur sous l'effet de son propre poids. L'introduction de la paraison dans la cavité ébaucheur est appelée "chargement", et représente une étape sensible du procédé. La Fig. 3.1 montre l'étape précédant le chargement : on observe la chute libre du gob à la vitesse V avoisinant 6 m/s entre la sortie du déflecteur et le moule ébaucheur.

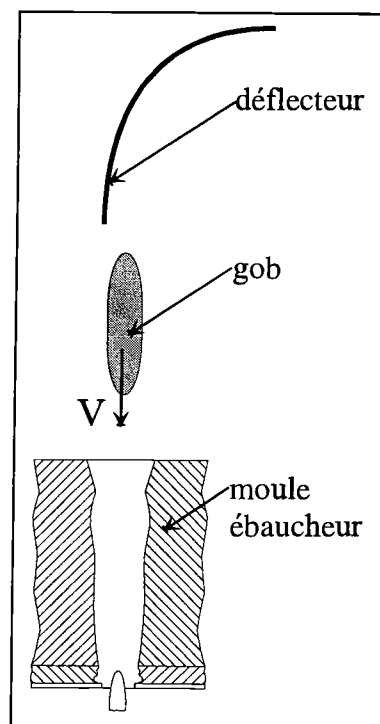


Fig. 3.1 : étape précédant le chargement du gob dans le moule ébaucheur.

Deux procédés sont employés pour obtenir l'ébauche :

- le procédé pressé-soufflé utilise un poinçon pour percer l'ébauche. Dans ce cas, la bague est réalisée en dernier.
- le procédé soufflé-soufflé : ici la bague est formée en premier et l'ébauche est percée par de l'air comprimé.

L'ébauche est transférée ensuite dans le moule finisseur dans lequel l'article définitif sera obtenu par gonflage à l'air comprimé.

Le rôle du moule est donc de conférer à l'article une forme précise dotée d'un aspect de surface déterminé. De surcroît, le moule doit permettre une vitrification optimale, ce qui passe par un refroidissement efficace de l'article.

En ce qui concerne la surface externe de l'article, celle-ci est théoriquement une réplique de la surface du moule finisseur. En réalité, cette affirmation est partiellement exacte, car un certain

nombre de défauts sont générés dès les premières étapes du formage et en particulier pendant la phase de chargement. Ces défauts sont détaillés au §4.

Pour ce qui tient du refroidissement efficace du verre, les verriers ont recours à des systèmes de ventilation de moule de diverses complexités. Les propriétés thermiques du matériau de moulure et la conception du moule (ailettes) jouent également un rôle à ce niveau : ce dernier doit posséder une bonne conductivité thermique pour que la surface métallique en contact ne subisse pas un échauffement trop important pouvant se traduire par du collage, mais aussi posséder une forte capacité calorifique pour que cette paroi ne soit pas trop froide au moment du contact sous peine de voir apparaître des glaçures (défaut verrier correspondant à des fissures initiées à partir de la surface).

3.4. Traitement de surface et conditionnement

L'article formé sort de la machine à une température élevée (800°C). Il est convoyé vers un poste de traitement de surface dit "traitement à chaud" au cours duquel un dépôt d'oxyde de titane ou d'étain lui est appliqué dans le double but d'opérer un renforcement mécanique en surface externe et de générer un primaire d'accrochage pour le traitement à froid. L'article traverse ensuite une arche de recuisson dans laquelle, grâce à un refroidissement contrôlé, ses contraintes résiduelles sont éliminées. Un second traitement de surface dit "traitement à froid" à base de polymère est ensuite appliqué pour protéger l'aspect de surface contre les rayures et les abrasions en facilitant le glissement des articles les uns sur les autres sur les convoyeurs. Les articles sont ensuite tous inspectés individuellement par des machines de contrôle puis emballés.

3.5. Conclusion

La qualité d'un article en verre est très dépendante du procédé de fabrication. Les contraintes liées à sa mise en forme sont nombreuses. Les organes mécaniques des machines complexes évoluent dans un environnement contraignant (haute température, vapeurs, poussières de verre, air comprimé chaud, etc ...), ce qui rend difficile la stabilisation du procédé. De ce fait, ce procédé génère par lui-même un certain nombre de défauts verriers qui ont des répercussions très néfastes sur la qualité des produits finis. Ces défauts du procédé, responsables des défauts verriers, font l'objet du paragraphe suivant.

4. Les défauts du procédé

Comme nous venons de le mentionner, un certain nombre de défauts peuvent apparaître en surface d'un article pendant le formage. La surface conditionne l'aspect visuel ainsi que la résistance mécanique des articles. On cherchera par conséquent à obtenir une peau de verre la moins perturbée possible et donc à minimiser la quantité de défauts verriers.

4.1. Origine des défauts

Nous avons vu au §3.3 des défauts d'origine thermique. On peut encore citer comme exemple des fluctuations d'épaisseur sur les parois ou une mauvaise répartition de verre au fond des articles. Les défauts les plus remarquables sont liés au chargement, et ont principalement des origines mécaniques [FER97]. Un mauvais chargement se caractérise par un décentrage de l'axe d'inertie de la paraison par rapport à celui du moule ébaucheur, ou par une paraison inclinée ou tordue en forme d'os ou de banane (Fig. 4.1).

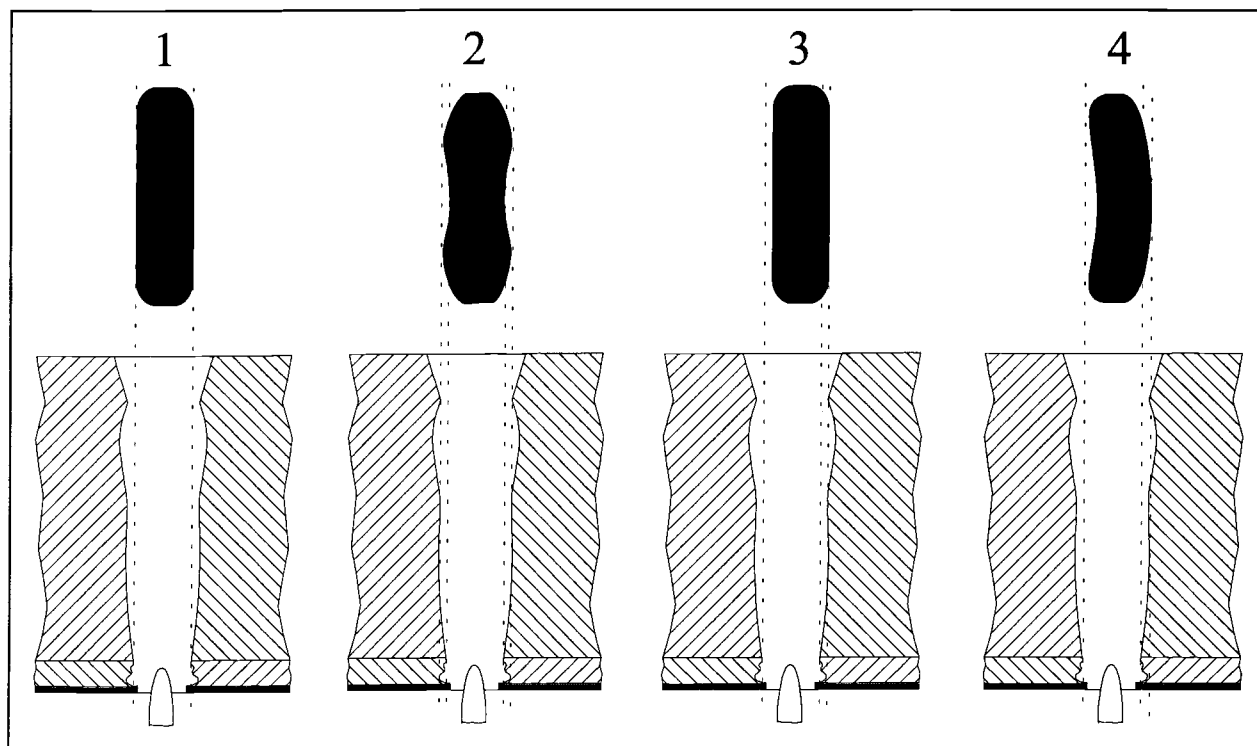


Fig. 4.1 : représentation schématique des défauts de chargement. 1 : chargement théorique idéal, 2 : forme de la paraison en os, 3 : décentrage de la paraison, 4 : forme de la paraison en banane.

Tant que ces écarts restent faibles, seuls des plis apparaîtront soit au corps soit à l'épaule de l'article. Par contre, si le décentrage est tel que la paraison ne peut plus pénétrer jusqu'au fond du moule ébaucheur, les conditions de pressage par le poinçons se dégradent et conduisent à la formation de défauts caractéristiques principalement au niveau des bagues. S'ils deviennent trop importants, les défauts mèneront la bouteille au rebut.

4.2. La lubrification des moules

La prévention de ces défauts est solutionnée industriellement par la pratique d'une lubrification des surfaces métalliques en contact avec le verre. Cette lubrification est réalisée manuellement sur les moules par des opérateurs, et constitue un des points difficiles du procédé. Elle consiste à déposer périodiquement sur les parois du moule ébaucheur (500°C), qui va recevoir le verre, une fine pellicule de graisse chargée en graphite. Cette couche de graphite favorise la pénétration du gob dans l'ébaucheur et le démoulage de l'ébauche et de la bague.

Les principaux inconvénients de cette lubrification sont les suivants :

- risque important pour l'opérateur qui graisse sans arrêter la machine.
- mobilisation d'un opérateur : graissage effectué toutes les 20 minutes sur chaque moule.
- encrassement de la moulure (résidus carbonés) et encrassement général de l'environnement de production.
- déstabilisation du procédé : le graissage perturbe la thermique du moule. Pour certaines fabrications plusieurs articles consécutifs au graissage sont éliminés.
- évolution non contrôlée de la surface en contact avec le verre, liée à une usure continue et hétérogène (locale) par abrasion et décomposition thermique du revêtement lubrifiant.

Malgré les inconvénients liés au graissage exposés précédemment, cette opération reste à ce jour la seule technique valable pour une réalisation correcte du chargement et du démoulage. On note cependant l'émergence de quelques méthodes de lubrification automatique. La plus répandue est le "poteyage" qui consiste à craquer de l'acétylène à l'intérieur du moule afin de condenser un dépôt carboné sur ses parois. Ces techniques présentent elles aussi nombre d'inconvénients, en particulier un coût élevé (installation, consommables, maintenance), ce qui les destine exclusivement à certains marchés.

4.3. Conclusion

La phase de chargement est à l'origine d'un certain nombre de défauts caractéristiques du procédé, atténués en pratique par la lubrification manuelle des parois du moule. Cette pratique doit être renouvelée toutes les 20 minutes environ jusqu'à l'encrassement définitif des surfaces au bout de 48 heures. Ces modifications des parois du moule contraignent l'opérateur à effectuer des réglages en permanence et induisent, par voie de conséquence, un facteur d'instabilité dans le procédé. Il n'existe pratiquement aucune expertise publiée au sujet de l'évolution des surfaces moulantes lubrifiées. Dans ce contexte, il nous paraît pertinent d'exposer dans le paragraphe suivant une expertise détaillée du système de moulure tel qu'il est exploité industriellement à ce jour.

5. Expertise du système actuel

Cette partie apporte un éclairage sur la pratique industrielle de lubrification des moules ébaucheurs, dans le cas du procédé pressé-soufflé appliqué à des articles petit contenant. Cette expertise est réalisée sur la base d'un prélèvement d'une série de cavités à différents stades de leur vie sur la machine, puis de la caractérisation de leur surface par différentes techniques. L'objectif est d'observer l'incidence de la lubrification périodique sur les surfaces moulantes.

5.1. Mode opératoire

Une série de six moules ébaucheurs est prélevée selon la procédure représentée schématiquement sur le graphe (Fig. 5.1). Le matériau utilisé est une fonte GS² possédant d'excellentes propriétés thermiques pour son application en verrerie. Le temps séparant deux graissages est 20 minutes ; la durée de vie sur la machine est estimée à 48 heures.

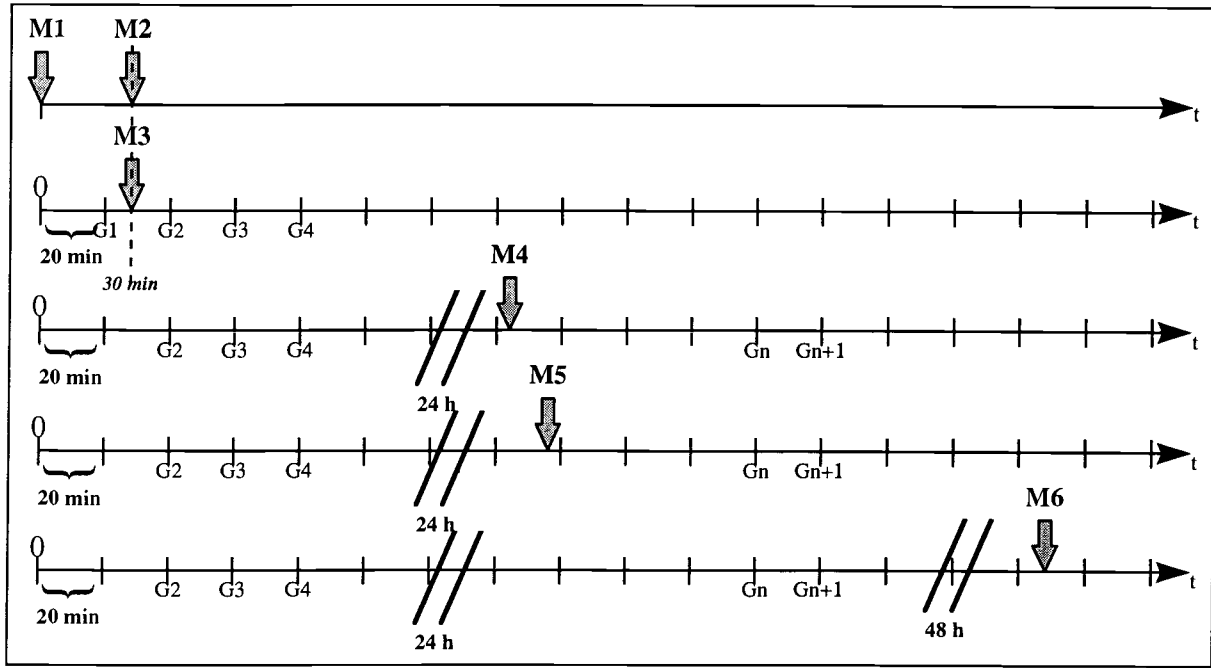


Fig. 5.1 : moule 1 (M1) : Moule de référence : état laqué³, jamais fonctionné. Moule 2 (M2) : Monté laqué. Fonctionnement 30 minutes sans graissage. Moule 3 (M3) : Monté laqué. Fonctionnement 30 minutes avec un graissage au bout de 20 minutes. Moule 4 (M4) : Monté laqué. Fonctionnement 24 heures avec graissage toutes les 20 minutes. Prélèvement 3 minutes après graissage. Moule 5 (M5) : Monté laqué. Fonctionnement 24 heures avec graissage toutes les 20 minutes. Prélèvement 17 minutes après graissage. Moule 6 (M6) : Monté laqué. Fonctionnement 48 heures avec graissage toutes les 20 minutes. Prélèvement 10 minutes après graissage.

Les moules sont ensuite préparés pour être caractérisés en laboratoire. Seule une demie cavité est observée par moule prélevé. Chaque demie cavité retenue est découpée par fraisage au plus près de la surface moulante (Fig. 5.2). Une observation par microscopie optique nous indique une zone particulièrement intéressante où le profil change de courbure (entre les pointillés) : c'est le corset. Cette zone est celle qui subit une usure maximale du fait de l'impact du gob au moment de pénétrer dans la cavité. Une nouvelle découpe par fraisage et tronçonnage est effectuée de façon à obtenir des échantillons comme représenté sur la Fig. 5.3. Ces usinages sont réalisés à sec pour éviter toute contamination chimique des surfaces.

² Fonte GS : graphite sphéroïdal ; fonte GL : graphite lamellaire ; fonte GV : graphite vermiculaire.

³ l'opération de laquage consiste à polymériser par cuisson un revêtement lubrifiant, à base de graphite, sur les surfaces moulantes.

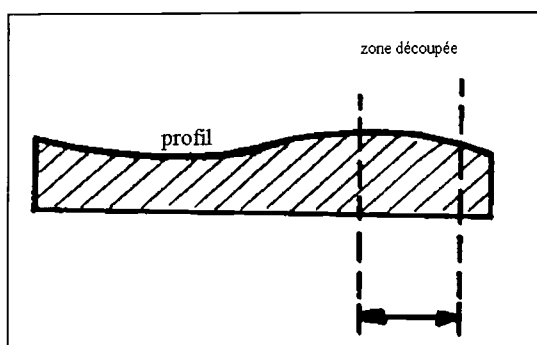


Fig. 5.2 : profil extrait du moule ébaucheur

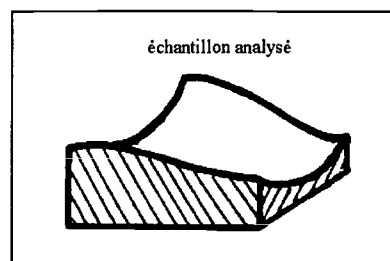


Fig. 5.3 : échantillon final pour caractérisation

Compte tenu des caractéristiques des objets à examiner (morphologie, nature chimique, etc...) une série de moyens d'expertise a été sélectionnée et reportée en annexe 1.

5.2. Analyse de la graisse vierge employée

Cette analyse permet de caractériser chimiquement les résidus solides contenus dans la graisse, qui restent en dépôt à la surface du moule après brûlage du liant. Ces résidus sont généralement considérés comme les constituants actifs de la graisse. Nous emploierons ici la microscopie électronique en transmission, technique parfaitement adaptée à l'étude des lubrifiants et de leurs additifs. La première étape consiste à séparer les particules solides du liant par une méthode de centrifugation et de lavage à l'hexane. Les particules récupérées sont déposées sur une grille en carbone puis introduites dans le microscope.

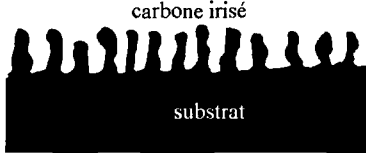
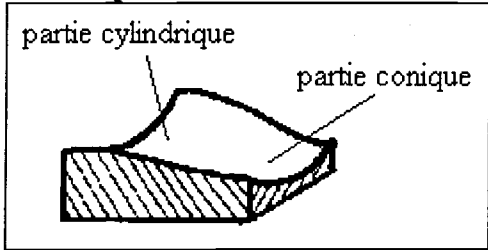
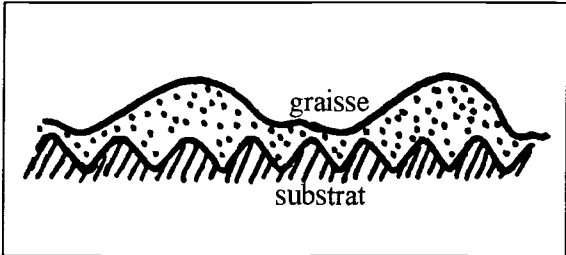
Une première analyse par EDX met en évidence les éléments suivants : Ca, S, C et O. Une seconde analyse en perte d'énergie (PEELS) permet d'obtenir une cartographie chimique des éléments C et Ca. Ces deux éléments ont les mêmes localisations géographiques, ce qui pourrait laisser envisager la présence de CaCO_3 . On peut toutefois affirmer que les résidus solides de cette graisse sont principalement constitués par du carbone graphite pur (confirmé par des clichés de diffraction). On distingue les feuillets cristallins sur les clichés. L'analyse du liant n'est pas connue précisément. Ce dernier contient les éléments S, Si et Cl.

5.3. Expertise des substrats

5.3.1. Observation des surfaces

Nous présentons dans le tableau suivant un récapitulatif des observations par microscopies optiques et électroniques (MEB).

M1 0 min. réf. laqué	On observe une surface assez homogène avec cependant quelques amas solides liés probablement à la nature manuelle de l'opération de laquage. On distingue très nettement les stries de polissage orientées perpendiculairement à la trajectoire du gob.
M2 30 min. sans graissage	On observe une destruction de la couche de laque par écaillage. Des plaques entières avoisinant 1 mm^2 se détachent en croûtes et laissent apparaître à nu la fonte métallique (Fig. 5.5).

M3 30 min. 1 graissage après 20 min.	Dans ce cas la surface est très régulière et donne un aspect de "poudré". La couche de laque ne semble pas endommagée. On observe une orientation perpendiculaire à la surface des particules (probablement de carbone) liée à l'évaporation brutale de la graisse au contact du moule : 
M4 24 heures graissage toutes les 20 min. prélèv. 2 min. après graissage	La surface de cet échantillon se rapproche de celle du précédent puisque l'on se situe peu de temps après un graissage. On constate effectivement une irisation de résidus solides de graisse perpendiculairement à la surface. On constate cependant une détérioration du "macro-relief" de cette surface, qui traduit l'usure lente du substrat.
M5 24 heures graissage toutes les 20 min. prélèv. 17 min. après graissage	Sur cet échantillon on distingue deux zones que l'on appellera partie cylindrique et partie conique. Cette hétérogénéité est liée à un défaut de centrage du gob, car elle n'apparaît pas sur la totalité du périmètre de la cavité à cette hauteur. 
M5 conique	Cette zone se situe au dessus de la ligne de chargement de la cavité, donc ne subit théoriquement que très peu d'interaction avec le verre lors du chargement. Les observations optiques permettent d'identifier une surface peu régulière du fait du contact irrégulier avec le verre. On distingue des ondulations de graisse solide initiées probablement à partir des stries d'origine de la surface.
M5 cylindre	Cette zone subit l'impact des gobs lors du chargement. On constate une surface beaucoup plus régulière que la précédente, comme si le contact régulier du verre opérait un matage de la surface.
M6 48 heures graissage toutes les 20 min. prélèv. 10 min. après graissage	Sur cet échantillon en fin de vie, on observe une forte érosion de la surface avec un écaillage des couches de graisse successivement appliquées. On observe également des ondulations (amas de graisse) de grandes longueurs d'onde à partir des stries d'origine. Ces stries servent donc à fixer la graisse le long des parois jusqu'à un phénomène amplifié, comme le montre la Fig. 5.6. Dans ce cas on ne fait pas de distinction entre partie cylindrique et partie conique : l'usure semble homogène.  Fig. 5.4 : amas de graisse formant des ondulations.

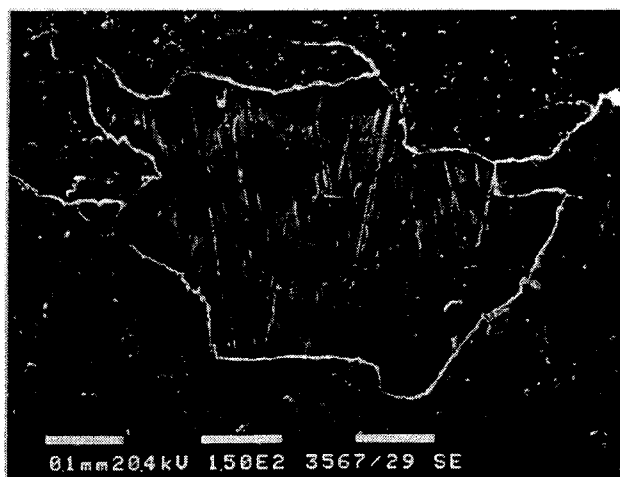


Fig. 5.5 : surface du moule 2.

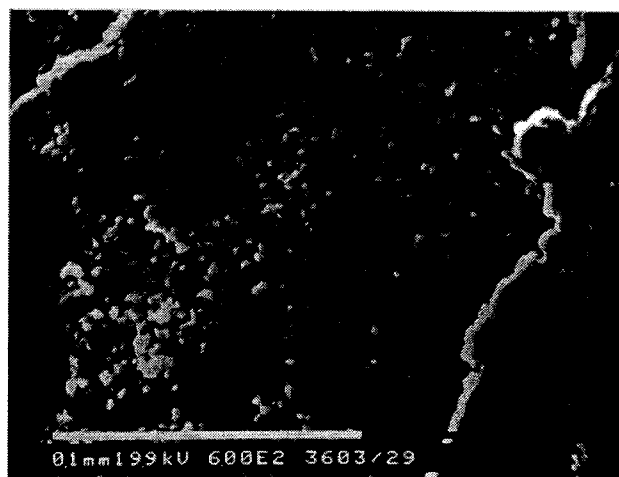


Fig. 5.6 : surface du moule 6.

5.3.2. Relevés surfométriques hautes fréquences

La définition des paramètres topologiques utilisés pour ces relevés sont reportés en annexe1. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau suivant :

	<i>Pt</i> (μm)	<i>Pa</i> (μm)	<i>Pq</i> (μm)	<i>Psk</i>	<i>Pek</i>
M1	5.55	0.73	0.96	- 0.60	3.7
M2	11.7	1.75	2.22	+ 0.36	3.0
M3	<i>non mesuré : surface trop molle pour mesure tactile</i>				
M4	13.8	2.4	2.9	+ 0.21	2.51
M5 <i>cylindrique</i>	3.5	0.43	0.57	- 0.1	4.4
M5 <i>conique</i>	6.7	1.0	1.34	- 0.30	2.96
M6	4.2	0.76	0.93	- 0.18	2.5

L'évolution des données surfométriques reste assez faible. Ceci semble lié au caractère "beurrant" de la graisse, ainsi qu'à la nature tactile de la mesure (tendance à écraser la morphologie). Cependant, ces données mettent en évidence un tassement du relief progressif à la suite d'un graissage, comme représenté sur la Fig. 5.7.

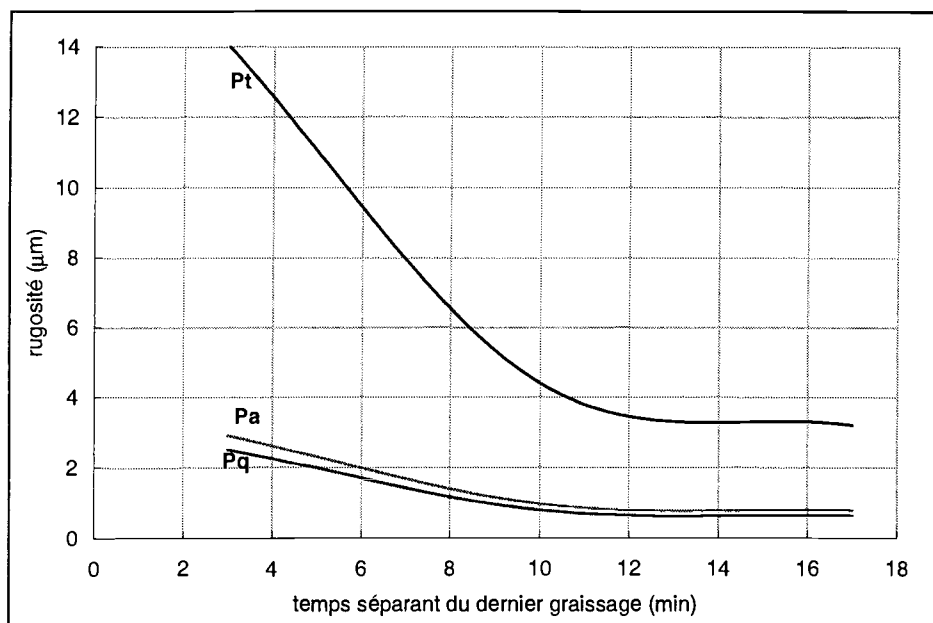


Fig. 5.7 : évolution de trois paramètres de rugosité en fonction du temps. L'origine de l'axe du temps correspond à un graissage.

Ce tassement de relief par le verre conduit à un empilement de couches de graisse. Cette configuration favorise le danger d'un écaillage de ces couches ou bien d'une rupture de relief (Fig. 5.8) comme dans le cas de M5 :

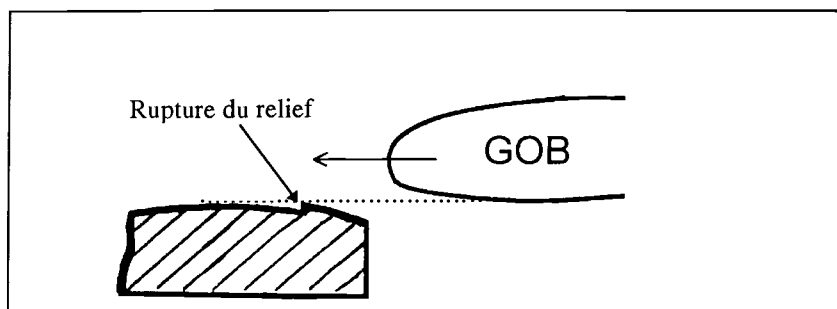


Fig. 5.8 : schématisation de la rupture de relief visible sur M5.

5.3.3. Analyses élémentaires des substrats

Le résultat des analyses EDX est résumé dans le tableau suivant. Toutes ces mesures doivent être considérées avec précaution du fait de la nature semi-quantitative (normalisation à 100%) de l'information, et du non-dosage des éléments légers comme le carbone.

	Numéro de moule	Éléments dosés	remarques
départ	M1	Si : 43% Fe : 57%	détection de C et O. Traces de Na et S
30 minutes	M2	Si : 82% Fe : 18%	Détection de C et O. Traces de Na et S
	M3	Ti : 37% Fe : 58% Si : 5%	Signal du C prédominant. Pas de O ni de Na. Traces de Si
24 heures	M4	Si : 9% S : 36% Ca : 28%	Forte intensité du signal C et Na. Présence de O.

		Cr : 21% Fe : 6%	
	M5 zone cylindrique	Si : 22% S : 25% Ca : 6% Cr : 1% Fe : 46%	Forte intensité du signal O et Na. Présence de C
	M5 zone conique	Si : 10% S : 51% Ca : 22% Cr : 15% Fe : 2%	Forte intensité du signal C et Na. Présence de O.
48 heures	M6	Si : 16% S : 26% Ca : 7% Cr : 4% Fe : 46%	Signal C très prédominant. Forte présence de Na. Présence de O.

Récapitulatif :

- L'analyse de M1 donne sensiblement la composition de la laque : Si, C, Na et S. Une partie du signal Si provient du substrat en fonte (environ 3%).
- On peut considérer l'intensité du signal EDX du fer comme représentatif de l'épaisseur de la couche recouvrant la fonte (laque, graisse, ...). Cela signifie un décollement de la couche de laque dans le cas du moule 2 et une oxydation des zones du substrat mises à nu (augmentation du signal oxygène), car aucun apport de matière n'a été réalisé entre M1 et M2. Pour M3, on retrouve une épaisseur comparable à M1, ce qui confirme bien l'hypothèse émise auparavant concernant la non dégradation de la surface de M3. On constate un glissement entre l'analyse de M1/M2 et M3 puisque les éléments apparaissant en traces dans M1 et M2 ont disparu de M3, et les éléments constitutifs de la laque n'apparaissent plus qu'en traces dans M3.
- M4 semble recouvert d'une couche épaisse car Fe n'apparaît qu'à raison de 6%. La partie cylindrique de M5, ainsi que M6 présentent des épaisseurs comparables à M1. La partie conique de M5 est recouverte d'une couche plus épaisse (signal Fe à 2%), ce que l'on observe très nettement avec les microscopies employées. Cette zone de M5, qui subit une érosion plus faible à cause du contact avec le verre quasi-nul lors du chargement, se couvre d'un empilement de couches de graisse, car la lubrification est également assurée dans cette zone.
- L'origine du titane n'est pas identifiée dans le cas du moule 3. D'autres zones analysées à la surface de cet échantillon confirment la présence en grande quantité de Ti. Une analyse sur la tranche de l'échantillon ne révèle pas de Ti, ce qui signifie que la présence de cet élément n'est pas due à une pollution lors de la préparation de l'échantillon. On peut envisager les hypothèses suivantes : le polissage de la cavité avec une meule à base de titane ou bien une pollution induite par le traitement à chaud.
- La présence de chrome est d'origine indéterminée.

- On observe une présence croissante des éléments constitutifs du verre (Na, Si, Ca) avec le temps de fonctionnement, sans pouvoir en déterminer l'origine précise. On peut toutefois supposer une pollution de la cavité par des poussières de composition (fines), ou encore un transfert verre-substrat pendant le formage de l'ébauche.
- La surface du moule après 24 ou 48 heures de fonctionnement est chimiquement différente de l'état initial : le système constituant le "contact verre-métal" évolue notablement avec le temps de fonctionnement de la cavité.

5.4. Conclusion

L'examen de la pratique industrielle de lubrification des cavités et de son incidence sur les surfaces moulantes permet de faire les constatations suivantes :

- La couche de laque doit être graissée dès les premières 20 minutes de fonctionnement, sans quoi celle-ci s'écaille en plaques. Il semble que la graisse protège la laque, qui elle-même protège le métal. On observe après 24 heures de fonctionnement des éléments chimiques constitutifs de la couche de laque.
- Les stries de polissage sont masquées par une accumulation de couches de graisse, après quelques heures de fonctionnement. Une usure hétérogène latérale couplée à une ondulation de ces couches (Fig. 5.4) conduisent à une dégradation irréversible de la surface après 48 heures de fonctionnement. On peut observer sur nos échantillons des arrachements de ces couches par plaques entières. On constate que les stries de polissage du moule ont un rôle important puisque, orientées perpendiculairement à la trajectoire du gob, elles servent à retenir la graisse mais sont aussi responsables des ondulations de la surface qui conduisent à la réfection de la cavité au terme de ces 48 heures d'utilisation.

Cette expertise met en évidence la forte évolution physico-chimique de l'interface verre-moule sur 48 heures. Cette interface, composée principalement de graisse et de laque, constitue l'une des causes majeures de l'instabilité du procédé. La problématique de notre étude concerne la suppression de cette interface, afin d'envisager un **contact direct** entre le verre et le métal. L'analyse du fonctionnement du procédé industriel permet d'articuler notre étude autour de deux types de contact :

- le contact dynamique verre-métal correspondant à la phase de chargement ;
- le contact statique verre-métal correspondant à la phase de pressage et de démoulage.

Nous proposons, dans le paragraphe suivant, de faire le point sur les connaissances publiées concernant le contact verre-métal. Remarquons la faible quantité ainsi que l'ancienneté des travaux publiés sur ce sujet.

6. bibliographie

Cette étude s'articule autour de trois paragraphes :

- Une première partie traite du contact verre-métal en général, en abordant particulièrement les aspects de transfert de chaleur ;
- une seconde partie traite le problème spécifique de la glisse verre-métal ;
- enfin une troisième partie se penche sur le collage verre-métal.

6.1. Caractérisation du contact verre-métal : aspects thermiques

Ce premier paragraphe a pour objet de détailler les phénomènes thermiques intervenant lors de la mise en contact d'une pâte de verre visqueux avec un substrat métallique. Le rôle du moule est d'extraire efficacement la chaleur provenant du verre. De ce fait, de nombreuses études se sont focalisées sur les phénomènes de transfert thermique et de résistance thermique de contact.

6.1.1. Résumé

D'un point de vue thermique, le contact verre-métal se modélise par un coefficient d'échange h ($W/(m^2.K)$) dépendant d'un certain nombre de facteurs expérimentaux, les principaux étant le temps, la température initiale du métal et la pression de contact. L'évaluation expérimentale de h , traduisant l'état de décollement du verre par rapport au métal, peut être évaluée en mesurant la force F_c nécessaire pour détacher les deux matériaux.

6.1.2. Le coefficient d'échange thermique

La notion de coefficient d'échange thermique entre le verre et le métal est initiée à partir de bilans thermiques globaux laissant supposer des écarts importants entre les températures moyennes du verre et du métal. Ces écarts de température, ou encore résistances thermiques de contact, sont principalement dus à un contact partiel des deux matériaux accentué par une cinétique de décollement lors du refroidissement du verre.

i. Résistance thermique de contact

Deeg [^{GOB64}] a montré à partir d'un calcul de flux thermique et en ne considérant le transfert que par conduction, qu'il existe une différence de température de 150 K à 250 K entre la paroi du moule et la surface du verre. Ce calcul met en évidence la notion de surface réelle de contact permettant un transfert de chaleur effectif, et de surface apparente somme de la surface réelle et de zones isolantes. Trier [^{TRI72}] calcule, pour un écart de température de 143 K que, l'épaisseur moyenne d'une couche d'air e est comprise entre 0.023 mm et 0.033 mm. En corollaire, si l'on suppose un film d'air de 0.1 mm, alors dans ce cas, le contact se fait sur seulement 5% à 10% de la surface apparente (Fig. 6.1).

^{GOB64} Saint Gobain. "Symposium de l'union scientifique continentale du verre". (1964).

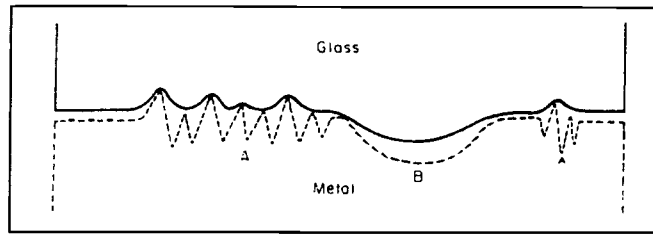


Fig. 6.1 : illustration de l'interface verre-métal d'après [MER63]

Merchant [MER63] et Murakami [MUR87] ont montré, par un montage expérimental permettant de mesurer l'écart de température en fonction de l'éloignement des surfaces, qu'il existe un film d'air entre le verre et le moule, qui dépend uniquement de l'état de surface du moule. Cet espace moyen a un effet important sur le contact thermique. Les coefficients de conduction de l'air et du métal valant respectivement : $k_{\text{(air)}} = 0.029 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ et $k_{\text{(métal)}} = 34.8 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$, une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ d'air équivaut alors à une épaisseur de 6 mm de métal, d'un point de vue thermique. Une observation intéressante est faite par Murakami qui remarque que même avec des morphologies de surface de moule laissant entre $2 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$ d'espace, on calcule des vides aux alentours de $30 \mu\text{m}$. Ce dernier auteur en déduit que le verre, par un phénomène de retrait, se décolle de la surface du moule. Plusieurs auteurs s'accordent sur ce point : entre le début du pressage et l'instant qui suit, le verre se rétracte du moule :

- au début du pressage, la viscosité du verre est comprise entre 10^3 et 10^5 poises. Selon Delford, Armstrong et Mc Graw [DEL73], le verre est alors peu visqueux, et le contact se répartit sur 97% à 98% de la surface du moule. Selon Merchant [MER63], il y a une séparation moyenne entre les deux surfaces de l'ordre de $0,25 \mu\text{m}$.

- dans la milliseconde [DEL73] qui suit, la viscosité du verre passe à 10^8 poises en surface. Du fait du coefficient de dilatation du verre (de l'ordre de 10^{-6} K^{-1}) et du gradient de température très fort dans l'épaisseur du verre, il se rétracte. Il faut encore ajouter à ce phénomène la dilatation propre du moule. En fin de moulage on obtient une séparation moyenne de l'ordre de $40 \mu\text{m}$.

ii. Coefficient d'échange thermique et adhérence verre-métal

Pour modéliser le transfert de chaleur, Mc Graw [GRA60] introduit un coefficient d'échange thermique: $h_{12} \text{ (W/(m}^2\cdot\text{K))}$. Le transfert thermique s'effectue presque à 100% par conduction : l'influence du rayonnement est réduite pour les faibles épaisseurs de verre, et pour des temps de contact très courts. Par contre si l'épaisseur du verre dépasse $1,5 \text{ cm}$ et si le verre est refroidi

MER63 Merchant H.D. "Influence of metal roughness on surface texture of glass". Ceramic Bulletin, Vol.42, (1963) N°2, p 57 à 64.

MUR87 H.Murakami. "Considerations on the heat transfer through minimal clearance-glass moldind". Ceram.Soc.Jpn.Inter.Ed, Vol.95, (1987), p 1019 à 1025.

DEL73 Delford, Armsrong, Mc Graw. "Heat transfer at the glass-mold interface". Glastechn.Ber, (mai 1973), Vol. 45, N°5, p 89 à 91.

GRA60 Mc Graw. "Transfer of heat in glass during forming". J.of the Amer.Ceram.Soc., Vol.44, (1960), N°7.

lentement, le transfert par rayonnement doit être pris en compte. La valeur globale de ce coefficient est traduit par la relation:

$$h_{1,2} = \frac{Q_{1,2}}{A \cdot t \cdot (T_1 - T_2)}$$

$Q_{1,2}$: quantité de chaleur transférée.

A : surface réelle d'échange.

t : temps de contact.

$T_{1,2}$: température des deux surfaces.

Ce coefficient d'échange h qui traduit l'état de décollement du verre par rapport au moule peut être évalué, selon Mc Graw [GRA60], en mesurant la force F_c nécessaire pour détacher le moule de l'ébauche, en fonction du temps de formage (Fig. 6.2)

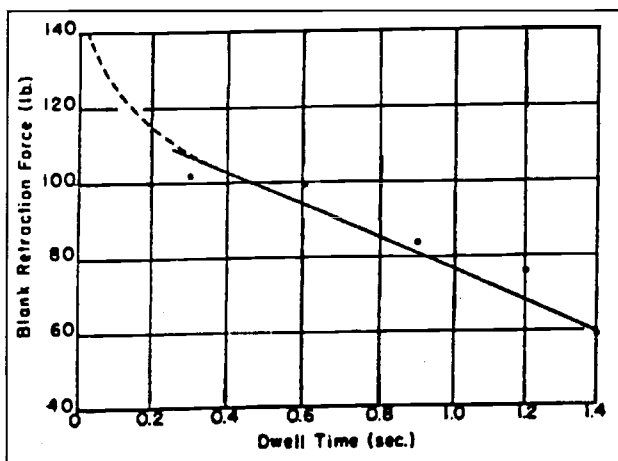


Fig. 6.2 : effort de démoulage en fonction du temps de contact [GRA60]

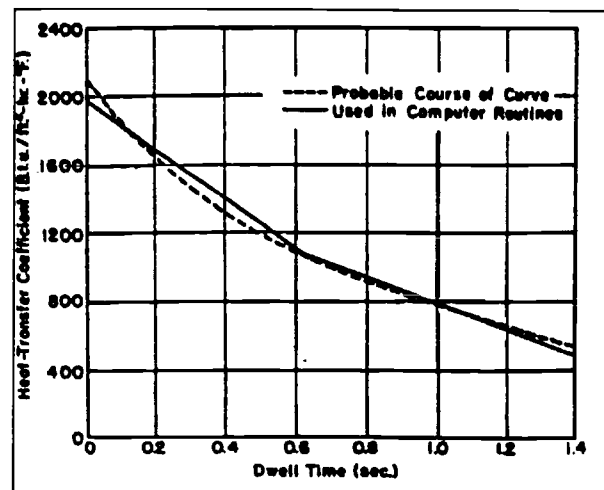


Fig. 6.3 : variation de h en fonction du temps de contact [GRA60]

On observe une très forte décroissance de F_c , et par conséquent de h (Fig. 6.3) dans les premiers instants du contact. Mc Graw estime la pente de h encore plus élevée à l'origine. Selon Delford et al. [DEL73], le processus de transfert de chaleur à travers l'espace interfacial s'effectue en deux temps:

a) au début du formage ($t = 0$) : $h > 11 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ et $d = 0,25 \text{ } \mu\text{m}$;

b) lorsque le temps de contact est supérieur à 1 seconde, $h = 2 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ et $d = 40 \text{ } \mu\text{m}$. Le phénomène de transfert est de la conduction.

Fellows et Shaw [FEL78], ont affiné le calcul initial de Mc Graw pour évaluer $h(t)$, t désignant le temps (s). La cinétique de rétraction est extrêmement rapide ($40 \text{ } \mu\text{m/s}$) comme le montre la Fig. 6.4

FEL78 Fellows J.C., Shaw F. " Mesure du contact thermique verre/moule". Glasstechnology Vol.19, (1978), N°1.Fev, p 4 à 9.

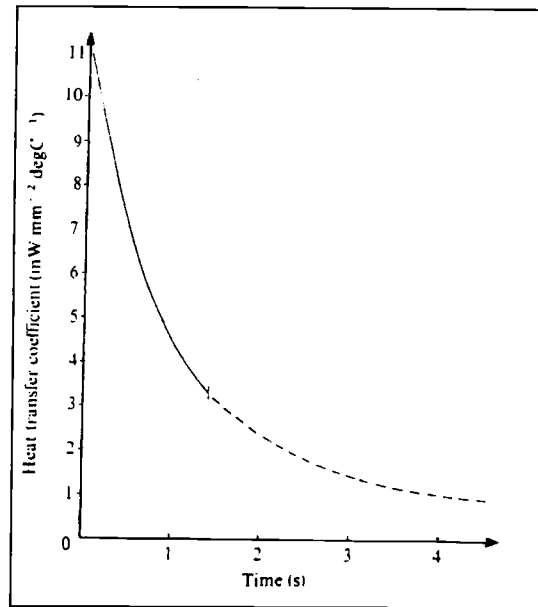


Fig. 6.4 : variation du coefficient d'échange en fonction du temps [FEL78].

Une série de facteurs complémentaires, détaillés dans les paragraphes suivants, interviennent dans l'évolution de $h(t)$.

6.1.3. Influence de la température initiale du moule sur $h(t)$

Le modèle de Mc Graw [GRA60] exprime directement le coefficient d'échange h en fonction de l'écart de température entre le verre et le métal et en fonction de la quantité de chaleur transférée. Cette quantité de chaleur est elle-même dépendante de l'écart de température des surfaces. Il y a donc contribution compétitive de deux facteurs non indépendants. Les travaux de Fellows et al. [FEL78] portent sur l'évaluation expérimentale du coefficient d'échange h en fonction de la température initiale du moule. Ces auteurs constatent bien un accroissement de la quantité de chaleur échangée avec l'augmentation d'écart de température des surfaces. En revanche le coefficient h est d'autant plus élevé que la température du moule est elle aussi élevée, comme le montre la Fig. 6.5.

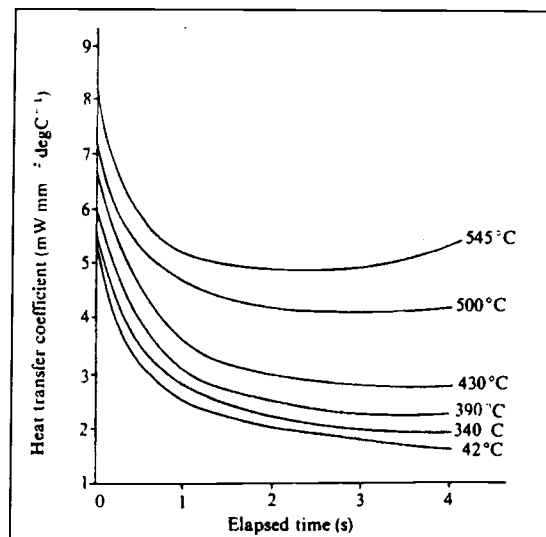


Fig. 6.5 : effet de T_{initiale} du moule sur le coefficient d'échange [FEL78]

On observe sur cette figure Fig. 6.5 une remontée du coefficient de transfert h au bout de quelques secondes, attribuée selon les auteurs [FEL78] à un phénomène d'adhérence verre-métal. On constate donc qu'il est plus intéressant, du point de vue thermique, de travailler avec un moule chaud plutôt qu'avec un moule froid, à condition de veiller à éviter tous phénomènes d'adhérence. Ces observations semblent justifier l'hypothèse de Mc Graw [GRA60] selon laquelle la force d'adhésion verre-métal est représentative du coefficient de transfert h .

Remarques :

- 1- Le coefficient de transfert h est d'autant plus élevé que le métal est chaud. Ce résultat singulier diffère des lois habituelles employées pour des solides, pour lesquels, dans le cas de la conduction pure, le coefficient d'échange est considéré comme constant, quel que soit l'écart de température des matériaux en contact. L'intimité du contact est donc d'autant meilleure que l'écart de température est faible. A partir d'une certaine température du substrat le collage des deux matériaux apparaît.
- 2- Les études exposées dans ce paragraphe ne discutent pas des raisons de l'apparition des phénomènes d'adhérence à partir d'une certaine température. Yoshio et al. [YOS86] émettent l'hypothèse que si la force de collage augmente avec la température, alors l'interface est le siège de réactions physico-chimiques d'autant plus importantes que la température du substrat est élevée.

6.1.4. Influence de la pression de contact sur $h(t)$

Fellows et Shaw [FEL78] ont étudié l'évolution de $h(T_{\text{moule}})$ pour différentes valeurs de pression du verre sur le moule. La Fig. 6.6 représente le coefficient d'échange h (mW/(mm².K)) en fonction de la température initiale du moule, et pour différentes pressions à l'interface. On observe un minimum de $h(T)$ pour $T = 605^{\circ}\text{C}$, quel que soit l'effort de pressage. A cette température, le verre reste collé sur le moule. C'est la température critique au dessus de laquelle on observe une augmentation de h et du collage. La pression ne semble donc pas affecter cette température critique, bien qu'elle soit très influente sur h comme le montre la Fig. 6.7.

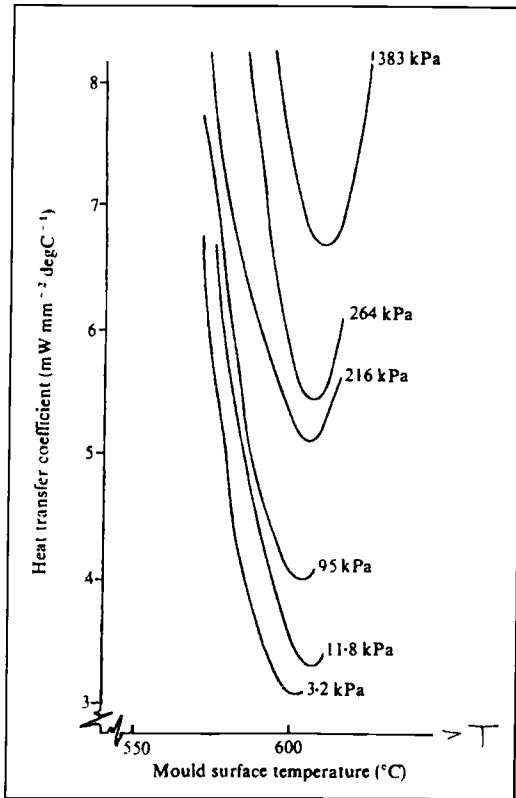


Fig. 6.6 : effet de la T_{surface} du moule sur h pour différents efforts de pressage [FEL78]

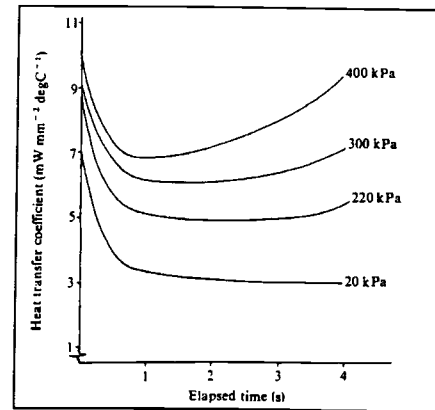


Fig. 6.7 : effet de la pression sur h . [FEL78]

Remarques :

- Quand la pression P augmente, le coefficient d'échange thermique h caractéristique du contact verre - moule augmente également dans tous les cas de figure.
- Le collage apparaît à une température spécifique du moule indépendante de la pression et de la température initiale du moule.

6.2. Etude de la glisse verre-métal

6.2.1. Résumé

Ce paragraphe présente les travaux expérimentaux publiés sur le frottement du verre visqueux sur un substrat solide. Une attention particulière est portée à l'étude de l'influence de la rugosité du substrat sur le coefficient de frottement. Malheureusement aucune loi générale de comportement n'est obtenue. Les cinétiques d'évolution du coefficient de frottement sont attribuées à la variation de la viscosité du verre dans le contact. Des courbes représentant le coefficient de frottement en fonction de la viscosité sont proposées. Remarquons également que l'influence de la nature chimique du substrat sur le contact dynamique n'est pas étudiée dans ces travaux expérimentaux.

6.2.2. Résultats

Très peu d'études sont publiées à propos de la glisse du verre visqueux sur un substrat métallique. Trier ^[TRI72]^[TRI78] utilise plusieurs montages expérimentaux pour évaluer l'usure et le frottement de lopins de verre visqueux sur des substrats métalliques (Fig. 6.8 et Fig. 6.9).

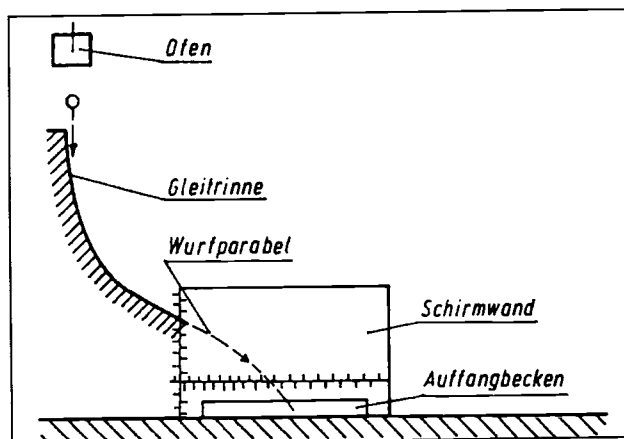


Fig. 6.8 : dispositif de Trier ^[TRI72]

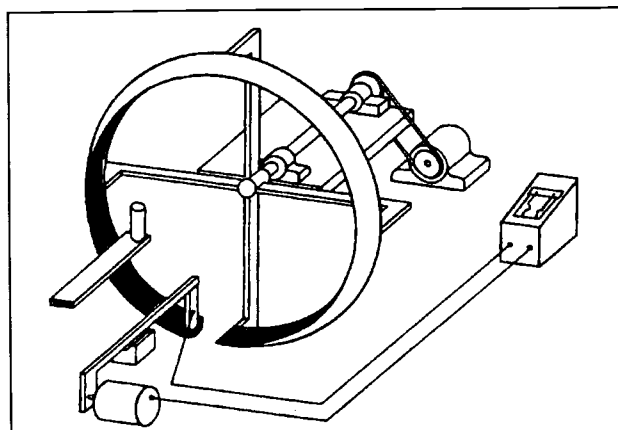


Fig. 6.9 : dispositif de Trier ^[TRI78]

Le premier dispositif (Fig. 6.8) est constitué par une goulotte dans laquelle est lâchée une paraison qui accélère sous l'effet de son poids. En sortie de goulotte, la paraison effectue une chute libre dont la forme parabolique permet d'évaluer la vitesse du verre au moment de sa sortie de la goulotte. Pour le second dispositif (Fig. 6.9) un gob de verre est déposé à l'intérieur d'une goulotte métallique circulaire, puis retenu par un bras d'anti-rotation instrumenté. On mesure ainsi la force tangentielle dont on déduit, connaissant le poids du verre, un coefficient de frottement. Pour ces deux appareillages, la température et la rugosité du métal sont variables ainsi que la vitesse de glissement.

La première étude ^[TRI72] permet de constater une nette influence de l'état de surface de la goulotte et de la température du métal sur le processus de glissement. Deux types de surface sont étudiées : une surface rugueuse (Fig. 6.10) et une surface lisse (Fig. 6.11).

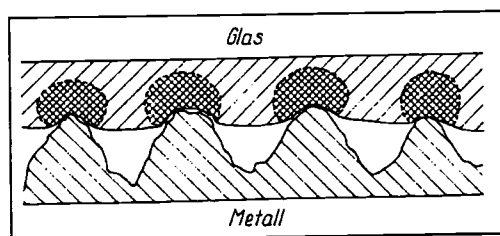


Fig. 6.10 : contact verre - surface rugueuse

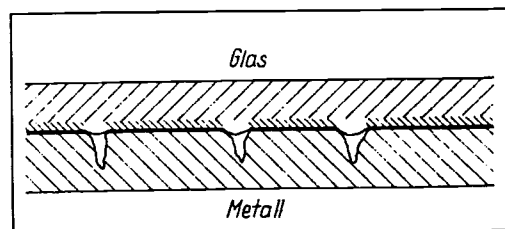


Fig. 6.11 : contact verre/surface lisse

^{TRI72} Trier W., Hassoun F. "Mécanique du glissement d'un verre chaud et très visqueux sur des surfaces métalliques". Glastechn. Ber. Vol. 45, (1972), N° 6, p 271 à 276.

^{TRI78} Trier W. "Glissement d'une fonte de verre chaude et visqueuse sur des surfaces métalliques". Glastechn. Ber. Vol. 51, (1978), N°9, p 240 à 243.

Trier [TRI72] tente d'expliquer ces résultats jugés parfois surprenants en adoptant une attitude spéculative. Une interprétation est fournie pour chaque type de surface, en incluant des résultats de mesure de résistance électrique entre le verre et le substrat métallique.

Surface rugueuse : dans ce cas le coefficient de frottement diminue fortement quand la température de la goulotte augmente entre 300°C et 440°C. La rugosité relativement prononcée de la surface de la goulotte fait que le contact avec le verre se limite à la zone des pointes. Si la goulotte est froide, il n'y a contact que sur les pointes puisque le verre ne peut pénétrer profondément dans le creux du fait du refroidissement important dans la zone des pointes. A partir des zones de contact, des zones de refroidissement s'étendent à l'intérieur du verre qui, lors d'un mouvement relatif verre-métal, agissent comme des îlots solides qui doivent être entraînés dans une certaine mesure à travers le verre mou environnant. La résistance de frottement est donc relativement élevée. Quand la température de la surface de la goulotte augmente, les surfaces de contact verre-métal deviennent de plus en plus grandes à cause de l'effet de refroidissement moindre, mais les îlots de verre froids et solides deviennent en même temps plus petits et moins étendus dans la masse du verre. La force nécessaire au déplacement des îlots diminue, et par là aussi, la résistance au frottement.

Surface lisse : dans ce cas, le comportement est totalement différent. Le coefficient de frottement pour une goulotte froide est remarquablement faible et augmente quand la température de la goulotte monte. La surface assez lisse de la goulotte fait qu'il se produit un contact plutôt en nappe entre le verre et le substrat. La zone de refroidissement est plane, l'accrochage verre-métal est faible, étant donné que les rainures sont moins profondes et moins nombreuses. Lorsque la température de goulotte augmente, le verre pénètre un peu plus loin dans les rainures et augmente ainsi le frottement.

La seconde étude [TRI78] examine, à travers la variation du coefficient de frottement avec le temps, l'influence de la viscosité du verre sur ce phénomène. Les résultats expérimentaux laissent supposer que le coefficient de frottement est la somme d'une composante variable dans le temps et d'une composante fixe. Trier suppose que la composante variable est déterminée dans une large mesure par la viscosité du verre. En ce sens, et grâce à une modélisation du refroidissement du lopin de verre, l'auteur obtient une courbe calculée de la variation du coefficient de frottement en fonction de la viscosité du verre (Fig. 6.12).

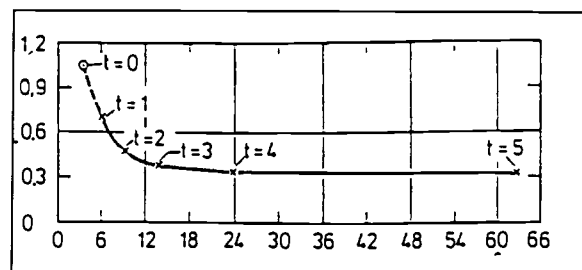


Fig. 6.12 : coefficient de frottement en fonction de l'exposant β de viscosité tel que $\eta = 10^\beta$

6.2.3. Remarques

- Les résultats présentés précédemment sont étayés par des mesures de résistance électrique de contact. Compte tenu de la très forte variation de la résistivité électrique du verre avec la température, ces résultats devraient être considérés avec précaution.
- Le faible volume d'études dédiées au contact dynamique verre-métal est probablement lié à la complexité des moyens expérimentaux à mettre en œuvre. Notons également la forte variation du coefficient de frottement avec la viscosité du verre. Cette viscosité, variant elle-même brutalement dans un contact, devient la grandeur prédominante de la mesure de frottement. Par conséquent il semble délicat de vouloir discriminer, dans ces conditions, des phénomènes fins comme par exemple l'influence de la rugosité du substrat.

6.3. Etude du collage verre-métal

6.3.1. Résumé

Le collage verre-métal a été amplement abordé dans la littérature. Ce sujet concerne en effet plusieurs applications industrielles comme les émaux ou les assemblages étanches.

Le collage est souvent abordé sous l'angle du mouillage du substrat par un liquide. C'est donc naturellement que nous rapportons, dans une première partie, la démarche de plusieurs auteurs, qui se sont notamment intéressés à l'influence de l'oxydation du substrat sur le mouillage et à l'influence de sa nature chimique. Une relation est ensuite proposée, établissant un lien entre la mouillabilité du substrat et le phénomène de collage. Une seconde partie aborde le phénomène de collage sous l'angle expérimental. Plusieurs études de ce type ont effectivement été menées grâce à divers moyens expérimentaux que nous présentons. Plusieurs facteurs semblent intervenir systématiquement sur l'adhérence verre-métal : la morphologie du substrat, la viscosité du verre, la nature du substrat et enfin la composition chimique superficielle du verre.

6.3.2. Etude du mouillage d'un substrat métallique par du verre visqueux

i. Définition du mouillage

Les méthodes employées font généralement appel à la mise en équilibre d'une goutte de verre sur un substrat. Cet équilibre est régi par l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{ls} \cos(\theta)$$

γ_{sv} : énergie de surface du solide.
 γ_{sl} : énergie interfaciale solide-liquide.
 γ_{lv} : tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur.

Selon Fulrath, Mitoff et Pask [^{FUL57}], l'application de cette équation nécessite une parfaite connaissance de l'interface, c'est-à-dire des possibilités de formation d'un composé interfacial. On compte deux paramètres influant potentiellement sur le collage verre-métal :

- l'énergie de surface du solide. Les métaux, les verres, les céramiques sont des matériaux à forte énergie de surface par opposition aux polymères.
- la tension superficielle du liquide.

Un bon mouillage, condition nécessaire à une adhésion efficace, correspond à un étalement maximum de la goutte de liquide sur le substrat, c'est-à-dire $\theta < 90^\circ$.

ii. Influence de l'oxydation du moule et de la nature des oxydes en surface

La mouillabilité se révèle être essentiellement liée à l'état d'oxydation du moule [^{GOB64}]. Selon Winther et al. [^{WIN88}], l'interaction verre - moule commence avec l'oxydation du substrat qui apparaît aux hautes températures : le mouillage du substrat oxydé par le verre fondu augmente et permet une inter-diffusion, à l'interface, des oxydes du verre et des oxydes métalliques. Dès lors, le collage dépend de la réactivité des oxydes à l'interface. Pask [^{PAS87}] et Fulrath [^{GOB64}] considèrent qu'une bonne adhérence requiert avant tout le développement et le maintien d'une liaison chimique à l'interface. Ils précisent toutefois que cette liaison est caractérisée par l'existence d'une couche de transition dépendante de la composition du verre, soit en masse, soit à l'interface, de manière à conserver un équilibre chimique à l'interface. En l'absence d'une telle zone de transition, seules des forces de Van der Waals existent entre le verre et le métal et l'adhérence est faible [^{GOB64}]. Un verre fondu en contact avec une surface métallique oxydée essaie d'augmenter son rapport O/Si par dissolution de l'oxyde métallique. Si le liquide se vitrifie avant dissolution complète de l'oxyde, on peut s'attendre à ce qu'une liaison chimique forte subsiste. Dans le contact avec le fer, ceci se traduit par une bonne adhérence, due à l'oxyde intermédiaire, et que l'on peut schématiser ainsi : $-\text{Fe}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$. Si l'oxyde disponible est complètement dissous à la surface du métal avant que le verre soit saturé en oxyde, la liaison sera faible. Dans le contact avec le fer, on a cette fois, dans la zone de transition, la liaison : $-\text{Fe}-\text{Fe}/\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ et une mauvaise adhérence, limitée aux forces de type Van der Waals.

☞ *Remarquons que cette approche binaire : liaison oxyde ou liaison Van der Waals, apparaît très schématique. La réalité du contact est sans aucun doute extrêmement plus complexe.*

Si le verre est saturé en oxyde et est placé par exemple au contact de fer dont la surface est oxydée ou a adsorbé une couche d'oxygène, il se produit un équilibre chimique à l'interface et une

^{FUL57} Fulrath, Mitoff, Pask. "Fundamentals of glass to metal bonding III: temperature and pressure dependence of wettability of metals by glass". J. of Am. Ceram. Soc. Vol 40, (1957), N°8, p 269 à 274.

^{WIN88} Winther S., Schaeffer H. "Effect of aggressive gases on the behavior of glass surface". Glastechn. Ber., Vol 61, (1988), N°7, p 184 à 190.

^{PAS87} Pask J.A. "from technology to science of glass/metal and ceramic/metal sealing". Ceramic Bulletin, Vol.66, (1987), N°11, p 1587 à 1592.

liaison forte de type : Fe-Fe-O-Si-O . Dans le même esprit, Borom et al. [BOR66] montrent eux aussi la nécessité d'une structure électronique continue et de l'équilibre des énergies de liaison, à l'interface.

iii. Influence de la nature du substrat sur le mouillage

Zackay et al. [ZAC53] n'ont pas trouvé de corrélation entre les angles de contact de trois verres de silice à teneur en sodium variable, sur du Cu, Ag, Au, Ni, Pd et Pt à 900°C, dans l'hélium, l'hydrogène, l'oxygène et l'air, avec la position de ces métaux dans le tableau périodique. Pour une composition en soude allant de 30.8% à 36.9% en masse, ces auteurs n'observent pas de différence sur l'angle θ , ceci dans des conditions expérimentales comparables. Borom et al. [BOR66] ainsi que Pask [PAS87] ont étudié le rôle des oxydes présents à l'interface sur le développement de liaisons chimiques entre le verre et le métal. Ces deux auteurs établissent le schéma suivant : le métal d'étude est le fer recouvert d'une couche d'oxyde FeO qui va se dissoudre dans le verre $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ pour former $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_6$. La cinétique de réaction est détaillée par les étapes suivantes, et représentées sur Fig. 6.13.

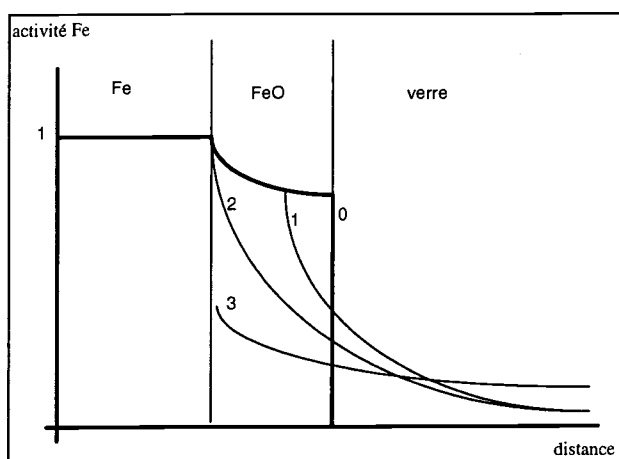


Fig. 6.13 : différentes étapes de la dissolution de l'oxyde de fer dans le verre [BOR66]

étape 0 : état initial. Le verre est mis en contact avec le fer oxydé.

étape 1 : égalité des activités du fer dans l'oxyde et dans le verre. Cet état existe tant que la couche d'oxyde est présente car la vitesse de dissolution est plus grande que la vitesse de diffusion dans le verre.

étape 2 : situation limite. La couche d'oxyde est entièrement dissoute, mais l'activité du fer dans l'oxyde est toujours équivalente à celle dans le verre.

étape 3 : la couche d'oxyde est entièrement dissoute et la concentration en fer à l'interface a chuté à cause de sa diffusion dans le verre. L'équilibre est rompu car l'oxydation atmosphérique du substrat et la réaction REDOX entre les cations du verre et le fer sont trop lentes pour fournir

^{BOR66} Borom M.P., Pask J. "Role of adherence oxides in the development of chemical bondings at glass-metal interface". J. of the Amer. Ceram. Soc. Vol. 49, (1966), .N°1, p 1 à 6.

^{ZAC53} Zackay, Mitchell, Mitoff, Pask. "Fundamentals of glass to metal bonding: I. Wettability of some group I and group VIII metals by sodium silicate glass". J. of Am. Ceram. Soc. Vol 36, (1953), N°3, p 84 à 89.

suffisamment de Fe^{++} et maintenir la saturation. Mitoff décrit le même phénomène [MIT53] en précisant que la réduction du cation alcalin forme du Na gazeux. Le mouillage sur l'oxyde ferrique semble augmenter [GOB64] quand diminue le rayon ionique du cation alcalin et quand augmente le rayon ionique du cation alcalino-terreux contenu dans le verre (Ca).

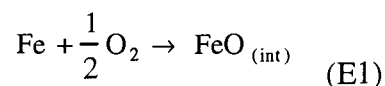
iv. Relation entre mouillage et phénomène de collage

Nous avons vu précédemment qu'une bonne adhésion du verre au métal requiert une liaison chimique, c'est-à-dire une structure électronique continue à travers l'interface. Selon Tomsia et al. [TOM86], la présence de cette liaison chimique nécessite un équilibre thermodynamique stable à l'interface. Deux conditions doivent être vérifiées :

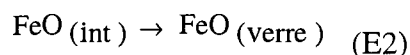
- l'équilibre thermodynamique de l'oxyde de plus faible valence appartenant au substrat doit être assuré dans les deux phases en présence à l'interface (verre et métal) ;

- la zone interfaciale est saturée avec l'oxyde métallique.

Cependant, ces auteurs observent qu'une réaction REDOX entre le verre et le métal (oxydation du métal et réduction de cations contenus dans le verre) est plus lente que la diffusion des oxydes métalliques dans le verre. Par conséquent, on ne pourra pas saturer l'interface en oxydes métalliques issus du substrat (surtout si leur solubilité dans le verre est élevée) sans procéder au préalable à une pré-oxydation du support métallique. Cette pré-oxydation est représentée par



et la dissolution dans le verre par :

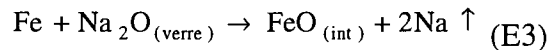


Dans ce cas de pré-oxydation, la saturation est maintenue à l'interface tant que la couche d'oxydes est présente. Il est possible de former un oxyde métallique à l'interface par une réaction REDOX avec le verre. Cette réaction sera spontanée si l'élément formateur d'un oxyde métallique contenu dans le verre possède un potentiel d'oxydation inférieur à un élément métallique du substrat. Par exemple :

potentiels d'oxydation (500°C)		
verre	substrat	réactions spontanées
$\text{Co}^{2+} = -0,28\text{eV}$	$\text{Fe}^{2+} = -0,44\text{eV}$	$\text{Fe} + \text{CoO}_{(\text{verre})} \rightarrow \text{FeO}_{(\text{int})} + \text{Co}$
$\text{Fe}^{3+} = -0,04\text{eV}$	$\text{Fe}^{2+} = -0,44\text{eV}$	$\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{verre})} \rightarrow 3\text{FeO}_{(\text{int})}$ (dissous dans le verre tant que non saturation en FeO)

MIT53 Mitoff. "Fundamentals of glass to metal bonding II. Reactions of Tantalum and Sodium silicate glass". J. of Am. Ceram. Soc. Vol 40, (1953), N°4, p 118 à 120.

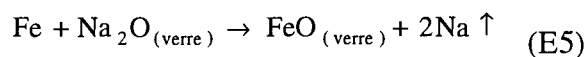
Par ce mécanisme, il devient possible de saturer l'interface en oxydes métalliques. Si le verre ne dispose pas de cations réductibles spontanément, c'est-à-dire dont le potentiel d'oxydation est le plus faible, alors il n'y aura aucune réaction tant que ΔG pour la réaction REDOX reste positif. On parle alors de réaction REDOX non spontanée [TOM86]. Par exemple :



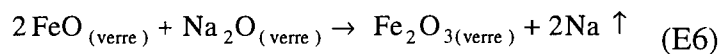
n'a lieu que pour $\Delta G < 0$ avec ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln \frac{a(\text{FeO}_{(\text{int})}) \times p(\text{Na})^2}{a(\text{Fe}) \times a(\text{Na}_2\text{O})_{(\text{verre})}} \quad (\text{E4})$$

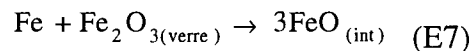
Le $\text{FeO}_{(\text{int})}$ passe ensuite en solution dans le verre, on a donc globalement :



Entre (E3) et (E5), Tomsia et al. ont observé une perte de Na en masse : une autre réaction REDOX intervient, celle de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} qui n'a lieu que si $\Delta G < 0$:



réaction immédiatement suivie de :



Un dernier type de réaction REDOX entre le Si^{4+} et le métal du substrat peut se produire sous certaines conditions particulières, que nous ne détaillons pas. La température de collage augmente avec l'utilisation d'un verre réduit par un traitement sous hydrogène [YOS86]. La baisse de la teneur en oxygène de la surface limite ainsi la formation d'oxydes métalliques et par donc la saturation de l'interface.

v. Remarques

La rugosité n'intervient pas sur l'angle de mouillage (dans la mesure où la surface mouillée ne varie pas), mais seulement sur la vitesse de mise en équilibre.

Pour modifier la mouillabilité, on peut modifier la tension superficielle du verre mais cela nécessite une modification de composition en masse ou en surface, ou encore en agissant sur le substrat par différents traitements (dépôts métalliques de surface ou alliages, adsorption superficielle de gaz, utilisation de lubrifiants).

D'une façon générale, les expériences de mouillage à chaud sont très délicates. La forte évolution physico-chimique des surfaces aux températures envisagées nécessite un contrôle de l'atmosphère. De plus la maîtrise de la rhéologie du verre dans le contact est particulièrement difficile.

6.3.3. Etudes expérimentales du collage verre-métal

Nous présentons dans cette partie des résultats expérimentaux, étudiant particulièrement les effets sur le collage verre-métal de la nature et de la morphologie du substrat, de la viscosité du verre et enfin de traitements chimiques superficiels du verre.

i. Moyens expérimentaux

Plusieurs types de dispositifs sont employés par les auteurs. On distingue principalement deux type d'appareillages : le plan incliné et la presse instrumentée.

Le dispositif représenté sur la Fig. 6.14 est du type plan incliné. Une tige de verre est fondue à son extrémité par une flamme, de manière à obtenir une goutte de verre visqueux. Ces gouttes de verre tombent sur un plan incliné dont la température est ajustable et contrôlée par un pyromètre optique. On mesure la distance parcourue sur le plan par la goutte. Ce type de montage a été utilisé par plusieurs auteurs en raison de la bonne discrimination des métaux entre eux, et de la relative simplicité du système.

Le dispositif représenté sur la Fig. 6.15 [WIN88] est une presse à verre instrumentée. Un lopin de verre est chauffé au dessus de T_g dans un four, puis est transféré sous un échantillon métallique chauffé lui aussi. Ces deux parties sont mises en contact à une pression ajustable et les efforts au moment du décollage sont enregistrés. Ce type de dispositif offre également des possibilités expérimentales intéressantes.

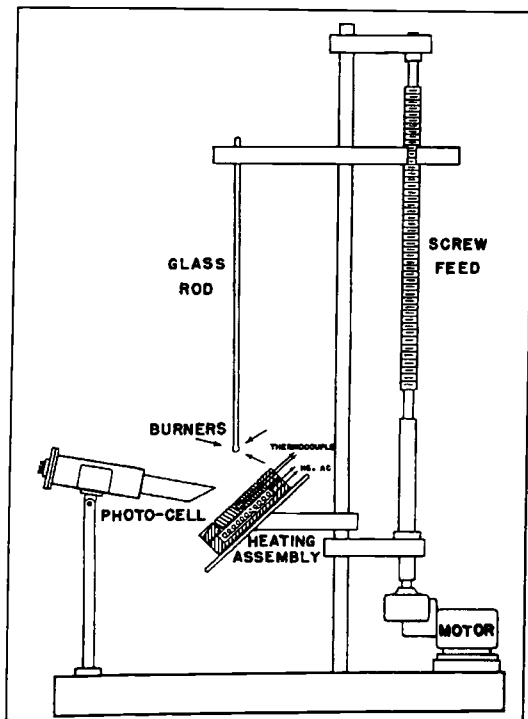


Fig. 6.14 : plan incliné [DOW50]

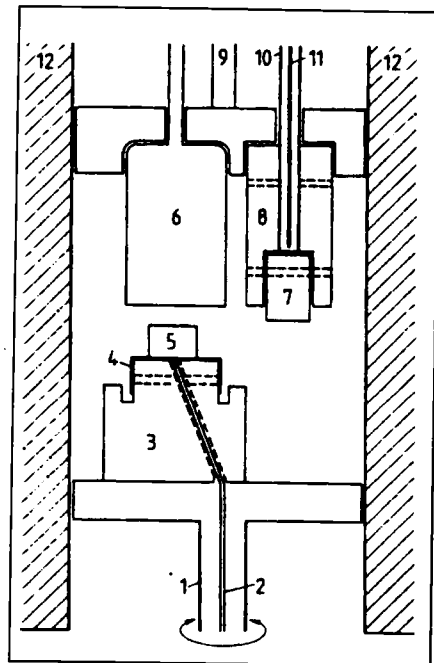


Fig. 6.15 : presse instrumentée [WIN88]

ii. Effet de la morphologie de la surface du substrat

Trier [TRI72] remarque que pour les surfaces ayant de grands pics d'aspérité espacés les uns des autres, ces pics auront des températures locales plus élevées qu'une surface ayant une densité de

pics plus importante, mais de plus faible altitude. Dans le premier cas, le verre aura tendance à coller au métal. D'autre part Kapniky et al. [KAP49] ont montré, en polissant les échantillons métalliques avec de l'abrasif ayant des grains de différentes tailles, que la température de collage augmente quand la taille des grains utilisés diminue, ce qui semble cohérent avec les observations de Trier [TRI72].

Un état de surface rugueux [YOS86] implique par conséquent une surface réelle de collage restreinte. La force de collage F_c sera dans ce cas moins élevée qu'avec un état de surface lisse.

iii. Effet de la viscosité du verre

Selon Smerk [SME66], la température de collage dépend essentiellement de la viscosité du verre. Il définit une viscosité de collage: η_{coll} correspondant à la viscosité du verre quand apparaît le collage. Les facteurs influant sur η_{coll} sont d'une part la pression de formage : p , et d'autre part le temps de contact : τ . Smerk définit une équation empirique liant η_{coll} (poises), p (kp/cm²) et τ (s) valable uniquement pour des surfaces dites "propres" c'est-à-dire sans lubrifiant ou autres dépôts :

$$\log (\eta_{\text{coll}}) = 0.81 \times \log (p) + 1,10 \times \log (\tau) + 9.08$$

Remarque : la traduction du phénomène de collage en terme de viscosité s'inscrit dans la même réflexion que celle tenue par Trier [TRI72] établissant une relation entre coefficient de frottement et viscosité (voir Fig. 6.12 p34).

iv. Effet de la nature du substrat

L'apparition du collage [WIN88] peut être réduit en diminuant la réactivité du moule. Les matériaux les moins réactifs sont ceux contenant du nickel ou du chrome car ils résistent bien à l'oxydation. Allier une fonte avec du nickel et/ou du molybdène augmente la température de collage. Kapnicky et al. ont montré [KAP49] que les températures de collage maximales sont obtenues pour des échantillons n'ayant subi aucun traitement thermique, pour les aciers inoxydables et pour l'aluminium pur. Ces auteurs ne trouvent aucune relation liant la température de collage avec le pourcentage de carbone et de silicium contenu dans les différents métaux non métalliques testés. Les températures de collage les plus basses sont obtenues pour les alliages à base de chrome/nickel/tungstène, et pour le titane pur.

Selon Winther et al. [WIN88], les plus hautes températures de collage sont obtenues avec l'alliage nickel-béryllium. Selon ces auteurs, l'idéal serait d'utiliser des matériaux de moule non métalliques tels que le graphite, les carbures, les borures et les nitrures . Winther et al. [WIN88] ont

KAP49 Kapnicky J.A., Fairbanks H.V., Koehler W.A. "a study of the effects of lubricants on the adherence of molten glass to heated metals". J.of the Amer.Ceram.Soc.Vol.32, (1949), N°10, p 305 à 308.

SME66 Smerk A. "température d'adhérence verre/métal, effet des conditions de contact sur la température de collage". SLKO union Nat.Corp.Teplice, (1966), p 345 à 351.

mesuré, pour différents matériaux de moule, les températures de collage, consignées dans la Fig. 6.16.

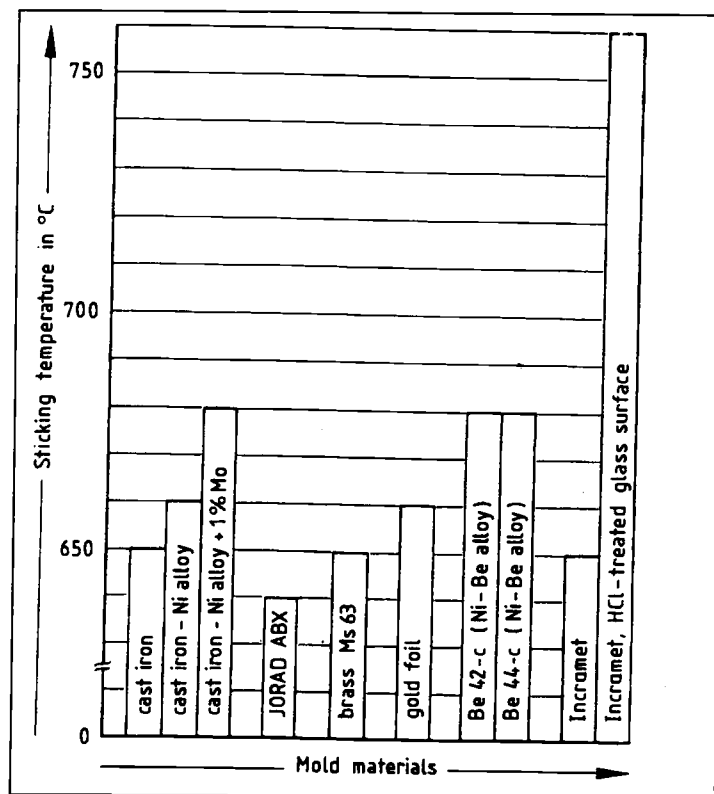


Fig. 6.16 : température de collage de différents matériaux (d'après [WIN88])

v. Effet de l'adsorption superficielle de gaz par le verre

L'adsorption superficielle des gaz par le verre influe notablement sur sa tension de surface et par conséquent sur la mouillabilité du métal par le verre. Winther et al. [WIN88] ont mesuré l'effet du traitement par HCl gazeux dilué dans de l'azote sur la température de collage, en faisant varier le temps d'exposition au verre et la concentration en HCl (Fig. 6.17).

HCl concentration in N ₂ gas in vol%	exposure time in min			
	3	2	1.5	1
5		+	+	-
2.5		+	+	-
1	+	+	+	
0.5	+	+	+	
0.25	+	-	+	
0.1	-			

Explanation: + = temperature > 760 °C, - = sticking temperature 650 °C.

Fig. 6.17 : effet du traitement par HCl sur la T_{collage} (d'après [WIN88])

Ce traitement très efficace permet d'augmenter dans une large proportion les températures de collage. Son effet est la désalcalinisation superficielle du verre (libération de Na en NaCl) qui a comme conséquences:

- une diminution locale du coefficient de dilatation qui induit au refroidissement des contraintes de compression en surface, donc une amélioration de la résistance mécanique ainsi qu'une amélioration de la résistance aux chocs thermiques;
- une augmentation de la conductivité thermique en surface;
- une augmentation de la durabilité chimique;
- une augmentation de la tension superficielle qui induit une diminution de mouillage du métal.

Selon Hubert [^{HUB86}], l'amélioration de la durabilité chimique peut se faire de deux manières:

- extraire le cation alcalin de la surface par l'action d'un acide (extraction) ;
- emprisonner le cation alcalin dans la structure du verre, en comprimant sa surface (insertion).

L'auteur [^{HUB86}] a testé plusieurs gaz agressifs, en particulier les di(tri) oxydes de soufre, des acides fluorés, ainsi que des combinaisons de ces gaz. Un bon compromis semble être atteint avec un mélange HF et SO₃ car le traitement par composé fluoré seul n'est pas assez efficace. L'agressivité chimique de SO₃ vis-à-vis du verre est environ 10 fois supérieure à SO₂. Si l'attaque est trop rapide, la surface du verre se dégrade (phénomène de blooming). D'autre part, Hubert évoque des problèmes de corrosion et de pollution dans l'arche de cuisson. Selon Shaeffer et al. [^{SCH86}], HCl est un gaz particulièrement adapté à la désalcalinisation. Ce traitement affecte les propriétés du verre (formation de chlorures métalliques). D'autres gaz [^{WIN88}] sont utilisés : H₂O, HF, SO₃ ou SO₄. Dans ce dernier cas, le Na₂SO₄ formé présente d'excellentes propriétés de lubrification et de glisse à haute température. Une autre étude [^{SHA84}] suggère l'utilisation de gaz du groupe du fréon tels que le difluorodichlorométhane, le difluorochlorométhane ou le difluoroéthane, qui semblent plus efficaces que les gaz agressifs du type précédent.

Des taux de lixivation⁴ ont été mesurés [^{SHA84}] sur des échantillons traités par CF₂Cl₂, SO₂ et un mélange de CF₂Cl₂ et de SO₂, pour des températures de verre comprises entre 20°C et 600°C. Les auteurs notent que le taux de lixivation est maximum au début du traitement puis diminue progressivement. L'augmentation du débit de gaz ne permet pas d'accélérer la vitesse de lixivation, par contre on améliore le processus de désalcalinisation en utilisant un verre binaire, car le taux de soude est proportionnellement plus élevé que dans un verre complexe et donc la diffusion de Na⁺ en provenance des couches profondes est plus facile. Il est noté également qu'une addition de 0.05 mole de Al₂O₃ à un verre binaire (Na₂O₂ et SiO₂) multiplie par 3 le taux

^{HUB86} Hubert F. "Improving the chemical durability of hollow glass containers by combined fluorine-SO₃ treatments". *Revista della staz. sper. vetro.* (1986), N°6, p 29 à p 35.

^{SCH86} Schaeffer, Stengel, Mecha. "Dealkalization of glass surfaces utilizing HCl gas". *Journal of non cristaline solids.* (1986), N°80. p 400 à 404.

^{SHA84} Sharagov V.A., Yashchishin I.N. " Kinetics of leaching silicate glasses with gaseous reagent". *Zhurnal prikladnoi khimii.* Vol. 57, (1984), N°2, p 258 à 262.

⁴ Le taux de lixivation est le nombre d'ions (dans notre cas Na⁺) extraits de la surface par un traitement chimique, rapporté à l'unité de surface. Une méthode simple appelée test d'alcalinité est habituellement employée pour mesurer le taux de lixivation : introduire une surface de verre traitée dans un volume d'eau distillée, procéder ensuite à un autoclavage à 120°C, puis réaliser un dosage acido-basique de l'eau. On remonte ainsi à la quantité d'alcalins passés en solution, et par différence avec une surface de verre non traitée, au taux de lixivation.

de lixivation en Na^+ tandis qu'une addition du même taux de B_2O_3 le diminue de 50%. L'utilisation d'un gaz contenant un taux d'humidité non nul favorise le taux de lixivation.

Plusieurs études ont tenté de mettre en évidence le profil de concentration de l'ion Na^+ en surface par diverses méthodes analytiques. Passl et al. [^{PAS85}] ont utilisé une méthode nucléaire (traceurs radioactifs) pour caractériser ce profil avant et après un traitement au SO_3 à faible température (116°C). On obtient les courbes représentées sur la Fig. 6.18.

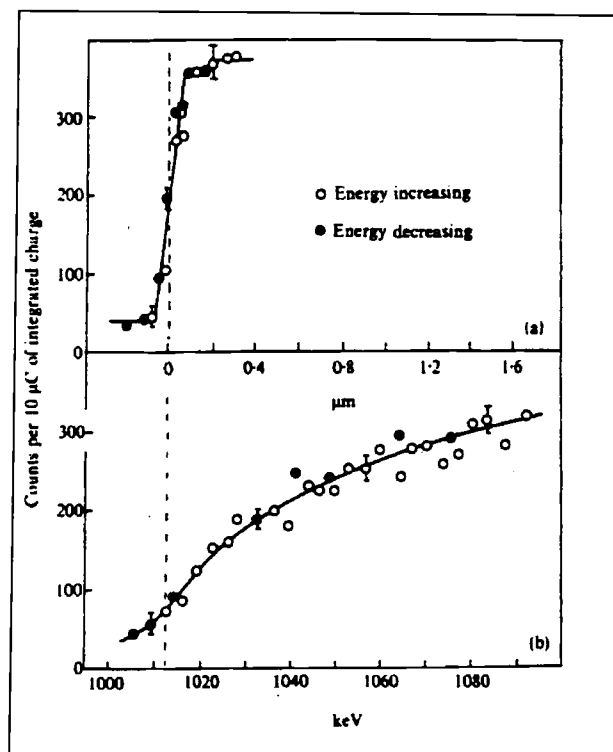


Fig. 6.18 : profils en Na^+ de verre traité(par SO_3) et non traité. Le profil supérieur concerne le verre non traité, celui inférieur le verre traité.

On note que dans le cas du verre traité, on n'a pas encore atteint la valeur de concentration moyenne de Na^+ (dans la masse) à 1600 nm de profondeur, ce qui signifie que ce type de traitement affecte des couches profondes du verre. Schaeffer et al. [^{SCH79}] ont réalisé le même type de mesures en prenant des verres à teneur en eau variable. Leur analyse, basée sur des profils de diffusion réalisés pour des températures de verre comprises entre 420°C et 770°C , établit que la mobilité du sodium dépend principalement du niveau d'impuretés de type hydroxyle contenu dans le réseau SiO_2 .

vi. Remarques

Les traitements de la surface du verre par des produits fortement agressifs apparaissent particulièrement efficaces pour élever la température de collage d'un couple verre-substrat donné.

^{PAS85} Passl, Coote. "Sodium depth profiling of sulphate-treated soda-lime glass". Physics and chemistry of glasses. Vol. 26 N°2, p 446 à 49.

^{SCH79} Schaeffer, Mecha, Steinmann. 1979. "Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content". J. of Am. Ceram. Soc. Vol. 62, (1979), N°7-8, p 343 à 346.

Remarquons dès à présent que la mise en œuvre industrielle de produits à risques, cités précédemment, semble délicate. De plus, les temps d'exposition aux gaz agressifs, tels qu'exprimés dans les publications précédentes, sont relativement longs (de l'ordre de la minute) et par conséquent incompatibles avec les temps caractéristiques du procédé industriel, tout du moins en ce qui concerne les articles de petites dimensions.

Les matériaux préconisés pour éviter le collage sont du type métallique faiblement oxydable ou bien non métallique de type carbure, nitrure ou borure. Remarquons également à ce niveau que ces matériaux céramiques s'intègrent difficilement, en raison de leur grande fragilité, à des organes mécaniques mobiles soumis à des chocs répétés et des vibrations. Une solution générale à ce type de problème consiste à considérer des matériaux type "cermet", alliant une plus grande ductilité à une dureté et une inertie chimique élevée.

7. Conclusion

Ce premier chapitre permet de mettre en évidence, à partir d'une description détaillée du cycle de formage verrier et de ses principaux défauts, le rôle et l'incidence du graissage manuel des cavités moulantes sur le procédé. Nous retenons en particulier les points suivants :

- risques opérateur ;
- encrassement de la moulure et encrassement général de l'environnement industriel;
- déstabilisation thermique du procédé : éjection obligatoire d'articles suite à un graissage ;
- évolution non contrôlée de la surface en contact avec le verre ;
- pollution des articles formés consécutivement à un graissage.

L'expertise du système actuel "graissé", met en évidence la forte évolution physico-chimique de l'interface verre-moule au cours de cycles de formage. Malgré ces inconvénients majeurs, la pratique du graissage manuelle reste à ce jour la seule solution valable sur le plan technico-économique. Des applications intéressantes de lubrification automatique du type "poteyage" se développent avec succès pour certains marchés, mais ne solutionnent en rien les aspects encrassement et risques opérateurs.

Dans ce contexte, la recherche d'un contact direct entre le verre et le matériau de moulure, permettant d'assurer normalement le formage des articles sans avoir recours à une lubrification manuelle ou automatique constitue un axe de recherche stratégique pour la société BSN.

Nous avons remarqué que la lubrification du moule s'avère indispensable à deux niveaux particuliers du formage de l'ébauche : dans un premier temps pour le chargement du gob à l'intérieur de la cavité et dans un second temps pour le démoulage de l'ébauche consécutif au pressage. Les conditions expérimentales liées à ces deux étapes sont différentes, ce qui nous amène à les distinguer tout au long de cette étude. L'étude bibliographique oriente les grands axes de recherche autour de quelques points apparaissant systématiquement dans les études antérieures. En effet nous retrouvons, aussi bien pour le contact dynamique que pour le contact

statique, l'influence de la nature du substrat et de sa morphologie de surface, l'influence du verre, en particulier de sa viscosité et de sa composition chimique superficielle.

Le chapitre suivant présente en détail cette orientation des recherches, ainsi que la méthodologie adoptée.

Chapitre 2

Axes de Recherche, Méthodologie

Nous avons identifié au chapitre précédent la problématique liée au graissage manuel des moules de verrerie, en particulier de son incidence négative sur le procédé de formage et sur l'environnement direct de la machine de production. Ce deuxième chapitre établit les axes de recherche permettant d'aboutir à la suppression de la lubrification des cavités pendant au moins quarante huit heures, et propose une méthodologie scientifique qui servira de fil directeur pour la suite de cette étude.

1. Axes de recherche

Ce paragraphe définit l'objectif à atteindre en terme de résultat. Ce résultat, comme nous l'avons déjà mentionné préalablement, est de supprimer le graissage des moules ébaucheurs pendant au moins 48 heures, en particulier pour le procédé "pressé soufflé" étroite ouverture, très exigeant d'un point de vue lubrification compte tenu du grand nombre de cavités montées sur une machine et des cadences importantes. La durée de 48 heures correspond à la rotation moyenne d'un moule ébauteur bière en fonte. En effet, ces ébaucheurs doivent subir périodiquement un nettoyage en raison de l'encrassement par la graisse ou bien encore des réparations mécaniques.

Compte tenu des informations bibliographiques et d'expertises apportées au chapitre 1, nous orientons notre recherche autour de deux pôles, centrés sur le procédé de formage de l'ébauche :

- 1- le procédé doit permettre le refroidissement de l'ébauche, c'est à dire, assurer des conditions particulières d'échange thermique entre le verre et le métal ;**
- 2- le procédé doit permettre une limitation des interactions entre le verre et le métal. Ces interactions, d'après les études antérieures, sont de natures mécaniques et physico-chimiques.**

Les objectifs cibles étant clairement définis, nous examinons à présent les moyens de les atteindre, c'est-à-dire la méthodologie générale, guide de cette étude.

2. Méthodologie

La définition de la méthodologie s'appuie sur deux familles de paramètres : d'une part les phénomènes physiques impliqués et d'autre part les leviers expérimentaux permettant de les aborder. Comme nous avons pu l'observer lors de l'expertise du système actuel présentée au chapitre 1, nous devons distinguer deux types de contact verre-métal, correspondant à deux étapes du procédé de formage de l'ébauche : un contact dynamique correspondant à la phase de chargement et un contact statique pour la phase de pressage-démoulage de l'ébauche.

2.1. Le procédé de formage de l'ébauche

Les deux types de contact décrits précédemment sont représentatifs de phénomènes physiques différents. En effet, la phase du procédé habituellement appelée chargement, caractéristique d'un contact verre-métal dynamique est contrôlée par les performances tribologiques du couple verre-métal en situation expérimentale de chargement. La seconde phase critique du formage de l'ébauche est le démoulage, caractéristique cette fois d'un contact verre-métal statique, et contrôlée par des phénomènes d'adhérence de ces deux matériaux. Le tableau suivant synthétise ces données :

Etape du procédé	Type de contact	Phénomène mis en jeu	Conditions expérimentales particulières
Chargement	Dynamique	Glisse	vitesse verre : 6 m/s
Démoulage	Statique	Adhérence	pression de contact : 2 à 3 bars

Notons que le chargement et le démoulage sont deux étapes chronologiquement enchaînées, et que les surfaces en contact sont les mêmes dans les deux situations. Par conséquent, les solutions envisagées pour l'amélioration du contact dynamique doivent impérativement satisfaire les conditions minimales requises pour le contact statique, et sont donc prioritaires sur les solutions d'amélioration du contact statique.

L'identification précise des deux phénomènes physiques mis en jeux nous permet de les aborder expérimentalement par le biais d'outils de caractérisation. Des outils expérimentaux originaux ont été créés spécifiquement pour l'étude individuelle du collage verre-métal et de la glisse verre-métal dans leurs conditions expérimentales respectives. Ces deux outils baptisés "capteur de chargement" et "presse à verre" sont présentés en détail au chapitre 3.

Examinons à présent les leviers expérimentaux à notre disposition pour atteindre les objectifs définis précédemment.

2.2. Les matériaux en contact

Les leviers expérimentaux à notre disposition pour agir sur le contact entre le verre et le métal, en conditions dynamiques ou statiques, se limitent aux matériaux en contact, le procédé étant imposé. Dans ce paragraphe nous détaillons, pour le verre et pour le matériau de moulure, d'une part les propriétés physiques incontournables imposées par le procédé, d'autre part les éléments bibliographiques permettant une sélection exhaustive de nouveaux matériaux, et enfin les choix justifiés des matériaux retenus pour l'approche expérimentale.

2.2.1. Le verre : méthodologie générale et choix

Les propriétés physiques du verre sont déterminées par sa composition chimique, qui elle-même est généralement dictée par les impératifs du marché (couleur, durabilité, ...). Nous disposons donc d'une faible marge de manœuvre à ce niveau. En revanche, les propriétés physico-chimiques superficielles du verre peuvent s'ajuster aux conditions de contact, par le biais de traitements de surface.

Le rôle du sodium dans le contact verre-métal est clairement mis en évidence dans la bibliographie présentée au chapitre 1. Il apparaît en conséquence intéressant de limiter l'interaction de cet élément avec le substrat de moulure, en opérant une extraction de cet élément de la surface avant contact ou bien en créant une barrière diffusionnelle, toujours avant contact.

La méthodologie retenue pour le matériau "verre" se résume donc en deux points :

1- composition massique : évaluation de différentes compositions de verre et son influence sur le contact avec le substrat. Les variables physiques à considérer dans cette partie concerne le couplage viscosité - température.

2- composition superficielle : évaluation de différents traitements de surface du gob, que l'on catégorise en deux groupes : les traitements de désalcalinisation et les traitements de barrière diffusionnelle.

Le second point est abordé par le biais de réacteurs expérimentaux spécialement conçus pour cette étude. Ces différents outils sont présentés en détail au chapitre 3. Les traitements de surface du gob sont sélectionnés sur la base d'un bilan bibliographique présenté au paragraphe suivant. Notons ici les orientations principales : la désalcalinisation superficielle est réalisée par application de produits agressifs type acide et la formation d'une barrière diffusionnelle par l'apport en surface de produits de type oxyde (bore, silicium, aluminium, potassium, ...).

2.2.2. Le verre : bilan bibliographique

De nombreux travaux étudient la modification de la composition chimique superficielle de surfaces de verre, sous l'action d'agents extérieurs. Ces modifications sont généralement réalisées par des traitements de surface aussi bien à "chaud" ($T \approx 700^\circ\text{C}$) qu'à "froid" ($T \approx 200^\circ\text{C}$), et ont pour but dans la majorité des cas d'augmenter la durabilité chimique du verre, par exemple au contact des aliments, ou encore d'augmenter sa résistance mécanique. Notons que peu de travaux étudient le traitement du verre au-dessus de la transition vitreuse. Pour un verre de type sodocalcique, l'élément principalement impliqué dans les interactions avec le milieu extérieur est la soude (voir Chap.1), qui a naturellement tendance à diffuser en surface pendant le refroidissement du verre. Geotti-Bianchini et al. [GEO95] ont analysé par XPS et SIMS la surface de gobs (récupérés en sortie de scoop), la surface intérieure et extérieure d'articles non recuits, la surface extérieure et intérieure d'articles recuits, ceci pour des grands et des petits contenants. Les auteurs constatent dans tous les cas un enrichissement de la surface en Na_2O par rapport à la composition moyenne en masse. Cet enrichissement est atténué dans le cas d'une recuisson, comme le montre le tableau suivant :

		SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	C
grand contenant	surface du gob	59,8	32,8	4,8	1,4	0,5
	intérieur article	57,8	31,8	6,8	0,6	1,6
	extérieur article	56,9	34,0	5,8	1,2	1,7
	intérieur recuit	65,1	24,8	5,8	1,3	1,2
	extérieur recuit	66,4	23,4	4,7	1,9	1,8
petit contenant	surface du gob	64,1	40,3	5,7	2,6	1,6
	intérieur article	55,9	32,4	6,3	0,9	1,9
	extérieur article	54,3	35,4	4,7	1,0	1,3
	intérieur recuit	56,7	35,3	5,9	1,2	0,8
	extérieur recuit	62,1	29,6	4,8	1,2	0,8
surface fracturée (réf.)		65,4	19,1	8,7	1,0	1,4

Ces auteurs concluent que la caractéristique principale d'un article en verre est sa concentration en alcalins, bien que les mécanismes d'enrichissement ne soient pas définitivement définis. Les épaisseurs affectées par ces gradients de concentration sont de l'ordre de 40 à 50 nm. On note également que le gob possède la plus grande concentration en Na_2O , qui diminue au cours des étapes consécutives du formage. Ces mesures confirment l'hypothèse d'une très grande mobilité de Na^+ dans le verre à l'état de pâte visqueuse. Cet état apparaît donc comme le plus favorable pour adapter chimiquement la surface du verre aux conditions de contact avec le métal.

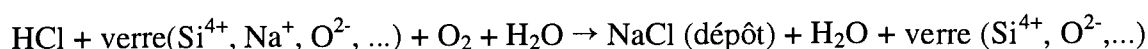
La neutralisation de l'agressivité induite par les ions alcalins peut s'effectuer de deux façons : d'une part la désalcalinisation superficielle du verre par réaction avec des agents chimiques extérieurs, d'autre part la création de barrières diffusionnelles, soit par diffusion en surface d'ions de valence élevée, soit en optimisant la composition massique du verre.

i. Traitements de désalcalinisation

Ces traitements consistent à extraire de la surface du verre le cation alcalin le plus mobile, c'est-à-dire le sodium. Les techniques décrites dans la littérature rapportent principalement des réactions à haute température entre la surface du verre et des gaz réactifs. Bien que les mécanismes fins de ces réactions soient rarement détaillés, quelques auteurs proposent des modèles dits "d'interdiffusion". Nous allons détailler des études portant sur des traitements par HCl , par gaz fluorés et enfin des gaz d'oxyde de soufre.

Traitements par HCl :

Le travail le plus connu dans ce domaine est celui de Winther et al. [^{WIN87}] qui ont étudié l'effet de mélanges de HCl dilué dans N_2 sur du verre au dessus de sa température de transition vitreuse. La réaction suivante est envisagée :



Ces traitements sont réalisés avec comme objectif le renforcement mécanique des articles. En effet, une surface désalcalinisée sera plus riche en silice, et donc moins susceptible de présenter des micro-fissures. Les auteurs ont quantifié expérimentalement l'effet de ces traitements sur la température de collage verre/métal. Divers métaux sont testés et classés selon leurs températures de collage (voir Chap.1.§6.3.3).

Schaeffer et al. [^{SCH86}] ont eux aussi étudié la désalcalinisation par HCl sur différents verres (sodocalcique, borosilicate, verre au plomb) pour des températures comprises entre 300°C et 700°C. Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il existe deux mécanismes d'extraction du sodium, dépendants de la température du verre. On enregistre en effet une diminution du taux d'extraction entre 450°C et 600°C, puis une augmentation pour les températures supérieures, comme le montre la Fig. 2.1.

^{WIN87} Winther S., Schaeffer H. " Effect of aggressive gases on the behavior of glass surfaces in contact with mold materials". *Glastech. Ber.* Vol.7, (1987) p184 à 190.

^{SCH86} Schaeffer H., Stengel M., Mecha J. " Dealkalisation of glass surfaces utilizing HCl gas". *J. of non-crystalline solids*, vol 80, (1986), p 400 à 404.

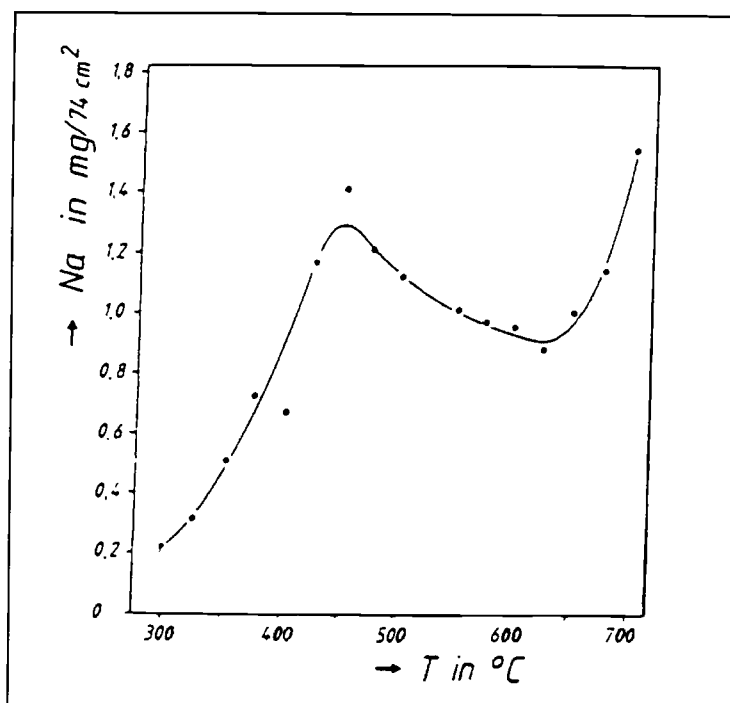


Fig. 2.1: extraction du sodium en fonction de la température, pendant 64 min. : détermination du sodium par spectroscopie de masse (d'après [SCH86])

Selon Schaeffer et al. [SCH86], le mécanisme mis en jeu entre 450°C et 600°C est un échange ionique (inter-diffusion) entre Na^+ et H^+ . On obtient ainsi une surface de verre hydrogénée constituée par des groupements silanols SiOH qui agit comme une barrière à la diffusion de Na^+ . Cette couche riche en silice est à l'origine du phénomène d'autolimitation du processus d'extraction. Lorsque la température avoisine la transition vitreuse, le mécanisme de désalcalinisation est la diffusion simultanée des ions Na^+ et O^{2-} vers la surface. On remarque que le phénomène d'extraction est maximum aux environs de la transition vitreuse. Ce traitement a également pour effet de voiler la surface d'un dépôt. Ce dépôt est composé de chlorures métalliques comme le chlorure de bore, plomb, aluminium fer ou manganèse, selon le type de verre. L'extraction de ces éléments constitue au même titre que la désalcalinisation, une modification de la surface du verre, qui peut s'avérer bénéfique en terme de résistance mécanique des articles.

Traitements par gaz fluorés :

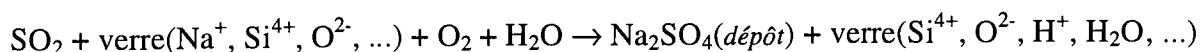
Hense et al. [HEN90] ont étudié l'effet de traitements avec les gaz : BF_3 , CH_3F , $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, SiF_4 , CF_4 , et les solutions pulvérisées : fluorobenzène, NH_4F , AlF_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, SnF_2 , TiF_4 , $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, H_2SiF_6 , sur des verres sodocalciques et à des températures comprises entre 500°C et 650°C. La concentration des agents réactifs se situe entre 1 et 5% (en volume) pour les gaz dans l'air, et entre 0,05 et 5% en masse pour les solutions. Selon ces auteurs, les mécanismes réactionnels des composés fluorés sont encore matière à débats. Les hypothèses émises à ce sujet impliquent un échange ionique : $\text{F}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$. L'échange ionique du type $\text{F}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$ crée une surface de verre faiblement polarisable, ce qui limite la migration des ions hydronium (H^+) et par conséquent permet d'augmenter la résistance chimique de la surface de verre. Il est également suggéré que

l'épaisseur de verre affectée par ce traitement (de l'ordre de 2 à 3 μm maximum) crée des contraintes compressives au refroidissement à cause d'un plus faible coefficient de dilatation, ce qui a pour effet d'améliorer la résistance mécanique de l'article. L'étude proposée par Hense et al. [HEN⁹⁰] suggère un mécanisme de réaction entre des fluorocarbones et le verre :

- ☑ Pour des températures inférieures à T_g , la désalcalinisation de la surface du verre est imputable à HF qui est lui-même produit par la décomposition du difluoroéthane. Le processus de désalcalinisation est une interdiffusion entre les ions Na^+ et les ions H^+ .
- ☑ Sur la zone de T_g , une couche de SiO_2 est formée en surface à cause de la condensation des groupements silanols.
- ☑ Au-delà de T_g , l'interdiffusion est ralentie du fait de la présence de la couche de SiO_2 décrite ci-dessus. Dès lors, la réaction de HF avec le verre est prépondérante (formation de SiH_4). En même temps, du fluor diffuse dans le verre. La bibliographie indique un coefficient de diffusion, pour le fluor, d'environ $8.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, à 600°C . Cette migration du fluor provoque une "ouverture" du réseau vitreux, avec comme conséquence une diminution superficielle de la viscosité.
- ☑ Dans le cas d'un traitement combiné 1.1-difluoroéthane/ SO_3 , il est très difficile de réaliser une désalcalinisation homogène sur toute la surface du verre, ce que l'on observe au MEB.
- ☑ Le mécanisme proposé ci-dessus s'applique également à des composés de type $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}$, qui se dégradent en HF au contact du verre. Par contre, ce n'est plus valable pour les composés de type CCl_2F_2 ou CF_4 . Ce premier produit se décompose en COCF_2 plus Cl_2 au dessus de 750°C et en présence d'oxygène. Si la réaction se fait en présence d'eau, la décomposition apparaît dès 400°C avec formation de HCl qui joue un rôle désalcalinisant par lui-même. En ce qui concerne le tétrafluorométhane, il se décompose à partir de 1000°C en présence d'oxygène, en COF_2 qui au contact du verre forme du SiF_4 .

☞ Traitements par gaz soufrés :

Plusieurs travaux [RYD⁸²] et [MOC⁶⁵] font état de traitements par SO_2 et SO_3 , dans un cadre industriel, entre la machine de formage et l'arche de cuisson. Comme précédemment, le but de ces travaux est soit d'améliorer la résistance mécanique, soit d'augmenter la durabilité chimique. Ces auteurs proposent des mécanismes réactionnels, également publiés par Douglas et al. [DOU⁴⁹] en 1949 :



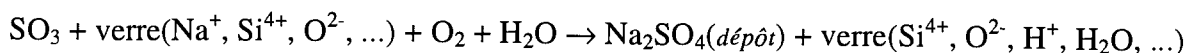
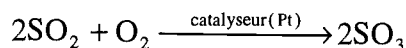
^{HEN⁹⁰} Hense C., Mecha J., Schaeffer H. "treatment of soda-lime-silica glass surface with fluorine-containing gases". *Glastech. Ber.* Vol 63, n° 5, (1990) p 127 à 134.

^{RYD⁸²} Ryder R., Poad W., Pantano C. "Improved internal treatments for glass containers". *J. of the Canad. Ceram. Soc.* Vol. 51, (1982) p 21 à 28.

^{MOC⁶⁵} Mochel E., Nordberg M., Elmer Th. "Strengthening of glass surface by sulfur trioxide treatments". *J. of the Am. Ceram. Soc.* Vol 49, n° 11, (1965), p 585 à 589.

^{DOU⁴⁹} Douglas R., Isard J. "The action of water and of sulfure dioxide on glass surface". *Sheffield meeting*, (1949), p289 à 235.

Cette équation montre un échange entre l'ion hydronium de l'eau et l'ion sodium du verre. Cet échange s'arrêterait vite si le SO_2 ne réagissait pas avec les ions sodium arrivant en surface. Les auteurs [DOU⁴⁹] proposent d'augmenter cet échange ionique ($\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$) en oxydant le SO_2 en SO_3 avant son contact avec le verre. Cette réaction d'oxydation est réalisée grâce à un catalyseur, comme le montrent les réactions suivantes :



On s'aperçoit que les produits des réactions avec SO_2 ou SO_3 sont les mêmes, seul change le rendement de la réaction. Ce rendement apparaît comme proportionnel à la racine carrée du temps, ce qui indique une réaction de diffusion selon une loi de Fick. Douglas et al. [DOU⁴⁹] ont conclu que la réaction avec SO_2 saturé avec H_2O est limitée par le taux de diffusion des ions sodium à la surface. Dans une atmosphère cette fois non saturée en H_2O , la réaction est limitée par le taux de diffusion du sodium à travers une couche superficielle de verre compacte, cette compaction étant due à un processus de déshydratation.

Mochel et al. [MOC⁶⁵] ont examiné l'influence de la teneur en alumine du verre sur le phénomène de désalcalinisation. On constate qu'en augmentant la teneur en Al_2O_3 , on diminue l'extraction des ions alcalins, mais par contre on augmente l'épaisseur de la couche affectée par cette réaction, comme le montrent les Fig. 2.2 et Fig. 2.3 .

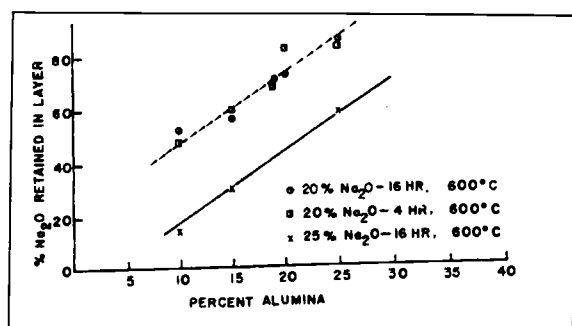


Fig. 2.2 : rétention de soude après traitement en fonction de la teneur en alumine (d'après [MOC⁶⁵]).

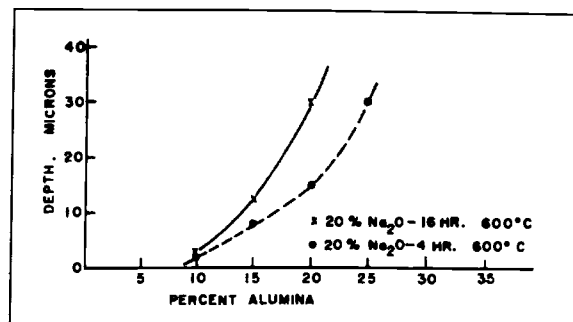


Fig. 2.3 : épaisseur de la couche affectée par le traitement, en fonction de la teneur en alumine (d'après [MOC⁶⁵]).

Le profil de concentration en sodium après traitement a l'allure suivante (Fig. 2.4)

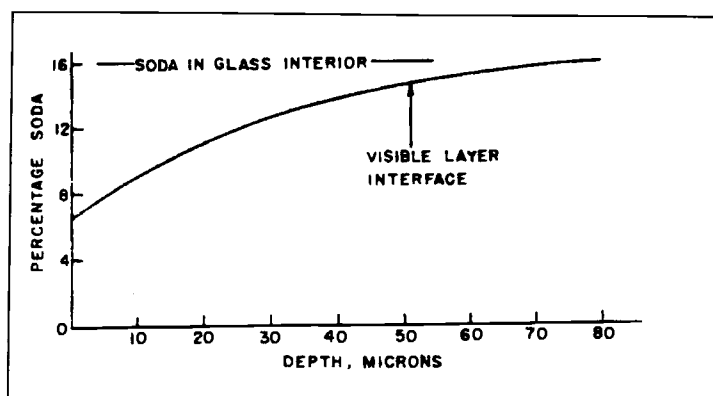


Fig. 2.4 : profil de concentration en soude après traitement (d'après [MOC⁶⁵]).

Ryder et al. [RYD82] ont réalisé le même type d'expériences entre 500°C et 800°C, avec du SO₃ et un mélange F/SO₃. Ces expériences ont été menées dans un cadre industriel de formage du verre creux, entre la machine de formage et l'arche de recuisson. Des analyses de surface des articles sont réalisées par SIMS, et représentées sur les courbes suivantes :

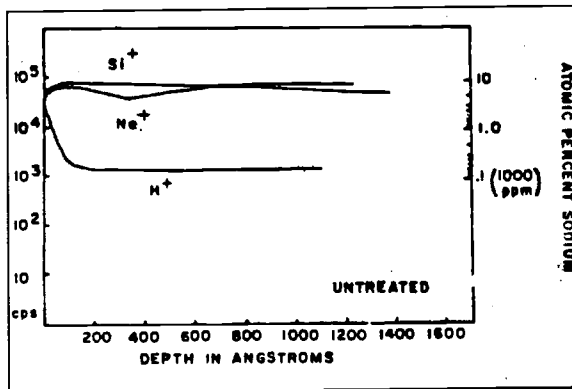


Fig. 2.5 : analyse SIMS verre non traité (d'après [RYD82]).

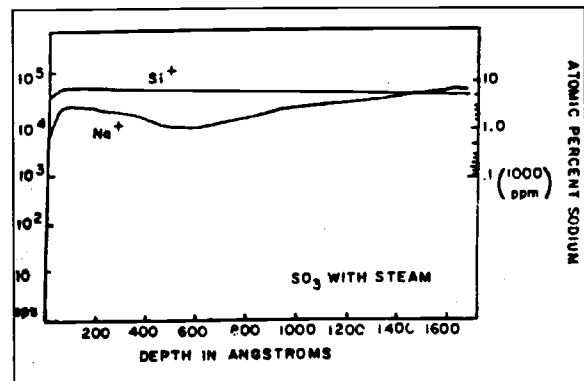


Fig. 2.6 : analyse SIMS verre traité vapeur SO₃ (d'après [RYD82]).

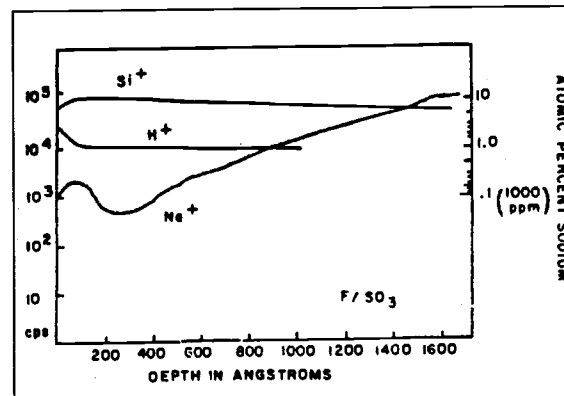


Fig. 2.7 : analyse SIMS verre traité F/SO₃ (d'après [RYD82]).

Ces analyses montrent clairement l'efficacité de désalcalinisation superficielle (< 200 nm) du traitement F/SO₃ par rapport aux autres.

Une étude [SHA84] rend compte d'expériences de désalcalinisation par les gaz suivants : difluorodichlorométhane (plus connu sous le nom de fréon-12) et un mélange équimolaire de fréon-12 et SO₂. La grandeur mesurée ici est le taux de lixiviation de sodium : V_{Na+} , qui correspond à la quantité d'ions Na⁺ extraits d'une surface (S) de verre pendant un temps τ , et recueillis dans un volume d'eau distillée (V). On le calcule comme suit :

$$V_{Na+} = \frac{C_{Na+} \times V}{S \times \tau} \times 100 \text{ en mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$$

avec : V_{Na+} : taux de lixiviation, C_{Na+} (mg/l) : concentration en Na⁺ dans la solution après lavage de la surface de verre à l'eau distillée, V (l) : volume de solution utilisé, S (cm²) : surface de l'échantillon de verre, τ (min.) : temps de traitement. Le résultat obtenu est décrit sur la Fig. 2.8:

SHA84 Sharagov V.A., Yashchishin I.N. "Kinetics of leaching silicate glasses with gaseous reagents". *Zurnal Prikladnoj Himii*. (1984), Vol. 57, N° 2, p 258 à 262.

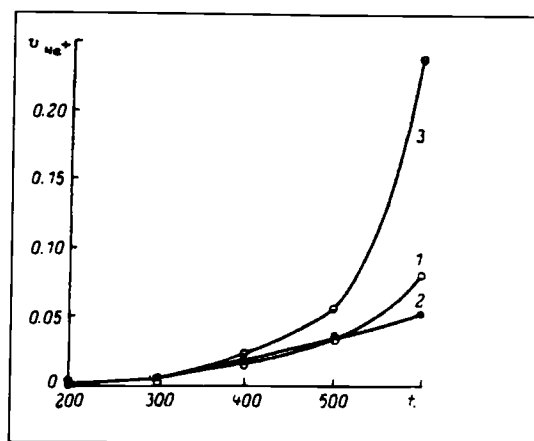


Fig. 2.8 : effet de la température sur le taux de lixiviation pour : (1) traitement au difluorodichlorométhane, (2) SO_2 , (3) mélange équimolaire de (1) et (2) (d'après [SH84]).

Les auteurs font les remarques suivantes :

- ☑ le taux de lixiviation est maximum au début du traitement puis diminue progressivement.
- ☑ l'augmentation du débit de gaz ne permet pas d'augmenter la vitesse de lixiviation.
- ☑ Le processus de désalcalinisation est favorisé quand on utilise un verre binaire (silice et soude) car le taux de soude est proportionnellement plus élevé que dans un verre multicomposants, et la diffusion des Na^+ en provenance des couches profondes est plus facile.
- ☑ Une addition de 0,05 mole de Al_2O_3 à un verre binaire (Na_2O et SiO_2) multiplie par 3 le taux de lixiviation en Na^+ , tandis qu'une addition du même taux de B_2O_3 , le diminue de 50%.
- ☑ L'utilisation d'un gaz contenant un taux d'humidité non nul favorise le taux de lixiviation.

ii. Formation d'une barrière diffusionnelle

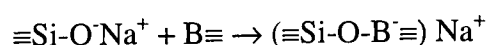
La neutralisation de la mobilité de la soude par une "barrière diffusionnelle" peut être réalisée par une modification de la surface de l'échantillon (barrière superficielle) ou bien par une adaptation de la composition de masse de l'article, en bénéficiant notamment de l'effet alcalin mixte.

☞ L'oxyde de bore :

Yoldas et Hanson [YOL86] ont réalisé une barrière à la diffusion des ions alcalins par la modification d'une couche superficielle de verre d'environ 10 nm. Cette modification est réalisée par diffusion de bore. Ainsi la migration des alcalins est entravée par l'interaction du bore avec les sites actifs du réseau qui sont à l'origine de ce phénomène de migration. La caractérisation de la surface du verre modifié, par les spectroscopies SIMS, et IRRS, a montré une diminution de la concentration en oxygène non-pontant, dans l'épaisseur affectée. La technique expérimentale de traitement employée ici est la pulvérisation d'une solution d'alcool pur avec du $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ et d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ (ce dernier peut être remplacé par un composé organométallique), sur du verre float chauffé (composition non indiquée). Une température optimale du verre pour réaliser les expériences, semble se situer entre 500°C et 600°C.

^{YOL86} Yoldas B.E., Hanson M.E., Duffer P.F. "Formation of an alkali diffusion barrier glass surface". (1986).

Un tel traitement du verre permet de limiter efficacement l'apparition de voiles d'exsudation, traduction visible de la migration des alcalins à la surface du verre, sous l'influence d'agents extérieurs (température, pH de la solution en contact). L'efficacité de ce traitement dépend de la température du verre : 40 secondes à 600°C contre 20 minutes à 500°C, sont nécessaires pour limiter de façon satisfaisante l'apparition d'un voile. Les auteurs [YOL86] proposent un mécanisme de barrière diffusionnelle. Les analyses d'extrême surface (< 50 nm) ne révèlent que de très faibles concentrations de bore (environ 1,5 % atomique) sur les verres traités. D'autre part l'analyse XPS de ces verres montre une diminution d'oxygène non pontant, associée à la diffusion du bore. Le fait qu'une faible quantité de bore suffise à bloquer la diffusion du sodium, montre, d'après les auteurs, qu'un petit nombre de sites actifs, ou couloirs, contribuent à la migration de la totalité des alcalins. De ce fait, les ions oxygène non pontant (ONP) des sites concernés se transforment en oxygène pontant (OP) (on sait que la liaison de l'ion sodium au réseau est de nature ionique). La diffusion du bore par les sites actifs et la conversion associée des oxygène non-pontant en oxygène pontant, avec un changement de valence du bore (de 3 à 4, déterminé expérimentalement par IRRS), démobilise le sodium dans le réseau du verre :



La charge négative associée à l'entité BO_4 est localisée à l'intérieur d'un tétraèdre comme le montre la Fig. 2.9:

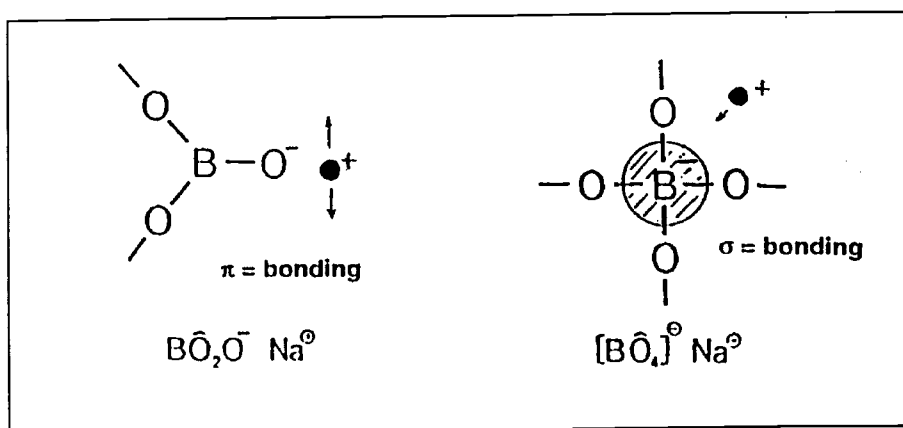


Fig. 2.9 : représentation schématique de l'effet de la valence du bore sur sa liaison. La charge négative associée à la valence 3 du motif BO_2O^- est délocalisée dans le réseau, par conséquent favorise la mobilité du sodium. Par contre la charge négative associée à la valence 4 du motif $[\text{BO}_4]^-$ est localisée dans un tétraèdre, piège pour le Na^+ (d'après [YOL86]).

L'effet de ce tétraèdre est de piéger le Na^+ et par conséquent d'établir une barrière diffusionnelle efficace.

En conclusion de ce travail, on peut dire que la conversion des ONP en OP du réseau vitreux déjà formé, par la diffusion d'un formateur de réseau comme le bore, ne crée pas seulement une structure moins favorable à la mobilité ionique, mais également une structure plus résistante aux attaques nucléophiles.

☞ L'oxyde de silicium :

Il existe de nombreuses études visant la création d'une couche de silice vitreuse pure à la surface des articles. Les techniques généralement employées font appel à un dépôt CVD (Chemical Vapor

Deposition) sur du verre déjà mis en forme. Un rapport interne BSN [^{R190}] fait état de dépôts en phase vapeur sur des articles sortis de machine ($T \approx 600^\circ\text{C}$) de :

- ☑ tétraéthyl orthosilicate (TEOS) : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$
- ☑ isopropyltitanate (IPT) : $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$
- ☑ tétraisocyanate silane (TICS) : $(\text{NCO})_4\text{Si}$

Le TEOS et le TICS se décomposent pour une température et une pression donnée, en donnant naissance à du SiO_2 en surface de l'article traité. Mizuhashi et Gotoh [^{MIZ86}] ont étudié à 500°C l'effet d'une couche de silice, déposée sur un verre sodocalcique, sur la migration des alcalins à la surface. Plusieurs techniques de dépôt sont employées : évaporation, sol/gel puis cuisson et enfin CVD à partir d'un mélange de monosilane et d'oxygène. Les résultats de cette étude sont très clairs : les couches de silices permettent de diminuer considérablement la diffusion du sodium, comme le montrent les Fig. 2.10 et Fig. 2.11.

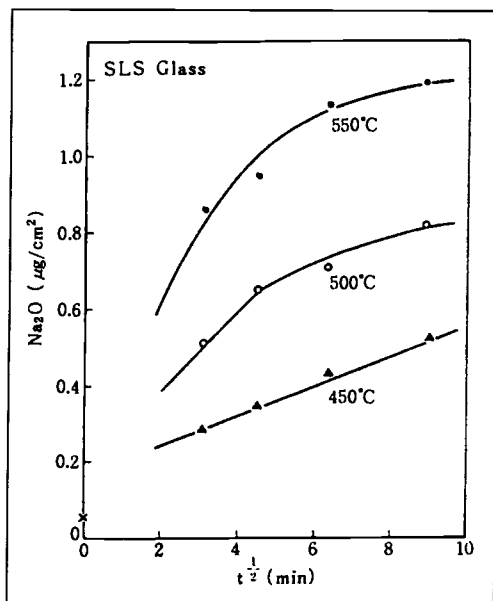


Fig. 2.10 : extraction de Na_2O en fonction du temps et de la température (d'après [^{MIZ82}]).

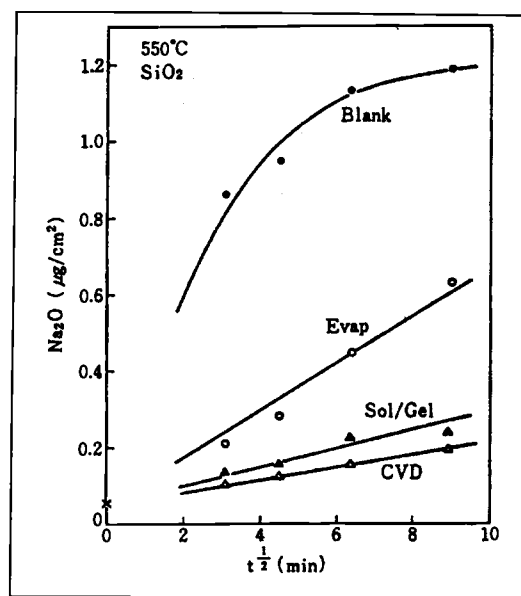


Fig. 2.11 : extraction de Na_2O en fonction du temps et de la température, pour des couches de silices d'environ 100nm, obtenues par divers procédés (d'après [^{MIZ82}]).

iii. Rôle de la composition de masse sur la diffusion des alcalins

Peu d'études portent précisément sur ce sujet. Nous avons vu précédemment [^{MOC65}] que dans le cas d'un verre binaire ($\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$) traité par un mélange de $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$, l'addition de 0,05 mole de Al_2O_3 multiplie par 3 le taux de lixiviation en Na^+ , mais que par contre l'addition de la même quantité de B_2O_3 le diminue par 2.

^{R190} Rapport interne BSN. "Dépôts de silice en phase vapeur". (1990).

^{MIZ86} Mizuhashi M., Gotoh Y. "Effect of silicon oxide coatings on the out-diffusion of alkali from soda-lime silica glass". Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., Vol36, N°1, (1986), p1 à 14.

☞ L'oxyde d'aluminium :

Cette influence de l'alumine paraît surprenante, puisque son rôle dans un système sodocalcique consisterait plutôt à refermer les coupures du réseau, comme l'explique Scholze [SCH80]. En effet, en introduisant Al_2O_3 dans un tel système, on offre à l'ion Al^{3+} la possibilité de se coordonner pour former des groupements $[\text{AlO}_4]$ à partir des oxygène non-pontant plus facilement polarisables, devenant ainsi un formateur de réseau. La coordination de $[\text{AlO}_4]$ est la même que dans $[\text{SiO}_4]$, et un ion Al^{3+} est effectivement capable de se substituer dans la structure vitreuse à un ion Si^{4+} . Mais l'élément important vient du fait que ces deux cations possèdent des valences différentes, et c'est grâce aux ions alcalins, qui conduisent à la formation des oxygènes non-pontants, que l'indispensable équilibre des valences est atteint. La Fig. 2.12 représente le remplacement de 2 SiO_2 par 1 Al_2O_3 .

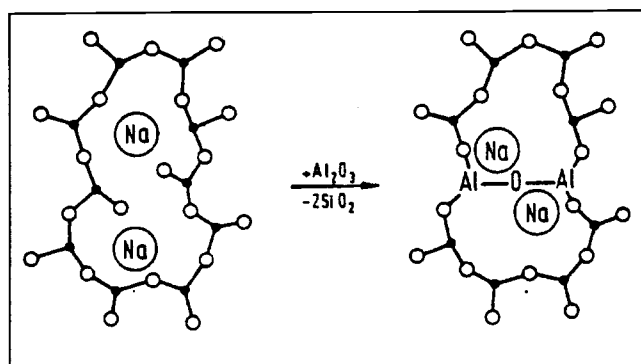


Fig. 2.12 : représentation schématique du remplacement de SiO_2 par Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium (la quatrième valence est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure. ● Si ; ○ : O (d'après [SCH80])).

On constate sur cette figure qu'au voisinage de tout ion Al^{3+} , il y a un ion Na^+ , qui dans ces conditions, contribue à refermer les coupures du réseau.

☞ L'oxyde de bore :

Toujours selon Scholze, l'oxyde de bore possède un rôle analogue à celui de l'alumine. Le positionnement de cet élément à l'intérieur de verres de borates ou borosilicates est assez complexe. Cependant pour se représenter la façon dont B_2O_3 s'y insère, on peut par analogie avec Al_2O_3 , admettre l'existence dans la structure de tétraèdres $[\text{BO}_4]$, l'équilibre des charges étant assuré par des ions voisins Na^+ . Le remplacement de SiO_2 par B_2O_3 conduit à la fermeture des coupures et, de ce fait, au renforcement de la structure, de la même façon que dans le remplacement de SiO_2 par Al_2O_3 .

Comme nous l'avons déjà dit, une amélioration de la durabilité chimique d'un verre face à des agents agressifs (acides) peut être obtenue par la neutralisation de la mobilité du sodium. On a l'habitude de quantifier cette durabilité chimique par des tests de lixiviation que nous avons déjà évoqués. Notons que tout renforcement du réseau agit dans le sens d'une diminution de l'attaquabilité par des acides.

Nous avons vu que l'on peut obtenir de tels renforcements en introduisant Al_2O_3 et B_2O_3 , mais aussi MgO , ZnO ou PbO , grâce auxquels on obtient des verres très résistants. Toutefois, si la

teneur en Al_2O_3 devient assez élevée pour que le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ dépasse 1, les ions Al^{3+} que l'on introduit dans le verre au-delà de cette limite se comportent comme des modificateurs de réseau et l'attaquabilité augmente à nouveau.

La vitesse de lixiviation dépend non seulement de la quantité de modificateurs, mais aussi de leur nature. Ainsi l'ion Na^+ est moins solidement lié à la structure du verre que l'ion Li^+ mais plus que l'ion K^+ , ce qui a pour conséquence une attaquabilité plus faible des verres contenant Li_2O et une attaquabilité plus forte pour les verres contenant K_2O . Ceci provient de l'intensité des champs alcalins, que l'on peut représenter par l'indicateur électrostatique de Dietzel : (Z/a^2) , où (Z) est la charge de l'ion et (a) la distance R-O. Ce rapport (Z/a^2) représente la force de la liaison R-O. Plus ce rapport sera élevé, plus l'ion concerné sera immobilisé dans le réseau vitreux.

☞ L'oxyde de potassium :

Chao, Jinshu et Liping [^{CHA95}] ont étudié l'effet du remplacement d'une petite quantité de Na_2O par du K_2O , tous les autres composants restant constants, sur la corrosion du verre plat. Les résultats de cette étude montrent un maximum de durabilité (minimum d'alcalins passés en solution), pour un ratio $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 0,051$ en masse (Fig. 2.13).

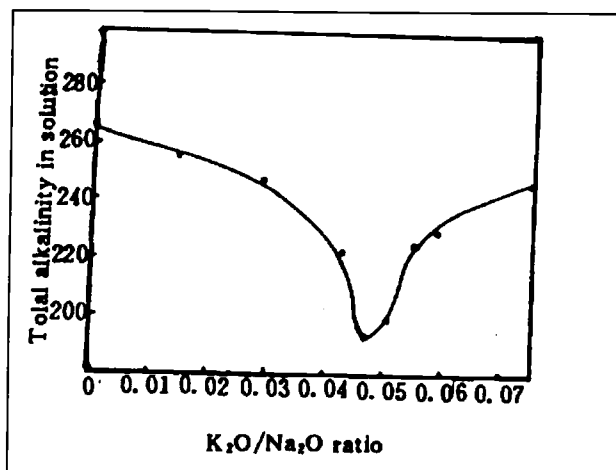


Fig. 2.13 : alcalins passés en solution ($\mu\text{g/g}$) en fonction du rapport $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ dans le verre (d'après [^{CHA95}]).

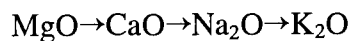
On note donc l'influence considérable du remplacement d'une très faible quantité d'un ion par un autre, ce qui a pour origine l'effet alcalin mixte. Cependant, dans ce processus, tous les ions ne sont pas équivalents, et les auteurs utilisent ici comme critère discriminant le rapport (Z/a^2) décrit précédemment. Si l'on calcule ce rapport pour Na_2O , K_2O , CaO et MgO :

oxyde	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
Z/a^2	0,18	0,13	0,36	0,47

et que l'on compare ces données avec le coefficient relatif d'extraction α (données expérimentales) :

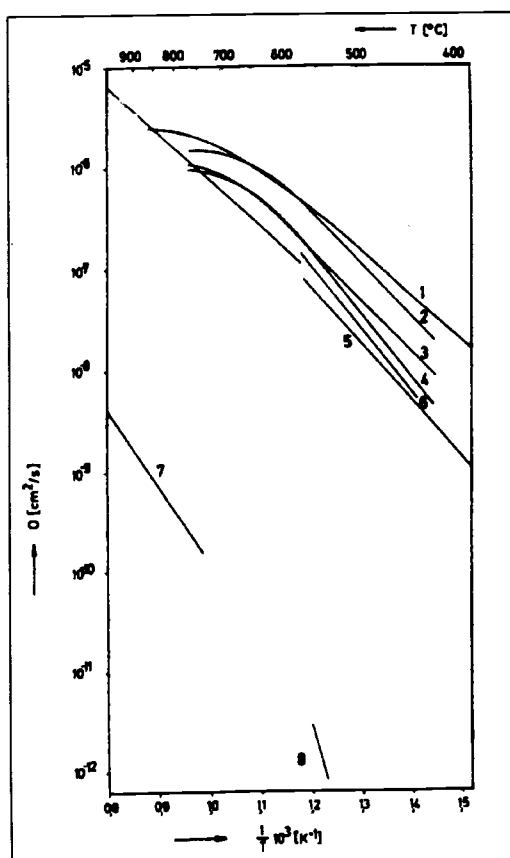
oxyde	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
α	0,10	0,13	0,04	0,01

on constate que l'extraction des oxydes alcalins R₂O est plus importante que les oxydes alcalino-terreux RO. On peut alors classer en fonction du rapport Z/a^2 différents oxydes par ordre croissant de mobilité ionique :



Les groupements OH :

Schaeffer, Mecha et Steinmann [^{SCH78}] ont étudié par une méthode de traceurs radioactifs, la mobilité des ions sodium dans plusieurs verres de silicate possédants des teneurs en groupement [OH] variables. On trouve qu'une augmentation de cette teneur en OH dans SiO₂ réduit considérablement la mobilité du sodium. Les auteurs déduisent des coefficients de diffusion pour différents verres, en fonction de la composition et de la température, reportés sur la Fig. 2.14. Les verres n°1 à n°6 contiennent moins de 5 ppm de OH, alors que les verres n°7 et n°8 en contiennent beaucoup plus (1200 ppm).



courbe	Na (ppm)	OH (ppm)	Cl
1	0,55	<0,2	240
2	1,70	<0,2	210
3	3,2	1,4	160
4	2,6	4,5	230
5	8,1	< 4	-
6	9,2	4	47
7	0,08	1200	60
8	2,5	1200	65

Fig. 2.14 : coefficients de diffusion de Na en fonction de la température pour des verres de SiO₂ (d'après [^{SCH78}]).

^{SCH78} Schaeffer H., Mecha J., Steinmann J. "Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content". J. of the Amer. Ceram. Soc. Vol 62, n° 7, (1978), p 343 à 346.

Cette figure indique que la diffusion du sodium dans le réseau vitreux dépend principalement de la teneur en OH du verre. Plus la teneur en OH est élevée, plus la diffusion du sodium est ralentie, et ceci dans des proportions considérables (6 ordres de grandeur). Les auteurs proposent comme explication à l'immobilisation du sodium, un mécanisme parallèle à l'effet alcalin mixte auquel on a recours pour les verres de silice et de soude. Dans ce cas, on considère que H^+ se comporte comme un ion alcalin. Cet effet mixte fait en sorte que si la teneur en OH augmente, alors comme nous l'avons dit la diffusion de Na^+ diminue, mais par contre la diffusion de H^+ augmente. L'interaction entre ces deux cations est à l'origine du blocage possible du sodium dans le réseau vitreux.

2.2.3. *Le moule : méthodologie générale et choix*

Le matériau de moulure doit répondre à un certain nombre de caractéristiques imposées par le procédé de formage et les lois physiques régissant la vitrification. Ces exigences sont de nature :

- **thermique** : le rôle du moule est de refroidir efficacement l'article. Ses propriétés de conductivité et de capacité calorifique sont donc des propriétés essentielles. On cherchera par conséquent à éviter les effets de barrière thermique ou encore des capacités calorifiques trop faibles.
- **mécanique** : les moules subissent des chocs au moment de la fermeture des coquilles. Les arêtes, fortement sollicitées, doivent dans ces conditions conserver leur géométrie initiale. C'est pour cette raison que les arêtes des moules en fonte actuellement en service sont renforcées par métallisation d'un métal plus dur (base nickel).
- **dimensionnelle** : les jeux fonctionnels assurant le fonctionnement des divers emboîtements mécaniques doivent être maintenus jusqu'à au moins 550°C sous peine de blocage. Une excellente stabilité dimensionnelle est donc requise pour le matériau de moulure (faibles coefficients de dilatation, faible oxydation, ...).
- **physico-chimique** : comme nous l'avons déjà dit, nous cherchons, dans le cas d'un moule non lubrifié, à limiter l'évolution physico-chimique de la surface moulante. Ces évolutions concernent la croissance de couches d'oxydes, la transformation morphologique de la surface et toutes autres interactions pouvant agir sur la stabilité chimique ou structurale du substrat.

La difficulté majeure de cette partie, consacrée au substrat de moulure, est de pouvoir discuter indépendamment de l'effet individuel de chacune de ces propriétés sur le contact verre-substrat. Ces propriétés se combinant sous la forme de comportements, nous sommes amenés à faire un choix de matériaux basé d'une part sur le bilan bibliographique exposé au chapitre 1 et d'autre part sur une étude bibliographique prospective sur des matériaux haute température pour application tribologique, présentée au paragraphe suivant.

Le choix des matériaux¹ retenus pour l'étude du contact verre-substrat est résumé dans les points suivants :

¹ Les propriétés de tous les matériaux utilisés dans cette étude sont reportées en annexe 2.

- **métaux purs** : une série de métaux purs ou faiblement alliés est sélectionnée dans le cadre de la compréhension de l'influence de la composition élémentaire d'un substrat sur le contact verre-métal. Des métaux dits "modèles" sont choisis selon des critères thermodynamiques. Nous choisissons le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, le chrome, le titane et l'aluminium, dont les enthalpies libres de formation des oxydes sont reportées dans le tableau suivant :

matériau	cuivre	nickel	cobalt	fer	chrome	titane	aluminium
ΔG (kcal/mole) à 500°C	-55	-80	-85	-97	-140	-190	-225

- **bases fer** : nous distinguons ici les fontes et les alliages type aciers inoxydables. Les fontes sont les matériaux actuellement utilisés couramment dans l'industrie verrière. Nous choisissons d'une part des fontes à graphite sphéroïdal (GS) à différents teneurs en carbone et silicium et d'autre part des fontes à graphite lamellaire (GL) et vermiculaires (GV). En ce qui concerne les alliages inoxydables nous choisissons une nuance particulière référencée "acier inox 1" pour ses caractéristiques thermiques adaptées au cahier des charges verrier, pour sa dureté et son inertie chimique.

- **bases nickel et cobalt** : ces bases sont retenues pour leurs propriétés d'inoxidabilité, d'inertie chimique et de dureté. Les nuances retenues sont sélectionnées selon des critères thermiques, comme pour les alliages bases fer.

- **composites métal-lubrifiants solides** : une classe de matériaux, appelés commercialement "abradables", est constituée de particules métalliques enrobées de lubrifiant solide projetées thermiquement sur un substrat métallique. Ces matériaux sont généralement employés dans des assemblages mécaniques à jeux fonctionnels nuls, c'est-à-dire que les pièces en mouvement relatif prennent leurs dimensions respectives par abrasion réciproque des surfaces en contact. Ces matériaux sont réputés pour leurs faibles coefficients de frottement dus à la présence de lubrifiants solides dans la structure et pour leur inertie chimique due à l'emploi de métaux à base nickel ou cobalt.

- **cermets et quasicristaux** : ces matériaux possèdent en général une grande dureté, une grande inertie chimique et en ce qui concerne les quasicristaux une faible énergie de surface. Le problème de fragilité caractéristique des céramiques peut être atténué par l'emploi de cermets plus ductiles. Comme nous le verrons par la suite, cette classe de matériaux présente un intérêt important du fait de leur parfaite stabilité chimique jusqu'à des températures élevées.

2.2.4. Le moule : bilan bibliographique

Comme nous l'avons constaté au premier chapitre, peu d'informations recommandent directement des matériaux présentant un comportement tribologique verre-substrat performant. On note juste quelques recommandations pour des alliages à base nickel ou cobalt. Ces travaux attirent cependant l'attention sur l'intérêt de limiter la dégradation physico-chimique de la surface du substrat au cours des cycles de frottement et de pressage. La dégradation de la surface est principalement liée à deux causes : d'une part la transformation de la morphologie sous l'effet de l'abrasion par le verre, et d'autre part la croissance de couches d'oxydes activées par la

température moyenne (environ 500°C) et le cyclage thermique dû aux contacts répétés avec le verre. C'est donc naturellement que les auteurs de ces travaux se sont orientés vers des substrats durs et inoxydables.

Comme nous l'avons dit, le caractère prospectif de cette étude nous pousse à établir un bilan des matériaux à vocation tribologique, utilisés dans une gamme de température 400°C - 800°C. Nous nous plaçons donc dans un régime de lubrification faisant appel à des couches minces douées de propriétés de cisaillement faibles. Ces couches peuvent être rapportées à la surface d'un substrat sous forme d'un revêtement, ou bien provenir de l'oxydation du substrat lui-même, ou bien encore découler de réactions tribochimiques ayant lieu dans le contact. Il existe plusieurs classifications couramment admises des matériaux pour application tribologique haute température. L'une d'elles, proposée par Bhushan et Gupta [^{BHU91}], distingue les matériaux massifs, les revêtements mous, les revêtements durs et les traitements de surface. En ce qui concerne les revêtements qualifiés de "mous", ceux-ci semblent plutôt réservés à des mécanismes clos où le matériau à bas point de fusion peut être contenu dans le contact. Dans le cas des surfaces moulantes, on s'orientera vers des matériaux durs offrant une excellente résistance à l'usure, ou encore des matériaux composites métal ou céramique/ lubrifiants. Etudions à présent les possibilités offertes par les métaux et alliages dans un premier temps et les cermets et céramiques dans un second temps.

i. Métaux et alliages

D'un point de vue général, les métaux possédant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour des températures supérieures à 500°C (voire 700°C) sont particulièrement intéressants. On retrouve dans cette catégorie le nickel, le chrome, le cobalt, le fer et le molybdène. Notons que ces métaux sont disponibles industriellement à l'état d'alliages dont les propriétés thermiques peuvent varier considérablement en fonction des constituants additionnels. Les matériaux à base fer seront choisis non pas sous forme de fonte mais plutôt sous forme d'alliages inoxydables.

Des alliages à base nickel ou cobalt baptisés Triballoy sont décrits dans la littérature comme résistants à l'usure et à la corrosion [^{CAM74}]. Nous nous intéressons particulièrement à une nuance particulière référencée "Triballoy X", faisant l'objet d'un brevet dédié aux moules de verrerie et outillages connexes [^{BRE87}]. Les auteurs revendiquent l'abaissement de la force de collage (et non une augmentation de la température de collage) grâce à l'action des oxydes de molybdène MoO₃ volatils à partir de 600°C. Ces auteurs font ainsi une analogie avec le graphite, dont l'oxyde se sublime également à partir de 400°C.

^{BHU91} Bhushan B., Gupta B.K. "Handbook of tribology". Mc Graw Hill ed. 1991.

^{CAM74} Cameron C.B., Triballoy, nouveaux matériaux intermétalliques résistant à l'usure et à la corrosion, le cobalt, (1974) p49 à 53.

^{BRE87} Brevet européen, revêtement permanent anti-adhérent de moules de verrerie et outillages connexes, N° 0 274 959 A1. Déposée le 23.12.87.

ii. Cermets et quasicristaux

Les cermets représentent des solutions "matériaux" alternatives aux solutions traditionnelles offertes par les métaux massifs, dans des conditions de température, d'usure et de corrosion importantes [DUM⁹⁵][PAW⁹⁵]. Notons que l'application directe de céramiques ne semble pas indiquée compte tenu du battement thermique de la surface et des sollicitations mécaniques supportées par le moule, notamment en terme de chocs. La classe des cermets, en revanche permet d'allier les propriétés thermiques et d'inertie chimique d'une céramique avec les propriétés mécaniques d'une matrice métallique. En ce sens les cermets constituent un groupe de matériaux intéressants pour une application verrière.

Les cermets sont généralement employés sous forme de revêtement sur un substrat métallique et non pas sous forme massive. Les technologies d'application de ces revêtements conditionnent pour une bonne part les propriétés de la couche obtenue. C'est pour cette raison que l'on observe un développement considérable des technologies d'application depuis les dix dernières années. Comme nous l'avons dit, un cermet est composé d'une matrice métallique, généralement à base de nickel et chrome ou bien de cobalt et d'une céramique sous forme de poudre. A priori tous types de céramique sont envisageables : oxyde, nitrure, carbure, borure et silicure. Cependant il faut tenir compte d'un certain nombre de contraintes liées aux techniques d'application, par exemple dans le cadre d'une projection plasma à l'air les composés du cermet devront posséder une excellente stabilité thermique et résistance à l'oxydation. D'autre part la céramique et le métal de la matrice doivent être en équilibre thermodynamique stable, et enfin les propriétés thermomécaniques de la couche et du substrat doivent être compatibles. Ces dernières considérations limitent donc l'étendue des possibilités d'utilisation des différentes céramiques, et ceci sans tenir compte de l'aspect très pragmatique de la réalisation à l'échelle industrielle par des fournisseurs également contraints par des aspects économiques. Cette synthèse n'est donc pas intrinsèquement exhaustive, mais présente les différentes solutions envisageables et disponibles sur le marché.

Le frittage et la projection thermique sont les deux techniques d'application d'un cermet sur un substrat métallique. Compte tenu des formes des articles de moulure, nous ne nous intéresserons qu'aux techniques de projection thermique. La qualité de la couche formée dépend de l'énergie mise en jeu lors de la projection. Cette énergie est disponible sous forme de vitesse et de température, comme le montre la Fig. 2.15 d'après [BER⁹⁶]. On remarque que les deux techniques "reines" sont le HVOF (High Velocity OxyFuel) et la projection par canon à détonation (DGS), qui permettent d'atteindre un excellent niveau énergétique sans toutefois surchauffer les constituants au risque de les dégrader comme dans le cas de la projection par plasma. Par conséquent on observe une tendance industrielle récente de réaliser des revêtements "hardmetal-like coatings" par des technologies haute vitesse. D'autre part les méthodes de projection plasma

DUM⁹⁵ Dumon P. "Revêtements par soudage et projection thermique". Tome 1. Publication du Soudage et de ses Applications.(1995).

PAW⁹⁵ Pawlowski L. "The science and engineering of thermal spray coatings". Ed. Willey (1995).

BER⁹⁶ Berger L., Hermel W., Vuoristo P., Mantylä T., Lengauer W., Ettmayer P. "structure and properties of hardmetal-like coatings prepared by thermal spray processes". Euro PM'96 Coatings/Ultrahard Materials, (1996), p443 à 450.

ou chalumeau impliquent une reprise des surfaces par usinage, ce qui peut, selon les cas, poser des difficultés non négligeables compte tenu de la dureté des couches obtenues. Ce problème peut être évité avec les techniques hautes vitesses (HVOF, DGS) en obtenant directement une surface fonctionnelle. On cherchera donc à employer préférentiellement ces dernières techniques.

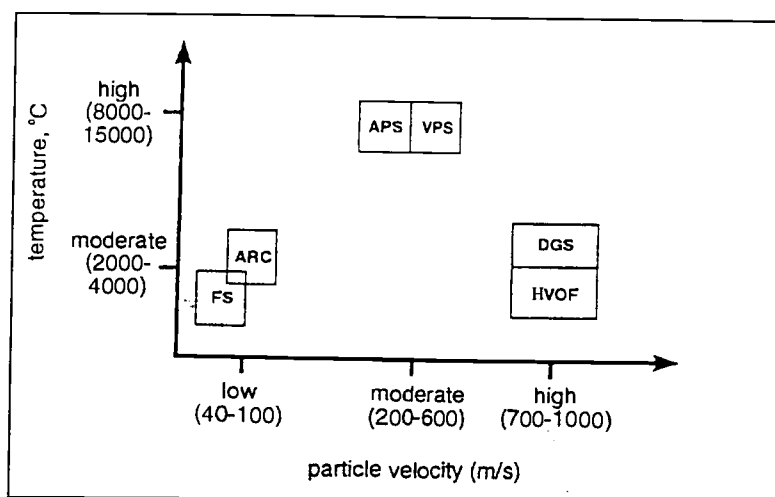


Fig. 2.15 : représentation schématique des paramètres vitesse et température pour différents procédés de projection thermique. FS : projection par flamme, ARC : projection par arc, VPS : projection plasma sous vide, APS : projection plasma atmosphérique, DGS : projection par canon à détonation, HVOF : projection oxy-fuel haute vitesse. [BER96].

Nous présentons à présent différents revêtements cermet disponibles commercialement.

Les carbures :

Le carbure de tungstène (WC) est sans doute le matériau le plus utilisé industriellement. Il s'allie avec une base cobalt ou nickel + chrome pour donner des couches fortement résistantes à l'abrasion. Cependant sa faible résistance à la corrosion et sa température maximale d'utilisation de 450°C le limite à des applications de coupe.

Le carbure de chrome (Cr_3C_2) possède une excellente résistance à la corrosion et une limitation thermique à 760°C [PET95][PIR96][IRO94]. Par opposition avec les autres carbures, le Cr_3C_2 peut former une phase liquide pendant sa projection, ce qui l'avantage face aux techniques de projection haute vitesse / basse température. Pour ce carbure on utilise principalement un liant Ni+Cr pour une stabilité thermodynamique optimum. Enfin le carbure de titane (TiC) possède une grande dureté et une faible densité (4.9). Notons également un faible coefficient de frottement réciproque (0.2), environ 3 fois inférieur à celui de l'acier / acier. En revanche le TiC possède une faible résistance à la corrosion et une limitation thermique à 400°C, ce qui le limite, comme le WC à des applications de coupe. Le carbure de silicium (SiC) et le carbure de bore (B_4C) restent réservés à des applications spéciales, et ne bénéficient pas d'une distribution commerciale élargie.

PET95 Peters J.A., Ghasripour F. "Sliding wear behaviour of carbide coatings". Proceedings of the 8th national thermal spray conference, 11-15 september 95, Houston Texas.

PIR96 Pirso J., Kallas P. "Wear-resistance of non-tungsten cemented carbides". Euro PM'96, properties and testing. p333 à 338.

IRO94 Irons G., Kratochvil W.R., Bullock W.R., Roy A. "Investigation of erosion resistance chromium carbide coatings sprayed with the high pressure HVOF process". Proceedings of the 7th national thermal spray conference 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts.

En ce qui concerne les techniques de projection, le WC et le Cr_3C_2 peuvent être appliqués par plasma, HVOF et DGS, alors que le TiC ne peut être appliqué que par plasma.

Conclusion : seul le carbure de chrome est un candidat potentiel à une application verrière.

Les nitrures :

On retrouve couramment dans cette catégorie le nitrure de titane (TiN) et le nitrure de chrome (CrN). Le TiN possède un excellent coefficient de frottement réciproque mais est limité en température vers 600°C . En revanche le CrN est limité à 800°C , ce qui le rend candidat aux applications verrières.

Les oxydes :

Les matériaux les plus diffusés de cette catégorie sont l'alumine (Al_2O_3) et un mélange ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) avec un liant cobalt. Ces matériaux possèdent alors des propriétés de résistance à l'abrasion et à la corrosion satisfaisantes et possèdent une température maximale d'utilisation importante (entre 700°C et 950°C). On trouve également l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et l'oxyde de zirconie (ZrO_2) qui sont limités thermiquement vers 700°C . Les techniques de projection sont ici limitées au chalumeau et au plasma.

Quasicristaux

L'histoire des quasicristaux débute en 1982 quand Dan Shechtman découvre son premier spécimen [SOR97]. La compréhension des nouvelles symétries interdites a été trouvée, après nombre de controverses, dans une généralisation des règles cristallographiques dans des espaces de dimensions supérieures à trois. Nous n'aborderons ici que l'aspect des propriétés de ces matériaux. Les quasicristaux montrent une grande dureté, un faible frottement, une résistance à l'oxydation et à la corrosion, une faible conductivité thermique et électrique et enfin des propriétés optiques particulières. En revanche, leur extrême fragilité à température ambiante les prive d'une utilisation sous forme massive, mais plutôt sous forme de revêtements sur des substrats métalliques [BES97]. Bien qu'une très large gamme de matériaux ait été trouvée pour former des phases quasicristallines, il est difficile de former un revêtement, par les techniques classiques, possédant la stoechiométrie et la structure cristallographique désirée. Les quasicristaux du système Al-Cu-Fe ont été très étudiés en raison de leur stabilité pour des températures proches du point de fusion, leur coût raisonnable, leur disponibilité et leur non-toxicité. Les revêtements peuvent être obtenus par projection thermique ou bien par PVD. Comme nous l'avons dit précédemment, nous portons uniquement notre attention sur les techniques de projection thermique. Pour les quasicristaux les techniques de plasma (atmosphérique) et HVOF sont envisageables.

Les propriétés tribologiques des matériaux quasicristallins sont liées à leur très faible énergie de surface et aussi aux propriétés thermomécaniques particulières. Le graphe représenté sur la Fig. 2.16 montre un test comparatif (bille/plan) d'un acier carbonitruré et d'un matériau quasicristallin

^{SOR97} Sordet D.J., Dubois J.M. "Quasicrystals : perspective and potential applications". MRS bulletin, nov. 97. P34 à 39.

^{BES97} Besser M.F., Eisenhammer T. "Deposition and application of quasicrystalline coatings". MRS bulletin, nov. 97. P59 à 64.

massif. Ce dernier conserve un faible coefficient de frottement tout au long du test, alors que l'acier se dégrade à cause de l'introduction de particules d'usure dans le contact.

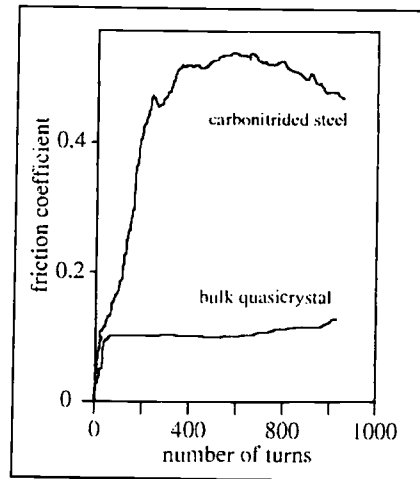


Fig. 2.16 : test comparatif sphère/plan d'un quasicristal massif et d'un acier carbonitruré.^[SOR97].

En conclusion, les quasicristaux du système Al-Cu-Fe déposés par procédé HVOF semblent, en raison de leurs propriétés tribologiques et de leur résistance à l'oxydation, des candidats potentiels pour une application verrière.

Chapitre 3

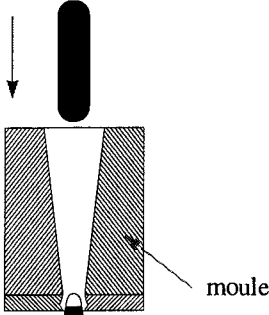
Outils Expérimentaux et Modélisation

Cette partie présente les outils expérimentaux spécialement créés pour l'étude des contacts dynamiques et statiques. La réalisation de ces outils représentant un élément important et original de ce travail, nous donnons ici des indications descriptives détaillées. Comme nous l'avons constaté dans la bibliographie du premier chapitre, peu d'outils existants permettent d'aborder, de façon satisfaisante, l'examen de ces contacts. C'est pourquoi nous choisissons d'approfondir ici la justification expérimentale et théorique de ces nouveaux dispositifs.

1. Etude du contact dynamique verre-métal : le capteur de chargement

1.1. présentation

Notre objectif vise à caractériser de manière simple et fiable le frottement verre-métal dans les conditions les plus représentatives du chargement de la paraison dans le moule ébaucheur. Ces conditions expérimentales sont approximativement les suivantes :

$T_{\text{verre}} = 1100^{\circ}\text{C}$	
$T_{\text{métal}} = 500^{\circ}\text{C}$	
$\eta = 900 \text{ Pa.s}$	
selon la composition du verre	
$V_{\text{initiale}} = 6 \text{ m/s}$	
$M_{\text{verre}} = 0.3 \text{ à } 0.6 \text{ kg}$	
temps de contact verre-métal $\approx$ de 0.05 s	

Ces conditions étant contraignantes, il apparaît alors difficile de les simuler à l'échelle du laboratoire, compte tenu de la vitesse et de la masse du verre. A ce propos, Trier [^{TRI72}, ^{TRI78}] insiste sur les difficultés expérimentales rencontrées lors de ses essais en laboratoire, et signale qu'en revanche des simulations sur site industriel seraient trop délicates et trop onéreuses.

D'un point de vue général, l'étude tribologique d'un contact entre deux corps dont l'un est visqueux impose de prendre certaines précautions, tant au niveau des choix technologiques pour la mesure qu'au niveau de l'interprétation des résultats. Les techniques tribométriques habituellement utilisées avec des solides ne peuvent satisfaire notre besoin, si l'on souhaite rester dans une gamme de viscosité de verre inférieure au point de ramollissement. La conception d'un nouveau tribomètre verrier s'inscrit dans ce contexte.

Dans le cas du frottement sec entre deux solides, la loi la plus simple est celle de Coulomb que l'on peut écrire :

$$T = \mu.N$$

^{TRI72} Trier, W., Hassoun, F. " Mechanics of sliding of hot viscous glass on metal surfaces". Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. **45**, (1972), N° 6, p. 271-276.

^{TRI78} Trier, W. " Sliding behaviour of hot viscous glass on metal surfaces". Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. **51** (1978), N° 9, p. 240-243.

c'est-à-dire que la force de frottement T devient directement proportionnelle à la charge normale statique N appliquée sur le contact glissant. Pour le cas du frottement entre un solide et un corps visqueux, la définition même du coefficient de frottement n'est pas immédiate. L'énergie totale dissipée dans le système se répartit entre le frottement local régi par un coefficient d'interface et la déformation visqueuse dépendante de ce coefficient d'interface ainsi que de la vitesse de déformation et des propriétés rhéologiques du corps visqueux. En première approximation, nous utilisons localement un coefficient d'interface suivant la loi de Coulomb.

Les éléments bibliographiques détaillés au Chap.1§1.6 font apparaître la rugosité du substrat et la viscosité du verre comme facteurs influents sur le contact dynamique verre-métal. Les dispositifs expérimentaux employés pour ces études ne permettent pas de maîtriser finement ces deux paramètres. En effet, la grande dimension des substrats en forme de goulotte rend difficile la réalisation et le contrôle de morphologies de surface précises. De même, la cinématique de contact, la pression verre-substrat et la température du substrat ne peuvent être contrôlés précisément.

Le nouveau dispositif présenté plus en détail par la suite est positionné en lieu et place du moule ébaucheur sur la machine de formage. Une section entière de la machine est donc consacrée à l'expérimentation alors que les autres continuent la production. En raison de cet environnement industriel contraignant, l'appareil a fait l'objet d'une conception simplifiée au maximum. Celui-ci, baptisée "capteur de chargement" (C.D.C.), est représenté sur les Fig. 1.1 et Fig. 1.2.

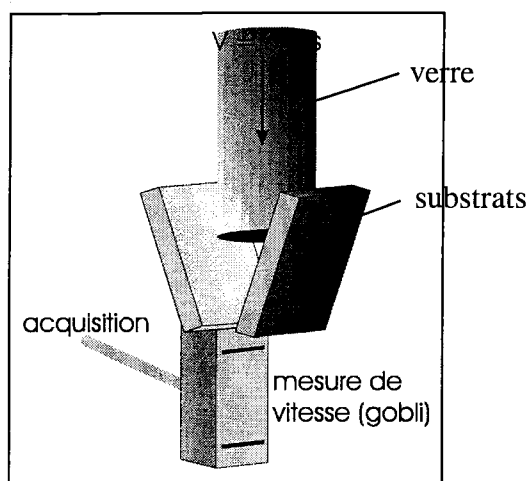


Fig. 1.1 : perspective schématique du C.D.C.

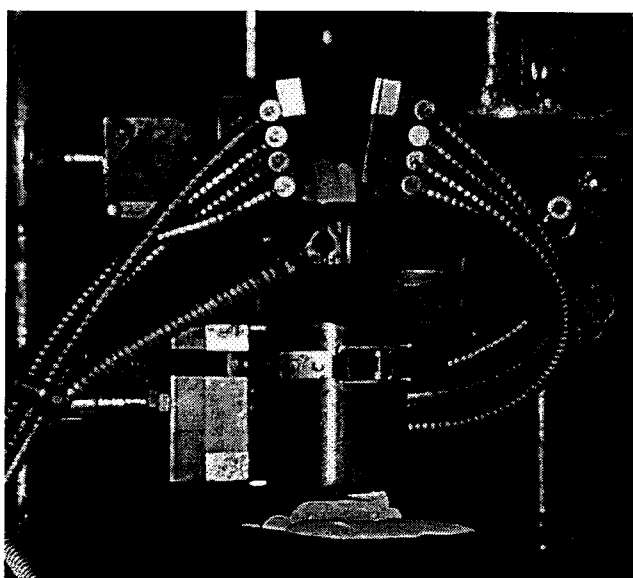


Fig. 1.2 : photographie du dispositif C.D.C

Le principe de ce capteur consiste à mesurer l'énergie cinétique dissipée par une paraison lors de son passage à travers une filière, à partir d'une vitesse initiale V_0 . Comme dit précédemment, cette dissipation est répartie entre l'énergie de déformation visqueuse et l'énergie dissipée dans le frottement. La démarche expérimentale chronologique a consisté à réaliser des expérimentations avec, dans un premier temps, une filière conique et, dans un deuxième temps, avec une filière cylindrique. Les deux géométries de contact sont présentées sur les Fig. 1.3 et Fig. 1.4.

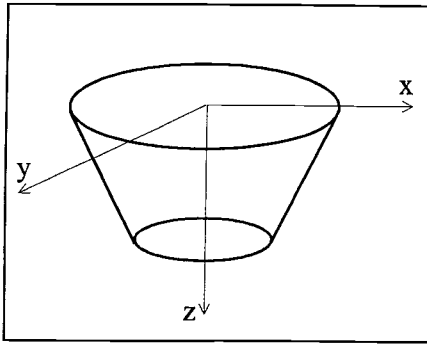


Fig. 1.3 : filière conique

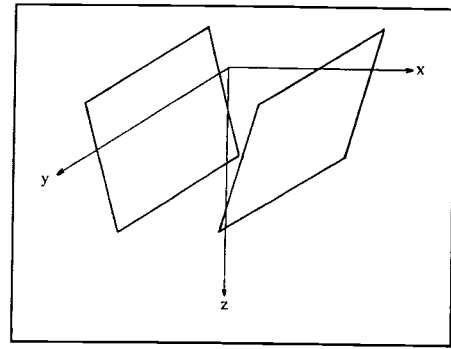


Fig. 1.4 : filière cylindrique

La filière conique est un entonnoir de rayon de sortie a_1 et de demi angle au sommet 10° . La filière cylindrique est constituée de deux échantillons plats disposés l'un en face de l'autre, inclinés d'un angle α réglable de 10° à 30° , et espacés de la distance $2.a_1$ (Fig. 1.5). Pour la suite de l'étude, l'angle des échantillons plats reste fixé à 10° .

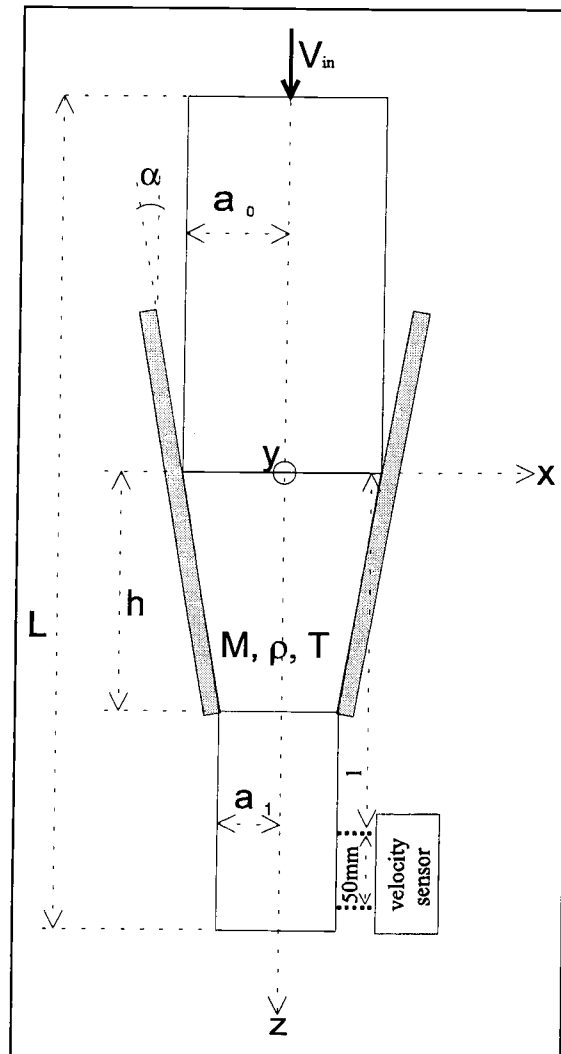


Fig. 1.5 : vue schématique du dispositif C.D.C

La température des échantillons peut être réglée entre 20° et 600°C grâce à un chauffage électrique par cartouches thermiques. Dans le cas de la filière cylindrique, l'angle α et l'écartement $2.a_1$ sont réglables manuellement. Pour la filière conique, le réglage du diamètre de

sortie ($2.a_1$) est réalisé par changement de cône. Sous les échantillons est placé un capteur de vitesse (porte infrarouge) qui enregistre la vitesse V_{out} de sortie du cylindre de verre. Ce capteur est le GOBLI 2 produit par la société British Glass. La vitesse V_0 correspond à la vitesse V_{in} du verre lors du premier contact avec la filière ($t = 0$). La Fig. 1.6 montre un exemple expérimental obtenu avec la filière cylindrique.

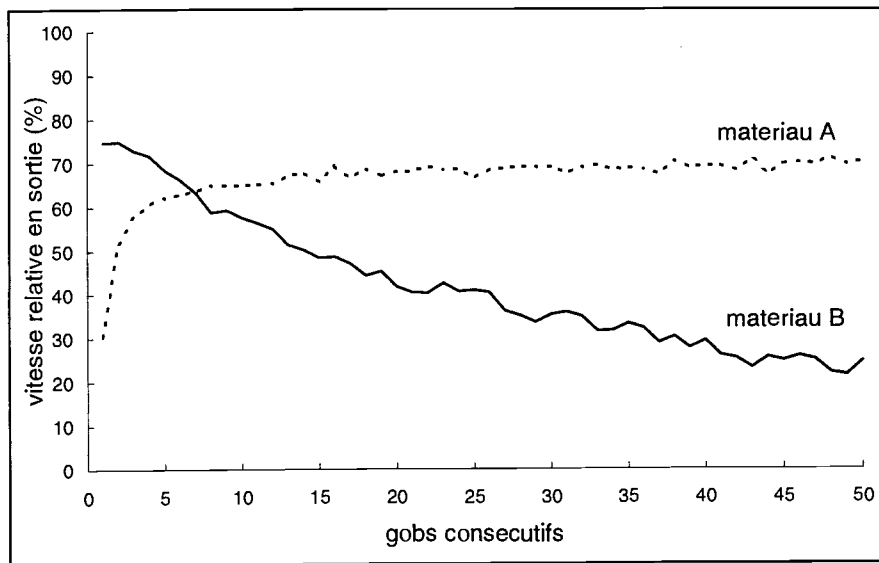


Fig. 1.6 : exemple expérimental obtenus sur deux matériaux différents.

La vitesse relative reportée sur l'axe des ordonnées correspond à la vitesse V_{out} mesurée rapportée à la vitesse V_0 . Deux types de courbes sont présentés, correspondant aux matériaux A et B. Pour le cas A, la vitesse relative se stabilise à 70% après un régime transitoire de 5 gobs. Au contraire, le matériau B voit sa vitesse relative décroître progressivement. Le même test est réalisé avec la filière conique dans des conditions similaires, c'est-à-dire en utilisant un cône de demi angle au sommet α et de diamètre de sortie $2.a_1$, tels que α et $2.a_1$ soient identiques aux paramètres utilisés précédemment avec la filière cylindrique. Dans ces conditions le cylindre de verre ne peut traverser la filière, et reste bloqué dans l'entonnoir conique. La géométrie de la filière semble donc avoir un rôle majeur sur la réponse du dispositif, et en première analyse, la filière cylindrique paraît plus adaptée à une caractérisation du frottement verre-métal.

Nous proposons de justifier la pertinence de l'outil cylindrique par une approche de modélisation mécanique. De manière à expliquer ces résultats, le champ cinématique du cylindre de verre a été étudié pour les deux cas de filière. Il apparaît que les modes de déformation obtenus avec la filière conique dissipent environ quatre fois plus d'énergie que ceux obtenus dans le cas cylindrique. Une explication à ce phénomène est la liberté latérale d'expansion autorisée par la filière cylindrique, ce qui est exclus avec un cône.

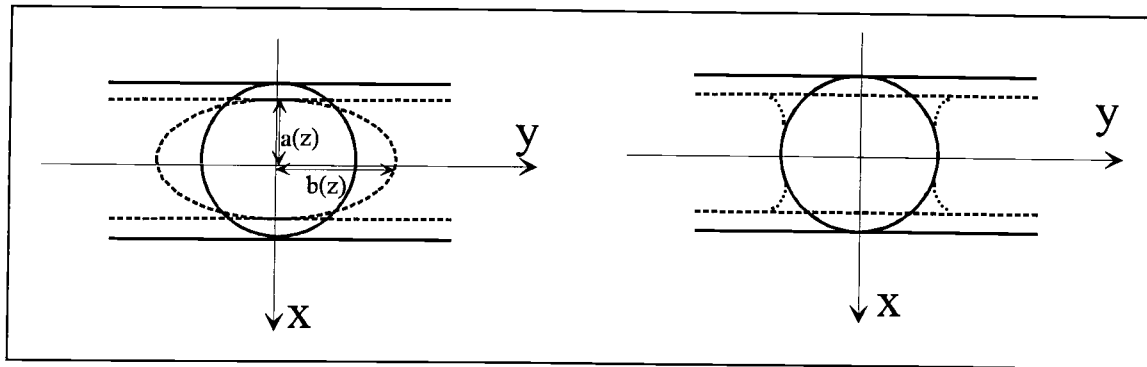


Fig. 1.7 : modes de déformation possibles du cylindre de verre dans le cas particulier d'une filière cylindrique : élargissement globale (à gauche) ou déformation localisée (à droite).

Plusieurs modes de déformation peuvent être imaginés avec la filière cylindrique (Fig. 1.7). Par exemple un élargissement global dans la direction y ou bien une déformation localisée aux zones de contact. Le modèle développé dans la suite concerne uniquement le cas d'un élargissement global dans le sens y . Une comparaison entre les données calculées et expérimentales justifiera au final le choix de cette hypothèse.

L'étude est présentée en deux parties :

1- une première étape consiste à calculer l'énergie de déformation dissipée dans le verre visqueux lors du passage dans la filière. La méthode repose sur la construction d'un champ cinématiquement admissible, qui dans le cas cylindrique sera choisi de manière à minimiser l'énergie dissipée associée. Le résultat de cette étape montrera que la filière cylindrique autorise des modes de déformation moins consommateurs d'énergie que pour la filière conique, conformément aux expérimentations.

2- la seconde étape est une analyse mécanique globale du mouvement tenant compte de l'énergie calculée précédemment et du frottement verre-métal. Une équation du mouvement est proposée, donnant la vitesse du cylindre en fonction du temps, du coefficient de frottement et des autres paramètres expérimentaux.

1.2. modélisation mécanique¹

1.2.1. évaluation des champs cinématiques admissibles

L'énergie de déformation du gob à travers les différentes filières est calculée en faisant, dans un premier temps, les hypothèses suivantes :

- le verre est un fluide visqueux newtonien incompressible ;
- l'écoulement est permanent, c'est-à-dire que la vitesse d'entrée reste constante ($V_{in} = V_0$).

¹ La modélisation du capteur de chargement fait l'objet d'un article à paraître :

Falipou M., Sidoroff, F., Donnet Ch., "a new method for measuring friction between hot viscous glass and metals", Glastechn. Ber., accepté pour publication mars 98.

Considérons $a(z)$ et $b(z)$ les coordonnées, mesurées à l'altitude z et reportées sur les axes respectifs x et y , de la surface du cylindre de verre dans la filière. Dans le cas cylindrique comme dans le cas conique, $a(z)$ est imposé par la forme de la filière et vaut $a_0 - \alpha.z$ en faisant l'approximation usuelle pour les petits angles : $\alpha \approx \tan(\alpha)$. Pour obtenir $b(z)$ il convient de distinguer les cas :

- dans le cas conique, la symétrie de révolution autour de l'axe z impose $b(z) = a(z) = a_0 - \alpha.z$;
- dans le cas cylindrique, $b(z)$ définit une surface libre et doit être choisi de manière à minimiser l'énergie dissipée associée à la cinématique. Notons que pour tout z , la surface correspondante doit rester elliptique, c'est-à-dire $S(z) = \pi.a(z).b(z)$. Deux formes sont étudiées :

i) forme en " β " : $b(z) = a_0 + \beta.z$ donc $S(z) = \pi.(a_0 - \alpha.z).(a_0 + \beta.z)$;

ii) forme en " γ " : $S(z) = \pi.(a_0 - \gamma.z)^2$ donc $b(z) = \frac{(a_0 - \gamma.z)^2}{(a_0 - \alpha.z)}$;

Remarquons que ces deux formes incluent le cas conique dans le cas particulier où $\alpha = \gamma = -\beta$. Déterminons à présent le champ des vitesses : $\vec{V}(x, y, z) = V_x, V_y, V_z$. Ce champ peut aussi s'écrire sous la forme $V_x = A(z).x$, $V_y = B(z).y$, et $V_z = V(z)$. La conservation du débit implique la relation :

$$V_z.S(z) = V_0.S_0.$$

Examinons séparément chacune des deux formes précédentes.

☞ Forme en " β " :

la relation de base : $b(z) = a_0 + \beta.z$ implique $B(z).(a_0 + \beta.z) = \beta.V_z$ et $A(z).(a_0 - \alpha.z) = -\alpha.V_z$. La relation de conservation du débit amène :

$$V_z = \frac{V_0.a_0^2}{(a_0 - \alpha.z).(a_0 + \beta.z)}$$

ce qui donne, en utilisant les deux relations traduisant les conditions aux limites :

$$(eq.1.1) \Rightarrow A(z) = -\frac{\alpha.V_0.a_0^2}{(a_0 - \alpha.z)^2.(a_0 + \beta.z)} \quad \text{et} \quad (eq.1.2) \Rightarrow B(z) = \frac{\beta.V_0.a_0^2}{(a_0 - \alpha.z).(a_0 + \beta.z)^2}$$

☞ Forme en " γ " :

la relation de base sur la surface $S(z)$, couplée à la relation de conservation du débit donne :

$$V_z = \frac{V_0.a_0^2}{(a_0 - \gamma.z)^2}$$

La condition aux limites $V_x = \alpha.V_z$ à $x = (a_0 - \alpha.z)$ fournit le résultat :

$$(eq.1.3) \Rightarrow A(z) = -\frac{\alpha.V_0.a_0^2}{(a_0 - \gamma.z)^2(a_0 - \alpha.z)}$$

tandis que $B(z)$ est obtenu grâce à la relation d'incompressibilité : $\text{div } \vec{V} = 0$, ce qui signifie :

$$(eq.1.4) \Rightarrow B(z) = -V'(z) - A(z) = -\frac{[(2.\gamma - \alpha).a_0 - \alpha.\gamma.z].V_0.a_0^2}{(a_0 - \gamma.z)^3(a_0 - \gamma.z)}$$

1.2.2. évaluation de l'énergie de dissipation ϕ

Cette énergie est définie par la relation : $\Phi = 2.\eta. \iiint D_{ij}D_{ij}dv$ où η est la viscosité dynamique de la pâte de verre, D_{ij} est le tenseur des taux de déformation défini à partir des grandeurs $A(z)$ et $B(z)$ calculées précédemment. Remarquons que dans le cas de la filière conique on écrit $\gamma = \alpha$, ce qui amène $B(z) = A(z)$. La forme générale du tenseur des taux de déformation est :

$$D_{ij} = \begin{bmatrix} -A(z) & 0 & -\frac{1}{2}A'(z).x \\ 0 & -B(z) & -\frac{1}{2}B'(z).y \\ -\frac{1}{2}A'(z).x & -\frac{1}{2}B'(z).y & V'(z) \end{bmatrix}$$

Les termes non diagonaux de tenseur sont petits et leur contribution à ϕ est de l'ordre de 1% (calcul non détaillé ici). Par conséquent, nous les négligerons pour la suite. La puissance dissipée s'écrit donc :

$$\Phi = 2.\eta. \int_0^h S(z).[A^2(z) + B^2(z) + V^2(z)].dz$$

☞ Forme en " β " :

écrivons : $A^2 + B^2 + V^2 = A^2 + B^2 + (A+B)^2 = 2(A^2 + B^2 + A.B)$ donc,

$$2(A^2 + B^2 + A.B) = 2V_0^2.a_0^4. \frac{\alpha^2.(a_0 + \beta.z)^2 + \beta^2.(a_0 - \alpha.z)^2 - \alpha.\beta.(a_0 + \beta.z).(a_0 - \alpha.z)}{(a_0 + \beta.z)^4.(a_0 - \alpha.z)^4}$$

Il apparaît intéressant d'utiliser des variables adimensionnelles : $\zeta = z/a_0$ et $H = h/a_0$ ce qui donne en reportant dans l'expression précédente :

$$2(A^2 + B^2 + A.B) = \frac{2V_0^2}{a_0^2} \frac{\alpha^2.(1 + \beta.\zeta)^2 + \beta^2.(1 - \alpha.\zeta)^2 - \alpha.\beta.(1 + \beta.\zeta).(1 - \alpha.\zeta)}{(1 + \beta.\zeta)^4.(1 - \alpha.\zeta)^4}$$

$$\text{en posant } f(\beta;\zeta) = \frac{\alpha^2.(1 + \beta.\zeta)^2 + \beta^2.(1 - \alpha.\zeta)^2 - \alpha.\beta.(1 + \beta.\zeta).(1 - \alpha.\zeta)}{(1 + \beta.\zeta)^3.(1 - \alpha.\zeta)^3} \text{ on obtient la}$$

dissipation :

$$(eq.1.5) \Rightarrow \Phi = 4\eta.\pi.a_0.V_0^2. \int_0^H f(\beta,\zeta)d\zeta = 4\eta.\pi.a_0.V_0^2.F(\beta)$$

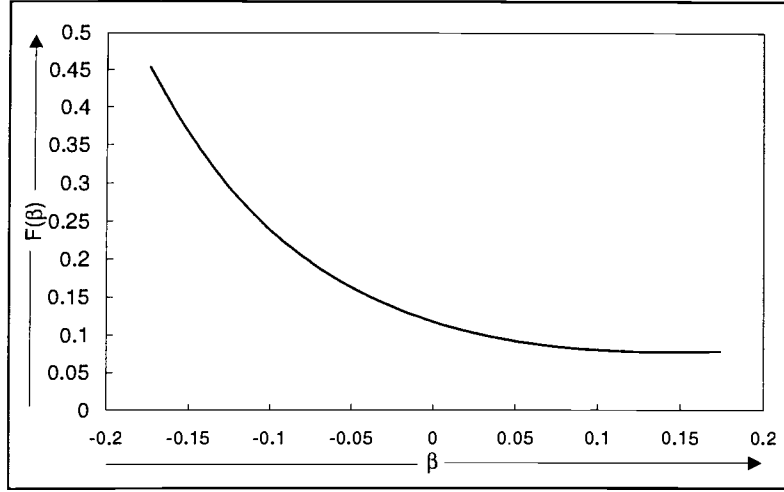


Fig. 1.8 : variation de $F(\beta)$ en fonction de β pour une valeur fixée de h ($h = 20$)

La Fig. 1.8 montre les variations de $F(\beta)$ en fonction de β , pour une valeur fixée de h . On observe un optimum de β pour une valeur très proche de α . La dissipation devient alors, en posant $\alpha = \beta$:

$$\Phi = 4\eta.\pi.a_0.V_0^2.F(\alpha)$$

☞ Forme en " γ " :

écrivons cette fois : $A^2 + B^2 + V'^2 = A^2 + V'^2 + (A+V')^2 = 2(A^2 + V'^2 + A.V')$ donc,

$$2(A^2 + V'^2 + A.V') = 2V_0^2.a_0^4.\frac{\alpha^2.(a_0 + \gamma.z)^2 + 4\gamma^2.(a_0 - \alpha.z)^2 - 2\alpha.\gamma.(a_0 - \gamma.z).(a_0 - \alpha.z)}{(a_0 - \gamma.z)^6.(a_0 - \alpha.z)^2}$$

en utilisant les mêmes variables adimensionnelles que précédemment, on écrit alors :

$$f(\gamma;\zeta) = \frac{\alpha^2.(1 + \gamma.\zeta)^2 + 4.\gamma^2.(1 - \alpha.\zeta)^2 - 2\alpha.\gamma.(1 - \gamma.\zeta).(1 - \alpha.\zeta)}{(1 - \gamma.\zeta)^4.(1 - \alpha.\zeta)^2}$$

$$\Phi = 4\eta.\pi.a_0.V_0^2.\int_0^H f(\gamma;\zeta).d\zeta = 4.\eta.\pi.a_0.V_0^2.F(\gamma)$$

On obtient directement la puissance dissipée dans la **filière conique** ($\gamma = \alpha$) :

$$(eq.1.6) \Rightarrow \Phi = 12\pi.\eta.\alpha^2.V_0^2.a_0^2.\int_0^h \frac{dz}{(a_0 - \alpha.z)^4} = 4\pi.\eta.\alpha.V_0^2.a_0^4.\left[\frac{1}{(a_0 - \alpha.h)^3} - \frac{1}{a_0^3}\right]$$

Dans le cas de la **filière cylindrique**, il faut choisir la constante γ afin de minimiser la dissipation.

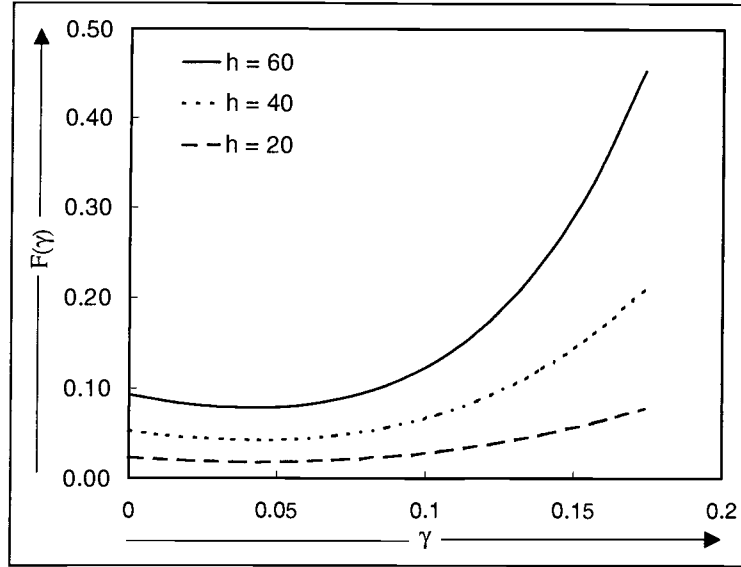


Fig. 1.9 : variation de $F(\gamma)$ en fonction de γ et pour plusieurs valeurs de h .

La Fig. 1.9 présente les variations de $F(\gamma)$ en fonction de γ , pour une valeur fixée de h . Le minimum est obtenu pour une valeur de γ aux environs de 0.05. Pour la suite, dans le but de simplifier les calculs, nous choisissons $\gamma = 0$, ce qui constitue une approximation acceptable. L'énergie de dissipation devient alors pour le cas cylindrique :

$$(eq.1.7) \Rightarrow \Phi = 4\pi \cdot \eta \cdot a_0^2 \cdot \alpha^2 \cdot V_0^2 \cdot \int_0^h \frac{dz}{(a_0 - \alpha \cdot z)^2} = 4\pi \cdot \eta \cdot \alpha \cdot V_0^2 \cdot a_0^2 \cdot \left[\frac{1}{(a_0 - \alpha \cdot h)} - \frac{1}{a_0} \right]$$

Nous choisissons d'écrire maintenant cette expression sous la forme : $\phi = q \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0 \cdot V_0^2$ avec

$$(eq.1.8) \Rightarrow q = 4 \int_0^H f(\zeta) \cdot d\zeta = 4\alpha \cdot a_0 \cdot \left[\frac{1}{a_0 - \alpha \cdot h} - \frac{1}{a_0} \right]$$

Remarques :

- le cas $\gamma = 0$ traduit un champ isosurfacique, et par conséquent une vitesse constante dans la filière.
- comparons sur une application numérique les énergies dissipées dans chacun des cas conique et cylindrique. Considérons les paramètres suivants : $\alpha = 0.174$, $a_0 = 15 \cdot 10^{-3}$ m, $h = 23 \cdot 10^{-3}$ m, $V_0 = 6$ m/s, $\eta = 900$ Pa.s. Le rapport des deux énergies vaut alors environ **quatre**.

1.2.3. analyse dynamique

Le mouvement du cylindre de verre est analysé en faisant les hypothèses suivantes :

- l'évaluation de l'énergie dissipée faite précédemment reste valable quand $V(t)$ varie et que les forces de frottement sont prises en compte ;
- la viscosité du verre reste constante pendant la traversée de la filière. La chute de température évaluée à quelques degrés induit une variation de viscosité négligeable ;

- les variations de h et de a_0 liées à la compression du cylindre à l'entrée de la filière sont négligées ;
- le frottement est coulombien et n'influence pas la cinématique considérée au Chap.3§1.2.1 ;
- la vitesse axiale (selon z) du cylindre est uniforme à chaque instant. Dans le cas cylindrique, cela résulte du fait que $\gamma = 0$. La suite de la discussion est centrée sur ce cas.

Le problème consiste à déterminer $V_{in} = V(t)$. La conservation de l'énergie peut être exprimée dans une première étape par le théorème de l'énergie cinétique :

$$\frac{d}{dt} K = P^{ext} + P^{int}$$

avec P^{ext} la puissance des forces extérieures, P^{int} la puissance des forces intérieures. L'énergie cinétique vaut : $K = \frac{1}{2} M \cdot V_{in}^2$ avec M la masse du cylindre : $M = \rho \cdot \pi \cdot a_0^2 \cdot L$, L étant la longueur

du cylindre. Le mouvement vertical du cylindre est alors défini par : $-z(t) = \int_0^t V(t) \cdot dt = Z(t)$,

avec $z = 0$ au premier contact. Comme défini au paragraphe précédent, $P^{int} = -q \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0 \cdot V_0^2$, avec q donné par l'équation (eq.1.8).

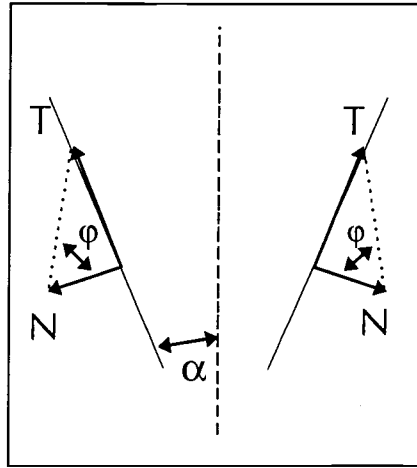


Fig. 1.10 : représentation schématique de l'équilibre des forces

P^{ext} regroupe la contribution des forces de gravité et des forces de frottement. La puissance de la force de gravité vaut : $M \cdot g \cdot V$. La puissance des forces de frottement vaut $-\frac{2T \cdot V}{\cos(\alpha)}$ avec T la force tangentielle due au frottement (Fig. 1.10). La conservation de l'énergie s'exprime alors par la relation :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} M \cdot V^2 \right) = M \cdot g \cdot V - q \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0 \cdot V^2 - \frac{2T \cdot V}{\cos(\alpha)}$$

Remarquons que la force normale de contact n'intervient pas dans ce théorème d'énergie cinétique. Elle intervient cependant dans la loi fondamentale de la dynamique, qui doit être utilisée ici pour compléter le modèle :

$$M \cdot \frac{dV}{dt} = M \cdot g - 2T \cdot \cos(\alpha) - 2N \cdot \sin(\alpha)$$

Nous avons fait l'hypothèse d'un frottement coulombien, ce qui signifie que la force tangentielle est proportionnelle à la force normale par la relation $T = N \cdot \tan(\varphi)$ avec φ l'angle de frottement. Une combinaison des deux relations précédentes permet d'écrire enfin :

$$M \cdot \frac{dV}{dt} = M \cdot g - 2T \cdot (\cos(\alpha) + \frac{\sin(\alpha)}{\tan(\varphi)}) \quad \text{et} \quad M \cdot \frac{dV}{dt} = M \cdot g - q \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0 \cdot V - \frac{2T}{\cos(\alpha)} \quad \text{impliquant :}$$

$$(eq.1.9) \Rightarrow V = (V_0 - \frac{M \cdot g}{r \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0}) \cdot \exp(-\frac{r \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0}{M} \cdot t) + \frac{M \cdot g}{r \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0} \quad \text{avec}$$

$$(eq.1.10) \Rightarrow r = q \cdot \left\{ 1 + \left[1 + \frac{\tan(\alpha)}{\tan(\varphi)} - \frac{1}{\cos^2(\alpha)} \right]^{-1} \right\}$$

1.3. discussion du modèle

L'expression précédente exprime la vitesse du cylindre de verre au temps t initialisé au premier contact cylindre-filière, et pour un coefficient de frottement $\tan(\varphi)$ fixé. Les données expérimentales représentent V_{out} , vitesse du cylindre prise entre deux portes infrarouges situées à une distance l du premier contact verre/filière (Fig. 1.5). Le temps nécessaire au cylindre pour se déplacer d'une telle distance, en fonction du coefficient de frottement $\tan(\varphi)$, est obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$l = \int_0^t V(t) \cdot dt = \int_0^t A \cdot \exp(-B \cdot t) + C = -\frac{A}{B} \cdot \exp(-B \cdot t) + C \cdot t + \frac{A}{B}$$

$$\text{avec les coefficients : } A = V_0 - \frac{M \cdot g}{r \cdot \pi \cdot \mu \cdot a_0} \quad B = \frac{r \cdot \pi \cdot \mu \cdot a_0}{M} \quad \text{et} \quad C = \frac{M \cdot g}{r \cdot \pi \cdot \mu \cdot a_0}$$

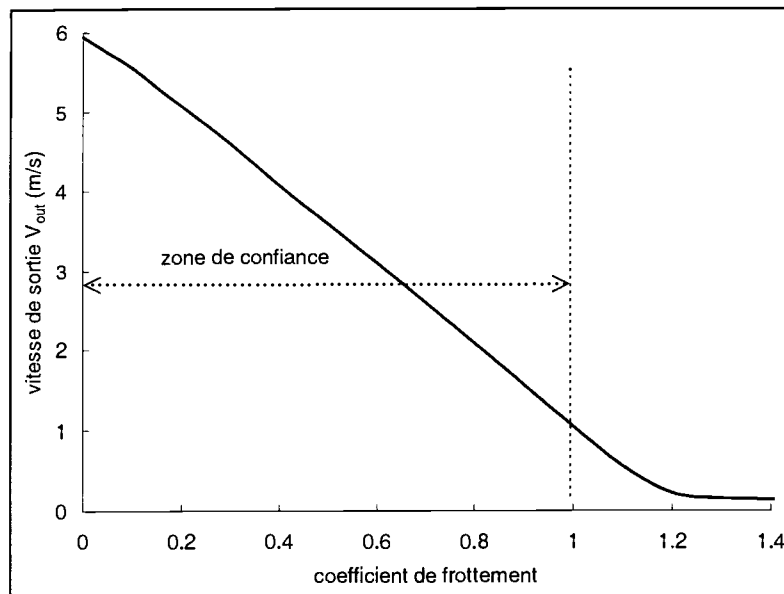


Fig. 1.11 ; représentation de la vitesse V_{out} calculée en fonction du coefficient de frottement

A chaque coefficient de frottement est attribuée une valeur de temps : $t_{lg(\varphi)}$, qui est ensuite introduite dans l'expression (eq.1.9) de manière à obtenir les vitesses correspondantes. On peut à présent représenter la vitesse V_{out} en fonction du coefficient de frottement (Fig. 1.11). Notons que l'extrémité droite de cette courbe (coefficient de frottement > 1 et V_{out} faible) est moins fiable que la partie gauche, car l'élargissement de la section d'entrée du cylindre dans ce cas n'est pas pris en compte dans les hypothèses du modèle. Cependant, les coefficients de frottement obtenus se situent dans une gamme 0.1 - 0.9 ce qui semble acceptable, et concordant avec les valeurs obtenues par Trier [TRI78] avec son dispositif de goulotte tournante.

Dans le cas de la filière conique, la même analyse dynamique peut être effectuée, et il apparaît dans ce cas qu'aucun gob de verre ne peut traverser la filière en présence de coefficients de frottement supérieurs à 0.2! Ce résultat montre bien la forte influence de l'énergie dissipée dans la déformation visqueuse sur le calcul du coefficient de frottement. Dans ces conditions, le "tréfilage" d'un cylindre de verre par la filière conique semble impossible, compte tenu des coefficients de frottement typiques calculés avec la filière cylindrique. Cette dernière au contraire se révèle être un excellent outil de caractérisation du frottement gob/substrat.

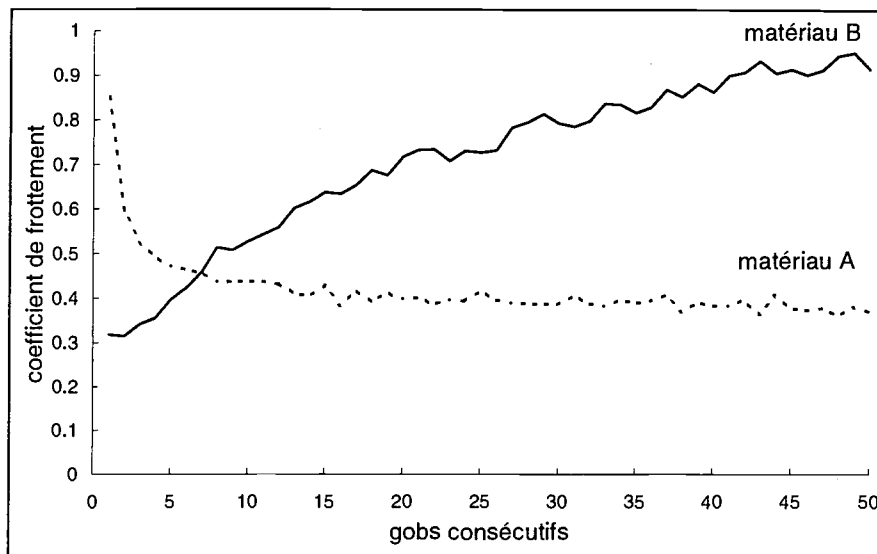


Fig. 1.12 : coefficients de frottement en fonction des gobs consécutifs, obtenus par combinaison de courbes expérimentales (Fig. 1.6) avec les résultats du modèle.

Il est possible à présent de traduire des courbes expérimentales comme représentées sur la Fig. 1.6 en courbes de frottement calculées par le modèle (Fig. 1.12). Cet usage du modèle permet une standardisation des données expérimentales, obtenues le plus souvent dans des conditions différentes (masse de verre, vitesse $V_0, \dots$). La comparaison des courbes calculées est donc plus aisée.

1.4. glossaire

V_0	(m/s)	vitesse initiale du cylindre de verre en entrée du système ($z = 0$; $t = 0$)
V_{in}	(m/s)	vitesse en entrée du système à un instant quelconque ($z = 0$; $t \neq 0$)
V_{out}	(m/s)	vitesse mesurée en sortie du système à un instant quelconque ($z = 1$; $t \neq 0$)
V	(m/s)	variable de calcul représentative de la vitesse dans le système ($0 < z < 1$; $t \neq 0$)
a_0	m	rayon du cylindre en entrée du système
a_1	m	rayon du cylindre en sortie du système
α	deg	demi angle au sommet du cône ou angle de chaque plaque, par rapport à la verticale
η	Pa.s	viscosité dynamique du verre
h	m	hauteur de frottement $h = (a_0 - a_1) / \alpha$ avec α petit
M	kg	masse du cylindre de verre
L	m	longueur du cylindre de verre
$tg(\varphi)$		coefficient de frottement verre/métal ($= \mu$)

1.5. mise en œuvre, validation, limites et incertitudes

Suite à la justification de l'outil présentée au Chap.3.§1.2, nous choisissons de mettre en œuvre la filière cylindrique pour évaluer le frottement verre-métal. Nous insistons encore une fois sur le caractère global (calcul de la dissipation énergétique) et non pas strictement local du coefficient de frottement $tg(\varphi)$ manipulé par la suite. Ce paragraphe cerne le domaine de validité de cet outil, en examinant individuellement un certain nombre de paramètres.

Le principe du système est particulièrement simple, par contre sa mise en œuvre sur site l'est beaucoup moins. En effet, l'usine verrière n'étant pas un laboratoire idéal, de nombreuses précautions doivent être prises pour assurer un maximum de fiabilité dans les expérimentations.

1.5.1. Mise en œuvre

La section retenue pour l'essai doit être préparée spécifiquement. Cette opération consiste à ôter les moules ébaucheurs, la charnière et les portes fonds ébaucheurs. Le capteur est ensuite placé dans la lunette porte entonnoir, cette dernière étant maintenue en position de chargement. Les paraisons utilisées sont récupérées manuellement avec des pelles. Le centrage des plaques échantillon par rapport à la chute des paraisons s'effectue en faisant tangenter le verre au bord de fuite de chacune des deux plaques. Le réglage de l'écartement $2a_1$ est ensuite réalisé en intercalant des calibres cylindriques dans la fente. La première étape d'un essai consiste à mesurer la vitesse V_0 ($V_0 = V_{in}$ à $t = 0$) qui s'établit généralement entre 5.8 m/s et 6.2 m/s.

1.5.2. Limites, incertitudes

Ce paragraphe examine l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, en reprenant les résultats acquis lors de plusieurs expériences réalisées sur la machine 31 de l'usine de Veauche (BSN).

i) Effet de l'écartement des plaques

Nous avons vu grâce au modèle mécanique présenté au paragraphe §1.2 de ce chapitre que l'écartement $2a_1$ joue un rôle essentiel sur la réponse du système, c'est-à-dire V_{out} . Ce résultat est confirmé expérimentalement grâce aux graphes de la Fig. 1.13, représentant une moyenne sur 10 gobs de V_{out} en fonction de $2a_1$. Le matériau testé est de la fonte GS polie au papier abrasif grade 240 chauffée à 350°C.

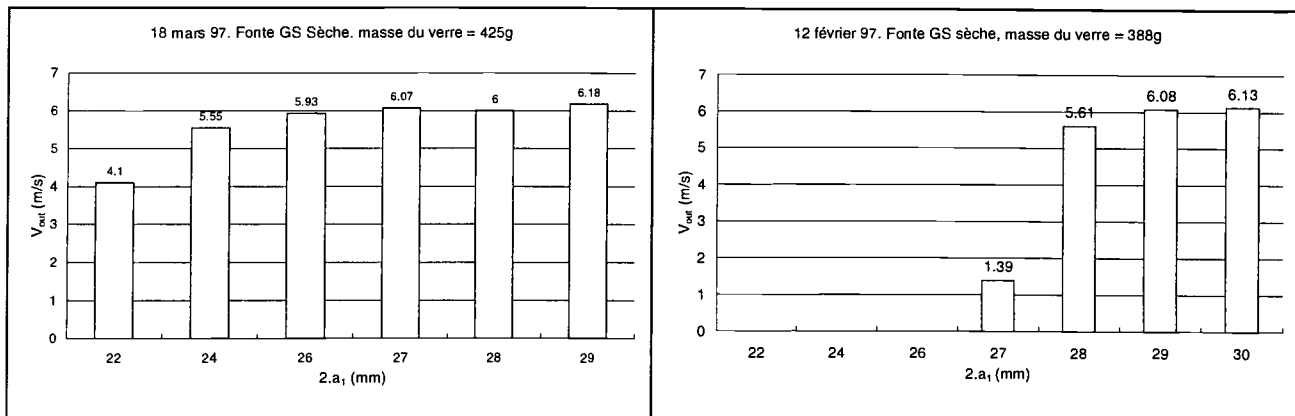


Fig. 1.13 : vitesse moyenne de sortie en fonction de l'écartement $2a_1$.

L'examen de ces graphes permet d'observer :

- l'effet de la *masse du gob* : plus la masse du verre est importante, plus les histogrammes ci-dessus se décalent vers la gauche. On observe une meilleure stabilité des mesures avec une masse de verre élevée.
- la très forte dépendance de la *vitesse de sortie* V_{out} , vis-à-vis de l'écartement $2a_1$ des plaques, pour un contact non lubrifié. On passe de V_{out} proche de V_0 (c'est-à-dire aux alentours de 6 m/s) à $V_{out} < 3$ m/s sur une plage de 2 mm à 4 mm. Le graissage des plaques apporte une meilleure stabilité des mesures et une moindre dépendance de V_{out} vis-à-vis de $2a_1$.
- la nécessité d'ajuster l'écartement $2 \cdot a_1$ pour chaque séance de travail, d'où l'intérêt confirmé de travailler en vitesse relative.

ii) Répétabilité des mesures

Nous choisissons de qualifier les performances en terme d'écart type (E.T), en comparant deux essais menés sur de la fonte sèche et sur de la fonte graissée, sur 25 gobs, et représentés sur la Fig. 1.14. On observe une excellente stabilité des mesures pour la fonte graissée (écart type = 0.05 m/s) alors que la fonte sèche donne des résultats plus dispersés (écart type = 0.46 m/s), traduction d'un frottement important. Ces deux exemples représentent en pratique des cas extrêmes de "performances tribologiques" pour des métaux. On peut donc envisager sereinement, d'un point de vue dispersion de la mesure, l'étude tribologique de nouveaux matériaux.

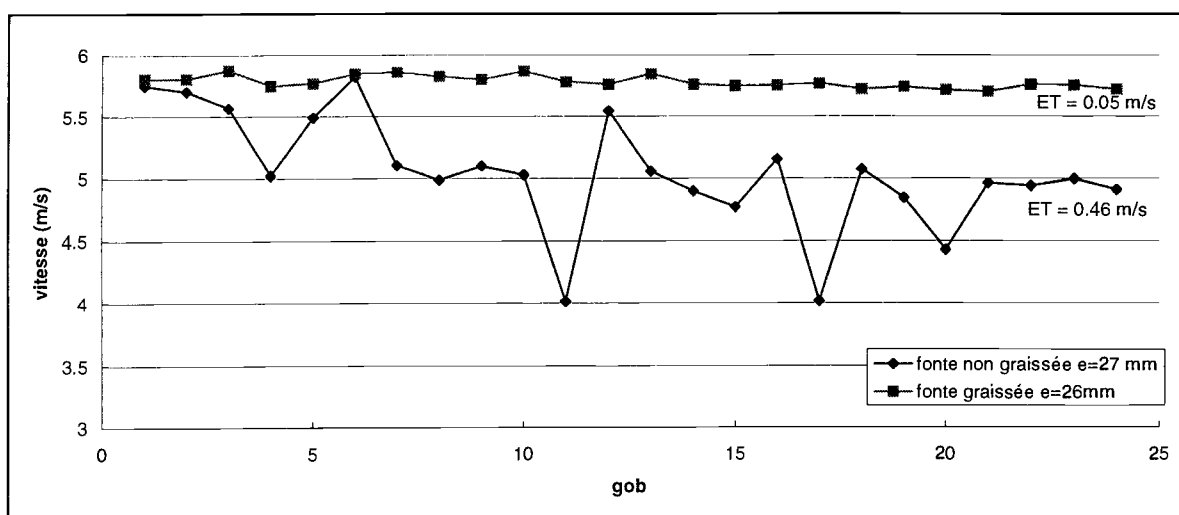


Fig. 1.14 : comparaison d'un système lubrifié avec un système non-lubrifié. (V_{out} est simplement noté Vitesse sur l'axe des coordonnées). ET désigne l'écart type et e désigne $2a_1$.

iii) Effet de la température du métal

Le système de chauffage des plaques permet une régulation à une consigne fixée par l'utilisateur. Nous étudions ici l'influence de la température des plaques sur le frottement. Des expériences ont été réalisées pour cerner cette influence. Des éléments de bibliographie indiquent que le frottement est dépendant de la température du substrat, dans le cas du glissement du gob dans une goulotte type delivery system [TRI78].

Nous fixons six paliers de température pour ces essais : 550°C, 500°C, 450°C, 400°C, 350°C et 20°C. Les résultats sont rassemblés dans un graphe unique (Fig. 1.15).

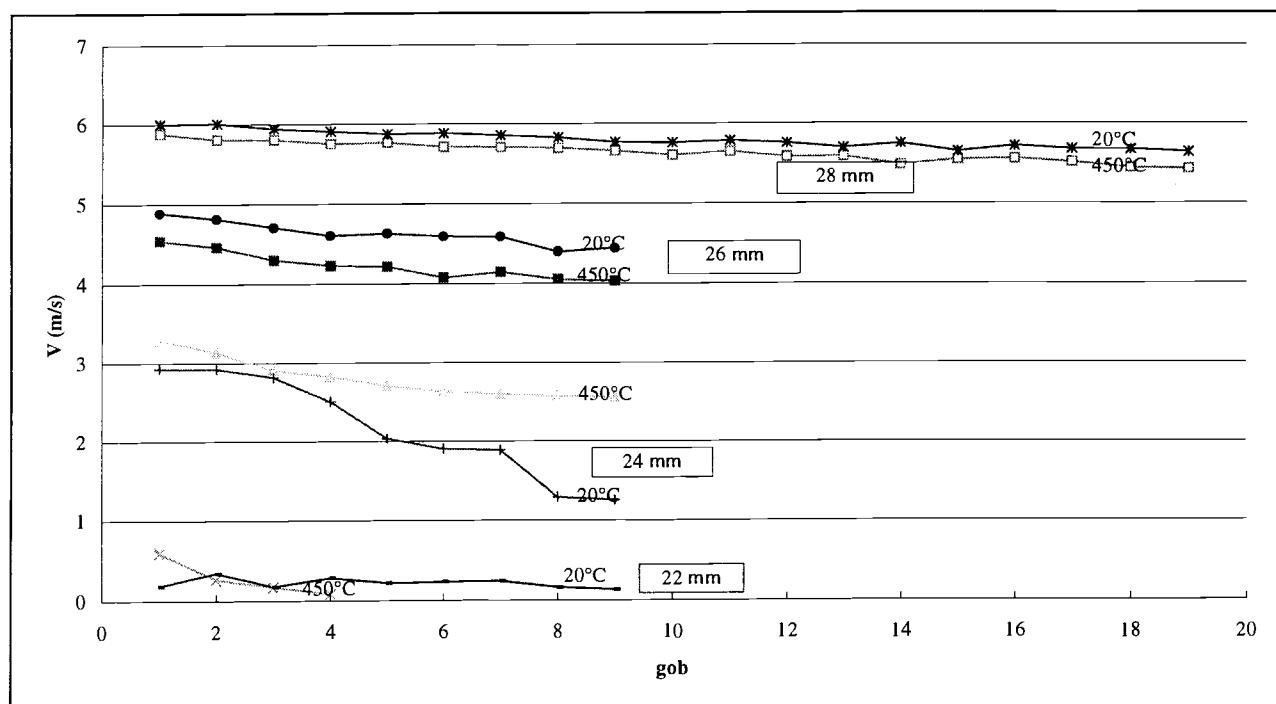


Fig. 1.15 : effet de la température sur V_{out} dans le cas d'un alliage de nickel sablé, pour différentes valeurs d'écartement $2a_1$ (V_{out} est simplement noté V)

Nous observons que la température a un effet négligeable sur la vitesse de sortie V_{out} . Cette non dépendance peut être expliquée par le temps de contact verre/métal très court, de l'ordre de 0,05s (vitesse de 6m/s, longueur du gob 30 cm). Il semblerait par conséquent que l'on puisse travailler à froid, ce qui permettrait de s'affranchir du délai d'attente nécessaire au chauffage. Dans ce cas cependant nous ne reproduirons plus les phénomènes d'oxydation rapide liés à la température, qui peuvent être d'importance capitale dans un contact glissant. D'autre part, dans le cas de revêtements auto-lubrifiants, les propriétés tribologiques dépendent de la plage de température. Nous savons par exemple que l'eutectique CaF_2 - BaF_2 n'atteint ses meilleures propriétés de frottement que vers 600°C. C'est pourquoi nous continuerons à reproduire la thermique de l'ébaucheur en régulant la température des plaques à 450°C. Le Chap.4 présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec le capteur de chargement en version cylindrique.

2. Etude du contact statique verre-métal : la presse à verre

Nous cherchons, dans cette partie, à reproduire les conditions industrielles du démoulage de l'ébauche. Il s'agit d'un contact quasi-statique, d'un temps caractéristique de l'ordre de la seconde. Pendant ce temps de formage, le verre est appliqué contre la paroi métallique soit par un poinçon (procédé pressé-soufflé) soit par une pression d'air comprimé (procédé soufflé-soufflé). La viscosité de surface augmente très rapidement, de telle sorte que l'ébauche puisse être transférée dans les meilleures conditions vers le moule finisseur. Ce contact est donc le lieu d'échanges thermiques, d'interactions physico-chimiques et de transformation vitreuse.

La littérature rapporte plusieurs études concernant le contact statique verre-métal. Malheureusement les résultats disponibles ne sont jamais obtenus avec des dispositifs standardisés, ce qui rend leur exploitation délicate. C'est pourquoi nous avons choisi de concevoir un nouvel appareillage de laboratoire baptisé presse à verre, représenté schématiquement sur la Fig. 2.1. Celui-ci est composé de deux parties principales : le four pour la production en continu de petites gouttes de verre d'environ 5 g et la presse pour écraser ces gouttes et enregistrer la force d'adhérence verre-substrat au moment de l'ouverture.

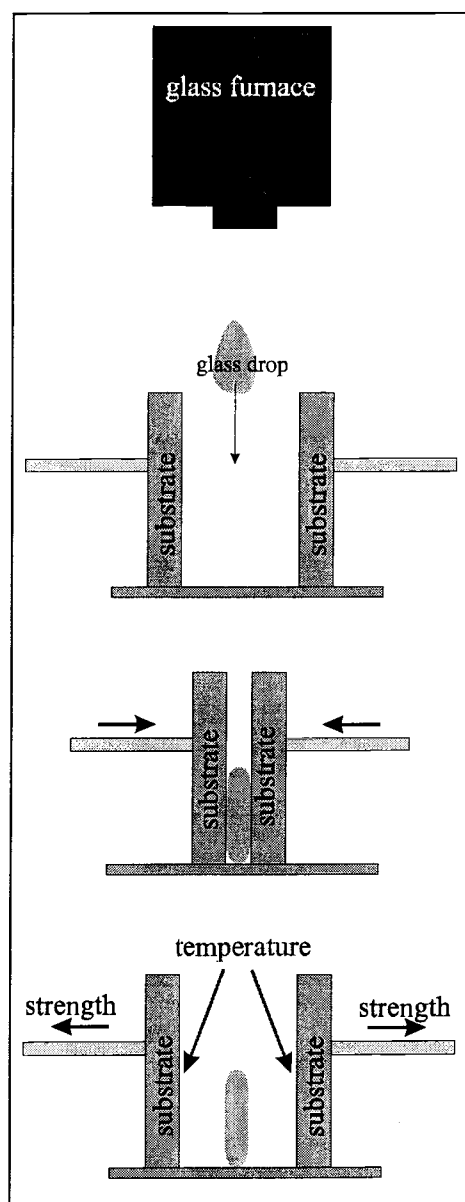


Fig. 2.1 : représentation schématique du dispositif de presse à verre

2.1. Le four

Il s'agit d'un four cylindrique vertical, permettant de chauffer un volume de cinq litres de verre à la température de 1300°C. Le fond du creuset est muni d'une buse de coulée équipée d'un chauffage indépendant servant à réguler le débit de verre. Le filet de pâte obtenu est découpé en gouttes à l'aide d'un mécanisme de découpe. Ce montage produit des gouttes pouvant atteindre une dizaine de grammes, à une température comprise entre 1100°C et 1180°C, à la cadence de 5 à 10 gouttes par minute. Le verre utilisé est constitué de morceaux de bouteilles (groisil). Toutes les formulations de verres industriels sont utilisables.

2.2. La presse

La presse écrase les gouttes de verre précédentes entre des mors instrumentés. Les gouttes tombent par gravité sur une plaque métallique en acier réfractaire. Les mors de la presse sont

constitués par des plaques échantillons interchangeables. Ces mors sont actionnés par un vérin pneumatique et un système mécanique pignon-crémaillère refroidi par eau. Sur la chaîne cinématique de la transmission d'effort est intercalé un capteur de force piézo précontraint capable d'enregistrer les efforts de pressage ainsi que les efforts au démoulage.

Un dispositif de chauffage est placé à l'arrière de chaque échantillon. La régulation de la température se fait par des thermocouples placés à 1 mm sous la surface en contact avec le verre. Ce système de chauffage a fait l'objet d'un soin particulier. En effet les températures désirées à la surface des plaques pouvant atteindre 900°C, nous avons dû réaliser des éléments chauffants à base d'enroulement de platine rhodié.

Les données de température et de force sont enregistrées simultanément sur un micro-ordinateur.

2.3. Détermination expérimentale de la température de collage : T_c

La procédure expérimentale consiste à enregistrer simultanément la force et la température en fonction du nombre de pressages. La température de collage : T_c (°C) est obtenue en suivant le schéma représenté sur la Fig. 2.2. La température des substrats métalliques est augmentée progressivement alors que des gouttes de verre sont pressées à intervalles de temps réguliers.

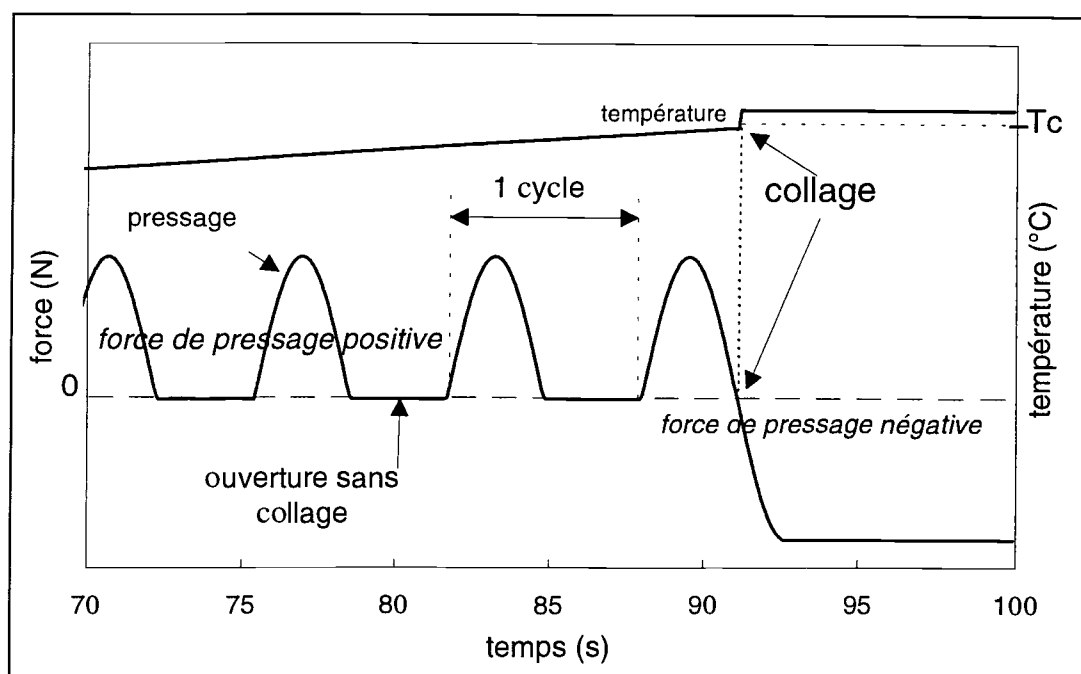


Fig. 2.2 : schéma type d'une expérience de détermination de température de collage T_c . La force positive sur un cycle correspond au pressage sans collage. La force négative (à $t=92s$) témoigne du phénomène de collage, associée à un saut de température dû à un meilleur transfert thermique verre-substrat.

Une force positive est enregistrée à chaque pressage. Si aucun phénomène d'adhérence n'apparaît entre le verre et le substrat, alors la force s'annule sur la seconde moitié du cycle. Par contre, au moment où le phénomène de collage apparaît, une force négative est détectée au moment de l'ouverture des mors, couplée à une augmentation brusque de la température. Ce saut de température est dû à une augmentation du transfert de chaleur (temps de contact prolongé et

contact plus intime). Cette procédure définit une détermination dite grossière de la température de collage. En effet, dans ce cas le collage est obtenu après plusieurs cycles de pressage pendant lesquels la température augmente. La valeur exacte de T_c peut donc être affectée par l'usure et la corrosion des substrats pendant les cycles précédant le collage.

L'expérience doit donc être réitérée dans le cadre d'une seconde procédure dite détermination fine de T_c : de nouveaux substrats sont élevés à une température inférieure de 5 °C à la précédente température T_c . Une seule goutte de verre est pressée, puis la température des substrats est augmentée par paliers de 3°C avec à chaque fois une seule goutte pressée, ceci jusqu'à l'obtention du collage. La température de collage obtenue par cette procédure est en général supérieure de quelques degrés à celle obtenue par détermination grossière. Cette procédure fine est répétée trois fois pour chaque type de substrat.

2.4. Application

Nous proposons dans le tableau suivant des valeurs de température de collage obtenues par détermination fine, pour trois substrats* d'étude :

	T_c moyenne (°C)	écart type (K)
TA6V (alliage titane)	728	3
fer A60	772	2
fonte GS	801	6

Nous observons d'une manière générale une bonne discrimination des métaux en terme de température de collage. La reproductibilité des mesures est assurée si de grandes précautions expérimentales sont prises : préparation des surfaces métalliques (usinage, rugosité, nettoyage) et stabilité de la coulée de verre. Bien que ces expérimentations se situent dans le cadre d'un laboratoire, leur conduite reste délicate compte tenu des températures mises en jeu. Le Chap.4 présente l'ensemble des résultats obtenus avec l'outil presse à verre.

3. Outils complémentaires : anneaux et réacteurs

Nous avons vu dans la bibliographie que certains auteurs mettent en œuvre des traitements de surface du verre dans le but de limiter le collage ou encore d'augmenter la température de collage. En particulier [^{WIN88}] et [^{HUB86}] appliquent des gaz agressifs de type HCl, SO₂, SO₃ pour

* La composition de ces métaux est détaillée en annexe2.

^{WIN88} Winther S., Schaeffer H. "Effect of aggressive gases on the behavior of glass surface". Glastechn.Ber. **61**, (1988), N°7, p184 à 190.

désalcaliniser la surface du verre, et limiter ainsi les interactions physico-chimiques entre le verre et le substrat.

Nous avons choisi de nous intéresser également à l'effet de traitements de surface de la paraison sur les contacts statiques et dynamiques. Plusieurs outils complémentaires ont donc été mis au point dans cet but.

3.1. Contact dynamique : anneau traiteur

Le dispositif de traitement doit impérativement prendre place entre le capteur de chargement et la sortie du déflecteur. Cette contrainte impose des dimensions restreintes et l'environnement industriel impose quant à lui une protection des opérateurs et des machines vis-à-vis de produits agressifs type acides.

L'application de gaz nous est apparue d'une mise en œuvre trop complexe et périlleuse. Nous avons donc opté pour l'application d'un traitement en phase liquide. Deux techniques sont retenues : la première est une application directe par contact avec un média capillaire ignifugé, la seconde est une application sans contact par pulvérisation fine (atomisation du liquide sous forme de brouillard).

3.1.1. Application par contact

Le liquide est acheminé via un média capillaire à la surface de la paraison, comme représenté sur les Fig. 3.2 à Fig. 3.3. L'application se fait par contact, la pression étant dépendante des propriétés de flexion du média. Nous avons choisi d'employer des feutres ignifugés à base de laine, pouvant supporter une température de 180°C (fournisseur : Sté Fulda). Ce feutre est fixé à trois chariots mobiles constituant un tiers d'anneau chacun. Ce dispositif permet ainsi de régler, en fonction du diamètre de la paraison, la pression verre-feutre. Un petit réservoir placé en retrait autorise l'alimentation du feutre en liquide. L'ensemble de ce système est fixé directement au déflecteur par serrage.

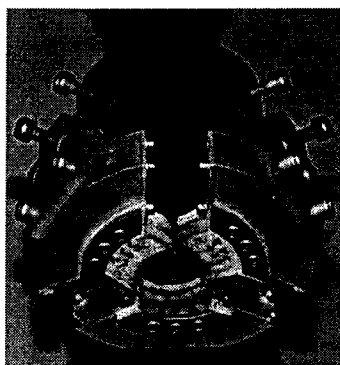


Fig. 3.1 : vue de dessous

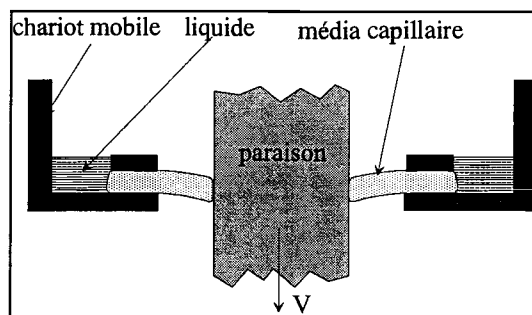


Fig. 3.2 : vue schématique du dispositif de traitement par contact

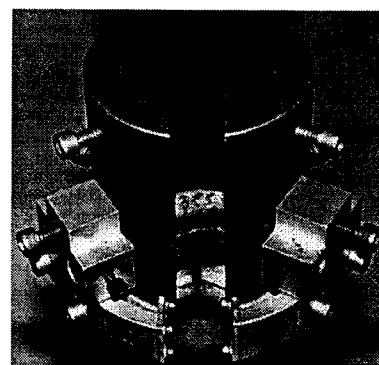


Fig. 3.3 : vue de dessus

^{HUB86} Hubert F. "Improving the chemical durability of hollow glass containers by combined fluorine-SO₃ treatments". Revista della staz. sper. vetro. (1986), N°6, p29 à p35.

Le fonctionnement de ce dispositif est tout à fait satisfaisant du point de vue tenue en température des éléments de contact. Un paramètre essentiel concerne les propriétés mécaniques du feutre qui conditionnent sa rigidité (risque de blocage) ou sa souplesse (contact inefficace). Plusieurs essais nous ont amenés à choisir un feutre adéquat, caractérisé par une densité avoisinant 0.28 g/cm^3 .

3.1.2. Application sans contact

Le liquide est acheminé à la surface de la paraison par pulvérisation fine (atomisation). Trois buses disposées à 120° les unes des autres sont orientées vers le centre comme représenté sur les Fig. 3.4 à Fig. 3.6. Le jet est un mélange de liquide et d'air comprimé nécessaire au pompage du liquide (effet venturi). La pression d'air peut varier de 1 bar à 5 bars et le débit est de l'ordre de 100 ml/min. L'ensemble du système est fixé par serrage au déflecteur. Une enceinte de protection enveloppe le tout et permet la récupération du liquide excédentaire.

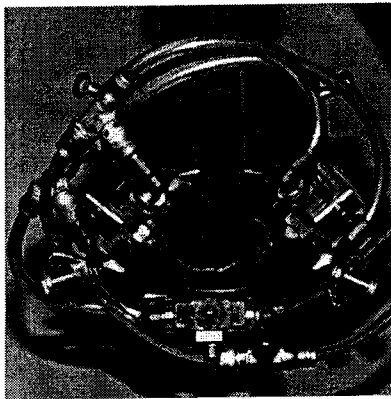


Fig. 3.4 : vue de dessous sans enceinte de protection.

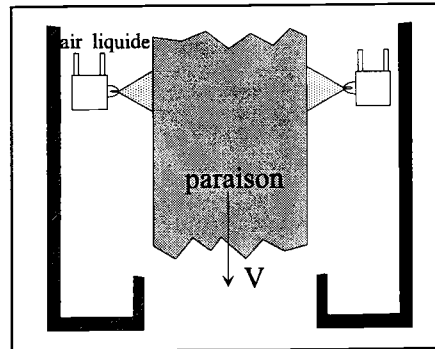


Fig. 3.5 : vue schématique du dispositif de traitement sans contact.

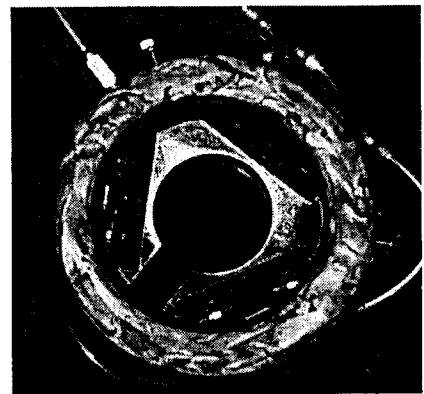


Fig. 3.6 : vue par l'axe de chute avec enceinte de protection.

Il nous a semblé intéressant de pouvoir faire varier l'angle d'incidence du jet. Le système peut adopter trois positions correspondant à trois angles d'attaque : 0° , 30° et 60° par rapport à l'horizontal (Fig. 3.7).

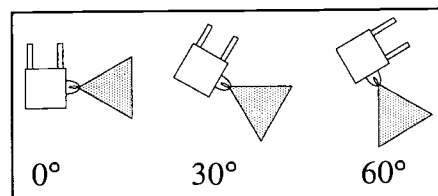


Fig. 3.7 : différentes inclinaisons de la pulvérisation (par rapport à l'horizontal)

Les résultats obtenus avec ces outils sont présentés au Chapitre 4.

3.2. Contact statique : réacteur

Disposant dans ce cas d'un environnement de laboratoire, notre champ d'investigation concernant des produits agressifs sera moins limité que dans le cas précédent. Nous choisissons d'appliquer trois types de traitement : un traitement en phase liquide sans contact, un traitement en phase vapeur et un traitement en phase solide (solides pulvérulents) sans contact.

Les enceintes réactionnelles sont placées entre le mécanisme de découpe des gouttes de verre et la presse. Le traitement a lieu pendant la chute des gouttes.

3.2.1. *Traitement en phase liquide*

Nous utilisons des pulvérisateurs du même type que précédemment (§3.1.2), c'est-à-dire que le jet est un mélange d'air sec et du liquide désiré. Ce liquide ne doit pas être trop visqueux, ni contenir des particules susceptibles de boucher les buses. Trois pulvérisateurs disposés à 120° les uns des autres sont orientés vers le haut (Fig. 3.8). Des systèmes d'aspiration des vapeurs et de récupération du liquide excédentaire sont utilisés.

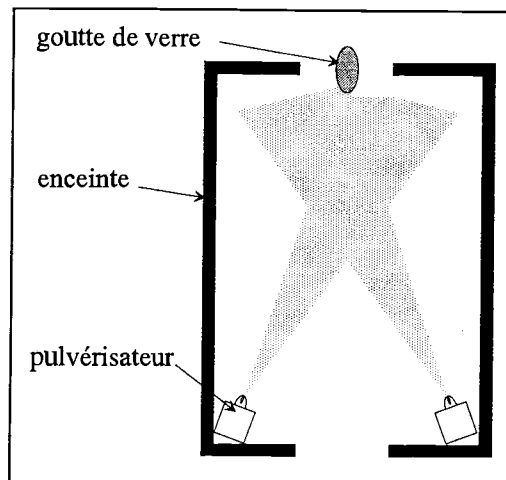


Fig. 3.8 : vue schématique de l'enceinte réactionnelle phase liquide

Comme précédemment la pression d'air peut varier entre 0.3 bar et 3 bars et le débit de liquide correspondant varie de 10 ml/min à 100 ml/min.

3.2.2. *Traitement en phase vapeur*

Ce dispositif permet d'introduire à l'intérieur d'une enceinte réactionnelle une vapeur obtenue par barbotage dans une solution (Fig. 3.9). Le gaz peut, au choix, être de l'air comprimé sec ou un gaz neutre. Un système, non représenté sur cette figure, permet de préchauffer du gaz jusqu'à 250°C, et d'obtenir son mélange, en proportions réglables, après barbotage avec du gaz d'origine de façon à réaliser une dilution. Un système de récupération des fumées et des condensats est placé à l'entrée et la sortie de l'enceinte. Tous les paramètres de l'application (débit, pression, température) sont réglables.

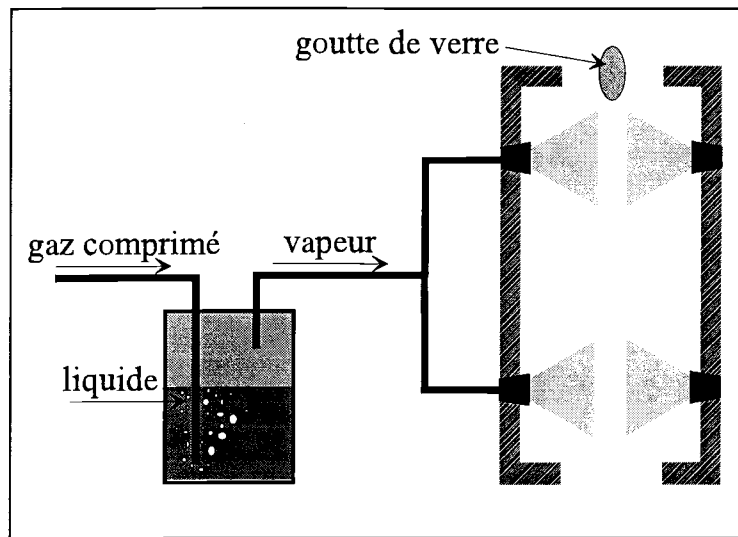


Fig. 3.9 : vue schématique de l'enceinte réactionnelle phase vapeur

3.2.3. Traitement par pulvérisation solide

D'une conception très simple, ce dispositif permet la création d'un brouillard de solide pulvérulent à l'intérieur d'une enceinte. Un système d'aspiration à l'entrée et à la sortie permet d'éviter tout rejet dans l'atmosphère du laboratoire. De l'air comprimé sec est envoyé dans une enceinte étanche contenant la poudre. Le gaz chargé de particules est ensuite dirigé vers quatre buses disposées le long de l'enceinte réactionnelle (Fig. 3.10).

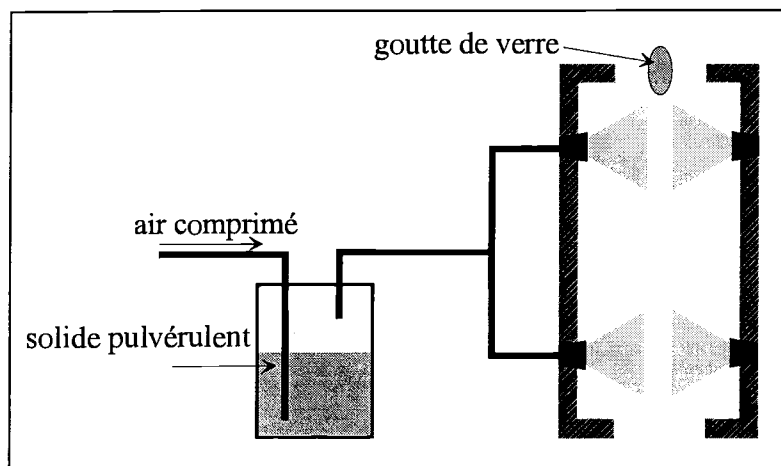


Fig. 3.10 : vue schématique de l'enceinte réactionnelle pour solides pulvérulents

Le débit et la pression d'air sec sont contrôlés avec une instrumentation *ad hoc*. Les résultats obtenus avec ces outils sont présentés dans le Chapitre 5.

Chapitre 4

Le Contact Dynamique Verre-Métal

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus en contact dynamique. Ces résultats sont commentés et discutés de manière à pouvoir émettre des interprétations.

Trois parties composent ce chapitre : dans un premier temps nous examinons l'influence de la morphologie de surface, puis dans un second temps l'incidence de la nature du substrat sur le contact dynamique. Enfin nous nous intéressons dans un troisième temps à l'impact d'un traitement de surface du verre sur le frottement.

1. Incidence de la morphologie de surface du substrat sur le contact dynamique

1.1. introduction

Cette partie traite de l'incidence de la morphologie de surface du substrat sur le coefficient de frottement mesuré dans les conditions de chargement. Rappelons ici que nous considérons un coefficient de frottement calculé, s'appuyant sur une mesure expérimentale réalisée grâce au capteur de chargement présenté au Chap.3, couplée à une modélisation mécanique. La quantité d'informations disponibles dans la littérature à ce sujet est limitée. Seul Trier [^{TRI78}] s'est intéressé au problème en évaluant le coefficient de frottement verre-métal sur deux types de surface : une surface "rugueuse" et une surface "lisse", dans des conditions expérimentales se rapportant au transfert de la paraison dans la goulotte. Les résultats de ces études restent malheureusement difficilement exploitables dans le cas précis du chargement, comme nous l'expliquons au Chap.1§6.2.3.

Compte tenu de récents développements réalisés dans le domaine de la mesure topographique, notamment au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (ECL), nous proposons dans ce paragraphe une étude détaillée de l'influence de la morphologie de la surface du substrat sur le frottement verre-métal en conditions de chargement¹. Notre objectif est de comprendre les phénomènes d'interaction mécanique entre le verre et le relief de la surface, de déterminer les paramètres de description morphologique influant sur le phénomène tribologique et enfin de donner des recommandations permettant d'optimiser la morphologie des surfaces moulantes. La démarche, de nature prospective, consiste à réaliser plusieurs topographies de surface, par différentes techniques, sur un même matériau. Le matériau d'essai est l'alliage "nickel 1". Il est caractérisé par une dureté élevée (425 HV à température ambiante), indispensable pour limiter l'usure rapide du relief, une bonne inertie chimique et une faible oxydation à haute température ($e_{\text{oxyde}} < 10 \text{ nm}$). Les caractéristiques complètes de cet alliage sont reportées en annexe 2.

1.2. Méthodologie

L'étude expérimentale de l'influence de la morphologie de surface du substrat sur le contact dynamique verre-métal suppose de pouvoir tester un nombre important de topographies différentes. Nous devons décrire ces surfaces avec des indicateurs ou paramètres topographiques pertinents et adaptés à tous types de morphologies. Une démarche par plan d'expérience paraît

¹ A participé à cette étude, S. Mengarduque lors de son travail de fin d'étude à l'ECL, avril - juillet 1997.

adaptée pour aborder ce problème, compte tenu de la quantité importante d'informations relatives aux surfaces testées.

Un plan d'expérience doit posséder des paramètres d'entrée ($S_1, S_2, \dots, S_i$) indépendants et contrôlés par l'utilisateur. En pratique, il apparaît que les paramètres topographiques ne sont pas contrôlés par l'utilisateur, dans le sens où une surface ne peut être réalisée avec, comme unique cahier des charges, une liste de paramètres topographiques fixés. Ces paramètres sont le résultat d'un usinage, dont on peut, selon les cas, faire varier indépendamment les paramètres opérationnels, comme la vitesse de coupe, l'avance, le temps, etc ... Ce sont donc des paramètres opérationnels d'usinage qui constituent les paramètres d'entrée des différents plans d'expériences correspondant chacun à une technique d'usinage.

Nous cherchons *in fine* à établir des liens entre trois groupes de données : les paramètres d'usinage, les paramètres de rugosité et enfin des indicateurs extraits des courbes de frottement. Ces liens sont représentés schématiquement sur la Fig. 1.1.

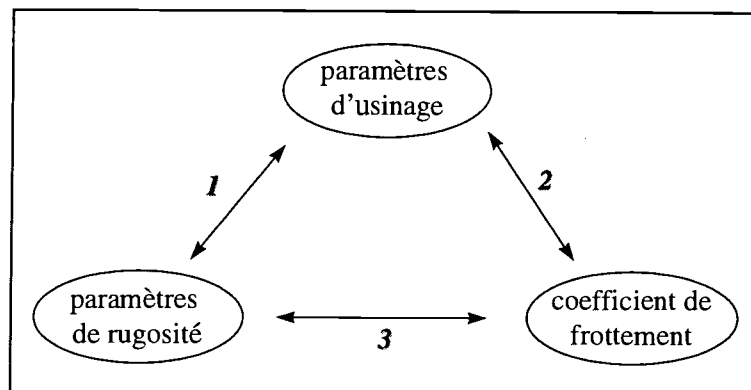


Fig. 1.1 : représentation schématique des liens entre les différents groupes de paramètres

Le lien 2 représente l'expression du coefficient de frottement en fonction des paramètres d'usinage. Notre analyse est réduite ici aux usinages donnant les meilleurs résultats, c'est-à-dire aux surfaces isotropes. Nous n'explicitons pas le lien 1, représentant l'expression de la rugosité en fonction des paramètres d'usinage, qui n'est que d'un intérêt limité. Le lien 3 exprime les propriétés tribologiques du contact verre-métal en fonction des paramètres de rugosité des surfaces. Nous proposons d'établir ce lien par une méthode d'Analyse en Composantes Principales (ACP) exposée au paragraphe 1.5.

1.3. Surfaces expérimentales

Les surfaces expérimentales sont réalisées par différentes méthodes d'usinage. Ces méthodes sont habituellement classées en trois catégories : l'enlèvement de matière par action mécanique, l'enlèvement de matière par action chimique et/ou électrique, le rebroussement de matière. Nous sélectionnons parmi ces catégories une série de sept usinages traditionnels choisis selon des critères d'industrialisation potentielle. Ces méthodes d'usinage sont détaillées dans les paragraphes suivants (1.3.1 à 1.3.7). Notons dès à présent que ces surfaces obtenues se répartissent en deux groupes : les surfaces isotropes et les surfaces directionnelles. Ce point particulier est repris en détail dans la discussion des résultats menée au paragraphe 1.5.

1.3.1. Grenailage

Cette technique consiste à projeter des particules (grenailles) sur la surface à usiner grâce à de l'air sous pression. La nature et la taille (diamètre) de la grenaille, ainsi que la pression de l'air sont les trois paramètres réglables indépendamment offerts par cette technique. Les échantillons sont réalisés de manière à satisfaire un plan d'expérience factoriel enrichi par deux expériences "au centre". Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	nature abrasif	diamètre abrasif (μm)	pression (bar)
1	G1 (A et B) ²	alumaglass ³	89	3
2	G2 (A et B)	alumaglass	89	5
3	G3 (A et B)	alumaglass	1425	3
4	G4(A et B)	alumaglass	1425	5
5	G5 (A et B)	corindon ⁴	89	3
6	G6 (A et B)	corindon	89	5
7	G7 (A et B)	corindon	1425	3
8	G8(A et B)	corindon	1425	5
9	G9 (A et B)	alumaglass	840	4
10	G10 (A et B)	corindon	840	4

1.3.2. Polissage par tribofinition

Cette technique repose sur l'érosion de la surface maintenue immobile dans un bain chimique rempli de particules céramiques appelées porteurs. Le bac vibre pour agiter les porteurs. La nature, la forme et les dimensions des porteurs peuvent varier, ainsi que la nature du bain. Compte tenu du coût élevé de la technique et des faibles différences apportées par des changements de porteurs ou de type de bains, nous faisons uniquement varier le temps d'usinage, en utilisant un porteur sphérique ($\phi_{\text{moy}} = 0.6 \text{ mm}$). Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	temps du bain (heures)
1	TTC (A et B)	4
2	TTM (A et B)	12
3	TTL (A et B)	24

² la notation A et B correspond aux échantillons droits et gauches, qui pourront être différenciés par la suite.

³ la composition de l'alumaglass (fournisseur : Matrasur) est la suivante (%massique) : 53.3% SiO₂, 21% Al₂O₃, 13% CaO, 9.5% Na₂O, 2% Fe₂O₃.

⁴ la composition du corindon (fournisseur : Matrasur) est la suivante (% massique) : 99.7% Al₂O₃, 0.12% Na₂O, autres < 0.1%

1.3.3. Polissage linéaire par papier abrasif

Avec cette technique la surface est abrasée par un papier recouvert de grains de céramique dont la taille peut varier. Nous utilisons deux paramètres : la taille des grains, généralement évaluée par le nombre de grains par unité de surface⁵ (P400, P120, P60) et l'angle de polissage (0°, 45° et 90°). Nous utilisons également dans ce cas un plan factoriel. Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	Désignation papier	Taille des grains (µm)	Angle (°)
1	PPA 40 0 (A et B)	P400	35	0
2	PPA 6 0 (A et B)	P60	254	0
3	PPA 40 90 (A et B)	P400	35	90
4	PPA 6 90 (A et B)	P60	254	90
5	PPA 12 45 A	P120	120	+45
	PPA 12 45 B	P120	120	- 45
6	PPA 12 45 C (A et B)	P120	120	+ 45

1.3.4. Rectification

La surface maintenue fixe est usinée par une meule rotative se déplaçant longitudinalement dans l'axe de la meule. Nous utilisons deux paramètres d'usinage : la vitesse d'avance longitudinale et l'angle de déplacement par rapport au référentiel de la surface. Nous utilisons un plan factoriel. Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	vitesse (mm/s)	Angle (°)
1	R VH 0 (A et B)	0.194	0
2	R VB 0 (A et B)	0.053	0
3	R VH 90 (A et B)	0.194	90
4	R VB 90 (A et B)	0.053	90
5	R VM 45 A	0.106	+45
	R VM 45 B	0.106	-45
6	R VM 455 C (A et B)	0.106	+45

1.3.5. Electroérosion

Cette technique consiste à façonner la pièce par l'intermédiaire d'une matrice ayant les formes de l'objet final. L'usinage se fait par passage de courant électrique entre la pièce à réaliser et la matrice, par l'intermédiaire d'un fluide diélectrique. Les arcs électriques provoquent un échauffement intense et une fusion localisée des deux pièces. La distance surface à usiner / matrice est réglable et influe sur la puissance électrique nécessaire à l'usinage. Nous utilisons

⁵ la codification du grade du papier abrasif traduit la taille des grains d'abrasifs. Plus le chiffre succédant au P est élevé, plus les grains sont fins. Pour les grades employés ici, voici la correspondance en diamètre de grain d'abrasif : P400 : $\phi = 35 \mu\text{m}$; P120 : $\phi = 106 \mu\text{m}$; P60 : $\phi = 250 \mu\text{m}$.

comme unique paramètre d'usinage la distance électrode (pièce à usiner) / matrice. Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	distance (mm)
1	ELC DB (A et B)	0.04
2	ELC DM (A et B)	0.16
3	ELC DH (A et B)	0.28

1.3.6. Usinage électrochimique

Cette technique consiste à éroder la pièce en la plaçant dans un bain chimique, et en l'utilisant comme électrode dans un circuit à courant faible. La nature du bain ainsi que le courant sont variables. Nous utilisons trois paramètres : l'intensité du bain (8, 12 et 16 A), la tension du bain (16, 18 et 20 V) et le temps d'usinage (1, 3.5 et 6 min). Nous établissons un plan factoriel. Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	intensité (A)	tension (V)	temps (min)
1	IB UB TB (A et B)	8	<i>13</i>	1
2	IH UB TB (A et B)	16	<i>20</i>	1
3	IB UH TB (A et B)	<i>11</i>	16	1
4	IH UH TB (A et B)	<i>14</i>	20	1
5	IB UB TH (A et B)	8	<i>12</i>	6
6	IH UB TH (A et B)	16	<i>20</i>	6
7	IB UH TH (A et B)	<i>11</i>	16	6
8	IH UH TH (A et B)	<i>14</i>	20	6
9	IM UM TM (A et B)	<i>11</i>	18	3.5

Les paramètres tension et intensité ne sont pas totalement indépendants dans la réalité. Nous notons en gras les paramètres parfaitement contrôlés et en italique les paramètres lus.

1.3.7. Rabotage

Cette technique permet de strier une surface grâce au déplacement longitudinal d'un outil tranchant pointu (usinage des stries une par une). Nous utilisons deux paramètres d'usinage : le pas de déplacement latéral (fixe la largeur des stries) et l'angle par rapport au référentiel de la surface. Nous établissons un plan factoriel. Le descriptif de chaque échantillon est reporté dans le tableau suivant :

	Code échantillons	pas de déplacement de l'outil (mm)	angle de stries (°)
1	RA H 0 (A et B)	0.6	0
2	RA H 90 (A et B)	0.6	90
3	RA B 0 (A et B)	0.2	0
4	RA B 90 (A et B)	0.2	90
5	RA M 45 A	0.3	+45
	RA M 45 B	0.3	-45

1.4. Résultats

Les courbes suivantes représentent les résultats des tests de frottement réalisés avec les échantillons décrits au paragraphe précédent (§1.3). Le coefficient de frottement, calculé par la méthode développée au Chap.3.§1.2, est reporté en fonction des gobs consécutifs. Les paramètres expérimentaux sont identiques dans chaque cas : nous avons utilisé pour chaque essai la même section de la même machine, avec un poids de verre constant ($395\text{g} \pm 1\text{g}$). Cette régularité nous a permis de réaliser les expériences avec un écartement des plaques $2a_1$ constant et égal à 24 mm. La température de surface des plaques est régulée à $475^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, ce qui représente bien la température de fonctionnement des moules ébaucheurs. Le verre utilisé est de couleur verte, de composition :

composé	% massique	composé	% massique
SiO ₂	71.9	MgO	1.34
Na ₂ O	12.9	Al ₂ O ₃	1.2
CaO	11.8		

Les graphes exposés dans les paragraphes suivants représentent :

- le coefficient de frottement calculé en fonction des gobs consécutifs, représenté uniquement pour la surface la plus et la moins performante.
- une notation des surfaces, représentative de la quantité de gobs ayant pu traverser le système expérimental. En effet, quand le frottement verre-métal devient trop important, on assiste à un blocage du cylindre de verre entre les deux plaques. Dans ce cas, la valeur V_{out} mesurée n'a plus de signification. Un système de notation est mis en place pour représenter le nombre de gobs passé avant blocage entre les plaques.

Nombre de gobs	Note	Nombre de gobs	Note
1 à 10	1	51 à 60	6
11 à 20	2	61 à 70	7
21 à 30	3	71 à 80	8
31 à 40	4	81 à 90	9
41 à 50	5	91 et plus	10

Il est évident que l'on recherchera des surfaces notées 10.

- un paramètre appelé "aire" qui représente, dans le diagramme vitesse de sortie (V_{out}) relative en fonction du nombre de cycles, l'aire sous la courbe. Ce paramètre représente donc, pour un nombre de cycles fixé, la vitesse relative moyenne de sortie des plaques. On cherchera donc également à obtenir une aire maximale.

1.4.1. Grenailage

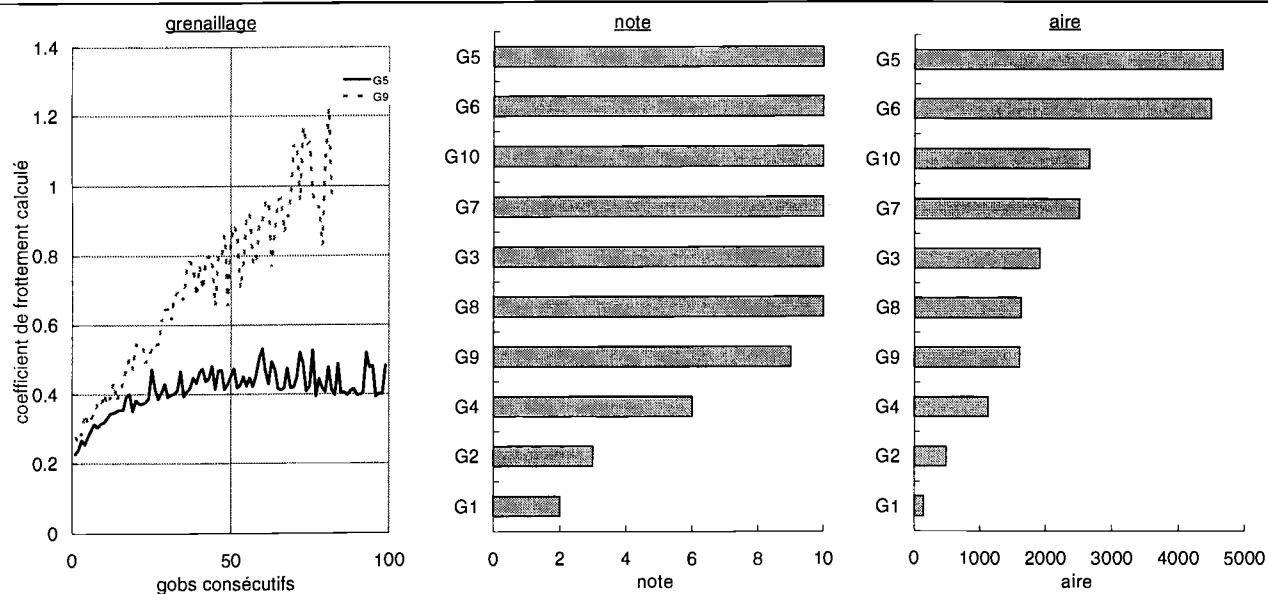


Fig. 1.2 : résultats expérimentaux des surfaces grenillées.

Les surfaces obtenues par grenailage offrent une grande variété de réponses en frottement allant du blocage au bout de quelques gobs pour le G1 ou G2 jusqu'à un comportement stabilisé autour d'un coefficient de frottement calculé de 0.45 pour G5 et G6. Ces deux échantillons ont été grenillés au corindon avec une taille de particule faible. Remarquons d'ores et déjà l'étalement des coefficients de frottement (de 0.45 à 1.5) uniquement dû aux variations des paramètres d'usinage, ce qui témoigne du caractère fortement discriminant du C.D.C. Le graphe suivant (Fig. 1.3) représente les coefficients de frottement après 100 cycles, évalués d'après des courbes de tendance polynomiales du second degré.

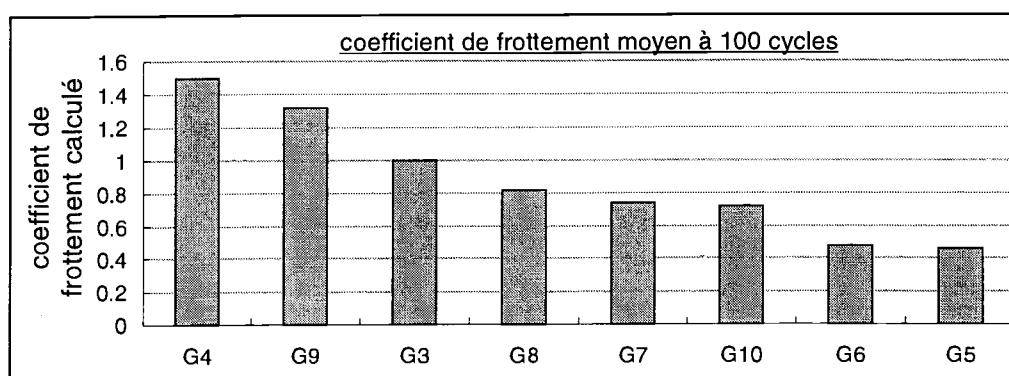


Fig. 1.3 : coefficients de frottement après 100 cycles, extraits à partir de courbes de tendance polynomiales

Cette représentation simple donne également une bonne image des performances de chaque surface.

1.4.2. Tribofinition

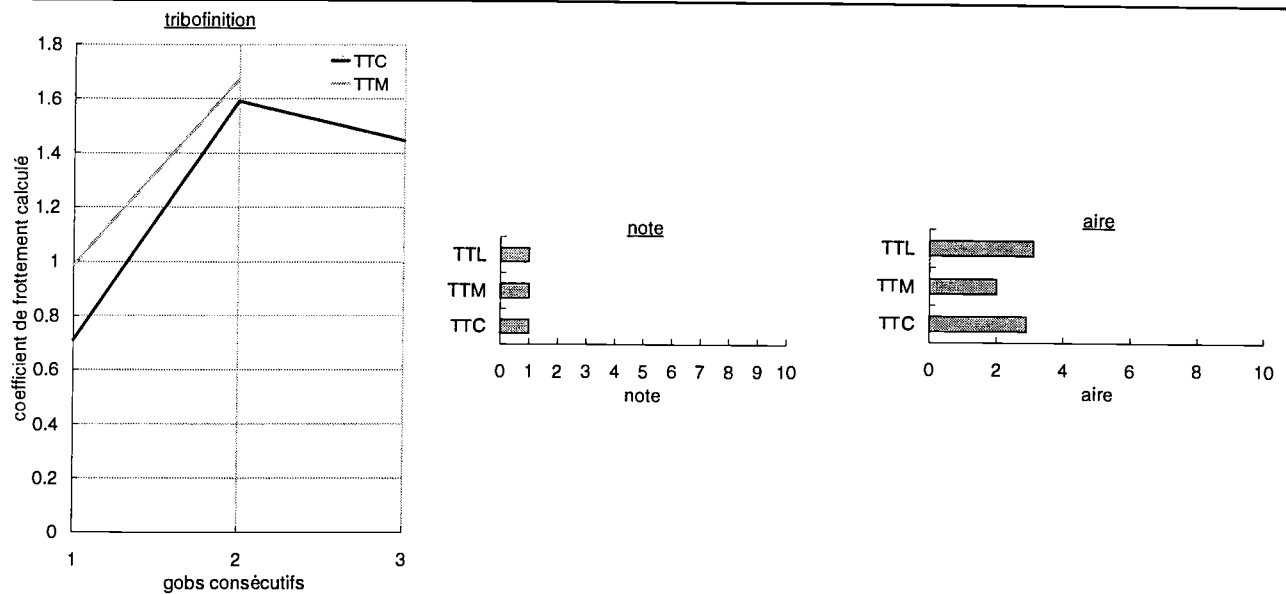


Fig. 1.4 : résultats expérimentaux des surfaces obtenues par tribofinition.

Les résultats rendus par les surfaces usinées par tribofinition figurent parmi les moins performants. En effet seuls quelques gobs ont pu traverser le système expérimental avant blocage.

1.4.3. Polissage linéaire par papier abrasif

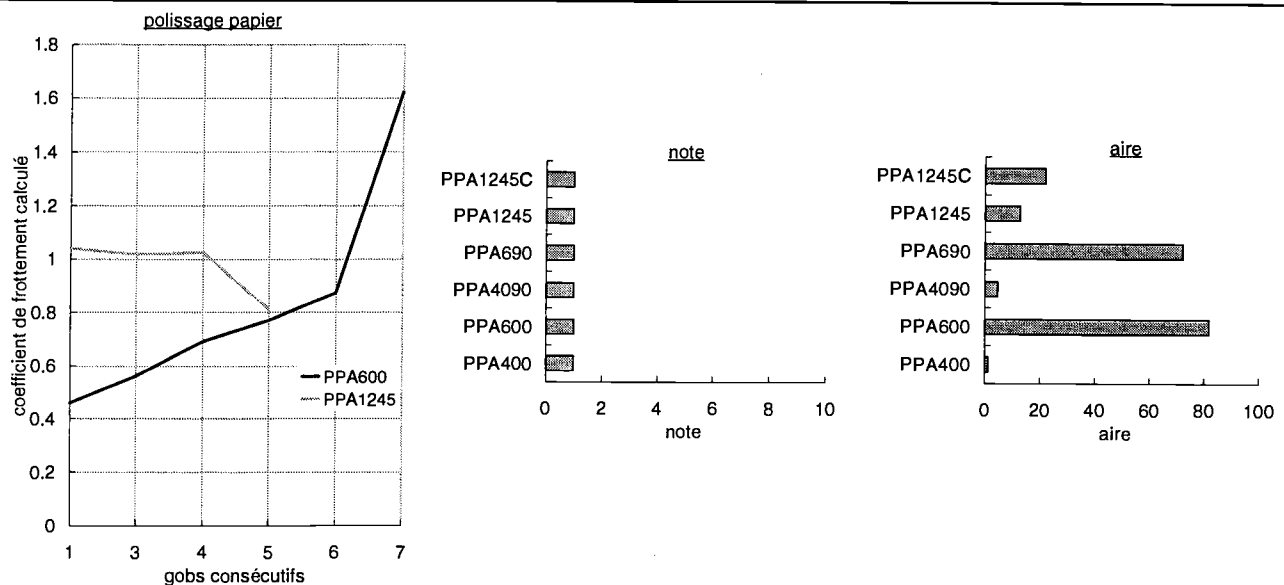


Fig. 1.5 : résultats expérimentaux des surfaces obtenues par polissage linéaire par papier abrasif.

Les résultats obtenus avec les surfaces polies par papier abrasif sont globalement peu performants. En effet, dans tous les cas, un nombre restreint de gobs a pu traverser le système.

1.4.4. Rectification

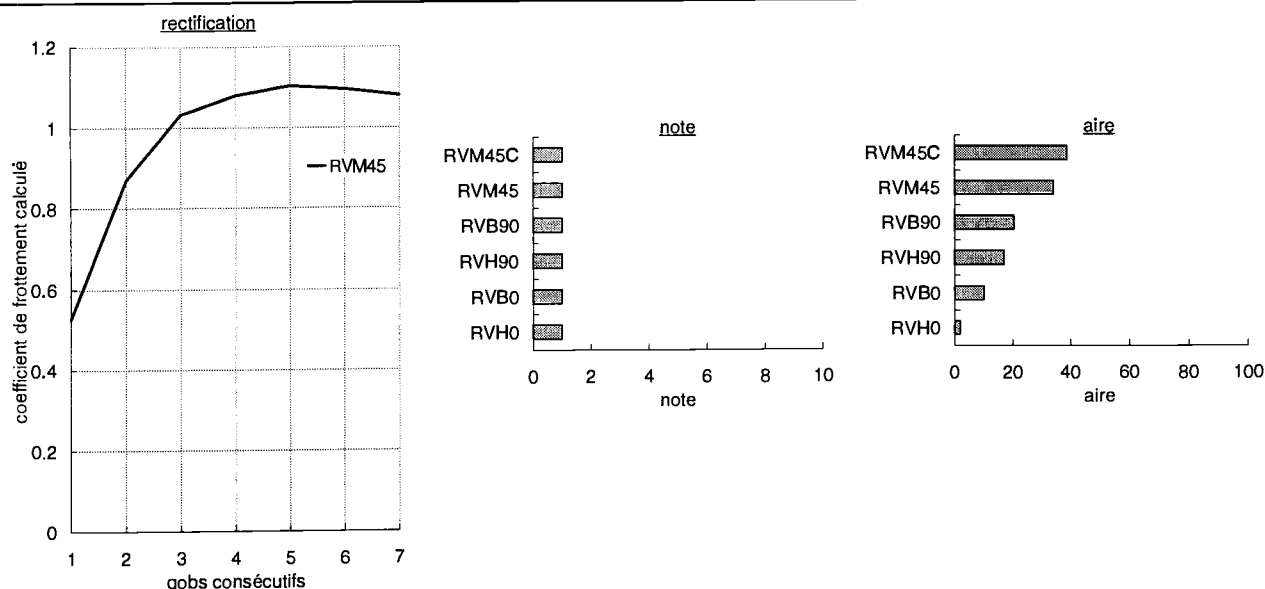


Fig. 1.6 : résultats expérimentaux des surfaces obtenues par rectification.

Les surfaces usinées par rectification n'autorisent quasiment aucun passage de gob à travers le système. L'orientation des stries dans le sens de passage du cylindre de verre (RVH0 et RVB0) n'apporte aucune amélioration du comportement, contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir intuitivement. Ce phénomène inattendu se révèle dans tous les cas de surface anisotrope (polissage, rectification, rabotage).

1.4.5. Electroérosion

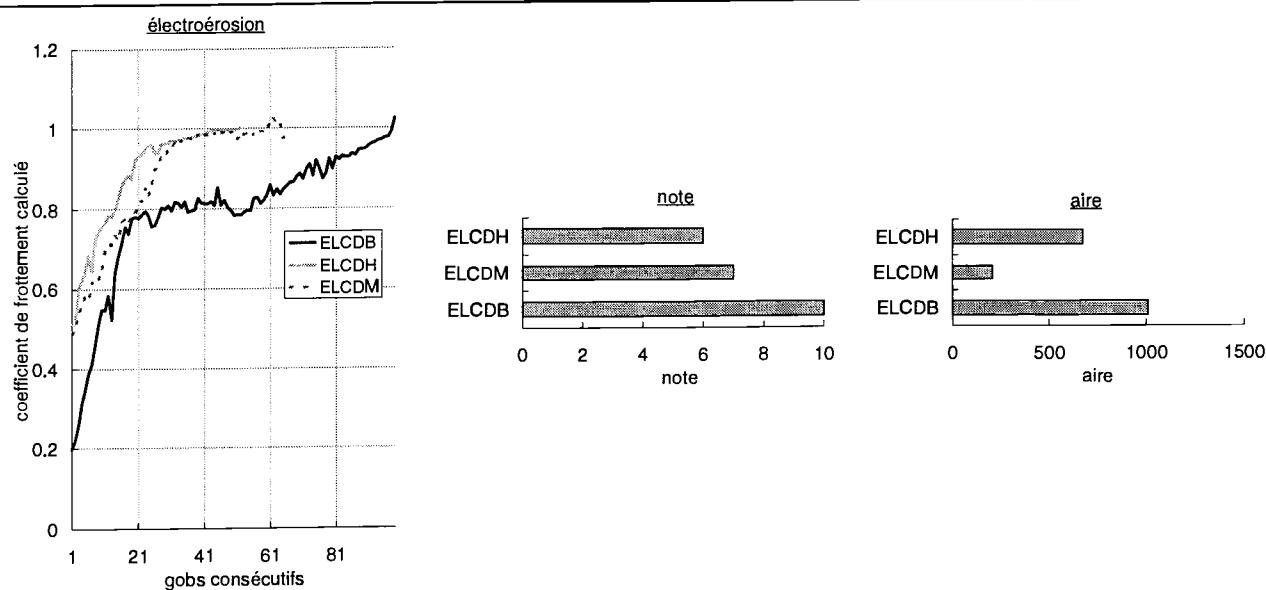


Fig. 1.7 : résultats expérimentaux des surfaces obtenues par électroérosion.

Les surfaces obtenues par électroérosion offrent des résultats "moyens" : des coefficients de frottement élevés sont rapidement atteints, sans pour autant générer de blocage des gobs dans le système. Les trois surfaces étudiées montrent une élévation du coefficient de frottement calculé

sur les 30 premiers cycles, puis une stabilisation. ELCDB procure le meilleur comportement avec une stabilisation autour de 1 après 100 cycles.

1.4.6. Electrochimie

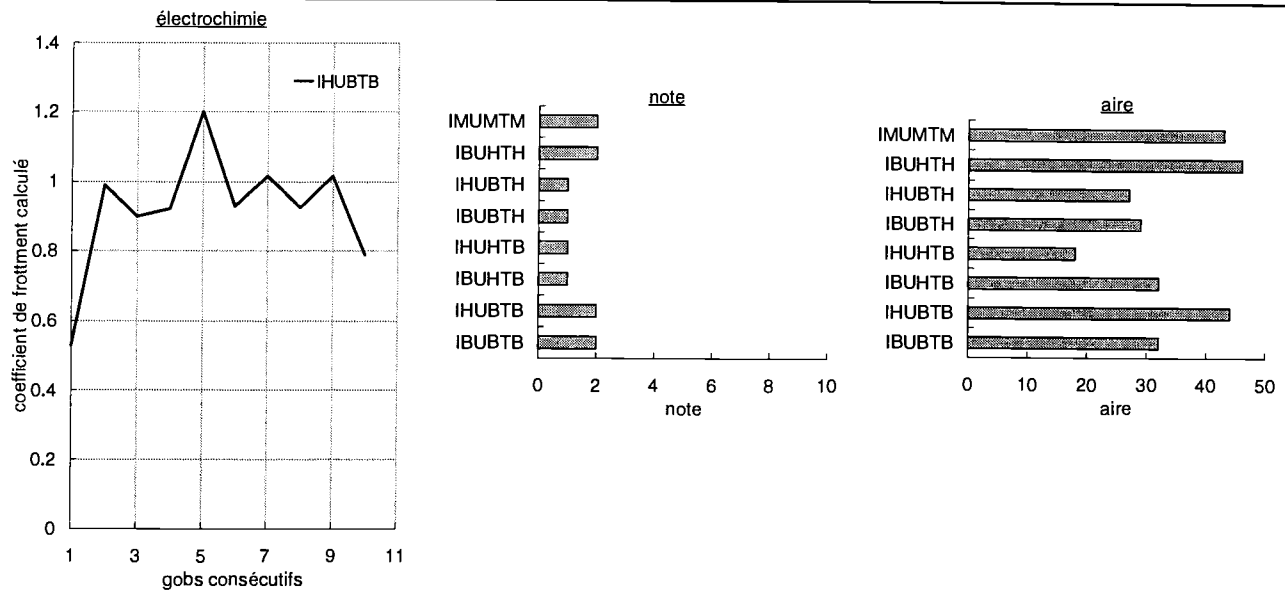


Fig. 1.8 : résultats expérimentaux des surfaces obtenues par électrochimie.

Les surfaces obtenues par usinage électrochimique offrent un comportement peu satisfaisant, en n'autorisant le passage que de quelques gobs.

1.4.7. Rabotage

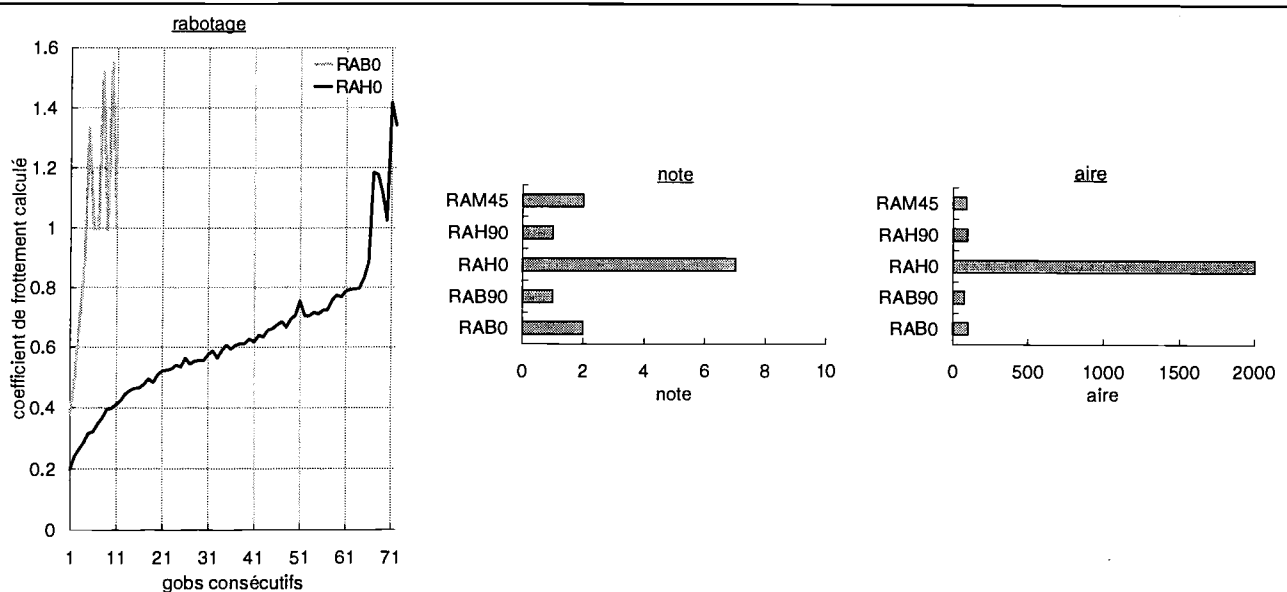


Fig. 1.9 : résultats expérimentaux des surfaces obtenues par rabotage.

Les surfaces obtenues par rabotage procurent des résultats faibles, à l'exception de RAH0 qui se comporte différemment des autres échantillons. L'analyse des paramètres de morphologie présentée dans la discussion permet d'éclairer ce point particulier.

1.4.8. Remarques

Une première analyse des courbes présentées précédemment indique une forte disparité des résultats de frottement. La morphologie de surface influe donc considérablement sur les propriétés tribologiques du contact dynamique verre-métal. Notons que les paramètres topographiques choisis pour cette étude, constituent de bons discriminateurs des surfaces testées. L'isotropie des surfaces joue un rôle globalement favorable sur les performances tribologiques. On distingue trois types de comportements :

1- les échantillons possédant une courbe de frottement à croissance sur les premiers cycles, et se stabilisant à un coefficient compris entre 0.3 et 0.5. Ce type de comportement est le plus intéressant en pratique du fait de la stabilité du coefficient de frottement. Les surfaces concernées sont obtenues par grenaillage (G3, G5, G6, G7, G8, G9 et G10), et pour un niveau de performance inférieur, par électroérosion.

2- les échantillons au comportement intermédiaire, c'est-à-dire laissant passer au moins 50 gobs, mais possédant en revanche une croissance du coefficient de frottement rapide et constant. Dans cette catégorie, les surfaces concernées sont G4 (grenaillage) et RA H 0 (rabotage).

3- les échantillons non performants ne permettant pas de faire passer plus de 10 gobs. Cette catégorie regroupe le plus grand nombre de surfaces. On retrouve ainsi les surfaces obtenues par électrochimie, rectification, polissage par papier abrasif, la tribofinition, 2 échantillons grenailés (G1 et G2), et 4 échantillons rabotés (RA B 0, RA B 90, RA H 90 et RA M 45).

L'électroérosion et le grenaillage apparaissent d'emblée comme les deux types d'usinage les plus intéressants *a priori*. Nous discutons de l'analyse de corrélation entre la rugosité des surfaces et leur réponse en frottement dans le paragraphe suivant.

1.5. Discussion des résultats : effet de la morphologie de surface sur le frottement verre - métal

Rappelons brièvement que le but de cette étude consiste d'une part à sélectionner la méthode d'usinage et ses paramètres permettant d'optimiser le comportement tribologique de la surface et d'autre part à établir un lien entre les paramètres morphologiques d'une surface et sa réponse en frottement. Remarquons que le premier point consiste à répondre à la question industrielle visant l'élaboration de la meilleure surface et que le second point représente une démarche de compréhension. Ces deux démarches explicitent donc respectivement les liens 2 et 3 de la Fig.1.1. de ce chapitre.

1.5.1. Fonctionnalisation d'une surface

Comme explicité précédemment, nous précisons dans ce paragraphe le "lien 2" reliant les paramètres d'usinage au coefficient de frottement verre - métal. Aux vues des performances tribologiques obtenues avec les différentes surfaces, la technique d'élaboration par grenaillage apparaît la meilleure à condition de respecter certains paramètres d'élaboration. Les échantillons

les plus performants sont G5 et G6 : ils offrent des coefficients de frottement stabilisés à 0.45. La démarche expérimentale est bâtie en sorte de pouvoir traiter les résultats par des plans d'expérience de type factoriel comme nous l'avons déjà indiqué. La technique du grenailage fait appel à trois paramètres d'usinage indépendants (paramètres d'entrée) et fournit des résultats suffisamment distincts pour faire les observations simples suivantes :

- ☞ la pression d'air comprimé n'influe pas sur le résultat (dans la gamme 3 à 5 bars) ;
- ☞ la taille des particules projetées doit être la plus faible possible (dans la gamme 89 à 1425 μm) ;
- ☞ le matériau constitutif des particules de projection doit être préférentiellement du corindon (base alumine) et non pas l'alumaglass (base silice) ;

La méthode d'élaboration d'une surface optimisée apparaît donc clairement, pour la gamme des paramètres d'usinage choisis pour cette étude. Notons en marge que ces paramètres représentent des valeurs extrêmes couramment admises en grenailage (idem pour les autres techniques). Des essais complémentaires avec des particules de corindon de diamètre inférieurs à 89 μm seraient utiles pour affiner ces premiers résultats. D'autre part nous remarquons que la non influence de la pression d'air comprimé sur le résultat montre que l'énergie cinétique acquise par les particules pour une pression de 3 bars suffit à opérer une déformation plastique de la surface dont l'amplitude n'est alors plus liée qu'à la taille des particules abrasives. Aussi l'augmentation de l'énergie cinétique des particules, pour une taille fixée, n'amène que peu de changements d'amplitude du relief. Cette affirmation est parfaitement confirmée par les mesures de rugosité présentées dans le paragraphe suivant (§1.6.2). Le dernier paramètre porte sur le choix du matériau des particules de projection. Un traitement mathématique, sous forme de plan d'expérience, de ces données indique que ce paramètre possède un "poids" d'environ 80% sur le résultat. Cela signifie, qu'en plus de générer une morphologie de surface particulière par déformation plastique, le matériau de projection intervient en lui-même sur la performance tribologique des surfaces. Cette hypothèse est vérifiée par une analyse chimique d'extrême surface par ESCA (source X raie Al $K\alpha$) des échantillons G5, et ELCDB. Les résultats sont présentés dans les graphes suivants (Fig. 1.10 et Fig. 1.11) :

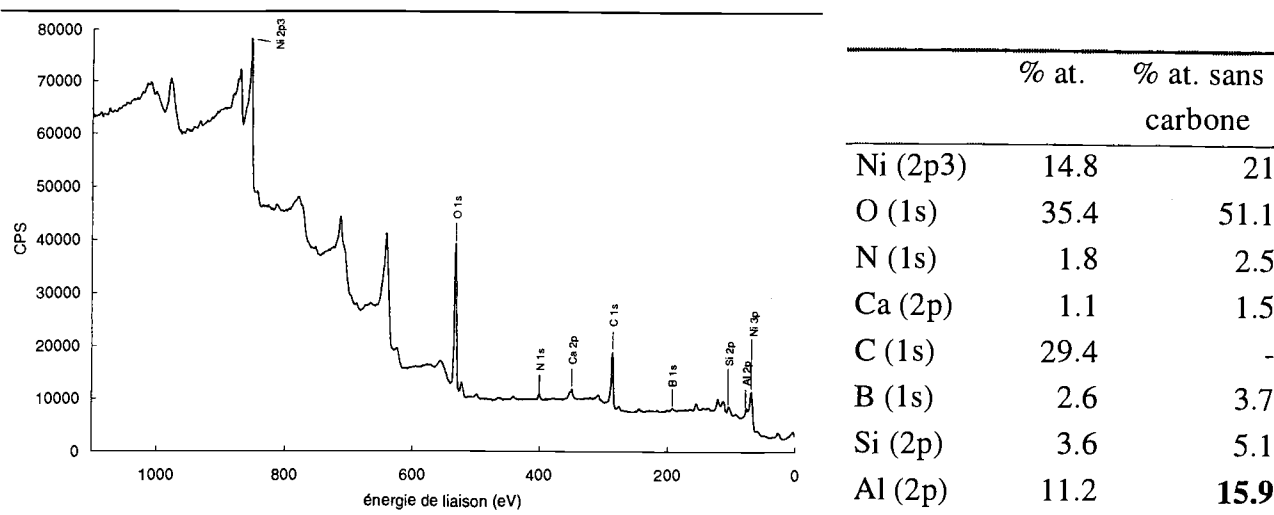


Fig. 1.10 : spectre XPS échantillon G5 (abrasion Ar 2 min.)

L'échantillon G5 grenailé au corindon (alumine) présente une forte teneur superficielle en aluminium (16% at.) ne provenant pas de la composition de l'alliage du substrat. Nous faisons donc l'hypothèse d'une implantation superficielle du média de grenailage sur ce substrat. Cette hypothèse est également appuyée sur des observations MEB + EDX de cette surface, où les particules de projection apparaissent clairement.

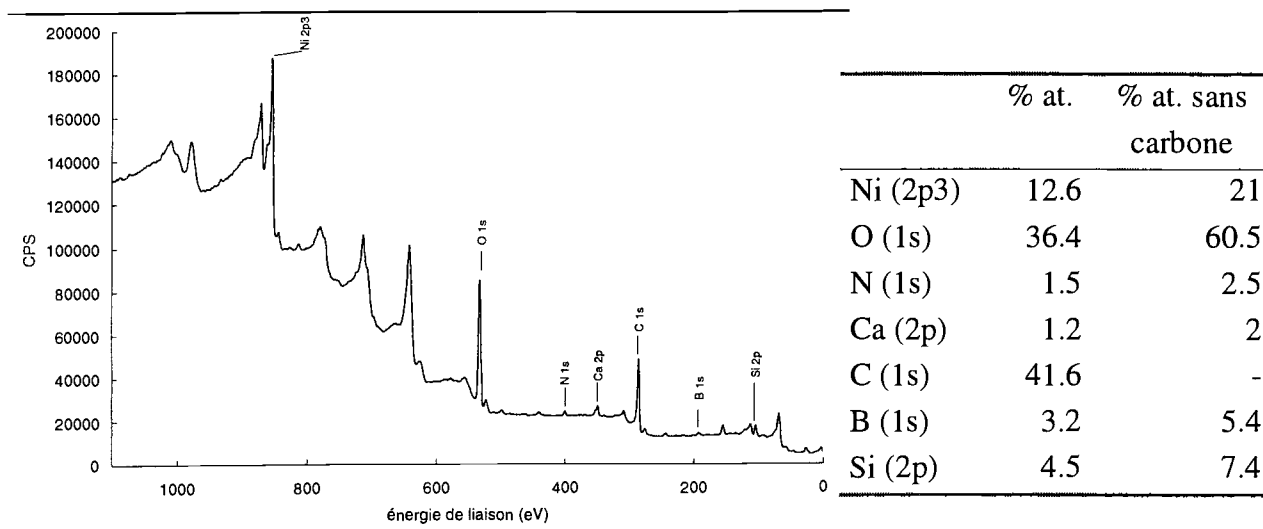


Fig. 1.11 : spectre XPS échantillon ELCDB (abrasion 2 min)

L'analyse ESCA de l'échantillon ELCDB obtenu par électroérosion ne permet pas d'identifier de modification chimique superficielle notable par rapport à l'analyse chimique élémentaire de l'alliage. Nous faisons les mêmes observations pour l'échantillon IBUBTB obtenu par usinage électrochimique (spectre non présenté ici).

En conclusion de ces analyses, il apparaît clairement une implantation du matériau de projection en surface des échantillons grenailés, alors qu'aucune modification chimique superficielle apparente (dans le cadre des analyses présentées ici) n'apparaît pour l'électroérosion ni pour l'électrochimie. Dans ces conditions, la présence en surface des échantillons de silice vitreuse apparaît plus favorable à une interaction avec la paraison, formée principalement de verre de silice, qu'un dépôt superficiel d'alumine issu du traitement par corindon. Le choix du matériau de projection par cette technique de grenailage doit donc être le plus inerte vis-à-vis du verre antagoniste.

1.5.2. Description du lien reliant les paramètres morphologiques et le coefficient de frottement

i. Introduction

Sur le même modèle que le paragraphe précédent, nous précisons ici le "lien 3" reliant les paramètres morphologiques des surfaces aux coefficients de frottement respectifs. La méthode retenue consiste à traiter les données topographiques relatives aux différentes surfaces par une Analyse en Composantes Principales (ACP). L'ACP est une méthode statistique permettant de représenter graphiquement, sous la forme la plus simple et la plus complète possible, des

individus (les surfaces) caractérisés par des variables (paramètres topographiques). Cette méthode permet de former des groupes distincts d'individus à forte ressemblance et ainsi d'isoler les variables pertinentes pour les familles dont les variables de sorties (des descripteurs du comportement tribologique dans notre cas) sont jugées intéressantes. Notons que cette méthode est largement employée quand la quantité de variables devient importante. Afin de simplifier préalablement cette étude, nous choisissons d'en exclure les surfaces anisotropes qui offrent, comme nous l'avons déjà signalé, des comportements tribologiques non satisfaisants. Cette étude porte donc uniquement sur les techniques de tribofinition, électrochimie, électroérosion et grenaillage, soient au total 24 individus. La première étape consiste à faire l'acquisition des paramètres morphologiques. Nous utilisons un rugosimètre tactile 3D⁶ avec les caractéristiques suivantes :

résolution verticale (nm)	max. : 5 ; min. : 244
résolution latérale (μm)	2
surface mesurable (mm)	max. : 20×20 ; min. 0.5×0.5
rayon de la pointe (μm)	5

Les paramètres expérimentaux de mesure sont :

vitesse de la pointe	0.3 mm/s en continu
aire mesurée	2.5 mm × 2.5 mm
pas de mesure	10 μm

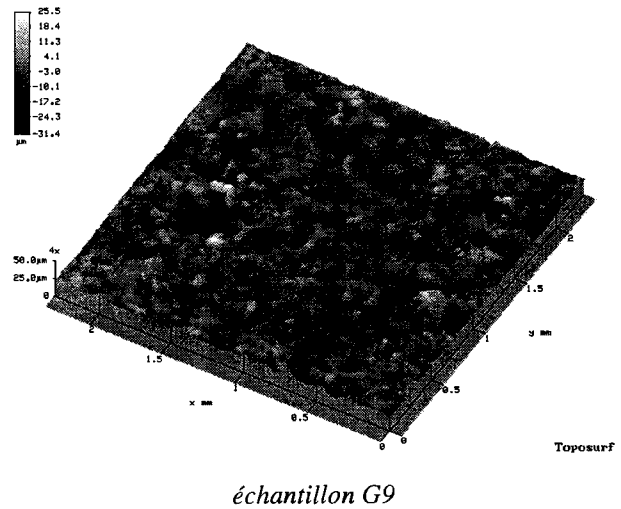
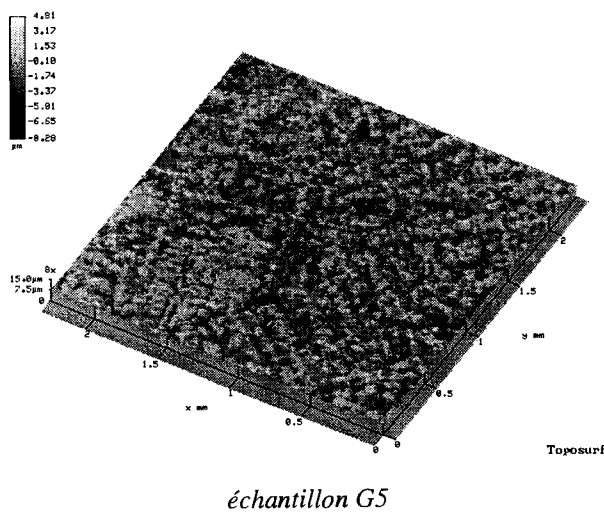
ii. Mesures topographiques

Nous exposons ici à titre d'exemple les mesures topographiques réalisées sur les surfaces grenillées. Les mesures concernant toutes les autres surfaces sont présentées en annexe 3.

échant	SPt (μm)	SPa (μm)	SPq (μm)	SPp (μm)	SPv (μm)	SPtm (μm)	SPpm (μm)	SPvm (μm)	PSmx (μm)	PSmy (μm)	Spsk	Spek	Sdr (%)	taux à 5% (μm)
G1	7.26	0.6325	0.7792	2.025	5.235	2.991	1.339	1.652	74.86	70.68	-0.4	3.06	100.4	0.872
G2	11.73	0.8505	1.096	3.334	8.392	4.585	1.981	2.604	79.05	74.43	-0.6	4.68	100.7	1.714
G3	58.28	4.552	5.844	19.85	38.43	21.7	9.778	11.92	166.3	159	-0.55	3.96	104.7	11.61
G4	55.73	4.792	6.145	20.11	35.62	18.52	9.156	9.755	187.5	183.1	-0.39	4.19	103.6	10.43
G5	13.07	1.195	1.511	4.797	8.271	6.186	3.039	3.147	86.29	81.41	-0.21	3.29	101.2	2.42
G6	17.51	1.937	2.407	7.635	9.877	9.437	4.645	4.792	109	99.65	-0.17	2.88	102.1	3.892
G7	92.8	8.999	11.45	41.18	51.62	33.42	14.64	18.78	185.2	173.7	-0.21	3.39	112	23.5
G8	105.3	10.76	13.7	45.9	59.44	45.87	21.88	24	206.3	207.9	-0.31	3.52	112.8	25.41
G9	56.89	4.625	6.069	25.47	31.43	20.34	8.637	11.71	163.9	156.3	-0.5	4.61	104.7	16.98
G10	72.74	6.497	8.346	37.94	34.81	29.58	14.58	15	154.3	143.3	0.09	3.71	110	24.61

⁶ Appareillage Somicronic Surfscan.

échant.	taux 80% (μm)	vol. vide à 80% (μm^3)	R (μm)	AR (μm)	W (μm)	AW (μm)	AW/W	AR/R	Rmoy (μm)	σ	Rmoy/ σ
G1	2.696	4.99E+05	1.021	41.12	0.98	138	140.82	40.27	148.2	374.9	0.395
G2	4.214	7.48E+05	1.226	42.75	1.421	169	118.93	34.87	106.7	148.2	0.719
G3	24.45	4.35E+06	5.093	60.28	6.915	217	31.38	11.84	68.6	198.3	0.345
G4	25	3.99E+06	4.338	60.19	7.401	240	32.43	13.88	65.88	146.5	0.449
G5	6.043	9.68E+05	1.744	42.9	2.006	151	75.27	24.60	79.44	154.7	0.513
G6	9.729	1.45E+06	2.675	47.4	3.615	183	50.62	17.72	65.46	131.3	0.498
G7	50.53	7.61E+06	9.784	69.3	14.16	263	18.57	7.08	41.16	68.62	0.599
G8	57.15	9.20E+06	10.869	67.57	15.67	235	15.00	6.22	40.98	61.31	0.668
G9	30.09	4.54E+06	4.906	56.35	8.08	246	30.45	11.49	63.47	118.8	0.534
G10	44.79	5.03E+06	8.011	63.1	12.27	247	20.13	7.88	40.2	98.62	0.407



iii. Traitement des données topographiques par ACP

Préambule :

La première étape d'une ACP consiste généralement à examiner l'interdépendance des variables par le biais d'une matrice de corrélation, ce qui permet selon les cas de diminuer le nombre de variables indépendantes à prendre en compte. L'objectif est de minimiser les calculs. Dans notre cas, la matrice de corrélation des variables indique que seulement 7 variables sur les 25 initiales sont parfaitement décorrélées. Cependant, chaque variable apportant une information particulière, et la matrice des données étant de taille raisonnable pour un traitement informatique, nous choisissons de mener l'ACP sur la matrice complète constituée par les 24 individus et les 25 variables de rugosité. La phase essentielle de l'A.C.P. consiste à transformer les p variables quantitatives initiales, toutes plus ou moins corrélées entre elles, en p nouvelles variables quantitatives, non corrélées, appelées composantes principales. Pour observer les individus, il faut construire les plans à partir des composantes principales les plus intéressantes. Ainsi le plan engendré par les axes F1 et F2 sera examiné en premier : par définition et par construction, c'est le plan sur lequel le maximum d'informations est visible. Il est appelé "plan F1-F2" ou "plan principal". Selon la part d'informations prise en compte par ce plan, il sera nécessaire ou non d'examiner d'autres (F1-F3, F2-F3, etc...). Mais il n'est pas suffisant de constater comment les

individus se répartissent ; encore faut-il connaître les variables initiales qui ont joué un rôle prépondérant dans la constitution des composantes principales et donc qui expliquent la position des individus. C'est pourquoi il est aussi intéressant de reporter sur ces plans la projection de ces variables initiales (cercle de corrélations).

☛ Résultats :

La constitution des axes F1, F2, F3 et F4 donne près de 96% d'inertie (c'est-à-dire d'information) dont 87.51% pour le plan principal F1-F2. La composition des axes F1 et F2 est la suivante :

$$F1 \approx 0.233 (SPt) + 0.493 (Spq) + 0.185 (SPpm) + 0.178 (SPvm) - 0.276 (PSmx) + 0.29 (R) + 0.132 (AR) - 0.163 (W) - 0.36 (AW) + 0.216 (AW/W) + 0.164 (AR/R) + 0.447 (Rmoy)$$

$$F2 \approx -0.382 (SPp) - 0.165 (SPpm) + 0.139 (SPvm) + 0.17 (PSmy) - 0.171 (\text{taux } 5\%) + 0.183 (R) + 0.471 (AW) + 0.207 (AW/W) + 0.223 (AR/R) - 0.354 (Rmoy) + 0.151 (Rmoy/\sigma)$$

La projection des variables sur les différents plans (cercle de corrélation non représenté ici) donne des indications quant à la bonne ou mauvaise représentation de ces variables sur ces plans. Il est intéressant d'y représenter également les variables de sorties : "note" et "aire", qui n'entrent pas cependant dans le calcul des axes principaux. On note en particulier :

- Spek, SPsk et "aire" sont mal représentées sur F1-F2 ;
- AW/W, Rmoy/ σ , Rmoy, "note" et "aire" sont mal représentées sur F1-F3 ;

☛ Remarque :

Les variables de sorties "note" et "aire" sont d'une façon générale mal représentées sur ces plans. Ceci confirme le fait qu'elles ne sont pas corrélées avec les descripteurs morphologiques pris séparément. Nous présentons uniquement une projection des individus dans le plan principal, représenté sur la Fig. 1.12.

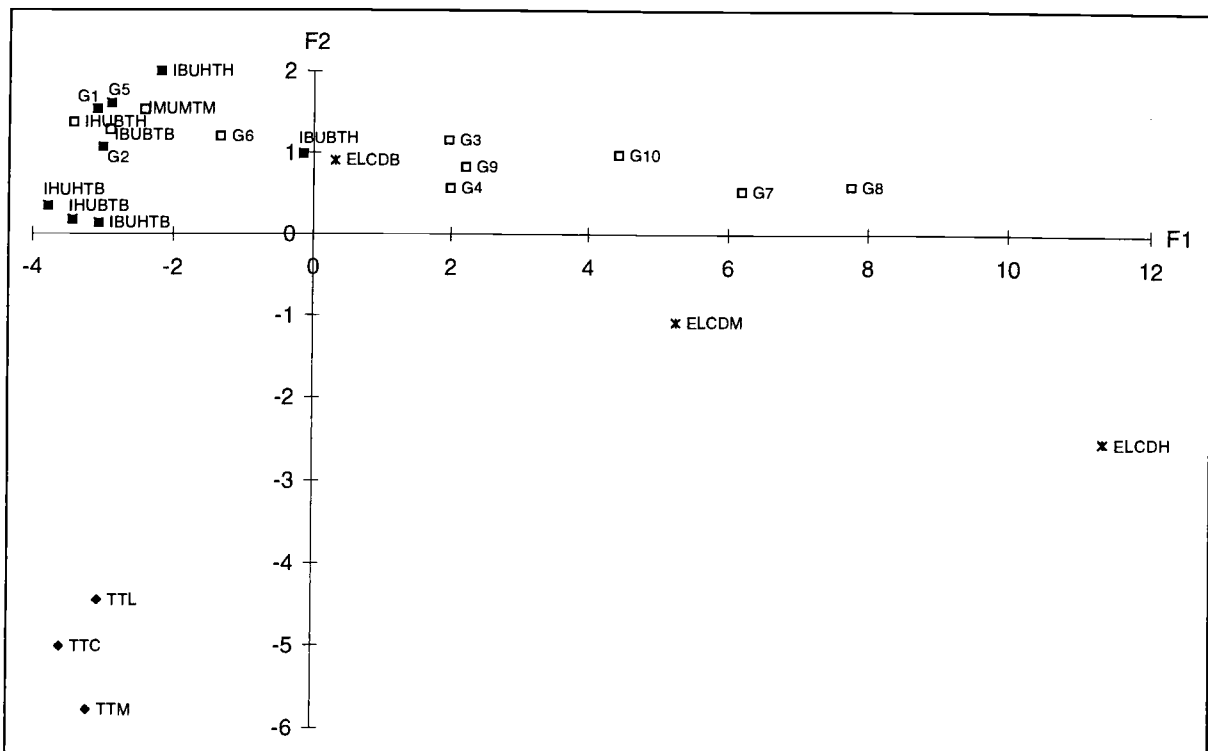


Fig. 1.12 : projection des individus sur le plan principal F1-F2

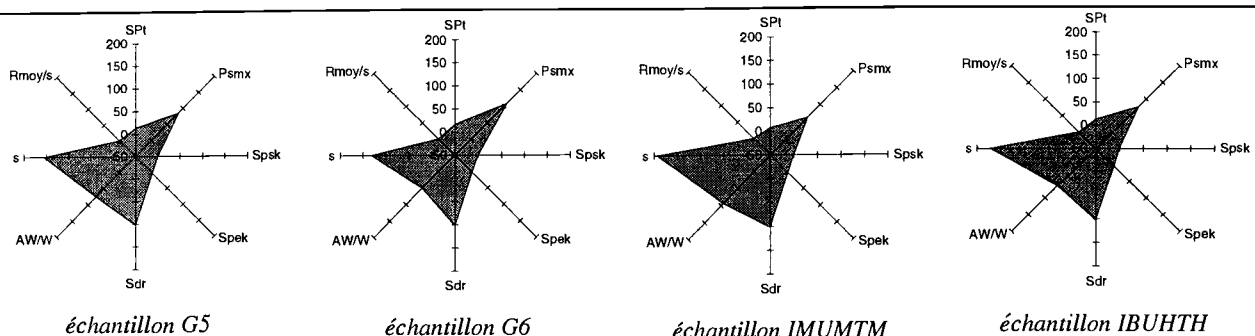
On observe sur ce plan (F1-F2) le regroupement des surfaces obtenues par tribofinition et des surfaces obtenues par usinage électrochimique. Les surfaces usinées par électroérosion sont réparties d'un même côté du plan et relativement espacées les unes des autres. Quant aux surfaces grenillées, elles se répartissent en trois groupes au-dessus de l'axe F1, constitués respectivement des surfaces les plus "rugueuses", c'est-à-dire pour lesquelles $6\text{ }\mu\text{m} < \text{Spa} < 11\text{ }\mu\text{m}$ (surfaces : G7, G8, G10), les moins "rugueuses", c'est-à-dire pour lesquelles $0.5\text{ }\mu\text{m} < \text{Spa} < 2\text{ }\mu\text{m}$ (surfaces : G1, G2, G5, G6) et celles possédant une rugosité intermédiaire c'est-à-dire pour lesquelles $3\text{ }\mu\text{m} < \text{Spa} < 5\text{ }\mu\text{m}$ (surfaces : G3, G4, G9). Seuls deux groupes apparaissent distinctement isolés sur le plan alors que les surfaces les moins "rugueuses" se chevauchent avec le groupe des surfaces obtenues par électrochimie. Notons que les surfaces G5 et G6 sont mal représentées sur ce plan, et peuvent donc former un sous groupe.

L'analyse du plan F1-F3 (60.95% d'inertie) confirme les observations précédentes, en particulier le regroupement des surfaces obtenues par tribofinition et usinage électrochimique et le positionnement relatif des surfaces obtenues par électroérosion. On observe la même position relative des trois groupes de surfaces grenillées, sachant que cette fois G5 et G6 sont bien représentées, alors que G2 l'est moins. Le groupe des surfaces grenillées les moins rugueuses chevauche celui des surfaces obtenues par électrochimie.

L'analyse du plan F2-F3 (23.98% d'inertie) est intéressante pour visualiser la projection des surfaces les moins "rugueuses" obtenues par grenailage. Ce groupe, constitué des surfaces G1, G2, G5 et G6 chevauche encore dans ce plan le groupe des surfaces obtenues par électrochimie.

Conclusion :

Cette ACP permet de discriminer différentes familles de surfaces suivant leurs paramètres morphologiques. Du point de vue des réponses étudiées, les surfaces performantes doivent avoir une morphologie du type G5 ou G6 (grenailage) correspondant à une rugosité d'amplitude moyenne comprise entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et $2\text{ }\mu\text{m}$. L'ACP montre que d'autres surfaces de la famille de l'électrochimie (IBUHTH et IMUMTM) sont positionnées très proches des surfaces G5 et G6, en présentant toutefois des performances tribologiques différentes. La représentation suivante des 8 paramètres morphologiques non-corrélés, sous forme de radars, permet d'identifier visuellement le rapprochement de ces échantillons issus des deux familles d'usinage : grenailage et électrochimie.



On observe donc que la gamme des paramètres morphologiques caractéristiques des échantillons G5 et G6 est nécessaire mais non suffisante pour prévoir un comportement tribologique performant. Il semblerait ainsi que un ou plusieurs paramètres déterminants n'aient pas été pris en compte lors de cette étude.

Une nouvelle étape de cette étude consiste à présent à identifier un ou des nouveaux paramètres permettant de distinguer clairement les surfaces G5 et G6 des surfaces IMUMTM et IBUHTB, grâce à de nouvelles descriptions morphologiques. Une première étape consiste à augmenter l'aire de mesure dans le but d'identifier des ondulations de surface de grande longueur d'onde et qui auraient pu échapper à la mesure précédente. Une mesure linéaire sur 10 mm (pas de mesure : 10 μm) est réalisée, et les paramètres morphologiques 2D sont extraits. Nous renouvelons toute l'analyse des paramètres obtenus selon la même méthodologie d'ACP. Nous ne présentons pas ici les résultats de cette analyse, car celle-ci n'apporte aucun élément distinctif supplémentaire. Notre seconde action consiste à décrire localement la morphologie des surfaces dans le but d'évaluer l'effet des différentes échelles de rugosité sur le résultat en frottement, en ayant recours à plusieurs méthodes descriptives avancées. Ces descriptions font appel à la fractalité de la surface, à la distribution des angles de l'enveloppe extérieure du profil et enfin à la décomposition fréquentielle du signal de rugosité par la méthode des ondelettes.

iv. *Description fractale*

La structure géométrique des surfaces rugueuses est aléatoire et les caractéristiques de rugosité diffèrent selon l'échelle d'observation, laquelle varie entre la longueur de l'échantillon et l'échelle atomique. Cela suggère que la dimension de ces objets n'est pas entière, au sens mathématique du terme. Les paramètres classiques de caractérisation tels que la variance des pentes et des courbures dépendent fortement de la résolution des appareils de mesure et du pas d'échantillonnage de la mesure. En conséquence, des instruments de mesure de résolutions différentes, ou des mesures effectuées avec des pas de mesure différents, ne fourniront pas les mêmes valeurs de ces paramètres statistiques pour une surface rugueuse donnée. Il est donc intéressant de caractériser les surfaces rugueuses à l'aide de paramètres indépendants de l'échelle d'observation, et d'en connaître les caractéristiques à une échelle donnée. La géométrie fractale fondée par Mandelbrot [^{MAN92}] sur la notion de dimension fractale D , permet de répondre à cette question. La longueur d'une ligne L se mesure en la fractionnant en unités de petites longueurs ε : $L = \sum \varepsilon^1$ et l'aire d'une surface S se mesure en la fractionnant en carrés élémentaires ε^2 : $S = \sum \varepsilon^2$. Il est à noter que l'exposant (1 ou 2) correspond à la dimension de l'objet. Ces dimensions ont la propriété d'être indépendantes de l'unité de mesure choisie. La mesure tend vers un nombre fini lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$. Les concepts de mesure euclidienne et de dimension peuvent être généralisés en écrivant $M = \sum \varepsilon^D$ où M est la mesure et D un nombre réel. Si M est indépendant de ε lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$, alors l'exposant D est la dimension de l'objet. Cette dimension n'est pas nécessairement entière. Considérons que l'objet sur lequel porte la mesure soit fractionné en N

^{MAN92} Mandelbrot B.B., "the fractal geometry of nature" W.H. Freeman, New York 1992.

parties élémentaires. L'équation s'écrit alors $M = N \cdot \varepsilon^D$. La mesure étant indépendante de l'unité, N se trouve être proportionnelle à ε^{-D} . La longueur d'un objet fractal de dimension D est alors : $L = N \cdot \varepsilon \propto \varepsilon^{1-D}$ et L est effectivement indépendante de ε pour $D = 1$. Cela constitue une définition simple de la dimension fractale (de Hausdorff). Considérons une fonction z , continue, non différentiable, vérifiant la relation :

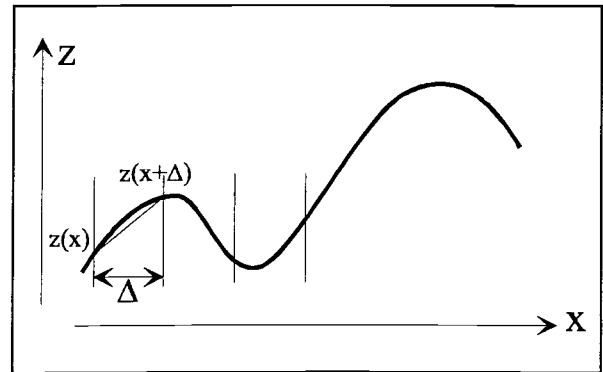
$$z(x + \Delta) - z(x) \propto \Delta^H \text{ avec } 0 < H \leq 1$$

Le coefficient H est l'exposant de Lipschitz-Hölder. La dérivée de z , si elle existe est telle que :

$$\frac{dz}{dx} \propto \lim_{\Delta \rightarrow 0} \Delta^{H-1}$$

Pour H compris entre 0 et 1, nous obtenons une famille de fonctions d'aspect de plus en plus régulier lorsque H varie de 0 vers 1.

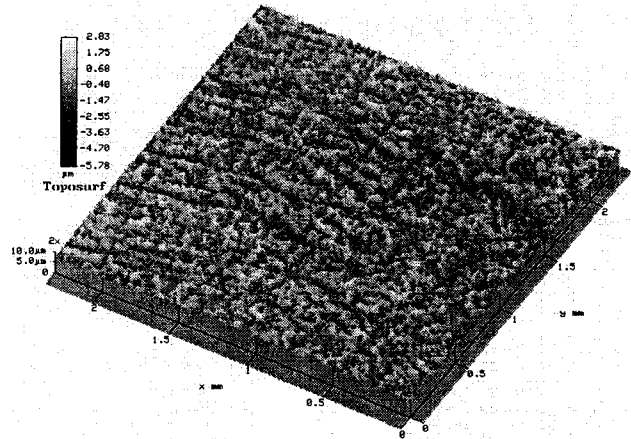
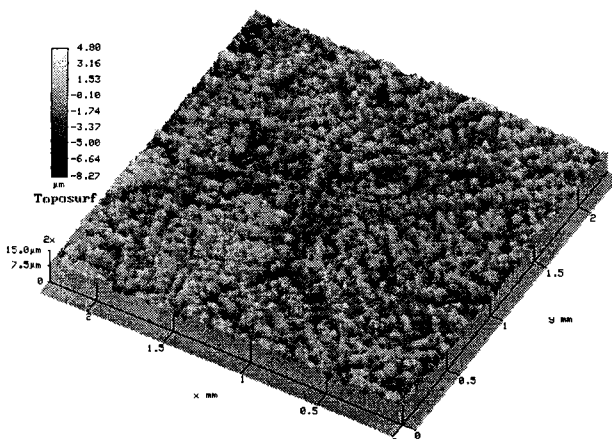
Une telle fonction z peut décrire par exemple un profil de rugosité, comme le montre le schéma suivant. On note que la pente du profil échantillonné au pas Δ vaut $\{z(x+\Delta)-z(x)\}/\Delta$ et donc dépend directement du pas Δ .



Le coefficient H , défini ci-dessus, autorise une représentation des pentes du profil indépendante de la mesure. Enfin ce coefficient est lié de façon simple à la dimension fractale du profil, par la relation :

$$D = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\ln(N)}{\ln(1/\Delta)} = E + 1 - H$$

Dans le cas d'un profil ($E = 1$) il vient $D = 2-H$. Pour les surfaces ($E = 2$), $D = 3-H$. Nous choisissons de déterminer les coefficients H et D pour les surfaces G5 et IMUMTM, par plusieurs techniques d'extraction que nous ne détaillons pas ici.



échantillon G5 : $H = 0.52$; $D = 2.48$

échantillon IMUMTM : $H = 0.24$; $D = 2.76$

Il apparaît ici très clairement que l'échantillon IMUMTM (électrochimie) possède une surface nettement moins régulière que l'échantillon G5 (grenailage) puisque son coefficient H est plus proche de 1. Le coefficient de Holdër apparaît comme paramètre distinctif de ces deux surfaces, en donnant une image représentative des pentes du profil topographique. Cette indication nous pousse donc à approfondir cette notion de pente, en examinant la distribution des pentes de l'enveloppe extérieure sur un profil linéaire.

v. *Distribution des pentes de l'enveloppe extérieure du profil*

L'enveloppe extérieure est un profil imaginaire formé en reliant entre eux par des segments les sommets détectés sur le profil initial. Ce nouveau profil est très intéressant dans les problèmes tribologiques, en général, car il représente bien les zones de contact entre deux solides en frottement relatif.

Nous réalisons une nouvelle mesure topographique linéaire sur les échantillons G5 et IMUMTM, avec les paramètres d'acquisition suivants : longueur : 16 mm, pas : 4 μm .

Pour chaque profil, nous réalisons une détection des sommets, que nous relierons ensuite entre eux. Nous calculons l'angle α de chaque segment, comme représenté sur le schéma ci-contre.

Nous établissons ensuite un histogramme de la distribution de ces pentes, et calculons leur moyenne et écart type. Les résultats de ces mesures sont présentés sur les Fig. 1.13 et Fig. 1.14

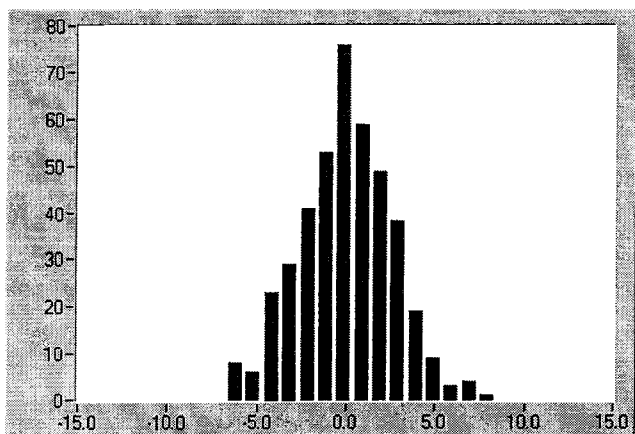
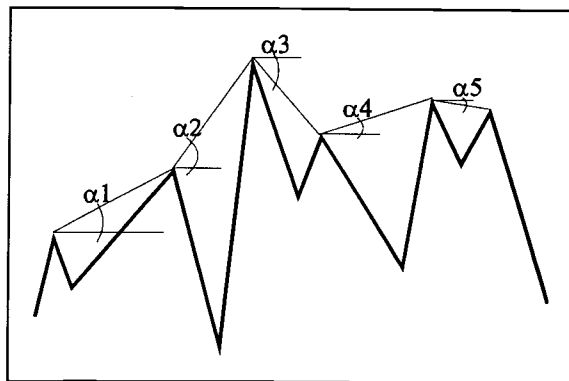


Fig. 1.13 : distribution des angles de l'enveloppe supérieure pour l'échantillon G5. (angles en degrés en fonction du nombre N d'angles α).

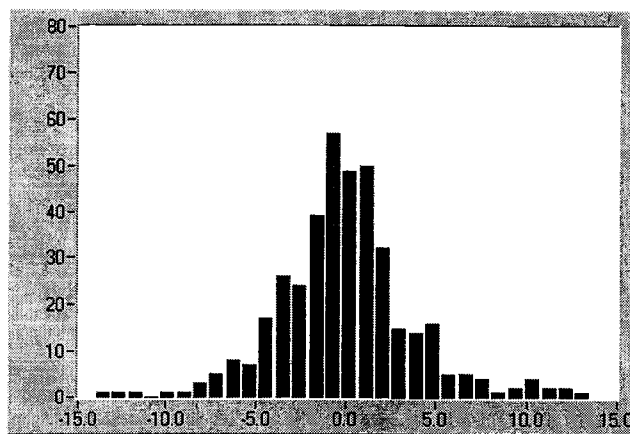


Fig. 1.14 : distribution des angles de l'enveloppe supérieure pour l'échantillon IMUMTM. (angles en degrés en fonction du nombre N d'angles α).

La représentation sous forme d'histogramme de la distribution des angles de l'enveloppe supérieure permet de distinguer instantanément les deux échantillons. L'échantillon IMUMTM possède des angles dans la gamme $[8^\circ ; 13^\circ]$ qui n'apparaissent pas avec l'échantillon G5. Le tableau suivant donne la moyenne et l'écart type de la valeur absolue de ces distributions :

	G5	IMUMTM
moyenne	2.03°	2.69°
écart type	2.58°	3.74°

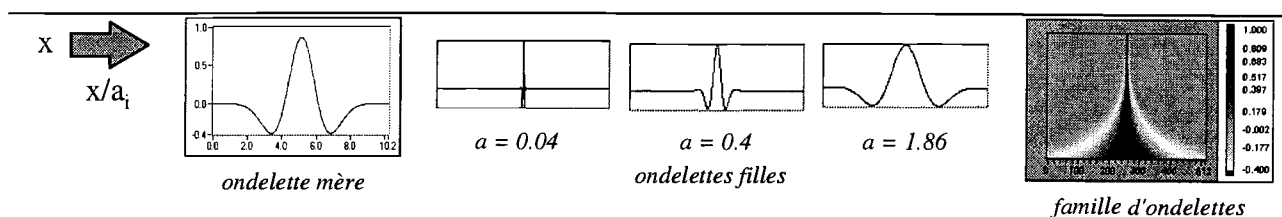
L'écart type apparaît comme un bon descripteur morphologique des pentes de l'enveloppe supérieure. Cependant, il est important de noter que le résultat de cette méthode dépend du pas d'échantillonnage du profil ainsi que de la résolution de l'appareil de mesure. Son succès dans le cas nous concernant doit donc être considéré comme un cas particulier et non général. En revanche cette méthode particulièrement simple permet donc de conforter efficacement les observations réalisées précédemment avec la description fractale, et faire converger nos hypothèses vers l'influence essentielle de pentes topographiques de la surface sur le frottement verre-métal. Nous présentons enfin une troisième méthode de caractérisation locale de la rugosité d'une surface, afin de valider plus précisément l'influence de l'effet d'échelle sur le frottement verre-métal. Cette méthode, dite des ondelettes, est une analyse multi-échelle du signal de rugosité.

vi. Méthode des ondelettes

Le signal de rugosité est décomposé selon toute la gamme des longueurs d'onde le constituant. Mathématiquement il s'agit d'une convolution du signal à traiter par une famille d'ondelettes. On

définit ces ondelettes par la contraction et la dilatation de l'ondelette mère : $\Psi_{b,a} = \frac{1}{\sqrt{a}} \Psi\left(\frac{x-b}{a}\right)$

avec $a_i = [a_1, a_2, \dots, a_n]$ les longueurs d'onde d'analyse en mm, b le pas de translation. Les ondelettes sont donc de forme constante, mais de taille variable, proportionnellement au paramètre d'échelle "a", variant sur toute l'étendue du signal. La taille des ondelettes permet de localiser les informations spatiales locales du signal de rugosité, en fonction de l'échelle d'analyse "a", comme le représente la figure ci-dessous :



on fait ensuite une convolution du signal à traiter avec une famille d'ondelettes, et on obtient des plans représentatifs du module et de la phase du signal (Fig. 1.15).

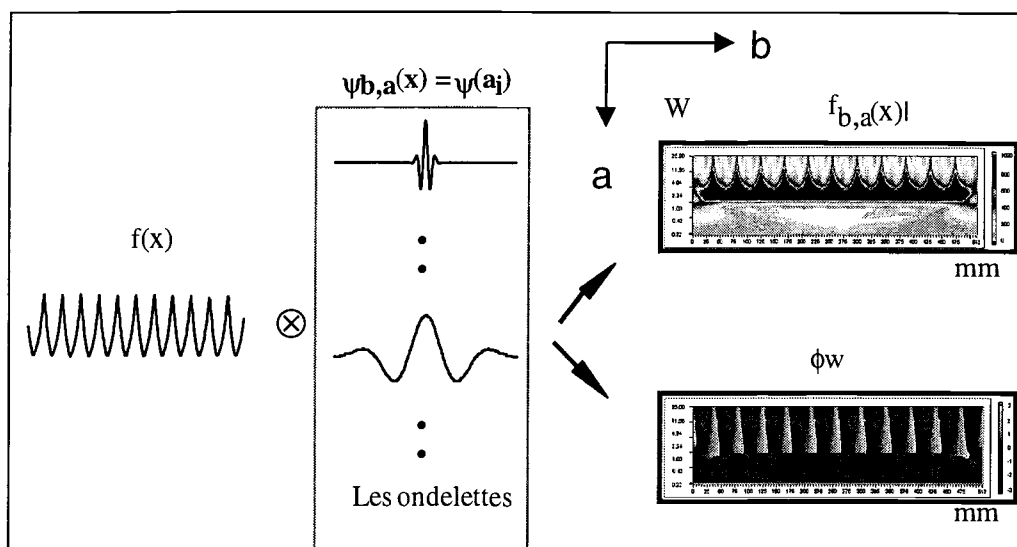
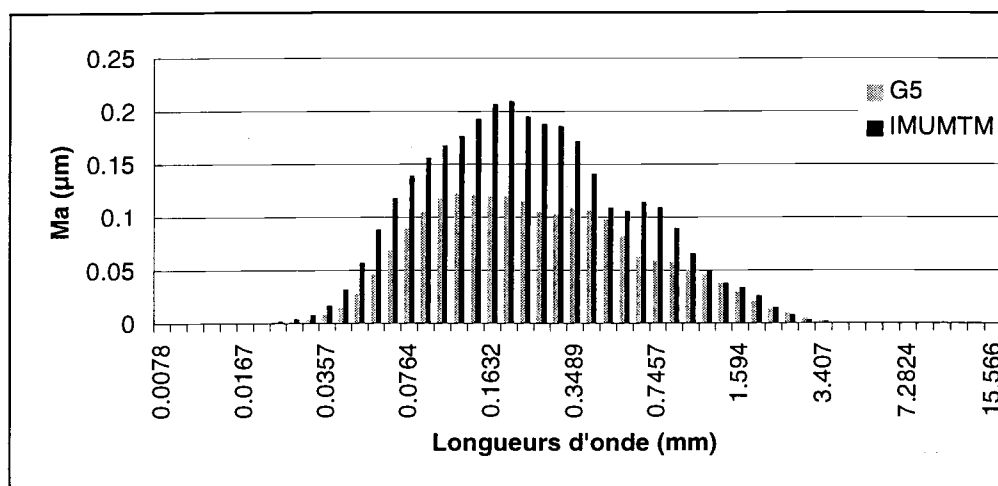


Fig. 1.15 : méthodologie du calcul des ondelettes

Nous appliquons cette méthode des ondelettes aux échantillons IMUMTM et G5. Le signal de rugosité est un profil 2D (16 mm, pas : 4 μm) convolué à une ondelette de Morlet selon la méthode précédente. Nous nous intéressons uniquement au module des signaux de sortie, pour lesquels nous représentons un paramètre moyen d'amplitude : Ma (μm), en fonction de la longueur d'onde scrutée. Le graphe suivant (Fig. 1.16) représente le résultat de cette analyse.

Fig. 1.16 : distribution de $Ma(\mu\text{m})$ en fonction de la longueur d'onde (mm). (représentation entre $\lambda = 0.0577\text{mm}$ et $\lambda = 1.905\text{mm}$)

En conclusion, nous observons très clairement une famille de longueurs d'onde pour laquelle le paramètre d'amplitude Ma (μm) distingue les deux échantillons. En effet, sur la gamme [0.9mm ; 1.6mm], le Ma de l'échantillon IMUMTM est nettement supérieur à celui de G5, ce qui signifie en d'autres termes que la géométrie locale (aux longueurs d'onde considérées) est nettement plus perturbée pour l'échantillon obtenu par électrochimie que pour celui obtenu par grenailage.

1.6. Conclusions

L'étude de l'influence de la rugosité du substrat sur le frottement verre-métal permet d'obtenir deux résultats :

1- définition d'une technique d'usinage et ses paramètres permettant d'optimiser les conditions tribologiques lors du contact dynamique verre-métal. Il s'agit du grenaillage opéré avec les paramètres suivants :

- pression d'air : 3 bars ;
- matériau des particules de projection : corindon (alumine) ;
- taille des particules de projection : 89 μm ;

notons que le paramètre "taille des particules" peut encore être affiné par des essais complémentaires avec des tailles inférieures à 89 μm .

2- Compréhension du phénomène d'interaction mécanique lors du contact dynamique verre-métal par l'étude approfondie de la morphologie des surfaces par différents descripteurs morphologiques. L'examen des paramètres morphologiques statistiques amène des conditions, sur ces paramètres, nécessaires mais non suffisantes pour assurer un comportement tribologique performant. Nous présentons ces conditions sur seulement deux paramètres indiquant l'amplitude moyenne et l'asymétrie du profil :

→ SPa (μm) : [0.95 ; 1.95]

→ Spek : [2.29 ; 3.92]

L'analyse complète du phénomène d'interaction mécanique passe alors par l'étude locale du relief permettant de mettre en évidence l'effet des différentes échelles de rugosité, ce qui n'est pas le cas avec les descripteurs précédents. Trois méthodes sont employées : fractalité de la surface, distribution des angles de l'enveloppe supérieure et décomposition fréquentielle par ondelettes. Chacune de ces méthodes fournit des indicateurs de perturbation locale de la surface, comme sa dimension fractale, les angles de sa surface fonctionnelle ou encore l'amplitude moyenne de profils représentatifs de certaines longueurs d'onde, qui permettent de conclure que, dans le cadre des paramètres statistiques définis précédemment, la surface doit être la plus régulière possible.

2. Incidence de la nature du substrat sur le contact dynamique

2.1. Introduction

Cette partie traite de l'effet de la nature physico-chimique du substrat sur le frottement verre-métal dans les conditions du chargement décrites au chapitre 1. Notre objectif est de cerner l'influence sur le frottement verre-substrat de la nature d'un certain nombre de matériaux choisis sur la base

d'une consultation bibliographique générale détaillée au Chapitre 2. Les matériaux de moulerie doivent satisfaire un certain nombre de critères thermiques, mécaniques et physico-chimiques pour assurer un fonctionnement efficace en verrerie. Sur ces bases, plusieurs classes de matériaux sont sélectionnées : les métaux modèles (purs ou faiblement alliés) dans un but de compréhension, les bases fer, les bases nickel et cobalt, les composites métal-lubrifiant solide et enfin les cermets et quasicristaux. Nous présentons les résultats en frottement de ces matériaux ainsi que les interprétations associées, en distinguant dans un premier temps les substrats modèles (§2.2 et 2.3), des substrats industriels dans un second temps (§2.4). Rappelons que toutes les caractéristiques des matériaux testés sont présentées en annexe 2.

2.2. Substrats modèles : résultats

Les substrats "modèles" représentent une version simplifiée des alliages "industriels" présentés par la suite au paragraphe §2.4. Ces métaux permettent d'aborder idéalement la compréhension de l'influence de la nature du substrat sur le frottement verre-métal. Comme nous l'avons observé au Chap.4.§1, la morphologie superficielle du substrat influe considérablement, pour un matériau fixé, sur le coefficient de frottement calculé. L'étude comparative de plusieurs matériaux de contact suppose donc une reproduction fidèle d'un état de surface standard pour tous les essais. Nous désignons les surfaces "standards" celles obtenues par sablage d'une surface préalablement polie par papier abrasif grade 240. En réalité nous verrons ultérieurement que malgré cette préparation standard, il existe des variations importantes de morphologies de surfaces liées aux différences de propriétés mécaniques des matériaux considérés.

2.2.1. Choix des métaux

Les métaux modèles ont été sélectionnés selon des critères thermodynamiques. Nous avons choisi le fer, l'aluminium, le cuivre, le nickel et le titane. Ces métaux possèdent en effet des enthalpies libres de formation d'oxydes à 500°C allant de -55 kcal/mol pour le cuivre à -190 kcal/mol pour le titane. En pratique, pour des questions d'approvisionnement, nous utilisons des alliages faiblement alliés, dont les analyses élémentaires, les propriétés mécaniques et physico-chimiques sont reportées en annexe 2.

2.2.2. Résultats expérimentaux

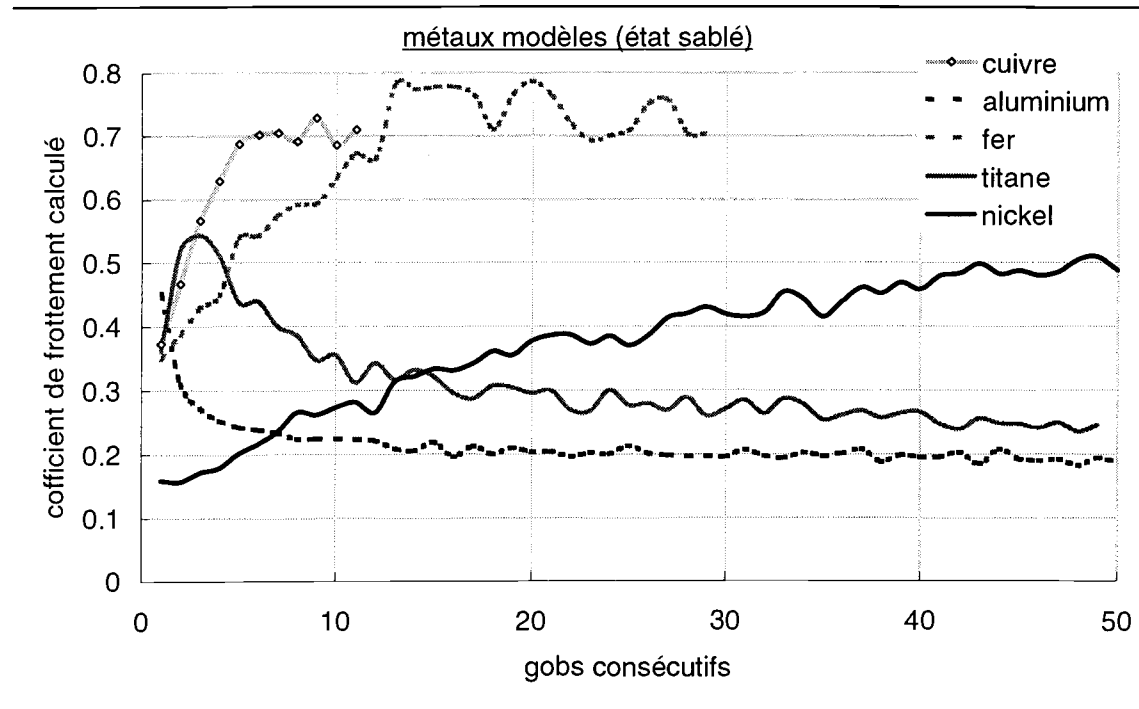


Fig. 2.1 : résultats expérimentaux des surfaces modèles, dans l'état standard.

Des essais complémentaires menés sur la surface de nickel permettent d'observer une stabilisation du coefficient de frottement calculé à 0,5.

2.2.3. Commentaire

On observe trois types de comportements en frottement :

- les échantillons présentant un coefficient de frottement décroissant à partir d'une valeur initiale de 0,4, qui se stabilise après 10 cycles entre 0,2 et 0,3. C'est le cas du titane (TA6V) et de l'aluminium.
- le nickel présente un coefficient de frottement faiblement croissant à partir d'une valeur initiale de 0,15 et se stabilisant après 50 cycles à 0,5.
- les échantillons présentant un coefficient de frottement fortement croissant à partir d'une valeur initiale de 0,4 et n'autorisant pas le passage de 50 gobs. Dans ce cas le coefficient augmente jusqu'à 0,8 avant blocage. C'est le cas du cuivre et du fer.

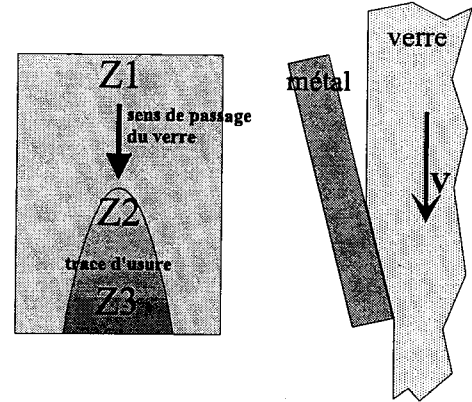
2.3. Discussion des résultats : effet de la nature du substrat sur le contact dynamique verre - métal, cas particulier de métaux modèles

L'objectif de ce paragraphe est de hiérarchiser les caractéristiques intrinsèques liées à la nature même des substrats, influant sur le contact dynamique. Notons que le système étudié induit des difficultés d'ordre analytique : en effet, le verre visqueux ne peut être l'objet d'observations après frottement, de même les surfaces métalliques subissent un cycle thermique et ne sont observées

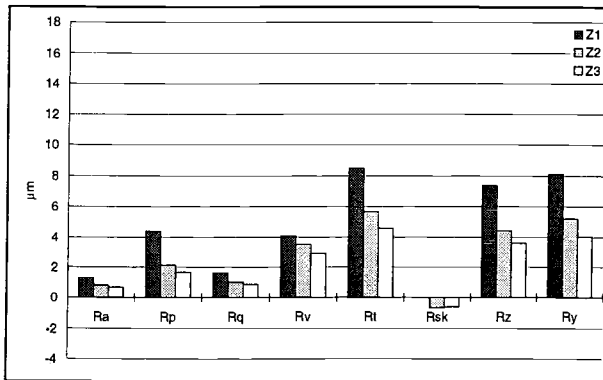
qu'après refroidissement en ambiance non maîtrisée (vapeurs diverses : huiles, graisses). Nous disposons donc uniquement des plaques métalliques refroidies. La première étape de notre analyse concerne donc naturellement l'expertise tribologique de ces surfaces, notamment des traces d'usure importantes.

2.3.1. Expertise tribologique des surfaces

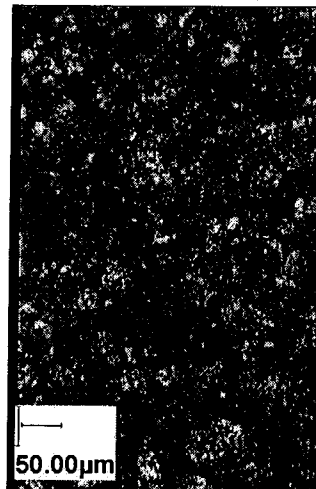
Nous distinguons trois zones d'usure distinctes représentées schématiquement sur le graphe ci-contre. L'observation est faite en microscopie optique. Des plateaux topographiques apparaissent dans tous les cas, sauf pour l'aluminium dont le relief est totalement éliminé par l'abrasion du verre. Ces érosions du relief sont également rendues par des mesures de rugosité reportant les paramètres 2D courants. Ces plateaux ont des morphologies différentes pour chaque métal, ce que nous proposons de détailler dans les paragraphes suivants.



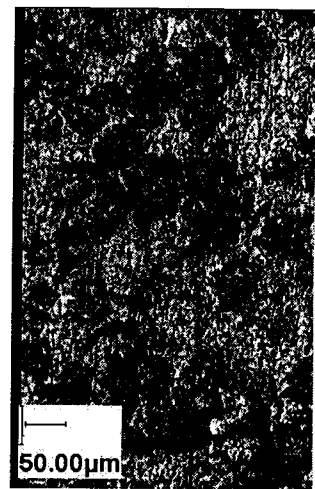
i. Fer



évolution des paramètres morphologiques pour l'échantillon de fer dans les trois zones



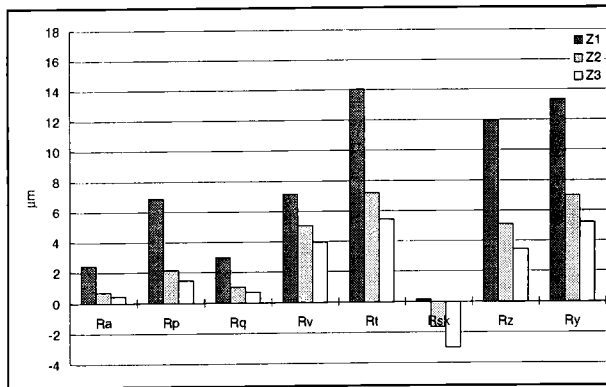
échantillon fer zone Z1



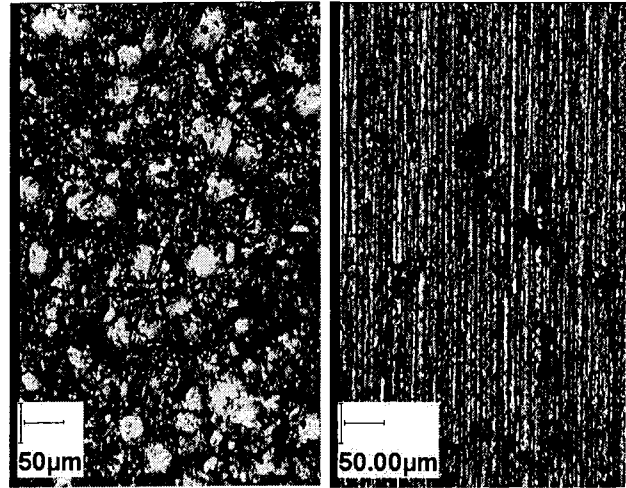
échantillon fer zone Z3

On observe dans la trace d'usure Z3 des plateaux de tailles importantes, de couleur orange clair, alors que le reste de la surface, de couleur grise, ne semble pas avoir subi d'usure particulière. Les plateaux n'ont pas un éclat métallique franc, probablement dû à leur oxydation importante pendant la phase de refroidissement des plaques. Les paramètres de rugosité indiquent une diminution de l'amplitude du relief assez faible, cet échantillon n'ayant subi qu'une trentaine de cycles de frottement.

ii. Aluminium



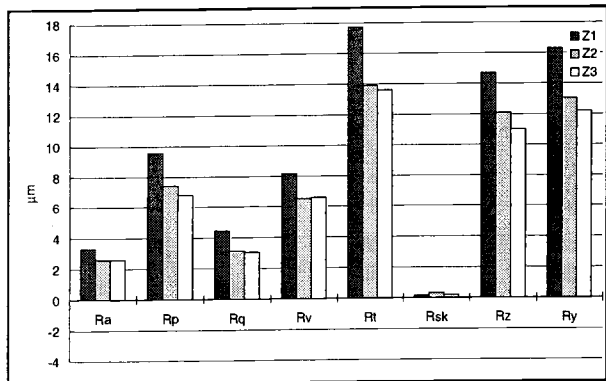
évolution des paramètres morphologiques pour l'échantillon d'aluminium dans les trois zones



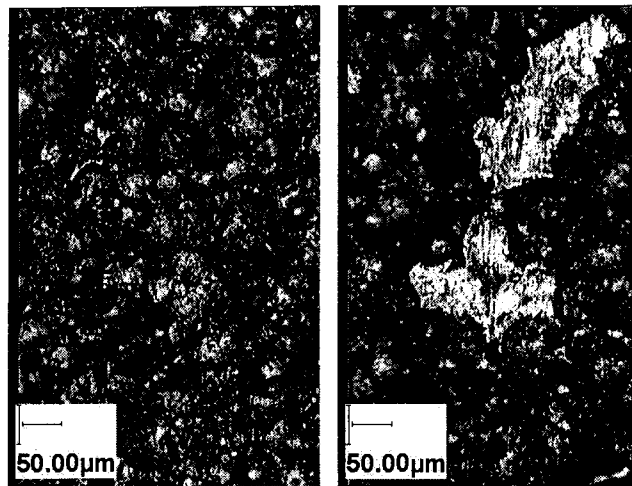
échantillon aluminium zone Z1 échantillon aluminium zone Z3

Cette surface subit une transformation totale du relief initial, comme en témoignent les paramètres de rugosité et l'observation optique. Les rayures visibles en Z3 sont caractéristiques de l'usure de l'aluminium à haute température : elles sont liées à l'abrasion de l'alumine entraîné par le verre.

iii. Cuivre



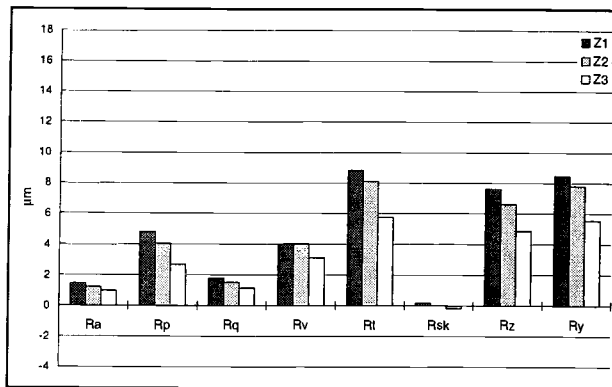
évolution des paramètres morphologiques pour l'échantillon de cuivre dans les trois zones



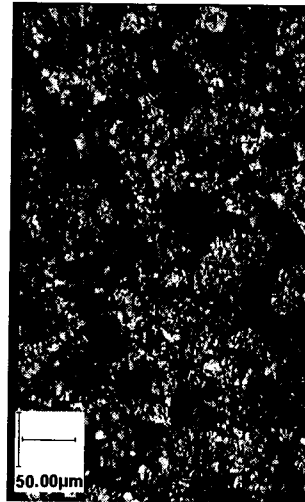
échantillon cuivre zone Z1 échantillon cuivre zone Z3

Le relief initial de cette surface donne naissance à des plateaux de grandes dimensions ($> 50 \mu\text{m}$) en zone Z3. Ils possèdent un aspect métallique fortement atténué, à reflets oranges, probablement dû à la formation de Cu_2O lors du refroidissement des plaques. Ces plateaux portent des marques de rayure dans le sens du passage du verre. Le reste de la surface, de couleur noire (CuO) ne semble pas avoir été soumis à une usure particulière. Les paramètres de rugosité évoluent faiblement entre les Z1 à Z3, l'échantillon n'ayant subi qu'une dizaine de cycles de frottement.

iv. *Nickel*



évolution des paramètres morphologiques pour l'échantillon de nickel dans les trois zones



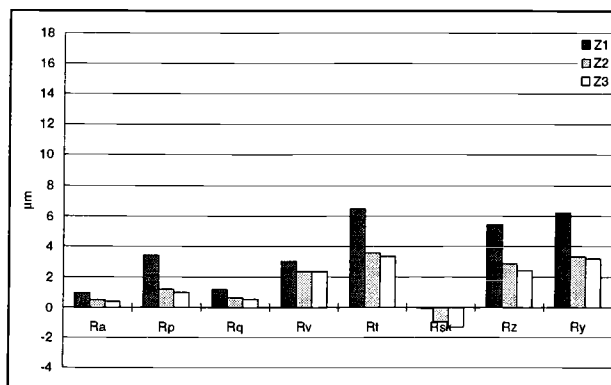
échantillon nickel zone Z1



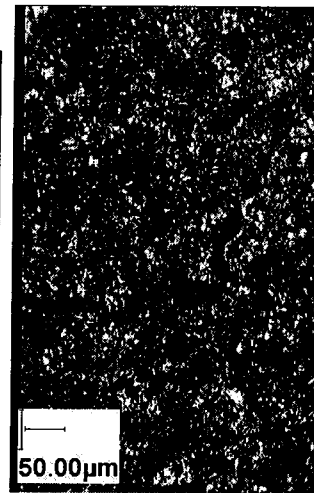
échantillon nickel zone Z3

On observe en zone Z3 l'apparition de nombreux plateaux de faibles dimensions, d'aspect métallique éclatant. Le reste de la surface possède un aspect également métallique atténué à reflets gris clairs. On n'observe pas de rayure à la surface des plateaux. L'évolution des paramètres de rugosité entre les zones est assez faible, probablement en raison des bonnes propriétés mécaniques à chaud de ce métal.

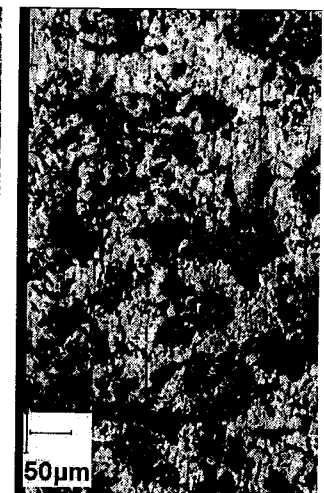
v. *Titane*



évolution des paramètres morphologiques pour l'échantillon titane dans les trois zones



échantillon titane zone Z1



échantillon titane zone Z3

On observe en zone Z3 l'apparition de nombreux plateaux de grandes dimension (> 50 µm), d'aspect métallique éclatant et ne présentant pas de rayure. Le reste de la surface a conservé un aspect métallique faiblement atténué. Remarquons que l'amplitude du relief initial de cet échantillon est particulièrement faible, et la variation des paramètres de rugosité entre les différentes zones l'est aussi.

vi. *Remarques*

Pour chaque métal, on observe une évolution du relief de la surface avec les cycles de frottement. La formation de plateaux, rayés ou non, traduit une usure de type abrasive, conduisant à un aplanissement général du relief comme en témoignent les mesures de rugosité. Ces mesures nous indiquent également les deux informations suivantes :

- l'amplitude du relief initial n'est pas identique pour tous les matériaux. Le sablage, comme le grenaillage étant une technique d'usinage par déformation plastique, son résultat dépend de la limite élastique du matériau, et donc de sa dureté (dans le cas des métaux). Nous confirmons cette hypothèse en classant les valeurs d'amplitude moyenne de rugosité (R_a μm) de la zone Z1 et des duretés mesurées à froid, dans le tableau suivant :

	nickel	titane	fer	aluminium	cuivre
R_a (μm) en Z1	0.98	0.96	1.3	2.46	3.31
dureté (HV)	425	325	190	129	95

- l'usure n'est pas identique selon les métaux considérés. Cette observation est renseignée par l'examen optique de la taille des plateaux (petits plateaux dans le cas du nickel, grands plateaux dans le cas du titane par exemple) et par la représentation de la différence entre les paramètres de rugosité des zones Z1 et Z2, comme le représente le tableau suivant pour deux paramètres :

	aluminium	titane	fer	cuivre	nickel
ΔR_a	- 71%	- 45%	- 37%	- 21%	- 16%
ΔR_z	- 57%	- 46%	- 40%	- 17%	- 13%

Dans le cas de métaux ayant subi 50 cycles, on remarque une corrélation entre l'usure du relief (tableau précédent) et le classement des duretés mesurées à froid, et à chaud comme nous le voyons dans le paragraphe suivant. En revanche, les métaux n'ayant pas autorisé le passage de 50 paraisons ne suivent pas cette corrélation.

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 2, l'étude par isolement d'un paramètre physique, dans un système tel que le notre, pose des difficultés importantes. En effet, nous souhaitons évaluer ici l'influence de la nature du substrat (analyse chimique, structure métallurgique, ...) sur le frottement verre-métal, en fixant les autres paramètres comme par exemple la rugosité, mais nous constatons que toutes ces caractéristiques des matériaux sont indissociables et rentrent en jeu dans cette évaluation : évolution des propriétés mécaniques des métaux avec l'élévation de température, cinétiques d'oxydation et caractéristiques des couches d'oxydes formées. Des informations supplémentaires sur ces métaux, notamment leurs caractéristiques mécaniques à la température de fonctionnement, semblent donc nécessaires, et sont exposées au paragraphe suivant.

2.3.2. Caractérisation des métaux à la température de fonctionnement

La température des échantillons métalliques est régulée pendant les essais de frottement 500°C ($\pm 10^\circ\text{C}$), ce qui est représentatif du point de fonctionnement moyen d'un moule ébaucheur. Cette température est sans aucun doute nettement inférieure à la température de surface du substrat pendant le contact, que nous ne pouvons malheureusement pas mesurer expérimentalement. Des travaux de modélisation menés sur le formage des articles⁷ indiquent cependant une élévation de

⁷ Pôle de Compétence en Simulation Numérique, St Romain-en-Gier (69), Groupe Danone.

la température de surface d'environ 70°C pendant le moulage de l'ébauche. D'autre part, nous constatons grâce à l'expertise tribologique des surfaces que le contact verre-métal n'est réellement effectif qu'en certains points de la surface pendant le chargement : les aspérités du relief. Nous proposons de modéliser ici, par élément finis, l'élévation de température d'une aspérité métallique, à la température initiale uniforme de 450°C, immergée dans un cylindre de verre visqueux pendant une durée fixée à 0.01s, représentative du temps de chargement.

i. modélisation thermique d'une aspérité du relief

Le code de calcul employé est Systus et le mailleur est d'origine BSN. Nous faisons les hypothèses suivantes :

☞ conditions limites :

- coefficient d'échange à l'interface verre-moule :

$$h = 10^6 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

- coté verre : prise en compte du réchauffement du verre en contact avec l'aspérité par la masse du verre restante, par modélisation de la résistance thermique de conduction sous forme d'une condition mixte "coefficient d'échange + température d'échange (température du verre au centre du gob) : $h = 500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $q = 1150^\circ\text{C}$.

- coté métal : prise en compte du refroidissement de l'aspérité par modélisation de la résistance thermique conduction + convection (matériau + système de refroidissement), sous la forme d'une condition mixte "coefficient d'échange + température d'échange (température de l'air de refroidissement) : $h = 400 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $q = 70^\circ\text{C}$.

☞ propriétés des matériaux :

fonte :

conductivité : $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

masse volumique : 6900 kg.m^{-3}

chaleur spécifique : $650 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

alliage cuivreux :

conductivité : $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

masse volumique : 7600 kg.m^{-3}

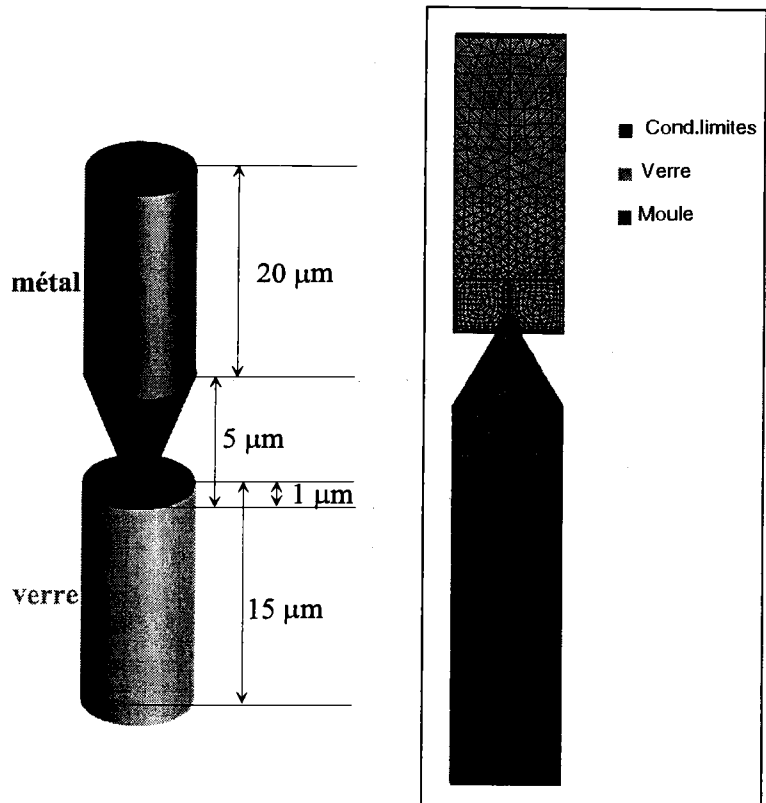
chaleur spécifique : $500 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

verre :

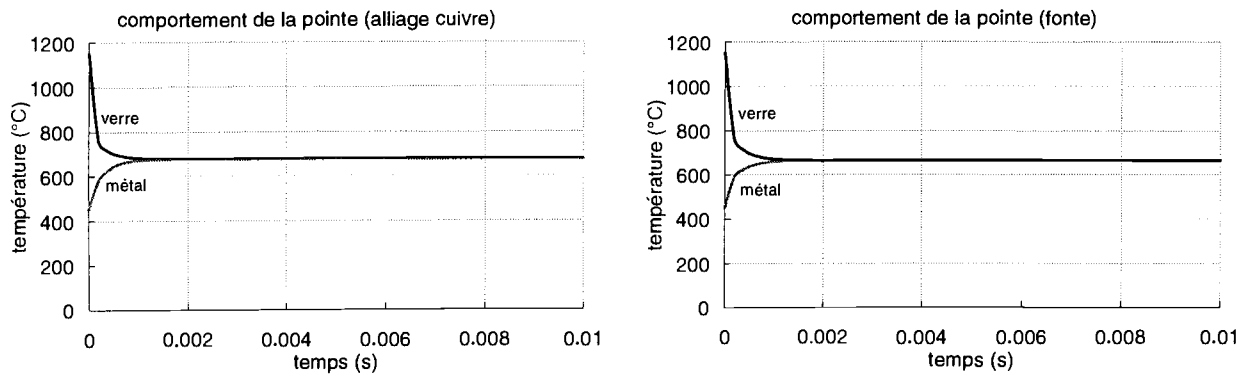
conductivité : $2.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

masse volumique : 2440 kg.m^{-3}

chaleur spécifique : $1300 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Les courbes suivantes représentent la température de la surface du verre et du métal, au niveau de la pointe, en fonction du temps pour la pointe métallique et le verre:



ii. Remarques

- les températures s'équilibrent vers 700°C ;
- ne sont tracées ici que les évolutions de l'extrémité de la pointe, représentatives d'un comportement quasi-isotherme de l'aspérité, compte tenu de sa très faible inertie thermique ;
- l'équilibre est atteint extrêmement rapidement : 0.002 seconde, un temps par conséquent très inférieur au temps de contact estimé à 0.01 s pendant une phase de chargement ;
- l'aluminium, dont la température de fusion vaut environ 650°C, perd ainsi toutes ses propriétés mécaniques aux températures d'équilibre estimées par ce modèle.

L'utilisation de métaux à la température d'équilibre estimée au niveau des aspérités de la surface, environ 700°C, nécessite l'évaluation de leurs propriétés mécaniques à cette température. C'est l'objet du paragraphe suivant.

iii. Caractéristiques mécaniques à chaud

Nous réalisons des mesures de limites élastiques⁸ ($R_p 0.2$) aux températures de 600°C et 800°C (Fig. 2.2), ce qui permet d'encadrer raisonnablement la marge d'erreur inhérente au choix des hypothèses de la modélisation thermique précédente.

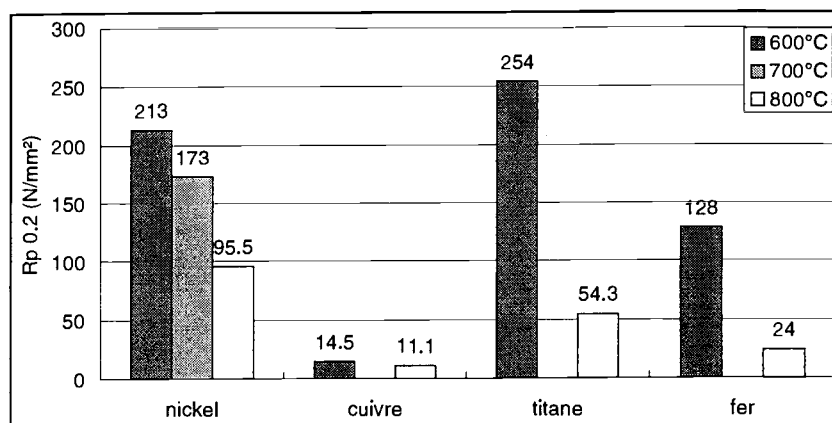


Fig. 2.2 : limite élastique ($R_p 0.2$) des métaux modèles aux températures de 600°C et 800°C.

⁸ Essais de traction réalisés sur une machine de traction électromécanique INSTRON 50 kN, de classe 0.5, sur le calibre 59 kN. Les essais sont réalisés en asservissement de force dans la partie élastique, à la vitesse de mise en charge de 5 N.mm⁻².s⁻¹ et en asservissement de déplacement dans la partie plastique à la vitesse de 5 mm.min⁻¹. Un enregistrement effort-allongement est réalisé pour chaque essai. Fournisseur : LNE.

On observe une chute de la limite élastique de chaque métal avec l'élévation de température, ainsi que l'apparition de deux groupes de métaux : le nickel et le titane conservent à 800°C des caractéristiques mécaniques élevées, ce qui n'est pas le cas en revanche pour le fer et le cuivre. L'aluminium n'est pas représenté ici car sa température de fusion est inférieure aux températures de cet essai. Remarquons que la dimension des plateaux identifiés précédemment ne semble pas corrélée aux caractéristiques mécaniques des métaux, mais plutôt à l'amplitude initiale de la rugosité (Cf. §2.3.1).

2.3.3. Discussion

Les coefficients de frottement mesurés sur les métaux modèles sablés permettent de distinguer deux groupes de surfaces : le fer et le cuivre montrant des coefficients élevés (> 0.5) et n'autorisant pas le passage des 50 gobs, le nickel et titane montrant des coefficients de frottement faibles (< 0.5) sur les 50 cycles. Des traces d'usure sous forme de plateaux apparaissent dans chaque cas, et ne semblent pas corrélées avec les propriétés mécaniques mesurées à chaud sur ces métaux.

Comme nous l'avons déjà dit, la quantité d'informations dont nous disposons pour interpréter ces résultats est particulièrement réduite. Nous proposons tout de même un raisonnement permettant de formuler une interprétation, mettant en perspective des travaux complémentaires nécessaires à une approche plus fine des mécanismes proposés.

Le cylindre de verre étant renouvelé à chaque cycle, nous pouvons donc affirmer que l'évolution des courbes de frottement est uniquement due à l'évolution des surfaces métalliques. Ces surfaces subissent une évolution morphologique avec l'apparition de plateaux, ainsi qu'une évolution physico-chimique avec les différents processus d'oxydation. Les traces d'usure sous forme de plateaux témoignent de zones de contact verre-substrat privilégiées. Nous émettons les hypothèses suivantes :

- nous considérons uniquement les zones de contact privilégiées comme surfaces "actives" sur le frottement verre-métal. En effet, nous observons d'une façon générale, lors de l'expertise tribologique que la surface hors plateau ne semble pas subir d'interaction particulière avec le verre;
- nous considérons, au niveau de ces zones, un contact collant entre le verre et les oxydes métalliques. Cette hypothèse rejoint totalement les conclusions formulées au chapitre 5, même si les conditions expérimentales sont différentes.

Selon ces hypothèses, le coefficient de frottement calculé et son évolution sont régis par deux facteurs : la surface des zones de contact (appelée S_{zc} par la suite) et l'oxydation du métal au niveau de ces zones (cinétiques, épaisseurs, propriétés mécaniques des oxydes). Notons que

l'évolution de S_{zc} est croissante avec le nombre de cycles ($\frac{dS_{zc}}{dN} \geq 0$), ce qui n'est pas le cas de

l'évolution de toutes les courbes de frottement. Cette remarque confère donc un rôle majeur au facteur concernant l'oxydation des zones de contact. Les métaux testés constituent deux groupes

distincts, du point de vue de leur oxydation : le nickel et le titane forment des couches d'oxydes minces (< 10 nm) et stables alors que le cuivre et le fer forment des couches d'oxydes épaisses ($1\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$) et moins stables. En revanche il n'apparaît pas de corrélation directe entre les propriétés mécaniques des oxydes (présentés dans le tableau suivant⁹) et les caractéristiques tribologiques des surfaces avec le verre.

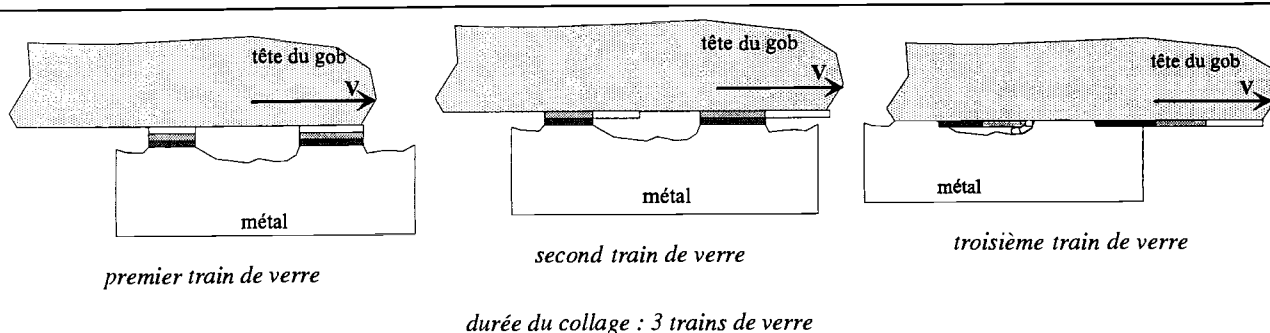
	contrainte de cisaillement maximale admissible ($\times 10$ MPa à 290 K) OXYDE	contrainte de cisaillement maximale admissible ($\times 10$ MPa à 290 K) METAL
cuivre	100	48
titane	142	98
fer	163	127

Sur la base des observations et remarques précédentes, nous proposons le mécanisme général d'interaction verre-substrat pendant le chargement :

La longueur du cylindre de verre est nettement supérieure à la longueur des zones de contact verre-substrat. Ces zones subissent donc une interaction avec plusieurs "trains" de verre successifs n'ayant pas encore subi de contact verre-substrat. L'hypothèse du contact collant verre-oxydes métalliques suppose que chaque train de verre entraîne par cisaillement une couche d'oxydes métalliques présents au niveau des zones de contact, ceci jusqu'à l'interface métallique. A partir de ce moment, le renouvellement de la couche d'oxyde métallique s'opérant uniquement par l'apport d'oxygène du verre (réaction redox) devient insuffisant et interdit de ce fait tout collage verre-substrat. Cette dernière interprétation est largement détaillée dans le chapitre 5 traitant du phénomène de collage verre-métal. Le temps total de collage au niveau des zones de contact, conditionnant le coefficient de frottement calculé global, dépend alors de l'épaisseur des couches d'oxydes métalliques, ce qui permet de différencier les cas suivants :

☞ Cas du fer et du cuivre

Comme nous l'avons dit, ces métaux développent des couches d'oxydes épaisses en raison de leur perméabilité à l'oxygène. Les échantillons étant portés à une température de 500°C avant les essais de frottement, ils se couvrent donc d'une couche d'oxydes de l'ordre du micron (entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$). Le mécanisme décrit précédemment conduit donc à des temps de collage importants au niveau des zones de contact, comme l'illustre le schéma suivant :

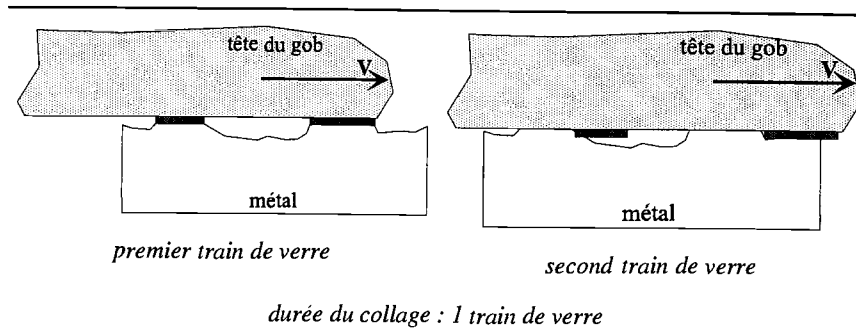


⁹ Bridgman P.W. : Proc. Am. Acad. Arts Sci., 71, (1937) p.387

Les coefficients de frottement relatifs aux métaux à forte cinétique d'oxydation sont par conséquent élevés.

☛ Cas du titane et du nickel

La passivation de ces métaux conduit à des couches d'oxydes minces, de l'ordre de quelques nanomètres. Dans ce cas, le mécanisme d'interaction verre-substrat pendant le frottement induit des temps de collage courts au niveau des zones de contact comme l'illustre le schéma suivant:



Les coefficients de frottement relatifs aux métaux sujets à la passivation sont par conséquent faibles.

Ce mécanisme général permet d'interpréter globalement les courbes de frottement obtenues avec les métaux modèles. En revanche les comportements particuliers, comme par exemple la remontée du coefficient de frottement du nickel, nécessitent des études cas par cas. En effet, même dans le cas d'alliages faiblement alliés (métaux modèles), la formation et le développement des couches d'oxydes relèvent de processus complexes. Le cas particulier du nickel cité ci-dessus peut être interprété par son aptitude à développer de l'oxydation interne (Fig. 2.3).

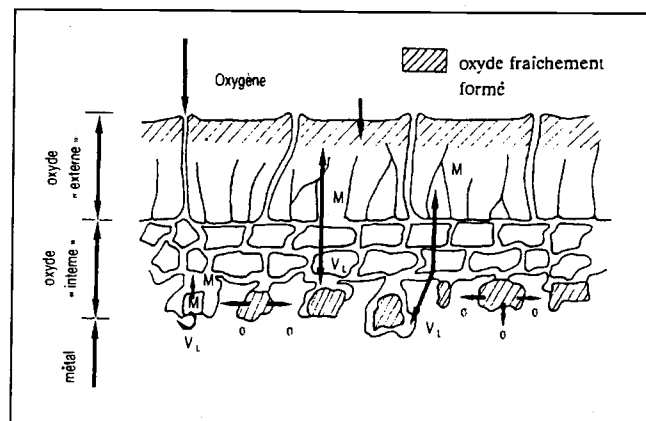


Fig. 2.3 : oxydation interne du nickel ¹⁰

Ce processus est fortement dépendant des éléments d'addition de l'alliage. Néanmoins ce type d'oxydation n'a pas lieu dans le cas du titane qui conserve un coefficient de frottement stabilisé vers 0.25.

¹⁰ Armanet F. Davidson J.H. "Résistance à la corrosion à haute température des aciers inoxydables et alliages réfractaires". Les aciers inoxydables. Les éditions de physiques. 1990.

2.3.4. Interprétations et conclusions

- 1- L'hypothèse d'un contact collant verre-oxydes métalliques au niveau des zones de contact privilégiées (plateaux) permet d'identifier comme facteur d'influence prédominant sur le coefficient de frottement calculé, l'épaisseur de la couche d'oxydes développée en surface des métaux, et donc leur aptitude à constituer une couche d'oxydes mince (passivation) ou épaisse.
- 2- Le mécanisme d'interaction verre-substrat conduisant à la mesure d'un coefficient de frottement calculé globalement pour le cylindre de verre, relève du temps de contact verre-oxydes métalliques au niveau des zones de contact.
- 3- La première partie de ce chapitre traitant de la fonctionnalisation de la surface métallique, est valide uniquement dans le cas du métal étudié. Il apparaît en effet que l'évolution des surfaces avec le nombre de cycles forme des zones d'usure (plateaux) de tailles diverses, sans pour autant affecter apparemment le coefficient de frottement calculé (cas particulier du titane donnant lieu à des plateaux de grandes dimensions).

2.4. Substrats industriels : résultats

Deux parties composent ce paragraphe : dans un premier temps l'exposé des résultats concernant les métaux et alliages, et dans un second temps ceux concernant les céramiques et cermets.

2.4.1. Métaux et alliages

Les résultats présentés ici concernent des métaux possédant la rugosité standard.

i. Alliages base fer

Ce paragraphe expose les résultats obtenus avec de la fonte GS (fonte GS 1) et un acier inoxydable (acier inox 1).

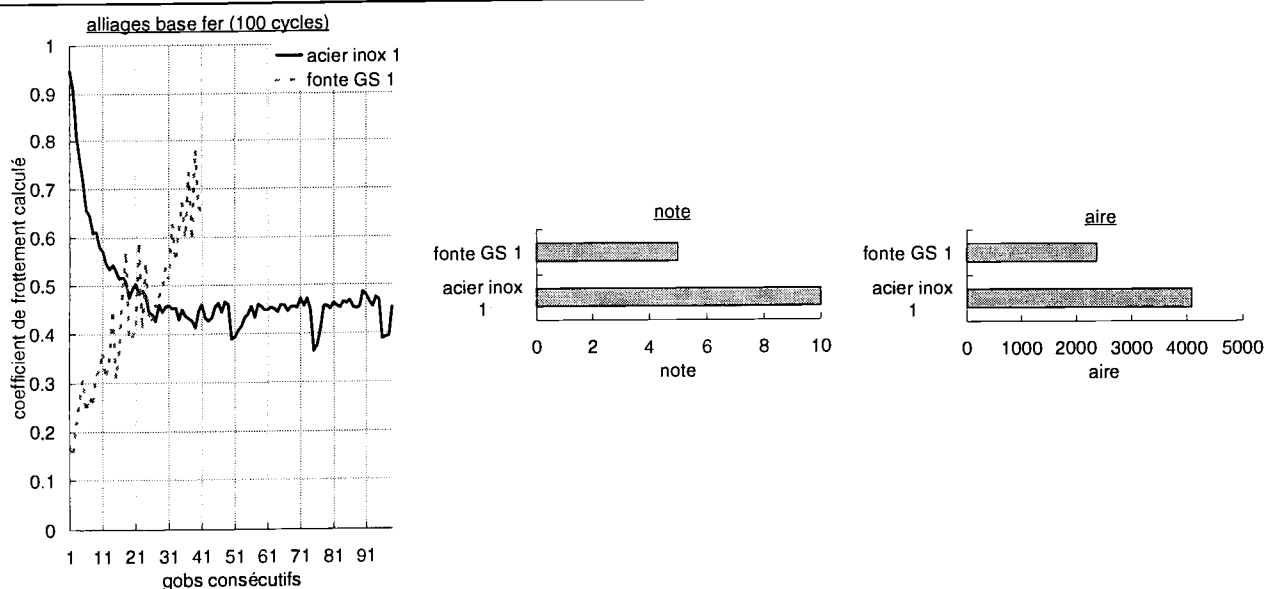


Fig. 2.4 : résultats expérimentaux des surfaces d'alliage base fer, dans l'état standard

Ces deux matériaux présentent une évolution de leurs propriétés de frottement opposée. Le coefficient attribué à la fonte GS augmente presque linéairement avec le nombre de cycles, alors que celui attribué à l'acier inoxydable diminue pour se stabiliser après 30 cycles vers un coefficient de 0.45.

ii. Alliages base nickel

Ce paragraphe expose les résultats obtenus avec les alliages de nickel : alliage nickel 1 et l'alliage Triballoy X.

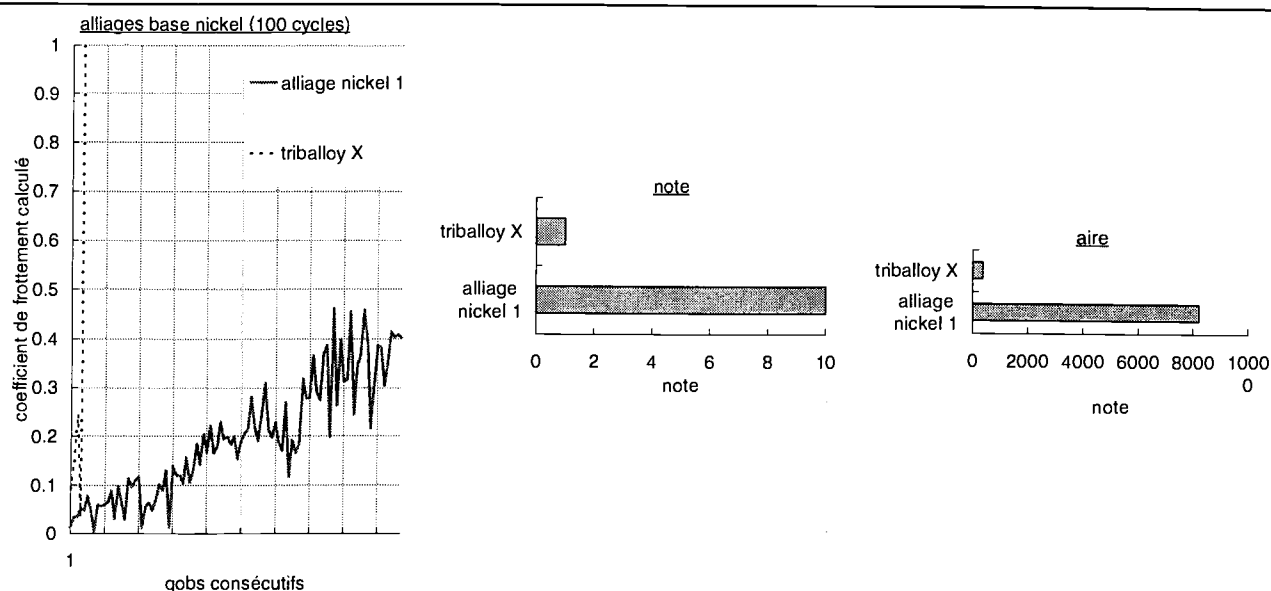


Fig. 2.5 : résultats expérimentaux des surfaces d'alliage base nickel, dans l'état standard

Nous observons deux comportements opposés : le triballoy X n'autorise le passage que de quelques gobs avant blocage, alors que l'alliage nickel 1 possède un coefficient de frottement assez bruyé se stabilisant vers 0.5.

2.4.2. Cermets et composites métal-lubrifiant solide

i. Composites métal-lubrifiant solide

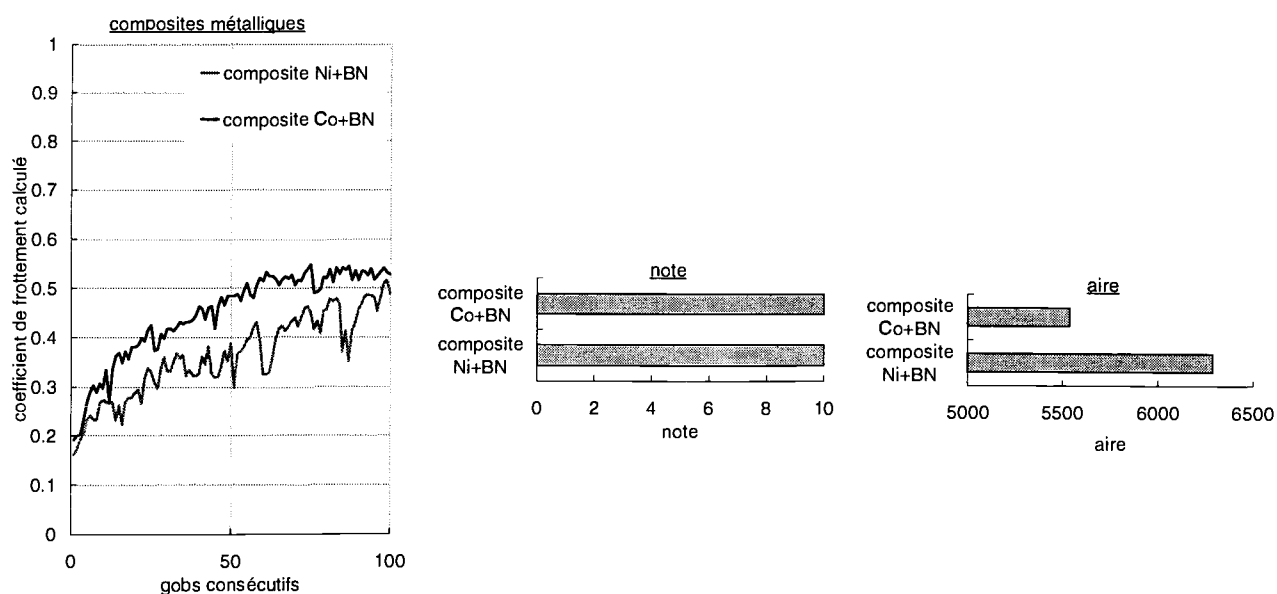


Fig. 2.6 : résultats expérimentaux des surfaces de composites métalliques, dans l'état standard

Les résultats obtenus avec ces matériaux composites métal-lubrifiant solide ne diffèrent pas notablement de ceux obtenus avec les bases nickel. L'adjonction de lubrifiant solide ne semble donc pas influencer sur le coefficient de frottement calculé.

ii. Cermets et quasi-cristaux :

Les résultats relatifs à ces deux matériaux sont présentés hors état standard de préparation de surface. Ces deux matériaux sont appliqués par projection thermique sur de la fonte GS 1. En ce qui concerne le carbure de chrome $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$ 1 présenté ici, les paramètres d'élaboration par projection thermique sont optimisés de façon à obtenir le meilleur état de surface pour l'application tribologique nous concernant. En effet, ce matériau ne peut être usiné après son élaboration en raison de sa dureté importante. Pour le matériau quasicristaux 1 également élaboré par projection thermique, son adhérence médiocre au substrat ne permet pas de réaliser un sablage, par conséquent un polissage rotatif au papier grade P240 est effectué.

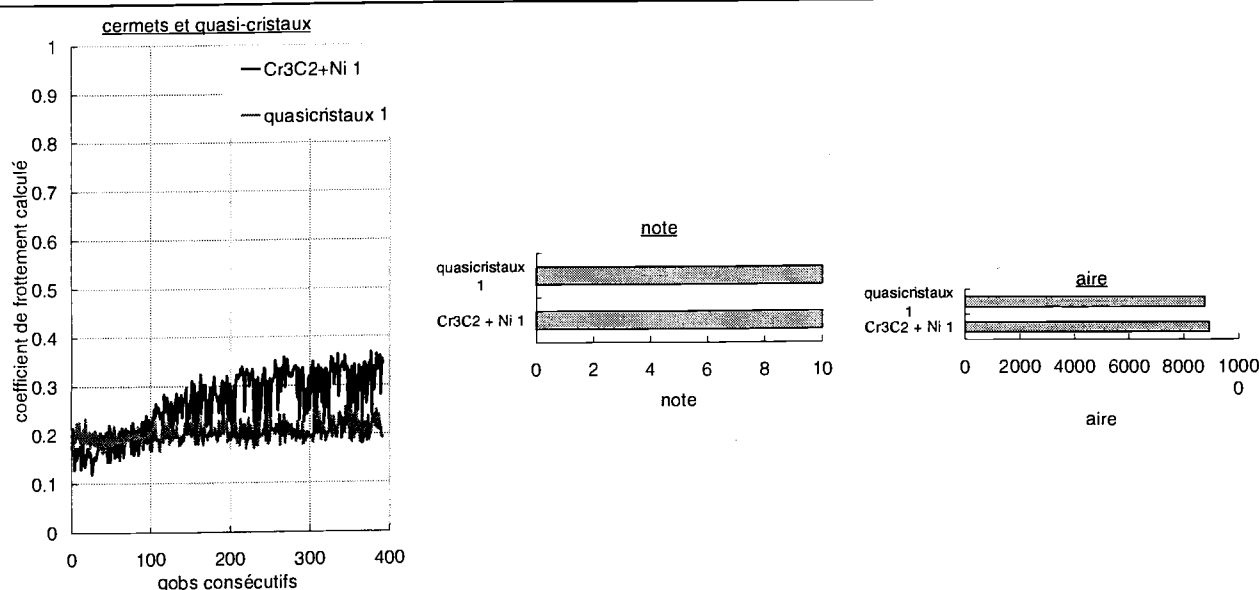


Fig. 2.7 : résultats expérimentaux des surfaces de carbure de chrome et quasi-cristaux, hors état standard

Les comportements tribologiques de ces deux matériaux figurent parmi les meilleurs résultats exposés dans cette étude. On observe, dans le cas du matériau quasicristaux 1, une excellente stabilité du coefficient de frottement stabilisé à 0.2. Le carbure de chrome $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$ 1 possède également un bon comportement, plus bruité que quasicristaux 1, et se stabilisant vers un coefficient de frottement de 0.3.

2.4.3. Interprétations et conclusions

1- Ce paragraphe concernant les substrats industriels est un corollaire des hypothèses générales développées avec les substrats modèles : les métaux développant des couches d'oxydes minces stabilisent leurs coefficients de frottement entre 0.4 et 0.5 (cas de l'acier inoxydable, des bases nickel et des composites métal-lubrifiants solides), les substrats développant des couches d'oxydes minces hétérogènes et ne subissant pratiquement aucune usure stabilisent leurs coefficients de frottement entre 0.2 et 0.3 (cas du cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$ 1 et de quasicristaux 1), et

enfin la fonte GS 1 développant une couche d'oxyde épaisse offre un coefficient de frottement élevé (0.7) tout en n'autorisant le passage que d'une quarantaine de gobs.

2- Les comportements particuliers (par exemple le coefficient de frottement de l'acier inox 1 décroît fortement avant stabilisation à 0.5) semblent liés aux différents processus de formation des couches d'oxydes, qui doivent eux-mêmes être examinés individuellement.

3. Incidence du traitement de la surface du verre sur le contact dynamique

3.1. Introduction

Nous reportons dans ce paragraphe les résultats acquis lors d'essais de traitement de la surface du verre, réalisés avec les outils exposés au Chap3§3. Deux techniques sont utilisées pour appliquer un liquide à la surface de la paraison avant que celle-ci ne traverse les plaques échantillon du capteur de chargement : une application sans contact (pulvérisation) et une application directe avec contact (feutre ignifugé). Le choix technologique concernant l'application des produits joue un rôle capital sur la réponse du système. En effet, nous avons observé un dysfonctionnement, non conforme à nos prévisions, dans le cas de l'application sans contact. Cette technique présente le double désavantage de ralentir la paraison à son passage entre les buses de pulvérisation et d'être sans effet sur le coefficient de frottement mesuré. Nous concluons que cette technique d'application ne permet pas d'améliorer le coefficient de frottement verre-métal. Nous exposons par conséquent uniquement les résultats acquis avec le dispositif d'application direct par média capillaire. Plusieurs essais réalisés avec des feutres de densités différentes nous ont permis de sélectionner une nuance optimisée par rapport aux résultats obtenus. Compte tenu de la nature fortement prospective de cette partie, nous sélectionnons des liquides de diverses natures : tout d'abord des liquides en relation avec les données bibliographiques, c'est-à-dire de type agressif vis-à-vis du verre (H_2SO_4 , HCl, KCl), ensuite des produits de type lubrifiant (eau savonneuse : soap, glass shear¹¹) et enfin de l'eau distillée. Le graphe suivant représente sur 50 gobs successifs l'effet des produits précédents sur le frottement verre - substrat. Le matériau métallique utilisé ici est l'alliage nickel 1 également utilisé au premier paragraphe de ce chapitre.

¹¹ le produit glass shear est la désignation commerciale d'une émulsion lubrifiante utilisée industriellement pour lubrifier le mécanisme de coupe des gobs.

3.2. Résultats

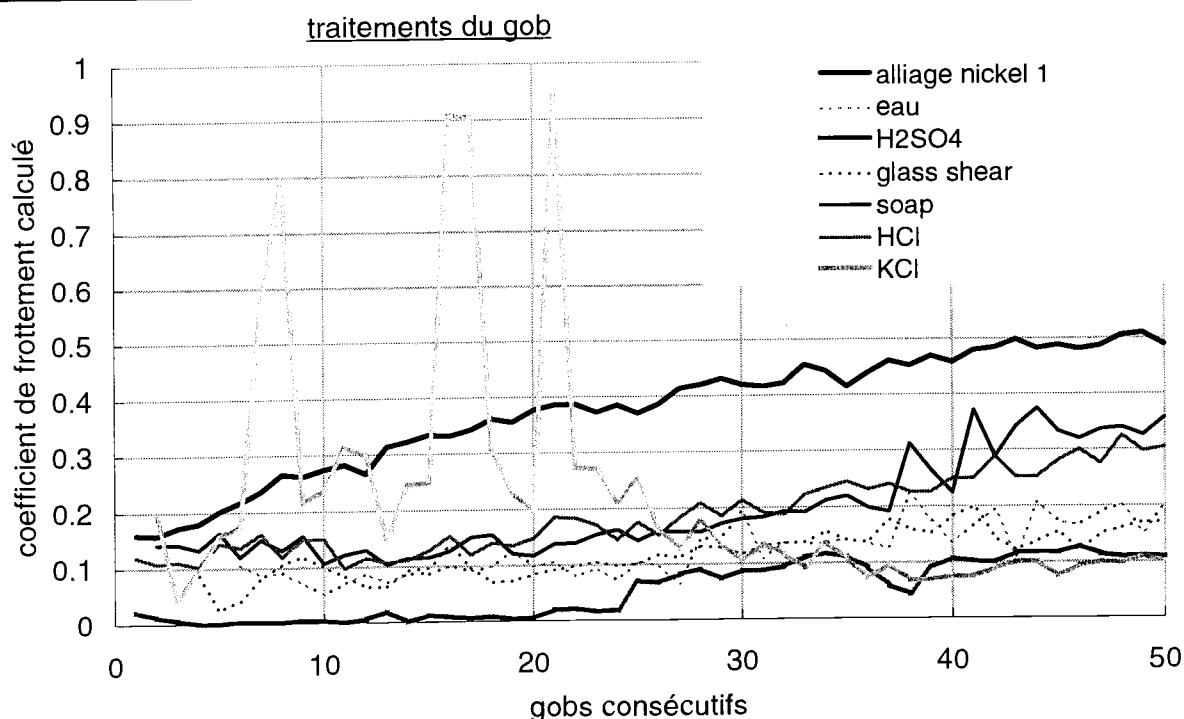


Fig. 3.1 : résultats expérimentaux de l'impact tribologique lié au traitement de la surface du gob.

3.3. Interprétations et conclusions

L'application de différents fluides par contact direct à la surface du verre avant contact permet d'abaisser le coefficient de frottement calculé par rapport au coefficient de frottement évalué avec le métal seul.

Seul le traitement par KCl rend un comportement hératique causé par un dépôt rugueux de sels de potassium en surface des plaques métalliques. Il semble donc que l'effet de ces traitements sur la surface du verre soit de nature rhéologique (augmentation de la viscosité superficielle par refroidissement) et non pas de nature chimique (modification de la composition superficielle du verre). L'interprétation de ce phénomène passe par la description du collage verre-oxydes métalliques au niveau des zones de contact, abordé en détail au chapitre 5§1. On retient notamment que l'adhérence verre-substrat n'est possible que s'il se forme entre le verre et l'oxyde métallique une couche de transition (couche T) dont le temps de formation dépend de la nature des oxydes en présence et de la viscosité du verre. Il apparaît clairement qu'une augmentation de la viscosité superficielle du verre retarde la formation de la couche de transition, et par là même le collage. Ces observations semblent pouvoir s'appliquer au cas examiné dans ce paragraphe : le refroidissement de la surface du verre apporté par les liquides retarde la formation de la couche T et donc l'apparition du collage au niveau des zones de contact verre-substrat, réduisant ainsi le coefficient de frottement calculé globalement pour le cylindre de verre.

4. Conclusions générales

Ce chapitre permet d'identifier les facteurs et leurs mécanismes, influant sur le frottement dynamique verre-substrat. Ces mécanismes régissent l'interaction mécanique et chimique entre le verre et le métal, interaction qui se traduit, grâce au dispositif capteur de chargement, en coefficient de frottement calculé globalement pour un gob, à partir de mesures expérimentales et de la modélisation décrite au chapitre 3. Notons tout d'abord que l'identification de ces mécanismes est particulièrement délicate en raison des conditions expérimentales difficiles, n'autorisant pas l'étude du verre après frottement ni l'observation des surfaces pendant les essais. D'autre part les résultats de frottement couplés aux observations réalisées n'indiquent pas de critères simples permettant d'envisager la prévision du comportement tribologique d'une surface en conditions de chargement. Nous détaillons donc les mécanismes d'interaction mécanique dans un premier temps et les mécanismes d'interaction physico-chimique dans un second temps.

L'interaction mécanique est principalement liée à la morphologie de la surface du substrat. Elle est étudiée dans le cas particulier de l'alliage de nickel 1 et ne semble valide que pour cet alliage précis. Elle permet d'obtenir les deux résultats suivants :

- définition d'une technique d'usinage et ses paramètres permettant d'optimiser les conditions tribologiques lors du contact dynamique verre-métal. Il s'agit du grenaillage opéré à une pression d'air de 3 bars et utilisant des particules de projection en corindon (alumine) dont la taille est 89 μm ;
- d'autre part la compréhension du phénomène d'interaction mécanique verre-métal par la définition de descripteurs morphologiques clés. Outre une gamme d'amplitude particulière, l'aspect local du relief apparaît comme essentiel dans le mécanisme étudié. Nous utilisons trois méthodes de description locale, chacune fournissant des indicateurs de perturbation locale de la surface (dimension fractale, angles de sa surface fonctionnelle, amplitude moyenne de profils représentatifs de certaines longueurs d'onde) permettant de conclure que, dans le cadre de paramètres statistiques définissant une gamme d'amplitude particulière ($0.95 < \text{SPa} (\mu\text{m}) < 1.95$ et $2.29 < \text{SPek} < 3.92$), la surface doit être la plus régulière possible.

L'interaction physico-chimique verre-métal pendant la phase de chargement apparaît principalement gouvernée par l'épaisseur de la couche d'oxyde présente à la surface des zones de contact privilégiées. En effet, le contact s'établit préférentiellement en certaines zones de la surface, lieux d'une usure abrasive importante sous la forme de plateaux topographiques. L'hypothèse d'un contact verre-oxyde métallique collant, également proposée dans le cas du contact statique (Cf. chapitre 5), permet d'interpréter le coefficient de frottement calculé globalement pour le cylindre de verre sous la forme de temps de collage verre-oxydes métalliques au niveau des zones de contact. Le coefficient de frottement calculé est alors plus ou moins élevé selon le temps nécessaire à l'abrasion complète de la couche d'oxyde pendant un cycle, c'est-à-dire selon l'épaisseur de la couche d'oxydes présente au niveau des zones de contact, avant chaque cycle. La forme générale des courbes de frottement est donc, selon ces hypothèses, gouvernée par l'aptitude des surfaces à générer des couches d'oxydes épaisses ($> 1 \mu\text{m}$: cas du fer et du cuivre)

ou minces (< 10 nm : cas du nickel, titane, cermets). Le traitement de la surface du gob avant contact par application directe de différents liquides, permet d'abaisser notablement le coefficient de frottement par rapport au métal de base (ici alliage nickel 1). Ce résultat conforte l'hypothèse du contact collant verre-oxydes métalliques, régi par la formation d'une couche de transition entre le verre et l'oxyde (Cf. chapitre 5). Le temps de formation de cette couche dépend de la nature des oxydes en présence et de la viscosité du verre. Augmenter artificiellement la viscosité superficielle du verre revient alors à retarder la formation de la couche de transition et donc à abaisser le coefficient de frottement mesuré globalement pour le cylindre de verre. Notons que cette technique d'application directe d'un liquide à la surface du verre est délicate à mettre en œuvre, et les résultats obtenus très dépendants du procédé employé. Il semble donc improbable d'envisager une application industrielle de cette technique, telle qu'elle est mise en œuvre dans cette étude.

Résumé des résultats	
Effet de la morphologie du substrat	Forte influence de la morphologie du substrat sur le frottement verre-métal dans les conditions de chargement. Une étude est menée dans le but de comprendre cette influence et d'optimiser les surfaces. Il apparaît les résultats suivants : - les morphologies expérimentées permettent de balayer une large gamme de coefficients de frottement, pour un même matériau ; - le grenaillage et l'usinage électrochimique donnent les meilleurs résultats, pour des conditions d'usinage particulières ; - les morphologies isotropes semblent mieux adaptées que celles directionnelles (par rapport au mouvement du verre).
Effet de la nature du substrat	L'influence de la nature du substrat est principalement liée à l'épaisseur des couches d'oxydes développées à la surface des substrats. On distingue en effet deux types de comportement : - coefficients de frottement élevés pour les surfaces développant des couches d'oxydes épaisses ($1\text{ }\mu\text{m}$ à $10\text{ }\mu\text{m}$) ; - coefficients de frottement faibles pour les surfaces développant des couches d'oxydes minces (1 nm à 10 nm). Dans ce cas, chaque matériau constitue un cas particulier en raison de la complexité des processus d'oxydation à haute température.
Effet d'un traitement de la surface du verre	Plusieurs techniques d'application et plusieurs produits sont testés. On observe les résultats suivants : - une seule technique expérimentale d'application de produits en surface de la paraison permet d'observer une diminution du coefficient de frottement verre-substrat. Il s'agit d'une application directe par média capillaire. Remarquons l'importance du procédé sur le résultat ; - diminution systématique du coefficient de frottement, quel que soit le produit appliqué par cette dernière technique. Observons que les produits appliqués ne doivent être ni inflammables, ni toxiques et peu corrosifs, ce qui limite évidemment notre champ d'action à ce niveau.

Chapitre 5

Le Contact Statique Verre-Métal

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de température de collage obtenus avec l'outil presse à verre présenté au chapitre 3. Ces résultats sont commentés et discutés de manière à pouvoir émettre des interprétations.

Trois parties composent ce chapitre : dans un premier temps nous examinons l'influence de la composition du verre sur la température de collage pour un substrat donné, dans un second temps l'effet de la nature du substrat sur le collage en différenciant les substrats "modèles" des substrats "industriels". Enfin nous nous intéressons à l'influence d'un traitement de la surface du verre et de l'influence de la composition du verre avec un traitement particulier.

Le contact statique est la seconde étape chronologique du formage de l'ébauche, après le contact dynamique. Les résultats exposés dans ce chapitre montrent l'influence de plusieurs paramètres, conduisant à un étalement des températures de collage entre 700°C et 850°C. Ces températures sont très inférieures à la température couramment admise pour un moule ébaucheur, c'est-à-dire 500°C à l'ouverture et 550°C à 570°C pendant le pressage. Remarquons tout de même que l'élévation locale de température au niveau d'une aspérité du relief de la surface, dont la modélisation est présentée au Chap.3, approche 700°C. Dans ces conditions, la recherche de matériaux anti-collage, ou autrement dit possédant des températures de collage élevées, reste justifiée.

Il est important de rappeler que l'indicateur choisi pour quantifier le collage est une température et non pas une force d'adhésion entre le verre et le métal. La température de collage représente donc la température de l'interface au moment où l'adhérence des deux matériaux est suffisante pour résister à une contrainte de traction critique (σ_c) valant environ 0.2 N/mm². Cette contrainte seuil peut être considérée comme constante pour les mesures présentées dans ce chapitre, dans la mesure où la masse des gouttes (donc leur surface une fois pressées) reste constante. D'autre part le temps de contact (τ_c), cité dans la littérature comme paramètre important dans le processus de collage, reste constant et égal à 3 secondes pour chaque essai. Les résultats présentés dans la suite sont une moyenne systématique de trois essais répétés dans des conditions expérimentales identiques, selon la procédure dite "fine", détaillée préalablement au Chap.3. Malgré le caractère délicat de ces expérimentations, lié à la mise en mouvement d'organes mécaniques à haute température, nous pouvons attribuer aux valeurs de températures de collage un écart type compris entre 3°C et 10°C selon les cas.

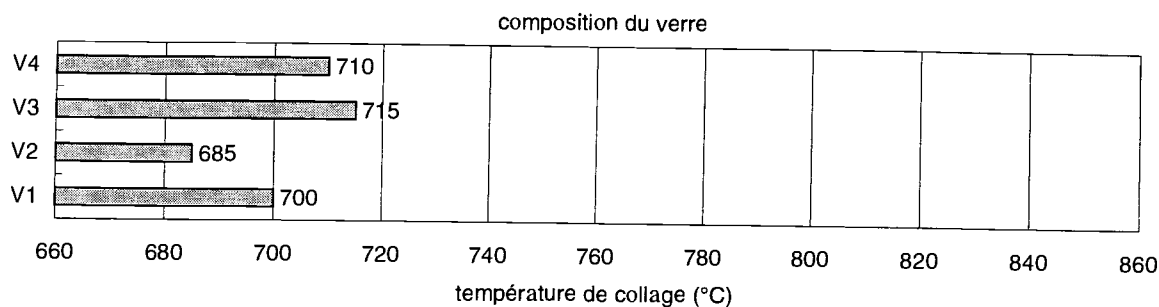
1. Incidence de la composition du verre sur le contact statique

1.1. introduction

Cette partie étudie l'influence de la composition du verre sur la température de collage. L'alliage nickel 3, poli papier abrasif grade 240, est utilisé pour tous les essais présentés dans cette partie. Quatre verres dont les compositions sont reportées en annexe 2 sont testés. Le verre 1 (V1) est un verre blanc industriel servant de référence. Les trois autres verres sont obtenus par adjonction à V1 d'éléments particuliers : de la soude pour V2, de l'alumine pour V3 et de la magnésie pour V4.

1.2. résultats

Les quatre températures de collage mesurées avec ces quatre verres sont présentées dans le graphe suivant :



On observe des écarts de température de collage dépendants de la composition chimique des verres couvrant une plage de 30°C, ce qui est un résultat significatif (écart type d'environ 3°C). Ces résultats ne permettent donc pas d'envisager une augmentation significative de la température de collage par l'unique biais de la composition du verre, mais permettent en revanche une approche simplifiée de la compréhension du phénomène de collage, objet de la discussion présentée au paragraphe suivant (§1.3).

1.3. discussion des résultats : effet de la nature du verre sur le contact statique

1.3.1. *Rappels bibliographiques*

Les hypothèses avancées dans la littérature concernant le phénomène de collage stipulent la présence indispensable d'une couche d'oxyde métallique et la formation d'une couche de transition entre le verre et cet oxyde, s'établissant par interdiffusion des espèces en présence [^{WIN88}], [^{PAS87}] et dissolution des oxydes métalliques dans le verre [^{BOR66}], [^{GOB64}]. La constitution précise de cette couche de transition, tant au niveau cristallographique que chimique, n'est pas clairement exprimée dans ces études. Seuls quelques facteurs influençant sa formation sont présentés, comme par exemple le rôle de la viscosité du verre ou encore de la concentration superficielle en sodium dans le verre. Il est indiqué en particulier que la dissolution des oxydes métalliques est accélérée par la diminution de la viscosité du verre correspondant à une augmentation de la mobilité et de l'agitation ionique dans le réseau vitreux. La notion d'interdiffusion évoquée précédemment est dépendante des espèces présentes dans le contact, c'est-à-dire des oxydes métalliques (cristallins ou amorphes) issus du substrat et des oxydes constitutifs du verre. Cette interdiffusion est thermiquement activée et également accélérée par la diminution de la viscosité du verre (mêmes raisons que précédemment).

^{WIN88} Winther S., Schaeffer H. "Effect of aggressive gases on the behaviour of glass surface". Glastechn. Ber., Vol.61, (1988), No7, p. 184 à 190.

^{PAS87} Pask. J.A. "From technology to science of glass/metal and ceramic/metal sealing". Ceramic Bulletin, Vol.66, (1987), N°11, p 1587 à 1592.

^{BOR66} Borom M.P., Pask J., "Role of adherence oxides in the development of chemical bondings at glass-metal interface". J. of the Amer. Ceram. Soc. Vol.49, (1966), N°1, p1 à 6.

1.3.2. Remarques

Les hypothèses émises dans la littérature convergent unanimement vers une confirmation de la constitution d'une couche de transition servant d'interface entre le verre et l'oxyde métallique. Les processus physiques de formation de cette couche, que nous appelons dorénavant couche T, sont expliqués d'une part par un mécanisme diffusionnel et d'autre part par un mécanisme de dissolution des oxydes (en provenance du métal) dans le réseau vitreux. Ce dernier point n'est pas parfaitement éclairé scientifiquement, mais relève plutôt d'un vocabulaire consacré, abondamment employé dans la littérature, notamment dans le domaine des émaux. En revanche les facteurs influençant le processus de formation de cette couche représentent indiscutablement des leviers expérimentaux permettant de limiter le collage verre-métal. A ce titre la viscosité du verre ainsi que la nature des espèces en présence dans le contact sont citées. Etudions à présent l'application de cette hypothèse à nos résultats expérimentaux.

1.3.3. Discussion des résultats

Dans notre cas, les espèces d'oxydes métalliques présentes à l'interface sont les mêmes pour chaque expérience, et par conséquent l'adhérence verre-métal, témoin de la formation d'une couche T pouvant supporter la contrainte de traction critique σ_c , est liée uniquement à la viscosité et à la composition chimique superficielle du verre. Notons que ces deux facteurs sont totalement interdépendants et par conséquent la distinction de l'effet respectif de chacun de ces facteurs sur la formation de la couche T apparaît délicate. Nous verrons ultérieurement des expérimentations permettant d'éclairer ce point particulier.

Le tableau suivant présente les viscosités équivalentes des différents verres, aux températures de collage respectives :

	T_c (°C)	η_c (Po)
V1	700	8.43
V2	685	8.58
V3	715	8.22
V4	710	8.24

On observe que les viscosités équivalentes aux différentes températures de collage sont extrêmement rapprochées (moyenne = 8.36 Po), ce qui nous permet, compte tenu des éléments bibliographiques exposés précédemment d'émettre l'hypothèse suivante [^{FAL97}]: pour des espèces d'oxydes métalliques données, une faible épaisseur de couche d'oxyde (< 10 nm), dans le cas de l'alliage de nickel considéré) et un temps de contact τ_c fixé, l'adhérence verre-métal correspondant à une contrainte de traction critique σ_c , apparaît pour une viscosité de verre constante : 8.36 poises.

GOB⁶⁴ Saint Gobain. "Symposium de l'union scientifique continentale du verre". (1964).

FAL⁹⁷ Falipou M. Donnet Ch. Maréchal F. Charenton J.C. "Sticking temperature investigations of glass/metal contacts. Determination of influencing parameters". Glastechn. Ber., Vol 70 (1997), N°5, p. 137 à 145.

Cette hypothèse rejoint celle formulée par Smerk [^{SME66}], qui constate également que l'adhérence verre-métal est principalement gouvernée par la viscosité du verre au niveau du contact et propose la notion de viscosité de collage η_c , calculée par la formule :

$$\log(\eta_c) = 0.81\log(p) + 1.10\log(\tau) + 9.08$$

avec η_c en poise, la pression p en bars, et τ_c le temps de contact en seconde. En considérant un temps de contact de 3 s et une pression de 3 bars nous obtenons $\eta_c = 9.99$ Po. Cet écart est probablement imputable au fait que nous manipulons des viscosités équivalentes à la température mesurée par un thermocouple, placé 1 mm sous la surface du substrat métallique. Un écart entre cette température mesurée par le thermocouple et la température dans l'interface est donc probable, et explique que d'une façon générale il est difficile de comparer quantitativement des résultats obtenus dans des conditions expérimentales différentes.

1.4. Interprétations et conclusions

- 1- La formation d'une couche de transition, appelée couche T, est nécessaire pour lier l'oxyde métallique au réseau vitreux.
- 2- La viscosité du verre est un facteur d'influence sur la formation de cette couche T.
- 3- Dans le cas expérimental d'un substrat et d'un temps de contact fixés, et comme nous le verrons ultérieurement, d'une couche d'oxyde mince (< 10 nm), la formation de la couche T dépend essentiellement des propriétés chimiques et rhéologiques du verre en surface. Dans notre cas, la composition chimique du verre ne variant que faiblement, nous trouvons que la formation de la couche T est principalement gouvernée par la viscosité du verre dans le contact, et que l'adhérence verre-métal apparaît pour une viscosité particulière appelée viscosité de collage, valant environ 8.38 poises.

2. Incidence de la nature du substrat sur le contact statique

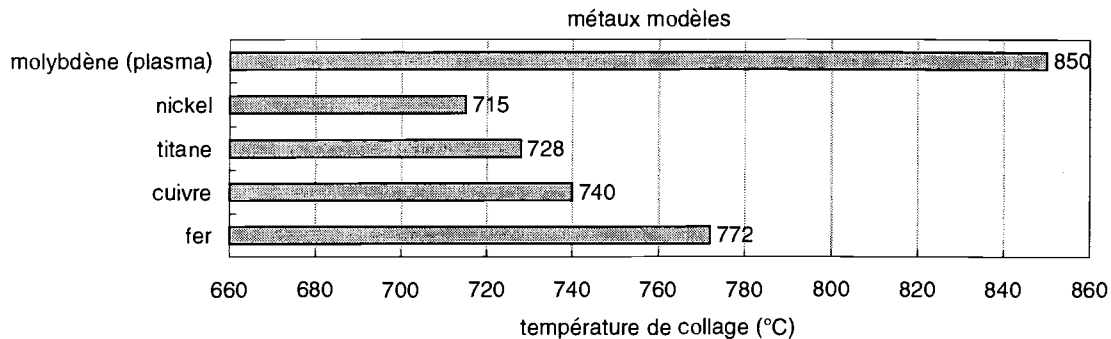
2.1. Introduction

Cette partie traite de l'effet de la nature du substrat sur le collage verre-métal, mesuré avec le verre V1. Nous distinguons les substrats dits "industriels" des substrats dits "modèles" réservés à un usage de compréhension des mécanismes d'adhérence, que nous présentons dans un premier temps (§2.2 et §2.3).

^{SME66} Smerk A. "température d'adhérence verre/métal, effet des conditions de contact sur la température de collage". SLKO union Nat.Corp.Teplice, (1966), p345 à 351.

2.2. Substrats modèles : résultats

Les substrats modèles sont sélectionnés selon des critères thermodynamiques justifiés au chapitre 2. Comme au chapitre 4, le nickel est représenté par l'alliage nickel 1 composé à 95% de nickel. Les surfaces sont polies par papier abrasif grade 240. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.



2.3. substrats modèles : discussion des résultats

Les températures de collage s'étendent de 715°C à 850°C. Traitons dans un premier temps le cas particulier du molybdène possédant une température de collage particulièrement élevée. Le comportement de ce matériau pendant l'expérimentation révèle un fort dégazage (fumées blanches) de la surface à partir de 780°C, ce qui confirme les informations bibliographiques indiquant la sublimation de l'oxyde MoO_3 dans la gamme de températures nous concernant. Il en résulte donc que l'interface gazeuse ainsi créée induit une température de collage élevée. Ce matériau représente donc un cas particulier dans notre réflexion générale sur le phénomène de collage.

Dans les autres cas, nous sommes dans une situation expérimentale opposée à celle rencontrée au paragraphe §1 : les caractéristiques du matériau verre sont fixées et celles concernant le substrat et ses oxydes varient. D'après la réflexion initiée au paragraphe §1.4, la formation de la couche de transition n'est donc plus influencée que par la nature des oxydes présents à l'interface. Cependant nous devons intégrer un paramètre supplémentaire de l'interface verre-métal : l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique. En effet, l'oxydation à haute température des métaux modèles, et *a fortiori* des métaux industriels, relève de phénomènes complexes, fortement dépendants de la pureté chimique et structurale du métal. On distingue classiquement les couches d'oxydes formées sur des métaux quasi-purs en deux catégories :

- si le volume spécifique de l'oxyde est supérieur à celui du métal qui lui a donné naissance, alors la couche est en compression. Elle est supposée continue, assurant ainsi la protection du métal,
- dans le cas contraire (volume spécifique de l'oxyde inférieur à celui du métal d'origine), la couche présente des fissures à travers lesquelles l'oxygène continue à pénétrer vers le métal : l'oxydation se poursuivra donc jusqu'à consommation totale de celui-ci.

Le coefficient d'expansion peut donner une première indication sur la passivation de la surface, mais dans le cas d'un métal simple seulement. Les quatre métaux présentés dans cette partie se

répartissent dans les deux catégories précédentes : le nickel et le titane développent des couches d'oxydes de faible épaisseur (< 10 nm) en raison de leur relativement bonne imperméabilité à la diffusion de l'oxygène, alors que le fer et le cuivre développent des couches d'oxydes épaisses (1 à 10 μm), dans des conditions expérimentales (température et temps) imposées. En réalité, même avec des alliages faiblement alliés comme ceux que nous manipulons, chaque cas présente ses propres particularités (par exemple le nickel développe une oxydation interne). Les couches d'oxydes épaisses, résultats d'une cinétique d'oxydation rapide, présentent généralement un caractère fragile dû aux contraintes compressives dans la couche, ce qui n'est pas le cas des couches de faible épaisseur.

L'hypothèse proposée au paragraphe précédent (§1.3) suggère que le collage verre-métal apparaît dès lors qu'une couche T, pouvant supporter la contrainte critique de traction, s'est formée entre le verre et l'oxyde métallique. Nous voyons dans cette partie que cette condition est nécessaire mais non suffisante. En effet, en présence d'une couche T constituée, la couche d'oxyde soumise à la contrainte de traction critique σ_c peut se rompre, ne provoquant pas ainsi de collage. Deux situations de non-collage se présentent donc, comme le montre les Fig. 2.1 et Fig. 2.2.

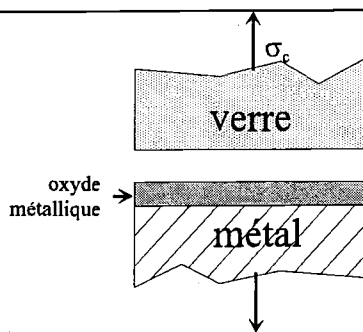


Fig. 2.1 : situation de non-collage : couche T non encore constituée.

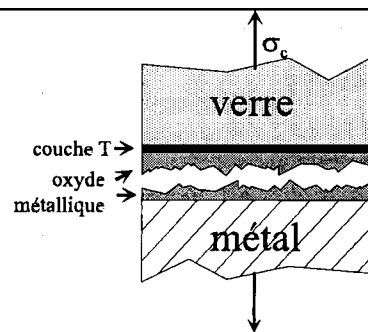


Fig. 2.2 : situation de non-collage : couche T constituée, rupture de la couche d'oxyde.

En revanche, la constitution de l'interface à l'instant du collage se trouve impérativement dans la configuration représentée sur la Fig. 2.3.

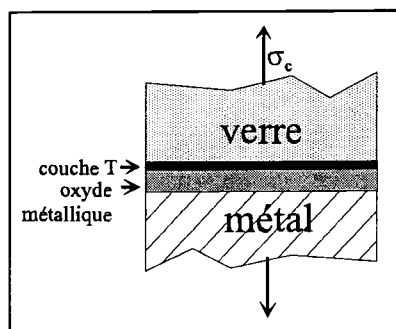


Fig. 2.3 : constitution de l'interface au moment du collage.

Pendant la phase de refroidissement, il arrive que le joint représenté sur la Fig. 2.1 se casse, donnant ainsi naissance à deux surfaces, le substrat décollé et le verre décollé, susceptibles d'être analysées. Nous réalisons des analyses par ESCA (raie $\text{Mg K}\alpha$) sur chacune de ces surfaces, pour le titane et pour le fer (Fig. 2.4 et Fig. 2.5). On note la présence de traces de sodium (Na KLL : énergie de liaison 260 eV) alors que les autres éléments majoritaires constitutifs du verre (silicium et calcium) n'apparaissent pas. Des analyses ESCA des surfaces de verre, correspondant à ces deux échantillons (spectres non représentés), montrent la présence des éléments principaux

constitutifs des substrats (fer, titane et aluminium) dans un état oxydé. Cela montre que la surface du verre est partiellement couverte par les oxydes métalliques. Les principaux éléments constitutifs du verre (silicium, calcium et sodium) sont également détectés dans un état oxydé. Une analyse complémentaire par rayons X rasants (GXR) sur l'échantillon de fer collé indique la présence des oxydes FeO et Fe_2O_3 cristallins.

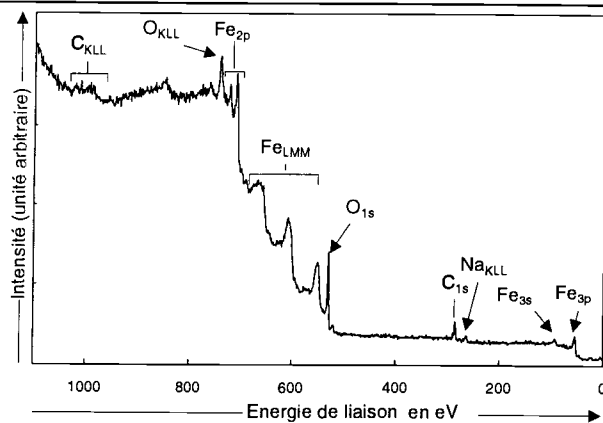


Fig. 2.4 : spectre ESCA de la surface de fer après collage

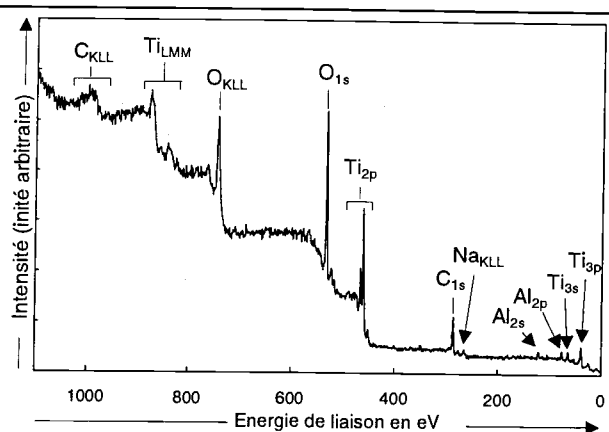


Fig. 2.5 : spectre ESCA de la surface de titane après collage

Le phénomène de collage est donc gouverné par deux facteurs :

- la constitution de la couche T, uniquement influencée dans le cas des métaux modèles par la nature des oxydes présents dans l'interface ;
- les propriétés mécaniques en traction de la couche d'oxydes, particulièrement dans le cas des métaux à cinétique d'oxydation rapide (couches épaisses de 1 à 10 μm).

Ces deux facteurs étant totalement indépendants, il est donc difficile de pouvoir évaluer leur influence individuelle sur le résultat de collage. Cependant on note que les surfaces de nickel et de titane, sur lesquelles naissent des couches d'oxydes minces, possèdent les températures de collage les plus basses, inversement pour les surfaces de fer et de cuivre, sur lesquelles naissent des couches d'oxydes épaisses, et qui possèdent des températures de collage plus élevées. Pour ce dernier cas, à partir du moment où la température à l'interface autorise la formation de la couche T (cas de la Fig. 2.2), on observe une cinétique de destruction - reconstruction de la couche d'oxyde à chaque pressage, et ceci jusqu'à ce que cette couche supporte σ_c . Pendant ce processus, la température du substrat augmente conformément à la rampe de température qui lui est imposée, ce qui conduit finalement à des températures de collage supérieures à celles obtenues avec des surfaces passivées. Deux indicateurs expérimentaux permettent d'étayer cette hypothèse :

- ☞ les écart types enregistrés sur la mesure des températures de collage des surfaces à couche d'oxydes épaisse est nettement supérieure ($\approx 10\text{K}$) à ceux mesurés avec les surfaces à couche d'oxydes mince ($\approx 3\text{K}$). Ceci est probablement dû au caractère aléatoire du processus de destruction - reconstruction de la couche d'oxydes dont la rupture est initiée à partir de défauts présents dans cette couche. La surface nouvelle ainsi créée est hétérogène et différente d'un pressage à l'autre. Notons également que les différentes surfaces à couches d'oxydes minces ont des températures de collage groupées (observation particulièrement validée dans le cas des substrats industriels), contrairement aux surfaces à couche d'oxydes épaisse dont les

températures de collage sont plus dispersées. En effet, pour ce dernier cas, l'adhérence du joint verre-métal dépend de l'état de la couche d'oxydes renouvelée aléatoirement à chaque pressage; l'aspect des courbes expérimentales de pressage, décrit par la fig.2.2 du chapitre 3, est caractéristique du type de surface étudiée. En effet, les surfaces à couche d'oxydes mince présentent un collage "instantané" puisque celui-ci apparaît quand la couche T est constituée. En revanche, les surfaces à couche d'oxydes épaisses présentent un collage "progressif" : le processus de destruction - reconstruction de l'oxyde se traduit par l'enregistrement d'efforts négatifs croissants à l'ouverture de la presse jusqu'au collage définitif. Ces deux comportements sont représentés respectivement sur les Fig. 2.6 et Fig. 2.7.

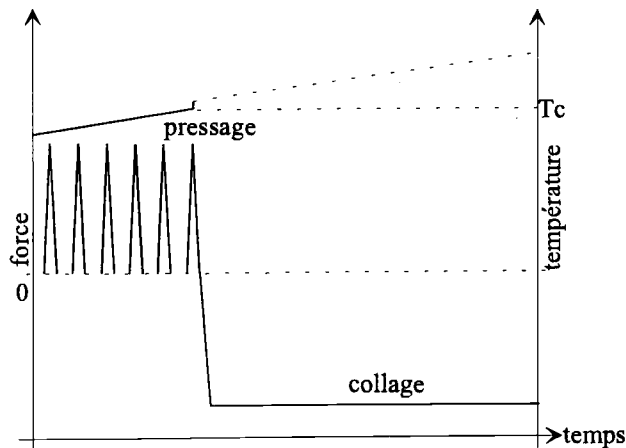


Fig. 2.6 : courbe expérimentale caractéristique d'une surface à couche d'oxydes mince.

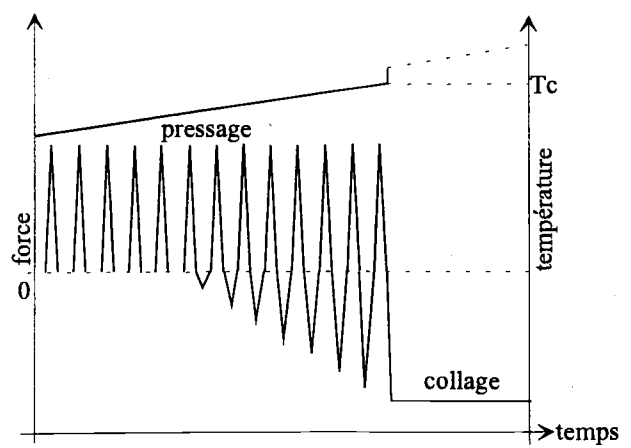


Fig. 2.7 : courbe expérimentale caractéristique d'une surface à couche d'oxydes épaisse.

Le rôle de la nature des oxydes métalliques sur la constitution de la couche T est un point particulièrement difficile à aborder. Plusieurs concepts théoriques physiques et chimiques sont employés pour tenter d'expliquer l'influence de la nature des oxydes, malheureusement sans résultat probant. En voici un bref résumé :

☞ concept d'oxydo-réduction : comme nous l'avons dit précédemment, la constitution des couches d'oxydes à haute température relève de phénomènes multiples et complexes. Même dans le cas de métaux purs ou faiblement alliés, la représentation schématique uniforme et homogène des couches n'est pas admissible. Dans ce cas, et en supposant une abrasion de ces couches au contact du verre, nous faisons l'hypothèse d'un contact direct verre-métal en certaines zones, et par complément, d'un contact verre-oxyde métallique sur le reste de la surface. Le contact direct verre-métal est le siège de réactions d'oxydation du métal et de réduction des oxydes (principalement la soude) constitutifs du verre, régies par une enthalpie libre de réaction négative, alors que le contact entre les oxydes du verre et ceux provenant du métal n'induit aucune réaction. Il en résulte que le classement des différentes enthalpies libres de réaction d'oxydation du métal par la soude devrait être un indicateur prédictif du collage, ce qui n'est pas le cas en pratique.

☞ concept acido-basique : certains problèmes d'adhérence peuvent être traités sous l'angle des propriétés acido-basiques des surfaces. La surface du verre possède un caractère basique marqué, tout du moins "à froid" ; nous cherchons donc à évaluer la nature acido-basique des oxydes métalliques en contact. Cela peut être fait en classant entre 520 eV et 533 eV les énergies de liaison de l'oxygène 1s présent dans les oxydes métalliques en contact. Une énergie

de liaison proche de 533 eV traduit un caractère acide alors qu'une énergie de liaison proche de 529 eV traduit un caractère basique. Les énergies de liaison de l'oxygène 1s des oxydes considérés sont comprises entre 529.6 eV et 530.2 eV, ce qui ne permet pas de tirer de conclusions tranchées.

☞ concept de Dietzel : l'indicateur de Dietzel mentionné au Chap.2§2.2.2. permet d'évaluer la mobilité d'un oxyde à l'intérieur du réseau vitreux, ce qui rejoint la notion d'interdiffusion des espèces dans la couche de transition. Cet indicateur vaut Z/a^2 , où Z est la charge de l'ion métallique et a la distance interatomique R-O. Le classement de cet indicateur en fonction des différents oxydes métalliques présents dans le contact ne permet pas de tirer de conclusions représentatives des mesures expérimentales.

La difficulté à trouver un indicateur prédictif de la formation de la couche T, en fonction de la nature des oxydes présents à l'interface peut être attribuée au fait que nous connaissons mal cette interface : quels sont les oxydes réellement présents dans le contact, quelles sont leurs propriétés mécaniques, leur nature cristallographique, leur répartition spatiale, etc Cette méconnaissance provient principalement de la transformation des surfaces lors de leur refroidissement et des faibles échelles d'analyse. Ces remarques concernent particulièrement la couche de transition dont l'épaisseur est évaluée aux environs du nanomètre. Sa caractérisation expérimentale s'avère difficile en raison du caractère fragile de l'interface et de sa très faible épaisseur. Nous réalisons néanmoins une approche de caractérisation expérimentale par microscopie électronique en transmission.

☞ Caractérisation expérimentale de la couche T par microscopie en transmission :

Comme nous l'avons déjà évoqué, la principale difficulté associée à cette technique réside dans la préparation de la lame échantillon. Nous réalisons des clichés de diffraction ainsi que des spectres en perte d'énergie des électrons transmis (Fig. 2.8), sur une zone de l'interface verre-fer. Notons que la taille de sonde est d'environ 10 nm, donc probablement supérieure à l'épaisseur de la couche de transition. La perte d'énergie indique la présence de sodium, silicium (visible sur le spectre low loss non représenté), fer et oxygène. Le cliché de diffraction représente trois anneaux

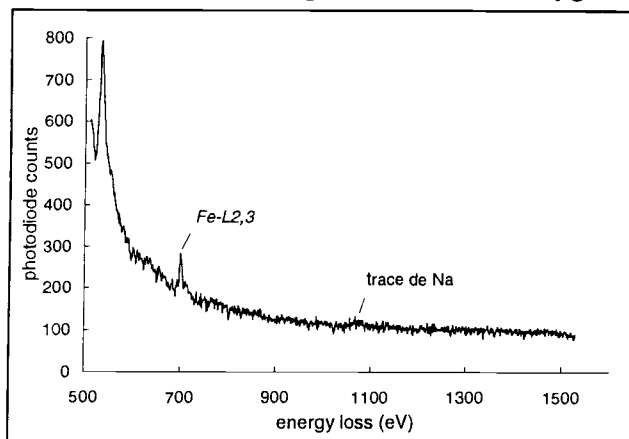


Fig. 2.8 : spectre en perte d'énergie de l'interface

représentatifs des distances inter réticulaires 2.58 Å, 2.11 Å et 1.50 Å ainsi que des tâches caractéristiques de phases amorphes. L'identification de ces anneaux indique les deux possibilités principales suivantes : Fe_3O_4 (CFC) et $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ (monoclinique). Les expérimentations réalisées ne permettent pas de trancher entre ces deux possibilités. La caractérisation de la couche de transition nécessite l'utilisation d'un microscope à résolution spatiale et énergétique supérieure,

afin de pouvoir examiner précisément les structures fines de seuil (ELNES). Néanmoins cette première approche permet d'identifier l'intérêt de caractériser la couche de transition par microscopie électronique ainsi que les difficultés associées.

2.4. Interprétations et conclusions

1- La couche d'oxydes formée en surface des métaux par oxydation à haute température est la source de deux facteurs d'influence indépendants sur la température de collage :

- ☞ la nature des oxydes à l'interface et leur influence sur la formation de la couche T. Ce point n'est pas parfaitement éclairé, et un travail d'approfondissement de la connaissance de cette couche de transition reste à faire.
- ☞ l'épaisseur de la couche d'oxyde : dans le cas d'une couche épaisse (10 μm), et en présence d'une couche T constituée, la séparation des surfaces par rupture de la couche d'oxydes permet d'augmenter la température de collage.

2- Comportement particulier du molybdène à partir de 780°C - 800°C, lié à la sublimation de MoO_3 .

2.5. Substrats industriels : résultats

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de collage d'une série de matériaux sélectionnés sur la base de la consultation bibliographique présentée au chapitre 2. Rappelons brièvement cette sélection ainsi que sa justification¹ :

- ☞ alliages bases fer, en particulier plusieurs types de fontes que nous considérons comme un matériau de référence car largement employé en verrerie aujourd'hui, et également un alliage d'acier inoxydable particulièrement adapté par ses propriétés thermiques.
- ☞ des alliages nickel et cobalt, particulièrement réputés pour leurs faibles cinétiques d'oxydation, leur inertie chimique et leurs excellentes propriétés mécaniques à chaud.
- ☞ un alliage cuivreux, puisque des parties moulantes comme le moule de bague sont soumises au cycle pressage - démoulage, au même titre que le corps de l'ébaucheur.
- ☞ des revêtements cermets, possédant d'excellentes propriétés mécaniques à chaud et en général une bonne inertie chimique.

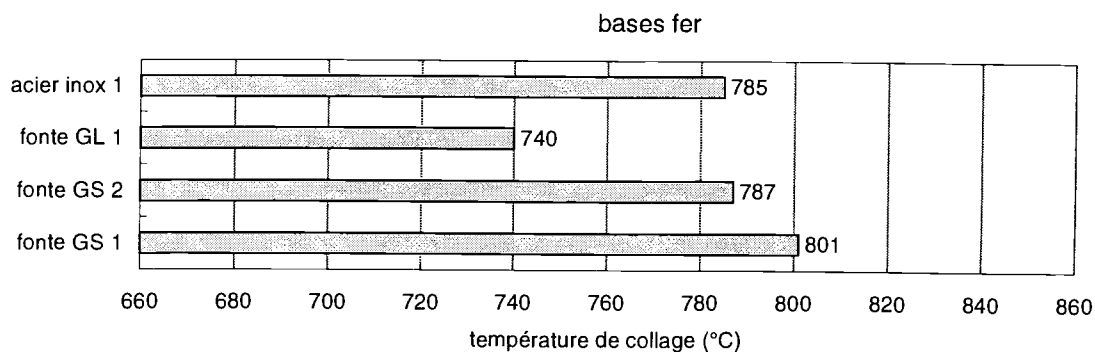
Ce paragraphe est détaillé sur la base des distinctions entre classes de matériaux opérées au Chap.2. Une première partie présente les métaux et alliages (§2.4.1), suivie d'une seconde partie portant sur les cermets (§2.4.2).

2.5.1. Métaux et alliages

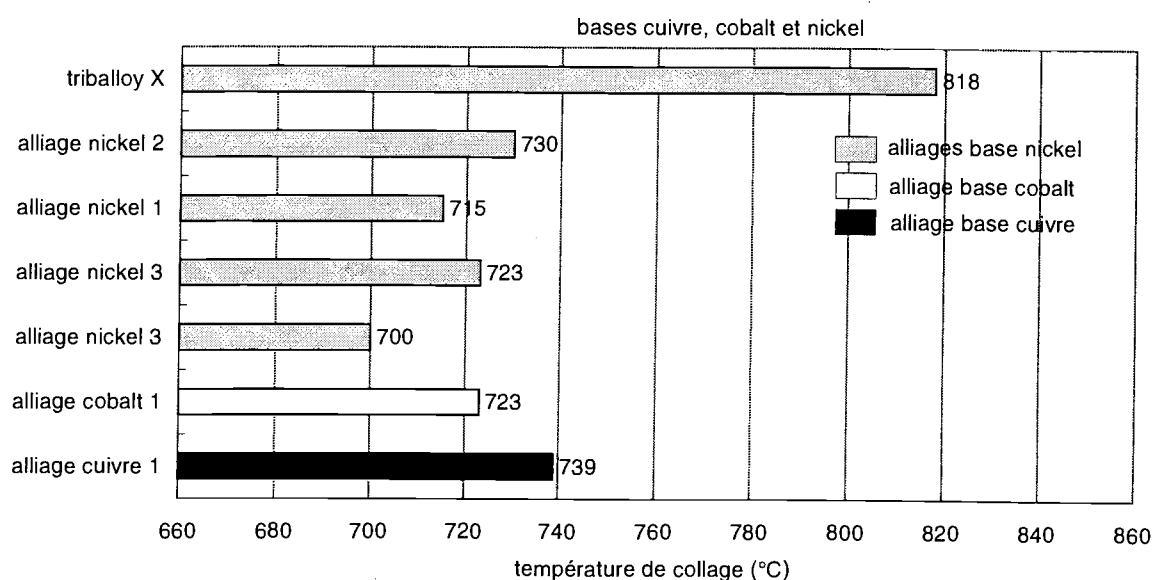
Les surfaces testées sont préparées par polissage au papier abrasif grade 240. Le verre utilisé est le verre de référence V1.

¹ Toutes les caractéristiques techniques des matériaux testés dans ce chapitre sont exposées en annexe2.

i. Alliages base fer

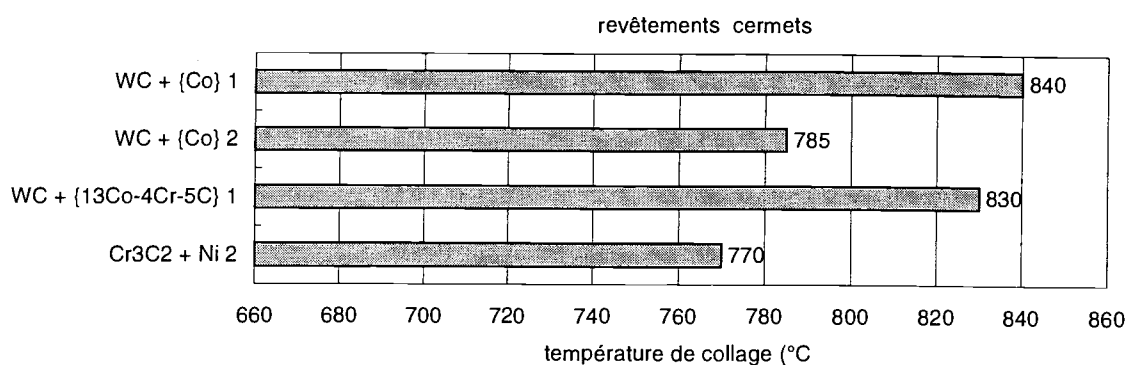


ii. Alliages bases nickel, cobalt et cuivre



2.5.2. Cermets

Les surfaces sont obtenues par projection thermique sur substrat en fonte GS 1, puis polies au papier abrasif grade 240.



2.6. Substrats industriels : discussion des résultats

Les températures de collage mesurées dans ce paragraphe s'étendent de 700°C à 850°C. Ouvrons cette discussion avec le cas particulier de l'alliage Triballoy X à forte teneur en molybdène ($\approx 30\%$), possédant, comme dans le cas du molybdène pur (§1), une température de collage très élevée (818°C). On enregistre également un dégazage de la surface à partir de 780°C sous forme de fumées blanches correspondant à la sublimation de MoO_3 .

L'hypothèse formulée au paragraphe précédent concernant l'influence de l'épaisseur des couches d'oxydes sur la température de collage reste encore valide avec ces métaux de compositions plus complexes. En effet, les surfaces développant des couches minces, comme les alliages de nickel et de cobalt, ont leurs températures de collage comprises entre 700°C et 730°C, alors que les surfaces développant des couches épaisses, comme l'alliage de cuivre et les fontes, ont des températures de collage plus élevées mais aussi plus dispersées (T_c comprises entre 739 et 801°C). Seul l'alliage inox 1 échappe à ce classement, ce qui est probablement lié à ses caractéristiques métallurgiques complexes. En effet, dans le cas d'un alliage complexe, contrairement au paragraphe précédent traitant des métaux modèles, les composés résultant de la réaction de certains éléments métalliques avec l'oxygène peuvent former une solution solide ou bien se répartir en plusieurs couches polyphasées. D'une façon générale, lorsqu'un alliage A-B est soumis à l'action de l'oxygène, différents comportements peuvent apparaître :

- soit un seul des éléments A ou B s'oxyde ;
- soit les deux éléments A et B s'oxydent et forment des composés simples, des oxydes mixtes, ou parfois des spinelles, organisés en strates, ou en îlots dispersés dans d'autres oxydes, ou encore dans le substrat métallique (cas de l'oxydation interne).

Intéressons-nous en détail au cas des fontes GS possédant des températures de collage élevées (787°C et 801°C). Des nodules de graphites sphéroïdaux dispersés dans le volume apparaissent en surface au moment du polissage. Les fontes GS sont caractérisées sur ce point par une densité surfacique de nodules (entre 500 et 1000 nodules/mm²). La croissance de la couche d'oxydes métalliques ne recouvre pas les nodules de surface mais les contourne, comme le montre le cliché MEB suivant (Fig. 2.10). Si l'on suppose qu'il n'y a aucune interaction entre le carbone graphite et le verre, sinon un dégazage lié à l'oxydation du graphite à partir de 450°C, la surface réelle de contact verre-oxyde métallique se trouve donc réduite (Fig. 2.9). Cette réduction de surface "active", c'est-à-dire pouvant participer à la constitution de la couche T, engendre une nouvelle contrainte de traction critique σ'_c supérieur à σ_c , et donc une augmentation de la température de collage associée.

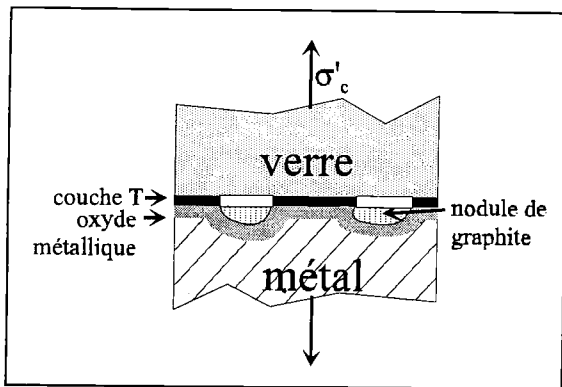


Fig. 2.9 : schématisation de l'interface verre-fonte GS

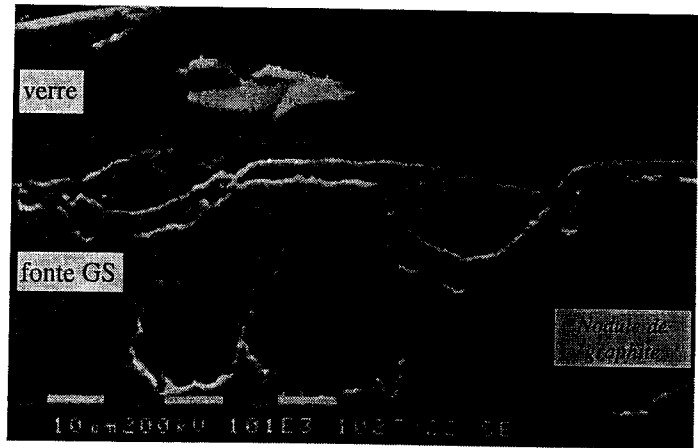
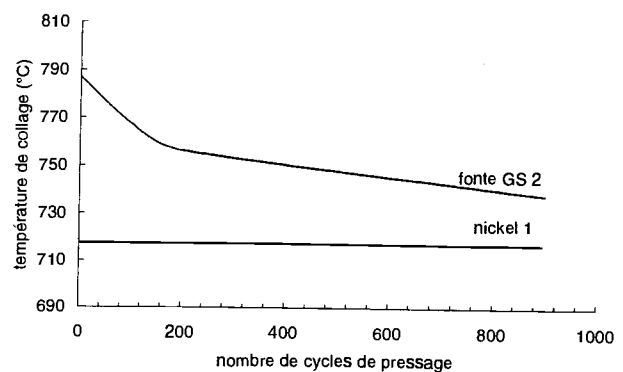


Fig. 2.10 : cliché SEM de l'interface verre-fonte GS

Cette hypothèse est confirmée par des essais complémentaires de tenue en service. Comme nous l'avons déjà dit, toutes les températures de collage présentées dans ce paragraphe sont mesurées par la procédure dite "fine" dont le but est de limiter au maximum les dégradations que pourrait subir la surface suite à un grand nombre de cycles de pressage.

Les essais de tenue en service, au contraire, traduisent l'évolution de la température de collage en fonction du nombre de cycles de pressage subis, comme le montre le graphe suivant représentant le comportement d'une fonte GS et de l'alliage de nickel 1. Après environ 400 cycles de pressage, l'effet protecteur des nodules de carbone de surface s'estompe, traduisant leur oxydation quasi-totale. A ce stade, la surface réelle de contact se rapproche de la surface apparente, ce qui se traduit par une diminution de la température de collage.



Les cermets possèdent des températures de collage particulièrement performantes. Un cermet est un assemblage composite d'une céramique apportant les propriétés de dureté et d'inertie chimique à haute température, et d'un métal (bases cobalt et nickel dans notre cas) apportant les propriétés de ductilité. A haute température, seul le métal s'oxyde en formant une couche mince discontinue. Nous établissons une hypothèse identique à celle formulée pour la fonte : la surface réellement active dans le processus de collage est inférieure, du fait de la discontinuité de la couche d'oxydes, à la surface apparente de contact, ce qui augmente la contrainte critique de traction associée à la température de collage. Ces matériaux sont particulièrement intéressants car, contrairement à la fonte GS, leur usure au contact du verre est très limitée.

2.7. Interprétations et conclusions

- 1- ce paragraphe concernant les substrats industriels est corollaire des hypothèses générales présentées avec les métaux modèles ;
- 2- tout processus pouvant limiter l'aire de la surface "active", c'est-à-dire participant à la constitution de la couche de transition, est un facteur potentiel d'augmentation de la température de collage.

3. Incidence du traitement de la surface du verre sur le contact statique

3.1. Introduction

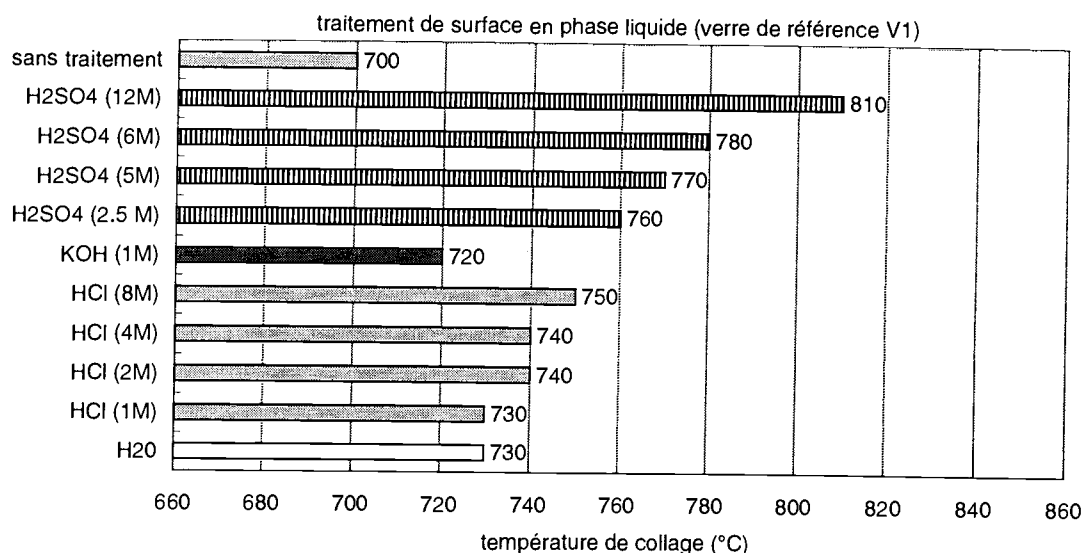
Cette partie traite de l'effet d'une modification chimique superficielle de la goutte de verre sur le contact statique verre-métal. Quelques études intéressantes de traitements de surface permettant d'augmenter notablement la température de collage sont citées dans la littérature [WIN88]. Nous distinguons dans la suite de ce paragraphe les traitements par voies liquide, gazeuse et solide, opérés grâce aux dispositifs expérimentaux originaux décrits au chapitre 3.

3.2. Résultats

3.2.1. *Traitement en phase liquide*

Ce paragraphe présente les températures de collage obtenues avec le matériau nickel 3 poli papier grade 240, pour différents traitements de la surface de la paraison, en phase liquide. Le produit pulvérisé sur les paraisons est un mélange d'air sec et d'un produit dispersé en fines gouttelettes. Les conditions expérimentales d'application sont les suivantes :

- ☞ pression d'air sec sortie de buse : 4 bars
- ☞ débit de produit réparti entre trois buses : 30 ml/min



Notons que de nombreux produits ne sont pas utilisables du fait de leur inflammabilité (cas de produits organiques), de leur toxicité excessive, ou encore de leur faculté à former des dépôts cristallins au contact de l'air et par conséquent à boucher les buses de pulvérisation (cas du SiCl₄).

3.2.2. Traitement phase vapeur et phase solide

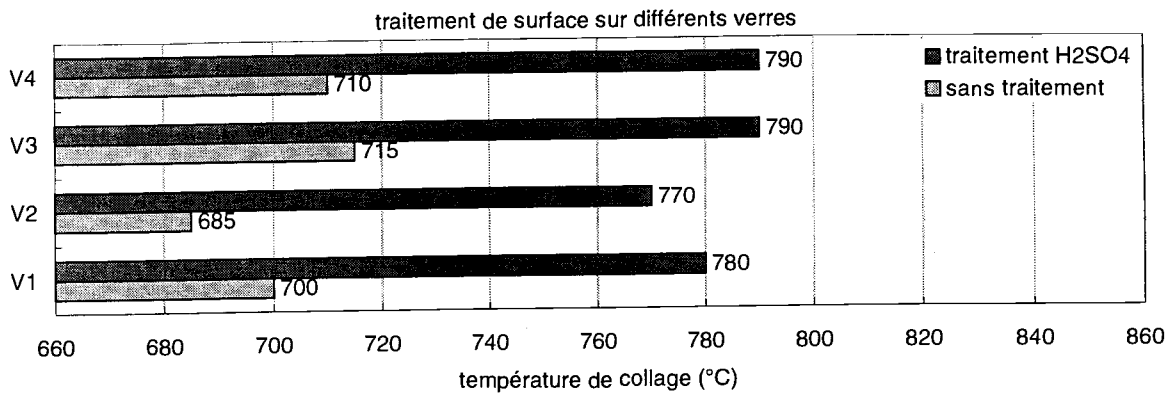
Le traitement de la surface de la paraison par les techniques expérimentales dites "en phase vapeur" et "en phase solide" présentées au chapitre 3 §3.2.2 et §3.2.3 n'apporte aucune variation de la température de collage, pour les conditions d'application expérimentales suivantes :

- ☞ traitement en phase vapeur : TiCl₄, SnCl₄ et KCl en différentes concentrations dans de l'air sec ou de l'azote ;
- ☞ traitement en phase solide : carbone graphite (pulvérulent), nitrure de bore hexagonal (pulvérulent) appliqués avec différents débits de gaz porteur.

Une technique de lubrification solide indirecte appelée industriellement "poteyage", consiste à décomposer sous forme de noir de carbone (structure turbostratique) un volume d'acétylène par craquage. Cette technique a été mise en œuvre sur la presse à verre, de façon à poteyer la paraison pendant sa chute. Là encore, aucune augmentation notable de température de collage n'est enregistrée.

3.2.3. Effet de la composition du verre sur un traitement de la surface du verre

L'étude de l'influence de la composition du verre sur l'efficacité d'un traitement de surface de la paraison est menée sur l'inconel 718 poli papier abrasif grade 240 et un traitement H₂SO₄ (6M) en phase liquide. Les résultats sont présentés dans le graphe suivant :



On observe une augmentation de la température de collage d'environ 80°C, quelle que soit la composition en masse du verre.

3.3. Discussion des résultats : effet du traitement de la surface du verre sur le contact statique

Le traitement de la surface de la goutte de verre par voie liquide engendre une élévation de la température de collage comprise entre 30°C et 110°C, ce qui est considérable. Ces traitements, conformément aux indications disponibles dans la littérature et aux observations faites au paragraphe 2, ont pour objet de limiter le rôle des ions alcalins sur le phénomène de collage. Il apparaît en effet que ces ions alcalins, en particulier le sodium et le calcium très mobiles dans le réseau vitreux, participent à la formation de la couche de transition. Nous avons détaillé au chapitre 2 les deux méthodes pour limiter cette participation : soit extraire les ions alcalins de la surface avant contact par des traitements acides, soit bloquer leur diffusion en interne par insertion dans le réseau vitreux d'ions à forte valence. En raison de difficultés expérimentales particulières que nous évoquons au §3.2.1. nous présentons ici uniquement deux traitements acides par HCl et H₂SO₄.

Remarquons en premier lieu qu'un traitement quelconque, eau ou base (KOH), apporte une élévation de la température de collage de 20°C à 30°C par rapport à la référence sans traitement. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse d'un effet strictement rhéologique sur la surface du verre, c'est-à-dire une augmentation superficielle de sa viscosité liée à son refroidissement brutal, conduisant à une limitation de la constitution de la couche de transition, comme expliqué au paragraphe 1 de ce chapitre.

Les traitements par HCl et H₂SO₄ apportent une augmentation de la température de collage sensiblement proportionnelle à la concentration de l'acide. Notons en marge que la manipulation des acides à fortes concentrations avec la presse à verre s'avère extrêmement délicate. Il semble donc que ces traitements engendrent la désalcalinisation et l'effet sur la température de collage attendus. L'analyse par EDX (sur MEB) et ESCA des gouttes traitées par HCl et pressées juste avant collage ne montrent pas de différences notables de concentration en sodium par rapport à des gouttes pressées dans les mêmes conditions mais non traitées. L'effet désalcalinisant n'est donc pas observé analytiquement. L'hypothèse la plus probable est la ré-homogénéisation de la couche de verre affectée avec le traitement, pendant son refroidissement et précédant son

observation microscopique. Le traitement par H_2SO_4 provoque au contraire une modification visible de la surface des gouttes pressées. En effet, à chaque impact de goutte d'acide se forme à la surface du verre un composé cristallin, qui selon les analyses effectuées, est un sel de sulfate de sodium Na_2SO_4 . Les Fig. 3.1 et Fig. 3.2 représentent des clichés SEM de ces impacts.

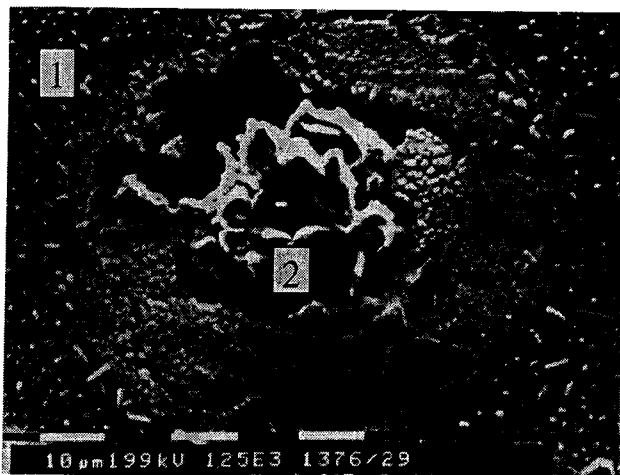


Fig. 3.1 : cliché SEM du sel de Na_2SO_4

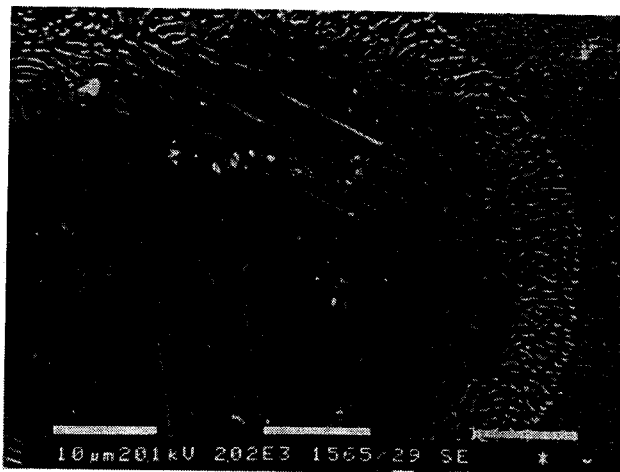


Fig. 3.2 : cliché SEM de l'impact d'une goutte de H_2SO_4 après nettoyage de la surface à l'alcool.

L'analyse EDX des zones repérées 1 et 2 sur la Fig. 3.1, résumée dans le tableau suivant, confirme bien l'hypothèse précédente.

éléments	Zone 1 (% massique)	Zone 2 (% massique)
Na	15.3	26.7
Si	63.34	45.41
S	-	17.06
Ca	15.23	10.32

Ce traitement a donc deux effets sur le contact verre-métal : d'une part une désalcalinisation locale et d'autre part la formation d'amas de sulfates cristallins s'intercalant à l'interface pendant le contact. La limitation de la surface réelle de contact schématisée sur la Fig. 3.3 engendre une nouvelle contrainte de traction critique σ'_c supérieure à σ_c , et donc une augmentation des températures de collage.

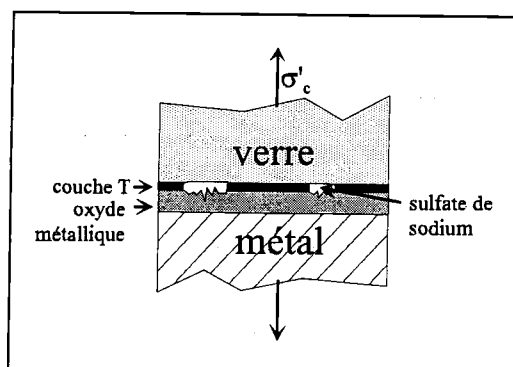


Fig. 3.3 : schématisation de l'interface verre-métal dans le cas d'un traitement H_2SO_4

remarque : le très court temps de traitement (évalué entre 0.1s et 0.2s) impose d'utiliser des acides très concentrés. La surface du verre est par conséquent extrêmement traumatisée, et des conséquences telles que la formation de composés, tels que les sulfates identifiés

précédemment n'est pas envisageable industriellement. En ce sens, les traitements opérés par voie gazeuse ne révèlent aucun effet sur les températures de collage en raison de leur trop faible concentration en acide. Enfin on observe que la composition initiale du verre n'influence pas ou peu l'effet d'un traitement donné, ce qui rejoint bien le principe d'un fort traumatisme de la surface du verre par l'acide.

Les raisons pour lesquelles les traitements par voie solide n'engendrent aucune augmentation de température de collage n'ont pas été approfondies. Une première hypothèse concerne l'oxydation immédiate au contact du verre des lubrifiants pulvérulents appliqués. Une seconde envisage le non contact des solides pulvérulents avec la surface du verre (répulsions électrostatique, couche limite turbulente sur le verre, ...).

3.4. Interprétations, conclusions

- 1- Le traitement chimique de la surface de la goutte de verre avant pressage, par voie liquide, permet d'augmenter considérablement la température de collage. Cependant ces traitements présentent l'inconvénient d'être particulièrement agressifs avec l'environnement et traumatisant pour la surface du verre.
- 2- L'interprétation émise selon laquelle tout processus limitant l'aire de surface "active" est un facteur potentiel d'augmentation de la température de collage, se trouve confirmée avec l'apparition de composés cristallins (sulfate de sodium) à la surface du verre lors d'un traitement par H_2SO_4 .

4. Conclusions générales

Ce chapitre permet d'identifier des mécanismes conduisant au collage du verre sur un substrat chaud, à travers l'étude de l'influence de la composition du verre, de la nature du substrat et du traitement de la surface du verre, sur le contact statique. Ces mécanismes et leurs principaux facteurs d'influence sont détaillés dans les points suivants :

- ☞ la formation d'une couche de transition, appelée couche T, est indispensable pour lier l'oxyde métallique au réseau vitreux. Cette couche d'une épaisseur évaluée à quelques nanomètres réalise une transition à la fois chimique et cristallographique. Son étude expérimentale est particulièrement difficile en raison de sa faible épaisseur et de sa nature interfaciale (préparation de lames minces d'interfaces fragiles délicates). Les principaux facteurs influants sur la formation de la couche T sont :
 - ✓ pour le verre : sa viscosité à l'interface et sa concentration superficielle en ions alcalins ;
 - ✓ pour le substrat : la nature des oxydes présents dans le contact ;
- ☞ l'épaisseur de la couche d'oxyde, ou tout du moins son caractère fragile, est un paramètre déterminant sur la température de collage. En effet, en présence d'une couche T constituée, tous les éléments du joint, et en particulier la couche d'oxyde, doivent supporter la contrainte

de traction σ_c associée à la température de collage. On note une tendance générale des couches de faible épaisseur (< 10 nm) à mieux résister à cette contrainte que les couches épaisses ($1\text{ }\mu\text{m}$ à $10\text{ }\mu\text{m}$), et donc à coller au verre pour des températures relativement basses (700°C à 730°C);

☞ tout processus pouvant limiter l'aire de la surface "active", c'est-à-dire participant à la constitution de la couche de transition, est un facteur potentiel d'augmentation de la température de collage.

Nous avons donc à notre disposition des éléments pouvant servir à la définition d'une surface de contact satisfaisant les conditions formulées au chapitre 2 : température de collage la plus élevée possible et stabilité dimensionnelle de la surface.

Les traitements de la surface du verre par voie acide représentent une solution efficace mais devant être exclue en raison de leur impossible industrialisation. Les métaux à couches d'oxydes épaisses possèdent, d'une façon générale, des températures de collage élevées, mais le processus de destruction - reconstruction de la couche d'oxydes au moment du collage ne permet pas de satisfaire le critère de stabilité dimensionnelle désiré. C'est en l'occurrence le cas des fontes, actuellement utilisées en verrerie, et dont les différents inconvénients ont déjà été détaillés. Par conséquent les matériaux tels que les cermets, alliant des températures de collage élevées à une parfaite stabilité dimensionnelle liée à leur dureté et à leur faible oxydation (passivation de la matrice métallique), présentent un intérêt certain au niveau du contact statique, pour une application verrière.

Résumé des résultats	
Effet de la composition du verre	Plusieurs verres de compositions contrôlées sont utilisés pour tester leur influence sur la température de collage, pour un même matériau de contact. On note en particulier : - les températures de collage sur l'inconel varient entre 685°C et 815 °C selon les verres employés.
Effet de la nature du substrat	Plusieurs substrats dits "industriels" et "modèles" sont testés en conditions de pressage, l'indicateur de contact étant la température de collage : Tc (°C). Les températures de collage s'échelonnent entre 700°C et 850°C, ce qui dans tous les cas est nettement supérieur à la température moyenne d'un moule ébaucheur. On note les résultats principaux suivants : - les céramiques et cermets offrent globalement des températures de collage supérieures aux alliages métalliques ; - il existe des différences de température notables entre substrats de même base métallique, en fonction des éléments d'addition, en particulier le molybdène. - les fontes GS, considérées comme matériaux de référence, offrent des températures de collage élevées. La quantité et la forme du graphite présent dans la fonte semble avoir une influence sur la température de collage.
Effet d'un traitement de la surface du verre	Plusieurs techniques de traitement et plusieurs produits sont testés expérimentalement - traitements chimiques en voie liquide, par produit acide, en vue d'une désalcalinisation superficielle de la goutte : augmentation notable de Tc avec H ₂ SO ₄ à forte concentration. Effet de HCl : faible, même à forte concentration. - traitements en phase vapeur et phase solide sans effet sur la température de collage. - l'effet d'un traitement par H ₂ SO ₄ (6M) sur la température de collage est peu influencé par la composition du verre.

Conclusions et Perspectives

La démarche essentielle de cette étude a consisté à traiter un problème industriel défini par la question : "Comment s'affranchir de la lubrification manuelle des moules ébaucheurs pendant au moins 48 heures, en procédé pressé-soufflé petit contenant" par la simulation expérimentale des processus élémentaires le gouvernant.

L'analyse détaillée du procédé de formage des bouteilles et de ses principaux défauts, notamment de la problématique de la lubrification des surfaces métalliques en contact avec le verre, permet de définir deux processus critiques : le contact dynamique impliquant le phénomène de glisse verre-métal à haute vitesse et le contact statique impliquant le phénomène de collage verre-métal à haute température. La définition des outils de caractérisation expérimentale de ces deux phénomènes constitue une étape majeure de ce travail.

D'un point de vue général, la caractérisation tribologique d'un contact peut être abordé sous deux angles : d'une part le recours à des tests normalisés donnant une représentation extrêmement simplifiée de la situation réelle, d'autre part une simulation plus proche de ces conditions réelles, mais donnant lieu à des dispositifs complexes dont tous les paramètres ne sont pas nécessairement maîtrisés. Pour la situation nous concernant, aucun test standard de caractérisation tribologique du contact verre visqueux - métal n'ayant été défini antérieurement, nous déterminons des critères et des outils expérimentaux permettant d'étudier et de reproduire le plus fidèlement possible les deux types de contact cités précédemment. L'étude du contact dynamique est réalisé au plus près du système réel, c'est-à-dire directement sur la machine de formage des bouteilles. Le dispositif, appelé capteur de chargement¹, permet donc de simuler idéalement l'introduction du verre dans le moule ébaucheur, mais en revanche limite fortement notre démarche analytique du fait même de l'environnement industriel. Il consiste à mesurer la dissipation énergétique ayant lieu lors du passage d'un cylindre de verre visqueux entre deux plaques inclinées formant un entonnoir plat. Cette dissipation d'énergie cinétique, se traduisant par une perte de vitesse du cylindre dans le système, se répartit entre la dissipation visqueuse engendrée par la déformation du verre et le frottement à l'interface verre-substrat. Cette répartition de la dissipation énergétique fait l'objet d'une modélisation, permettant d'associer la perte de vitesse du cylindre de verre à un coefficient de frottement calculé en fonction des paramètres géométriques du système. Le coefficient de frottement devient alors, pour une géométrie donnée, fonction des paramètres de la surface du substrat : nature du matériau et morphologie de surface. L'étude du contact statique est réalisée dans le cadre du laboratoire, grâce à l'outil de presse à verre², selon le critère de la température de collage. Cet outil permet de mesurer la température de l'interface verre-métal au moment où l'adhérence des deux matériaux est suffisante pour résister à

¹ Falipou M. Sidoroff F., Donnet Ch., " A new method for measuring friction between hot viscous glass and metals", Glass Science and Technology (Glastech. Ber). Article à paraître, accepté pour publication mars 98.

² Falipou M. Donnet Ch. Maréchal F. Charenton J.C. "Sticking temperature investigations of glass/metal contacts. Determination of influencing parameters". Glass Science and Technology (Glastech.Ber)., Vol **70** (1997), N°5, p. 137 à 145.

une contrainte de traction critique valant environ 0.2 N/mm^2 . Cette température dite "de collage" caractérise l'aptitude d'un matériau au démoulage. Dans ce cas l'isolement du phénomène étudié de son contexte réel permet d'approfondir et de cerner scientifiquement les processus gouvernant le phénomène de collage verre-métal, ainsi que de maîtriser les paramètres expérimentaux. La définition de ces deux outils constitue ainsi une démarche complémentaire, autorisant à la fois une simulation fidèle des différents contacts et l'étude scientifique des paramètres les contrôlant.

Les résultats obtenus grâce à ces dispositifs permettent de dégager des avancées scientifiques significatives ainsi que des recommandations techniques en vue de limiter la fréquence de graissage des moules ébaucheurs.

Sur le plan scientifique, ce travail représente une première démarche de caractérisation tribologique expérimentale du contact verre-métal, appliquée aux conditions de formage du verre creux. Cette caractérisation, rendue difficile par des conditions expérimentales exigeantes, rend compte de la complexité de l'interaction verre-métal, liée à l'intervention de multiples facteurs non tous maîtrisés. Le plan d'expérimentation choisi permet de prendre en compte toutes les pistes identifiées dans la bibliographie, en distinguant les actions menées sur le substrat de moulure de celles menées sur le verre. L'expérimentation menée sur les substrats met en jeu une série de métaux "modèles" ainsi qu'une sélection de métaux dits "industriels" classiques ou exotiques (cas des quasicristaux par exemple). Une étude particulière est menée sur la fonctionnalisation de la surface d'un alliage de nickel sous l'angle de l'optimisation de la morphologie de surface. L'expérimentation menée sur le verre conduit à étudier l'influence de sa composition massique ou de traitements de surface *in vivo*, sur l'interaction verre-métal. Ces traitements de surface ont pour objectif de limiter l'action des ions alcalins (sodium et calcium) dans le processus de formation de la couche de transition entre le verre et l'oxyde métallique, soit par extraction de la surface, soit par blocage diffusionnel. L'interaction verre-métal est contrôlée principalement par trois facteurs : le processus de formation de la couche de transition, l'épaisseur de la couche d'oxydes présente à l'interface, et enfin la morphologie de la surface métallique. Le processus de formation de la couche de transition dépend de la viscosité du verre et de la nature des oxydes dans le contact. Concernant le facteur rhéologique, l'augmentation de la viscosité superficielle du verre tend à retarder la formation de la couche de transition, et par conséquent va dans le sens de la limitation des interactions verre-métal. Notons à ce niveau que la couleur du verre, paramètre non étudié dans ce mémoire, intervient par le biais du coefficient de transmission à chaud sur l'homogénéité thermique du verre, et donc sur sa viscosité superficielle. La nature des oxydes métalliques présents dans l'interface est le second facteur intervenant dans la formation de la couche de transition. En perspective, ce point particulier reste à éclairer par une caractérisation précise de cette couche. Enfin l'influence de la morphologie de la surface traduit l'importance de l'interaction mécanique, dans le cas du contact dynamique. Cette interaction est principalement liée à des paramètres morphologiques locaux, identifiables grâce à des techniques d'analyse topographique avancées : fractalité de la surface, distribution des angles de l'enveloppe extérieure du profil et décomposition fréquentielle par ondelettes.

Sur le plan technique, des orientations sont dégagées en vue de limiter la fréquence de la lubrification manuelle. Ces orientations, association des recommandations proposées dans le cas

du contact dynamique et du contact statique, portent essentiellement sur la morphologie et la nature du matériau constituant la surface moulante. On retient en particulier la fonctionnalisation de la surface de l'alliage noté "nickel 1"³ et les caractéristiques tribologiques du cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$ élaboré par projection thermique.

Dans le prolongement de cette étude ont été réalisés des essais industriels avec ces matériaux, par l'équipe de recherche de BSN Emballage. Un essai industriel signifie la réalisation et la mise en œuvre, dans le cadre d'une fabrication, de moules ébaucheurs dont la surface active est constituée par les matériaux sélectionnés. Dans le cas de l'alliage "nickel" 1, la période séparant deux graissages est environ multipliée par cinq, et dans le cas de $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$, l'objectif des 48 heures sans graissage est largement atteint. Ces expériences "grandeur nature", concordant assez justement avec les résultats obtenus lors des essais, confortent positivement notre démarche de simulation expérimentale.

³ Caractéristiques fournies en annexe 2.

Bibliographie

- ADA⁶⁵ Adams G., Gibbs J.H., J. Chem. Phys. **34**, (1961), p 120.
- ARM⁹⁰ Armanet F. Davidson J.H. "Résistance à la corrosion à haute température des aciers inoxydables et alliages réfractaires". Les aciers inoxydables. Les éditions de physiques. (1990).
- BER⁹⁶ Berger L., Hermel W., Vuoristo P., Mantylä T., Lengauer W., Ettmayer P. "structure and properties of hardmetal-like coatings prepared by thermal spray processes" . Euro PM'96 Coatings/Ultrahard Materials, (1996), p 443 à 450.
- BES⁹⁷ Besser M.F., Eisenhammer T. "Deposition and application of quasicrystalline coatings". MRS bulletin, (nov. 1997), p 59 à 64.
- BHU⁹¹ Bhushan B., Gupta B.K. "Handbook of tribology". Mc Graw Hill ed. 1991.
- BOR⁶⁶ Borom M.P., Pask J. "Role of adherence oxides in the development of chemical bondings at glass-metal interface". J. of the Amer. Ceram. Soc. Vol. **49**, (1966), .N°1, p1 à 6.
- BRE⁸⁷ Brevet européen, revêtement permanent anti-adhérent de moules de verrerie et outillages connexes, N° 0 274 959 A1. Déposé le 23.12.87.
- BRI³⁷ Bridgman P.W. : Proc. Am. Acad. Arts Sci., 71, (1937) p 387
- CAM⁷⁴ Cameron C.B., Triballoy, nouveaux matériaux intermétalliques résistant à l'usure et à la corrosion, le cobalt, (1974) p 49 à 53.
- CHA⁹⁵ Chao X., Jinshu C. , Liping G." The mixed-alkali effect and the resistance of float glasses to water". Pekin (1995), p 114 à 120.
- DEL⁷³ Delford, Armsrong, Mc Graw. "Heat transfer at the glass-mold interface". Glastechn.Ber, Vol. **45**, (mai 1973), N°5, p 89 à 91.
- DOU⁴⁹ Douglas R., Isard J." The action of water and of sulfure dioxide on glass surface". Sheffield meeting, (1949), p289 à 235.
- DOW⁵⁰ Dowling W.C., Fairbanks H.V., Koehler W.A. "STudy of the effect of lubricants upon the glass-metal sticking phenomena" J. of the Am. Ceram. Soc. Vol. **32**, (1950), N°9, p 269 à 273.
- DUM⁹⁵ Dumon P. "Revêtements par soudage et projection thermique". Tome I. Publication du Soudage et de ses Applications.(1995).
- FAL⁹⁷ Falipou M. Donnet Ch. Maréchal F. Charenton J.C. "Sticking temperature investigations of glass/metal contacts. Determination of influencing parameters". Glastechn.Ber., Vol. **70**, (1997), N°5, p 137 à 145.
- FAL⁹⁸ Falipou M. Sidoroff F., Donnet Ch., " A new method for measuring friction between hot viscous glass and metals", Glass Science and Technology (Glastechn. Ber). Article à paraître, accepté pour publication mars 98.
- FEL⁷⁸ Fellows J.C., Shaw F. " Mesure du contact thermique verre/moule". Glasstechnology Vol. **19**, (1978), N°1.Fev, p 4 à 9.
- FER⁹⁷ Feraud N. these de doctorat, (16 mai 1997), ENSMP.
- FUL⁵⁷ Fulrath, Mitoff, Pask. "Fundamentals of glass to metal bonding III: temperature and pressure dependance of wettability of metals by glass". J. of Am. Ceram. Soc. Vol. **40**, (1957), N° 8, p 269 à 274.
- GEO⁹⁵ Geotti-Bianchini F., Verita M., Hreglich S., Pantano C., Buyuklimanli T., Bojan V." Surface Chemistry of commercial glass containers". Proceedings of the 3rd Conference European Society of Glass Science and Technology. (1995). p 243 à 250.
- GOB⁶⁴ Saint Gobain."Symposium de l'union scientifique continentale du verre". (1964).

- GRA60** Mc Graw. "Transfer of heat in glass during forming". J.of the Amer.Ceram.Soc., Vol. **44**, (1960), N°7, p 356 à 363.
- HEN90** Hense C., Mecha J., Schaeffer H." treatment of soda-lime-silica glass surface with fluorine-containing gases". Glastech. Ber. Vol. **63**, (1990), N° 5, p 127 à 134.
- HUB86** Hubert F. "Improving the chemical durability of hollow glass containers by combined fluorine-SO₃ treatments". Revista della staz. sper. vetro. (1986), N° 6, p 29 à p35.
- IRO94** Irons G., Kratochvil W.R., Bullock W.R., Roy A. " Investigation of erosion resistance chromium carbide coatings sprayed with the high pressure HVOF process". Proceedings of the 7th national thermal spray conference (20-24 june 1994), Boston, Massachusetts.
- KAP49** Kapnick J.A., Fairbanks H.V., Koehler W.A. "a study of the effects of lubricants on the adherence of molten glass to heated metals". J.of the Amer. Ceram. Soc. Vol. **32**, (1949), N°10, p 305 à 308.
- LAK72** Lakatos T., Johansson L.G., Simmingsköld B. "Viscosity temperature relations in the glass system SiO₂-Al₂O₃- Na₂O-K₂O-CaO-MgO in the composition range of technical glasses". Glass Technol. Vol. **13**, (1972), p 88 à 95.
- MER63** Merchant H.D. "Influence of metal roughness on surface texture of glass". Ceramic Bulletin, Vol.**42**, (1963) N° 2, p 57 à 64.
- MIT53** Mitoff. "Fundamentals of glass to metal bonding II. Reactions of Tantalum and Sodium silicate glass". J. of Am. Ceram. Soc. Vol. **40**, (1953), N° 4, p 118 à 120.
- MIZ86** Mizuhashi M., Gotoh Y." Effect of silicon oxide coatings on the out-diffusion of alkali from soda-lime silica glass". Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., Vol. **36**, (1986), N° 1, p 1 à 14.
- MOC65** Mochel E., Nordberg M., Elmer Th." Strengthening of glass surface by sulfur trioxide treatments". J. of the Am. Ceram. Soc. Vol. **49**, N° 11, (1965), p 585 à 589.
- MUR87** H.Murakami. "Considerations on the heat transfer through minimal clearance-glass moldind". Ceram.Soc.Jpn.Inter.Ed, Vol. **95**, (1987), p1019 à 1025.
- PAS85** Passl, Coote. "Sodium depth profiling of sulphate-treated soda-lime glass". Physics and chemisrty of glasses. Vol. **26**, (1985), N° 2, p 446 à 49.
- PAS87** Pask J.A. "from technology to science of glass/metal and ceramic/metal sealing". Ceramic Bulletin, Vol. **66**, (1987), N° 11, p 1587 à 1592.
- PAW95** Pawlowski L. "The science and engineering of thermal spray coatings". Ed. Willey (1995).
- PET95** Peters J.A., Ghasripoor F. "Sliding wear behaviour of carbide coatings". Proceedings of the 8th national thermal spray conference, (11-15 september 95), Houston Texas.
- PIR96** Pirso J., Kallas P. "Wear-resistance of non-tungsten cemented carbides". Euro PM'96, properties and testing. p 333 à 338.
- RI90** Rapport interne BSN." Dépôts de silice en phase vapeur". (1990).
- RIV98** Rivière J.C., Myhra S. Handbook of surface and interface analysis. Ed. Marcel Decker (1998).
- RYD82** Ryder R., Poad W., Pantano C." Improved internal treatments for glass containers". J. of the Canad. Ceram. Soc. Vol. **51**, (1982), p 21 à 28.
- SCH78** Schaeffer H., Mecha J., Steinmann J." Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content". J. of the Amer. Ceram.Soc. Vol. **62**, (1978), N° 7, p 343 à 346.

- SCH⁷⁹ Schaeffer, Mecha, Steinmann. 1979. "Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content". J. of Am. Ceram. Soc. Vol. **62**, (1979), N° 7-8, p 343 à 346.
- SCH⁸⁰ Scholze H. "Le verre, nature, structure et propriétés". institut du verre Paris, (1980).
- SCH⁸⁶ Schaeffer, Stengel, Mecha. "Dealkalization of glass surfaces utilizing HCl gas". Journal of non crystalline solids. (1986), N° 80. p 400 à 404.
- SER⁹⁷ Serres M., Farouki N. "dictionnaire des sciences". Ed. Flammarion, (1997).
- SHA⁸⁴ Sharagov V.A., Yashchishin I.N. " Kinetics of leaching silicate glasses with gaseous reagent". Zhurnal prikladnoi khimii. Vol. **57**, (1984), N° 2, p 258 à 262.
- SME⁶⁶ Smerk A. "température d'adhérence verre/métal, effet des conditions de contact sur la température de collage". SLKO union Nat.Corp.Teplice, (1966), p 345 à 351.
- SOR⁹⁷ Sordet D.J., Dubois J.M. "Quasicrystals : perspective and potential applications". MRS bulletin, (nov. 97), p 34 à 39.
- TAM²⁶ Tamman G., Hesse W. "Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten". Z. Anorg. Allg. Chem. 156, (1926), p 245 à 257.
- TRI⁷² Trier W., Hassoun F. "Mécanique du glissement d'un verre chaud et très visqueux sur des surfaces métalliques". Glastech. Ber. Vol. **45**, (1972), N° 6, p 271 à 276.
- TRI⁷⁸ Trier W. "Glissement d'une fonte de verre chaude et visqueuse sur des surfaces métalliques".Glastech. Ber. Vol. **51**, (1978), N° 9, p 240 à 243.
- TUR⁶¹ Turnbull B., Cohen M.H., J. Chem. Phys. **43**, (1961), p 120.
- VOG²¹ Vogel H. "Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viscosität von flüssigkeiten". Physik. Z. **22**, (1921), p 645 à 656.
- WIN⁸⁷ Winther S., Schaeffer H." Effect of aggressive gases on the behavior of glass surfaces in contact with mold materials". Glastech. Ber. Vol. **7**, (1987), p184 à 190.
- WIN⁸⁸ Winther S., Schaeffer H. "Effect of aggressive gases on the behavior of glass surface". Glastech.Ber., Vol. **61**, (1988), N° 7, p 184 à 190.
- YOL⁸⁶ Yoldas B.E., Hanson M.E., Duffer P.F." Formation of an alkali diffusion barrier glass surface". (1986).
- ZAC³² Zachariasen W.H. "The atomic arrangement in glass". J. Am. Chem. Soc. **54**, (1932), p 3841 à 3851.
- ZAC⁵³ Zackay, Mitchell, Mitoff, Pask. "Fundamentals of glass to metal bonding: I. Wettability of some group I and group VIII metals by sodium silicate glass". J. of Am. Ceram. Soc. Vol. **36**, (1953), N° 3, p 84 à 89.
- ZAR⁸² Zarzyki J." Les verres et l'état vitreux". ed. Masson, (1982).

Annexe 1

Techniques de Caractérisation des Surfaces

1. caractérisation morphologique : définition des paramètres

caractérisation de :	filtrage de la surface pour obtenir :	le nom du paramètre 3D commence par :
la surface totale	aucun filtrage	SP (exemple SPa)
la forme	une image basses fréquences (BF) de longueur d'onde $\lambda_c < 2.5\text{mm}$	SW (exemple SWt)
l'ondulation	une image basses fréquences (BF) de longueur d'onde $500\mu\text{m} < \lambda_c < 2.5\text{mm}$	SW (exemple SWt)
de la rugosité	une image haute fréquence (HF) de longueur d'onde $\lambda_c < 500\mu\text{m}$	SR (exemple SRa)

SPt ou SRt

Distance verticale maximale entre le pic le plus haut et la vallée la plus basse.

$$\text{SPt} = \max(Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}})$$

SPa ou SRa

Moyenne arithmétique de toutes les valeurs de la rugosité après redressement de la surface

$$\text{SPa} = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |Z_{ij}(x, y)|$$

SPq ou SRq

Moyenne quadratique ou écart type de la distribution des hauteurs après redressement de la surface.

$$\text{SPq} = \left[\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M Z_{ij}^2(x, y) \right]^{1/2}$$

SPp ou SRp ou SWp (pic maximal)

$$\text{SPp} = \max[Z_{ij}(x) - Z_{\text{moy}}] \text{ pour } z(x) > 0$$

SPv ou Srv ou SWv : vallée maximale

$$\text{SPp} = \max[Z_{ij}(x) - Z_{\text{moy}}] \text{ pour } z(x) < 0$$

SPtm ou SRtm ou SWtm

C'est la valeur moyenne de la distance pic-vallée, sur toute la surface

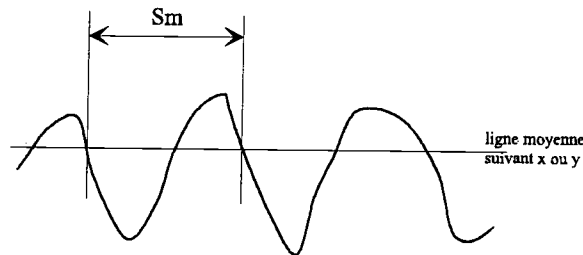
$$SPtm = \frac{1}{NM} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M R_{max} i_{ij}$$

SPvm ou SRvm ou SWvm : vallée moyenne

$$SPtm = \frac{1}{NM} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M [Z_{ij}(x) - Z_{moy}] \text{ pour } z(x) > 0$$

SPSmx/my ou SRSmx/my ou SWSmx/my : écart moyen des sillons

Ecart moyen des espacements, séparant l'intersection du profil avec la ligne moyenne, suivant x ou y.

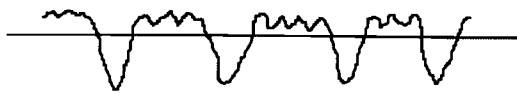


SPsk (Skewness)

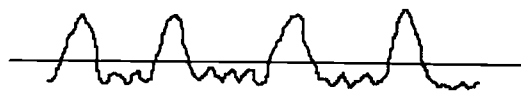
Ce paramètre indique l'asymétrie de la surface. Il se calcule avec la formule suivante :

$$SPsk = \frac{1}{MN} \frac{1}{Spq^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M Z_{ij}^3(x, y)$$

Une valeur négative de Sk signifie qu'il y a dominance de pores ou de rayures. Par contre, une valeur positive de Sk exprime une prédominance de creux ou de sommets :



SPsk < 0 : dominance des creux



SPsk > 0 : dominance des sommets

SPek (Kurtosis)

Ce paramètre traduit la finesse. La valeur élevée de ce coefficient traduit une forte stabilité de la surface avec seulement quelques sommets ou vallées.

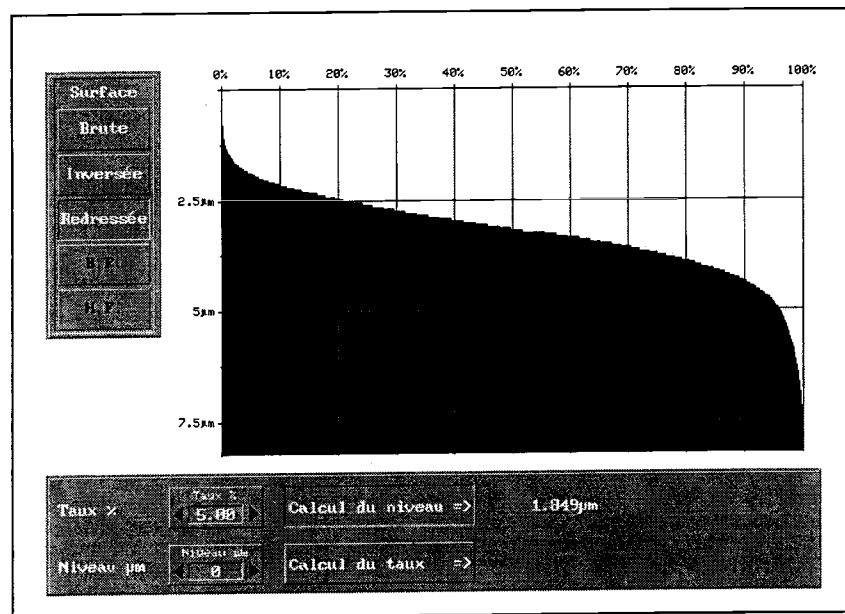
$$SPek = \frac{1}{NM} \frac{1}{Spq^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M Z_{ij}^4(x, y)$$

Sdr (%)

Ce paramètre est celui de la surface développée. Elle est définie comme le rapport de l'aire de l'interface par la surface échantillonnée.

taux à 5% , taux à 80%, volume du vide à 80%, portance

Ces trois paramètres sont extraits de la courbe de portance. La courbe de portance est la représentation graphique de la répartition cumulée en fréquence de la surface qui consiste à faire une coupe de la surface par un plan et à déterminer la totalité des aires qui sont coupées par ce plan. La figure suivant représente un exemple (source toposurf 3D) :



Le rapport des aires élémentaires à un niveau de coupe donné par l'aire réelle mesurée donne un taux de portance de la surface au niveau de coupe choisi. Lors d'une troncature de la surface des sommets par un plan parallèle au plan moyen de la surface, l'aire totale de contact (somme de petites aires au niveau du plan de coupe) rapportée à l'aire de la surface d'échantillonnage donne ce qu'on appelle le taux de portance TP (en %).

Le taux à 5% est la hauteur du niveau de coupe donnant une portance de 5%.

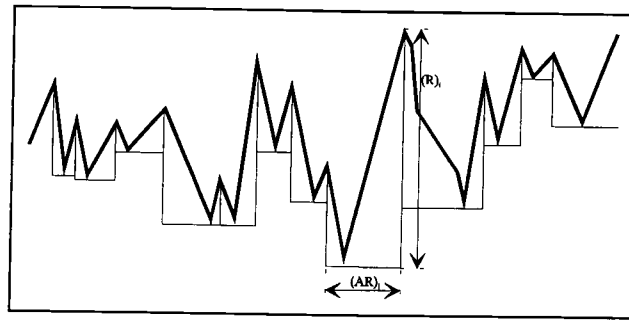
Le taux à 80% est la hauteur du niveau de coupe donnant une portance de 80%.

Le volume du vide à 80% est le volume complémentaire du volume représenté par la somme des taux compris entre 80% et 100%. Ce paramètre est très utile dans les cas de lubrification fluide car il est représentatif des micro-réservoirs dans lesquels le fluide se loge.

R, AR

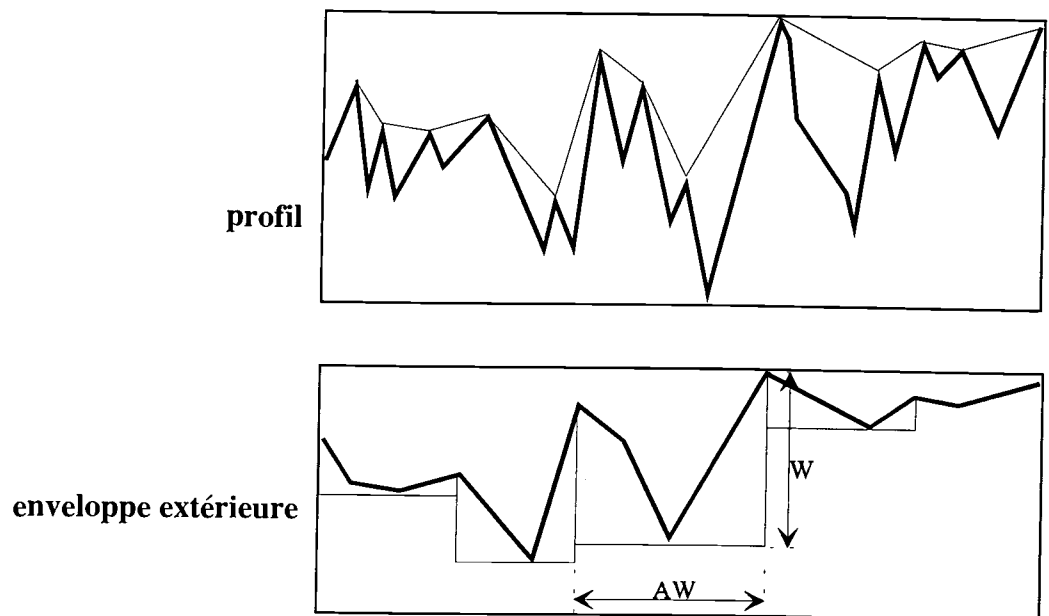
$(AR)_i$ représente l'écart moyen entre deux sommets consécutifs. $AR = \text{moyenne } (AR)_i$

$(R)_i$ représente, entre deux sommets consécutifs, la distance pic-vallée. $R = \text{moyenne } (R)_i$



W, AW

ce sont les mêmes paramètres que R et AR , mais appliqués à l'enveloppe extérieure du profil, constituée par la réunion des sommets par des segments, comme le montre le schéma suivant :



R_{moy} , sigma

R_{moy} est le rayon de courbure moyen calculé pour les sommets de la surface, sigma son écart type.

2. Glossaire des caractérisations physico-chimiques citées ou employées¹

symbole	appellation anglaise	appellation française	taille de sonde	information
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopie électronique à balayage.	1 μm	image de la surface géométrique. Difficultés avec les isolants
EDX	Energy Dispersive X-ray	Analyse X dispersive en énergie	1 μm^3	volume superficiel (prof. 1 μm). analyse élémentaire semi-quantitative
ESCA / XPS	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie pour analyse chimique, spectroscopie des photoélectrons	ep. : 10 nm surf. : 1 cm^2	analyse chimique d'extrême surface, sous ultra vide. Convient bien aux isolants.
GXRD	Grazing X-ray Diffraction	Diffraction des rayons X en incidence rasante	prof. < 1 μm	identification des phases cristallines de surface.
TEM	Transmission Electron Microscope	Microscope électronique en transmission	10 nm à 0.5 nm	imagerie conventionnelle ou haute résolution, diffraction,
EELS	Electron Energy-Loss Spectroscopy	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons.	10 nm à 0.5 nm	caractérisation chimique semi-quantitative. Identification des liaisons, cartographie des éléments.

¹ Rivière J.C., Myhra S. Handbook of surface and interface analysis. Ed. Marcel Decker 1998.

Annexe 2

Les Matériaux d'Essai

Cette partie rassemble les informations bibliographiques ayant servi au choix des matériaux d'étude, aussi bien pour les verres, les substrats et les traitements de surface. Un descriptif technique détaillé est également fourni pour chaque matériau.

1. Le verre

L'outil presse à verre autorise l'utilisation de différentes analyses de verres industriels. Pour l'étude du contact statique nous avons sélectionné quatre verres, dont trois obtenus par modification d'une analyse de référence : le V1. Le tableau suivant exprime les analyses chimiques de ces différents verres.

	Verre 1 : référence Giv F7	Verre 2 : V1 + 2% Na ₂ O	Verre 3 : V1 + 1% Al ₂ O ₃	Verre 4 : V1 + 2% MgO
SiO ₂	72,08	71,32	71,59	70,87
TiO ₂	0,03	0,031	0,030	0,030
Al ₂ O ₃	2,27	2,14	3,12	2,14
Fe ₂ O ₃	0,053	0,054	0,056	0,051
CaO	11,35	11,33	11,38	11,27
MgO	0,21	0,16	0,17	2,17
BaO	0,010	0,010	0,010	0,010
Na ₂ O	12,99	13,94	12,65	12,45
K ₂ O	0,70	0,71	0,70	0,70
SO ₃	0,190	0,190	0,180	0,190
MnO	0,007	0,007	0,007	0,007
Cr ₂ O ₃	0,010	0,009	0,008	0,008
NiO	0,001			0,001

Le graphe suivant permet de visualiser les écarts des courbes de viscosité de ces différents verres. Ces courbes sont calculées par la méthode de VFT exposée au premier chapitre.

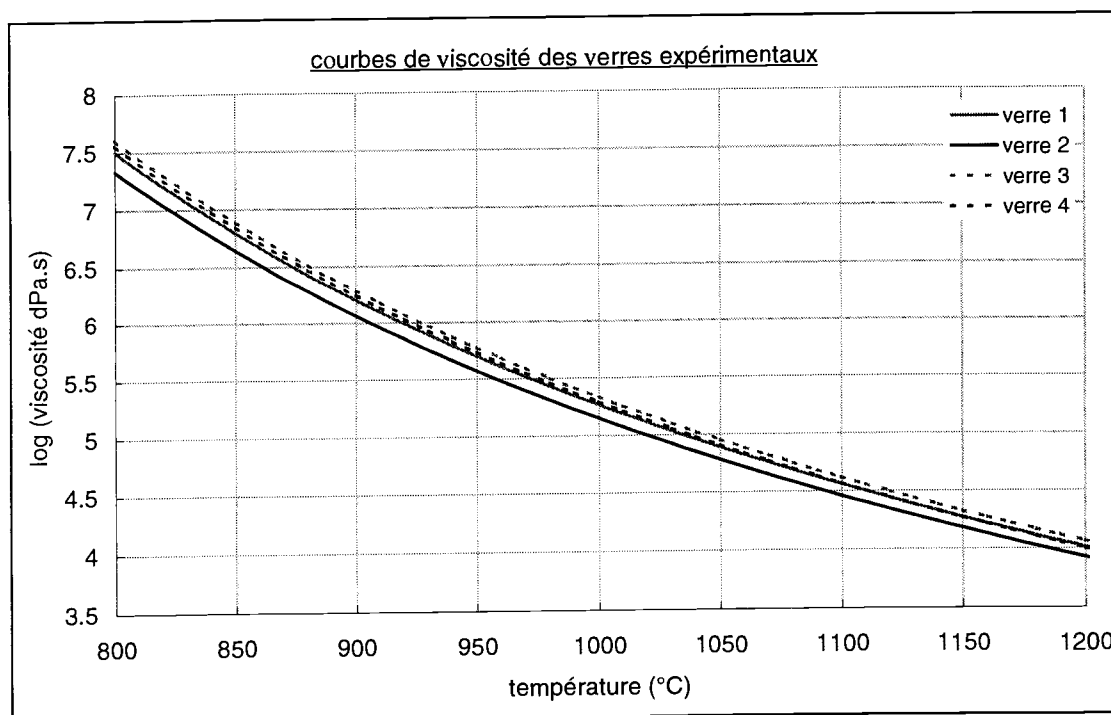


Fig. 1.1 : courbes de viscosité des différents verres expérimentaux (presse à verre)

2. Les substrats

Pour chaque substrat est indiqué sa norme ou son analyse élémentaire.

2.1. Substrats industriels

2.1.1. Bases fer

matériau : acier inox 1				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				acier inoxydable martensitique (AC1 = 815°C)
C	0.286	Cu		
Mn	0.72	Fe	solde	
Si	0.5	Si		
S	< 0.002	Al		
P	< 0.015	Mg		
Cr	15.6	Zn		
Ni	0.37	Co	4.4	
Mo	1.28	Sn		
V	0.62	Pb		
Ti		W	0.92	

matériau : Fonte GS 1				propriétés physiques
analyse chimique (%massique)				structure : la fonte est à matrice 100% ferritique à 5 mm de la surface brute. selon cahier des charges BSN échantillons prélevés dans des moules de verrerie
C	3.58	Cu	0.017	
Mn	0.019	Fe	solde	
Si	2.218	Si		
S	0.0036	Al		
P	0.022	Mg		
Cr	0.041	Zn		
Ni	0.051	Co		
Mo	0.005	Sn		
V	0.173	Pb		
Ti	0.014	B		

Fonte GS 2 : norme Afnor NF EN 1563

matériau : Fonte GL 1				propriétés physiques
analyse chimique (%)				structure : fonte à matrice ferritique à 5mm de la surface brute avec quelques plages de perlite lamellaire. selon cahier des charges BSN échantillons prélevés dans des moules de verrerie
C	3.620	Cu	0.049	
Mn	0.668	Fe	solde	
Si	2.111	Si		
S	0.062	Al	< 0.005	
P	0.039	Mg		
Cr	0.068	Zn		
Ni	0.064	Co	0.024	
Mo	0.509	Sn	0.004	
V	0.173	Pb		
Ti	0.13	B		

2.1.2. Bases nickel

matériau : alliage nickel 1				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				structure : austénitique, brute de coulée.
C	0.14	Cu	< 0.01	
Mn	< 0.01	Fe	0.02	
Si	3	Si	< 0.01	
S	< 0.005	Al		
P	< 0.01	Mg		
Cr	< 0.03	Zn		
Ni	solde	Co		
Mo	< 0.01	Sn		
V		Pb		
Ti	< 0.01	B	2	

alliage nickel 2 : norme Afnor ND16C15

matériau : alliage nickel 3				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				norme Afnor NC19FeNb
C	0.037	Cu	0.04	structure : grains polyédriques austénitiques de taille 4-6 présentant des macles.
Mn	0.06	Fe	19.9	
Si	0.13	Si	0.63	
S	< 0.005	Al		
P	< 0.01	Mg		
Cr	18.3	Zn		
Ni	51.1	Co		
Mo	3.1	Sn		
V		Pb		
Ti	0.95	Nb	4.9	

matériau : alliage nickel 4				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				norme Afnor NC13ADNb6-M
C	0.033	Cu		structure : grains polyédriques austénitiques de taille 4-5.
Mn		Fe		
Si	< 0.01	Si	6	
S		Al		
P		Mg		
Cr	13.95	Zn		
Ni	73.45	Co		
Mo	4.40	Sn		
V		Pb		
Ti	0.6	Nb	2.23	

matériau : triballoy X				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				
C	0.1	Cu		
Mn		Fe		
Si		Si	3.4	
S		Al		
P		Mg		
Cr	15	Zn		
Ni	solde	Co	3	
Mo	32	Sn		
V		Pb		
Ti		Nb		

2.1.3. Bases cobalt

matériau : alliage cobalt 1				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				norme Afnor KC30W
C	1.74	Cu		structure : brut de coulée
Mn	0.43	Fe	1.29	
Si		Si		
S	0.014	Al		
P		Mg		
Cr	28.1	Zn		
Ni	0.69	Co	57.7	
Mo	0.15	Sn		
V	< 0.02	Pb		
Ti		W	9.3	

2.1.4. Base cuivre

matériau : alliage cuivre 1				propriétés physiques
analyse chimique (% massique)				structure : brut de coulée matrice riche en cuivre, zinc, nickel et aluminium dendrites fines et riches en cuivre et nickel
C		Cu	67.93	
Mn	0.3	Fe	0.58	
Si	0.02	Si		
S		Al	9.4	
P		Mg		
Cr		Zn	10.15	
Ni	11.3	Co		
Mo		Sn	< 0.03	
V		Pb		
Ti		B		

2.1.5. composites métal-lubrifiant solide

Composite Ni+BN :

matériau abrasable à base nickel + nitrure de bore. Composition massique : Ni : 69%, Cr : 14%, Fe : 8%, Al : 3.5%, BN : 5.4%.

Composite Co+BN :

matériau abrasable à base cobalt + nitrure de bore. Composition massique : Co : 37%, Ni : 31%, Cr : 20%, Al : 7.5%, Y : 0.5%, BN : 4%.

2.1.6. cermets et quasicristaux

$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$ 1 : 75% $\text{Cr}_3\text{C}_2 + 25\%$ {Ni, Cr, B, Si}

$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}$ 2 :

WC + Co 1 :

WC + Co 2 :

WC + {13Co, 4Cr, 5C} 1

quasicristaux : alliage quasicristallin dans le diagramme fer, cuivre, aluminium, chrome.

2.2. Substrats modèles

	C	Mn	S	P	V	Ti	Cu	Fe	Al
fer	0.01	0.1	80ppm	0.01			0.03	solde	
cuivre							99.9		
Titane					4	90			6

Annexe 3

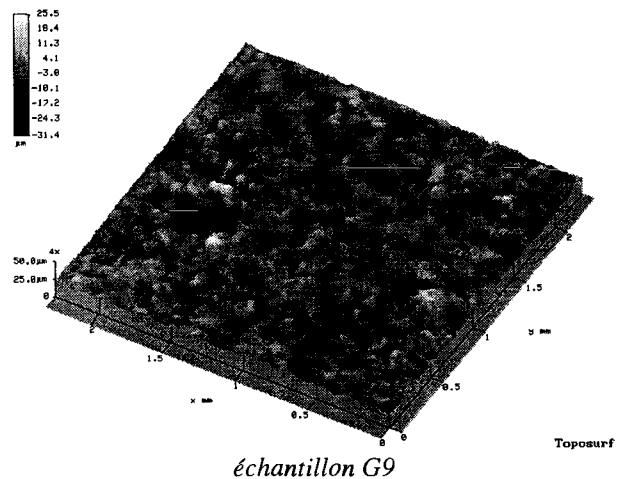
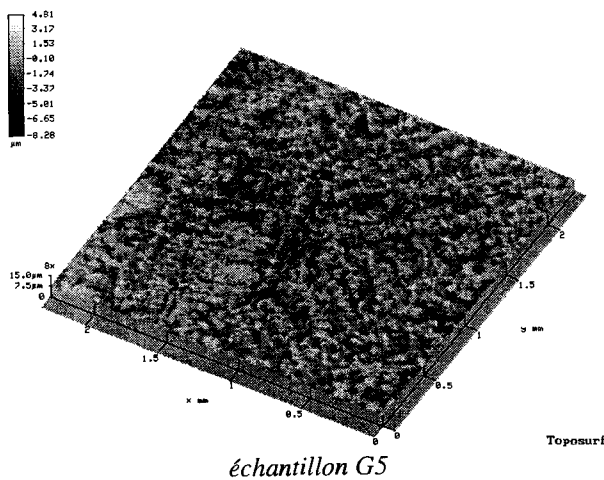
Mesures Topographiques

Cette partie rassemble les paramètres topographiques usuellement employés en mécanique, acquis par une technique tactile ci-dessus. Des images topographiques 3D sont également exposées pour les surfaces les plus caractéristiques. Notons que ces images sont présentées avec différentes dilatations d'échelle verticale, ce qui ne les rend pas visuellement toutes comparables entre elles. La définition des paramètres topographiques utilisés est reportée en annexe 1.

☛ Grenailage

échant	SPt (μm)	SPa (μm)	SPq (μm)	SPp (μm)	SPv (μm)	SPtm (μm)	SPpm (μm)	SPvm((μm)	PSmx (μm)	PSmy (μm)	Spsk	Spek	Sdr (%)	taux à 5% (μm)
G1	7.26	0.6325	0.7792	2.025	5.235	2.991	1.339	1.652	74.86	70.68	-0.4	3.06	100.4	0.872
G2	11.73	0.8505	1.096	3.334	8.392	4.585	1.981	2.604	79.05	74.43	-0.6	4.68	100.7	1.714
G3	58.28	4.552	5.844	19.85	38.43	21.7	9.778	11.92	166.3	159	-0.55	3.96	104.7	11.61
G4	55.73	4.792	6.145	20.11	35.62	18.52	9.156	9.755	187.5	183.1	-0.39	4.19	103.6	10.43
G5	13.07	1.195	1.511	4.797	8.271	6.186	3.039	3.147	86.29	81.41	-0.21	3.29	101.2	2.42
G6	17.51	1.937	2.407	7.635	9.877	9.437	4.645	4.792	109	99.65	-0.17	2.88	102.1	3.892
G7	92.8	8.999	11.45	41.18	51.62	33.42	14.64	18.78	185.2	173.7	-0.21	3.39	112	23.5
G8	105.3	10.76	13.7	45.9	59.44	45.87	21.88	24	206.3	207.9	-0.31	3.52	112.8	25.41
G9	56.89	4.625	6.069	25.47	31.43	20.34	8.637	11.71	163.9	156.3	-0.5	4.61	104.7	16.98
G10	72.74	6.497	8.346	37.94	34.81	29.58	14.58	15	154.3	143.3	0.09	3.71	110	24.61

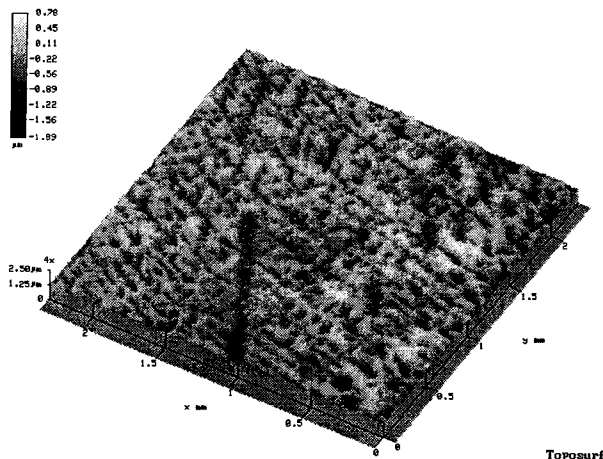
échant.	taux 80% (μm)	vol. vide à 80% (μm^3)	R (μm)	AR (μm)	W (μm)	AW (μm)	AW/W	AR/R	Rmoy (μm)	σ	Rmoy/ σ
G1	2.696	4.99E+05	1.021	41.12	0.98	138	140.82	40.27	148.2	374.9	0.395
G2	4.214	7.48E+05	1.226	42.75	1.421	169	118.93	34.87	106.7	148.2	0.719
G3	24.45	4.35E+06	5.093	60.28	6.915	217	31.38	11.84	68.6	198.3	0.345
G4	25	3.99E+06	4.338	60.19	7.401	240	32.43	13.88	65.88	146.5	0.449
G5	6.043	9.68E+05	1.744	42.9	2.006	151	75.27	24.60	79.44	154.7	0.513
G6	9.729	1.45E+06	2.675	47.4	3.615	183	50.62	17.72	65.46	131.3	0.498
G7	50.53	7.61E+06	9.784	69.3	14.16	263	18.57	7.08	41.16	68.62	0.599
G8	57.15	9.20E+06	10.869	67.57	15.67	235	15.00	6.22	40.98	61.31	0.668
G9	30.09	4.54E+06	4.906	56.35	8.08	246	30.45	11.49	63.47	118.8	0.534
G10	44.79	5.03E+06	8.011	63.1	12.27	247	20.13	7.88	40.2	98.62	0.407



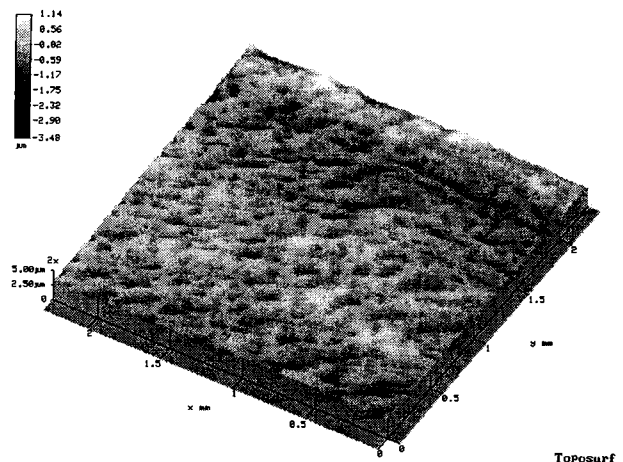
tribofinition

échant	SPt (μm)	SPa (μm)	SPq (μm)	SPp (μm)	SPv (μm)	SPtm (μm)	SPpm (μm)	SPvm (μm)	PSmx (μm)	PSmy (μm)	Spsk	Spek	Sdr (%)	taux à 5% (μm)
TTC	2.641	0.227	0.289	0.7741	1.867	0.9539	0.4091	0.5448	132.3	130.2	-0.31	2.94	100	0.3569
TTM	4.515	0.3191	0.4044	1.082	3.433	1.422	0.5855	0.836	178.6	151.2	-0.27	2.94	100	0.4745
TTL	3.168	0.3332	0.4179	1.295	1.873	1.315	0.6137	0.701	146.8	144.4	0.22	2.71	100	0.6216

échant.	taux à 80% (μm)	vol. vide à 80% (μm^3)	R (μm)	AR (μm)	W (μm)	AW (μm)	AW/W	AR/R	Rmoy (μm)	σ	Rmoy/ σ
TTC	1.06	1.55E+05	0.296	57.22	0.344	228.1	663.08	193.31	819	800	1.023
TTM	1.442	2.52E+05	0.347	61.08	0.449	259.6	578.17	176.02	1067	1112	0.959
TTL	1.722	1.53E+05	0.4	60.02	0.573	221.1	385.86	150.05	830	1059	0.783



échantillon TTC

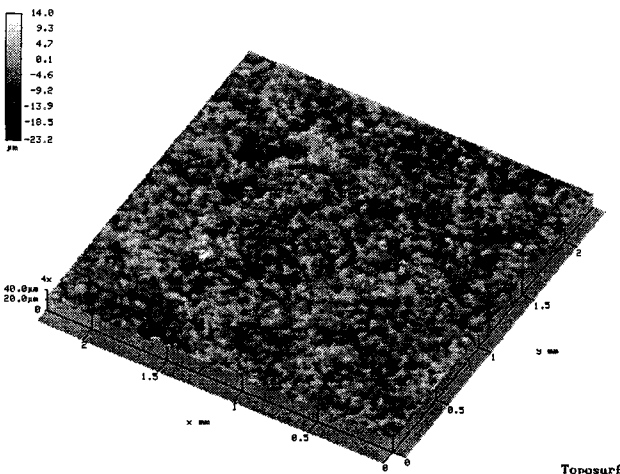


échantillon TTM

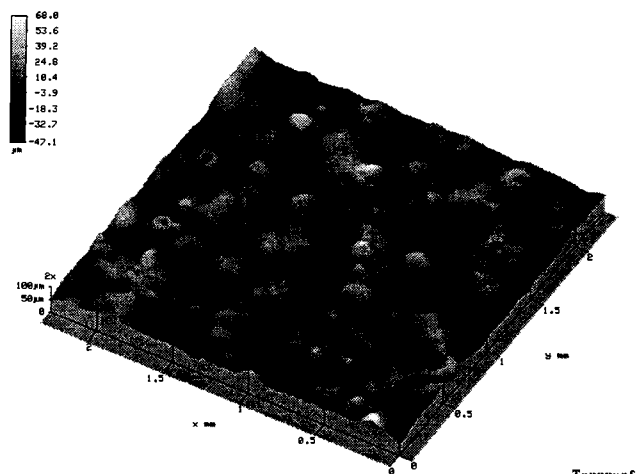
électroérosion

échant	SPt (μm)	SPa (μm)	SPq (μm)	SPp (μm)	SPv (μm)	SPtm (μm)	SPpm (μm)	SPvm (μm)	PSmx (μm)	PSmy (μm)	Spsk	Spek	Sdr (%)	taux à 5% (μm)
ELCDB	37.16	3.103	3.909	13.98	23.17	14.32	7.212	7.109	122.5	115	-0.04	3.31	103.9	7.662
ELCDM	72.25	7.428	9.311	33.84	38.41	28.79	15.76	13.03	205.9	201.8	0.23	3.03	107.5	17.72
ELCDH	115	15.02	18.37	67.95	47.06	42.68	25.79	20.37	353.4	335.8	0.26	2.67	109.7	36.84

échant.	Taux à 80% (μm)	vol. vide à 80% (μm^3)	R (μm)	AR (μm)	W (μm)	AW (μm)	AW/W	AR/R	Rmoy (μm)	σ	Rmoy/ σ
ELCDB	17.33	2.21E+06	4.593	54.99	6.08	207.2	34.08	11.97	46.5	66.2	0.701
ELCDM	41.81	4.79E+06	8.969	82.27	13.15	300.2	22.83	9.17	54.73	60.4	0.905
ELCDH	84.39	8.54E+06	13.51	115.9	23.81	357.9	15.03	8.58	58.74	97.1	0.605



Toposurf

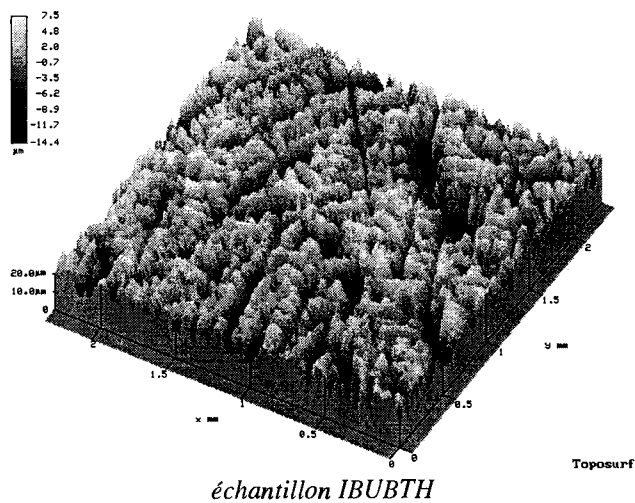
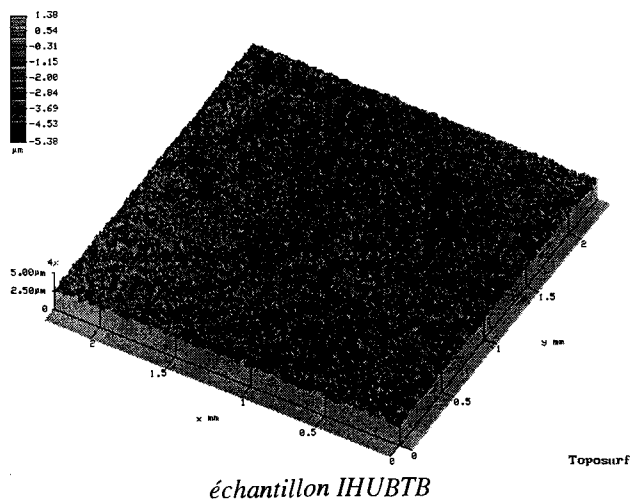


Toposurf

électrochimie

échant	SPt (μm)	SPa (μm)	SPq (μm)	SPp (μm)	SPv (μm)	SPtm (μm)	SPpm (μm)	SPvm (μm)	PSmx (μm)	PSmy (μm)	Spsk	Spek	Sdr (%)	taux à 5% (μm)
IBUBTB	10.61	1.003	1.354	2.193	8.389	5.267	1.756	3.511	95.3	88.12	-1.37	5.37	100.8	0.561
IHUBTB	6.756	0.5001	0.6233	1.38	5.376	2.335	1.129	1.206	84.47	79.73	-0.33	3.39	100.2	0.432
IBUHTB	4.945	0.7047	0.8532	1.777	3.168	3.112	1.411	1.702	92.4	91.58	-0.16	2.35	100.3	0.465
IHUHTB	5.743	0.2661	0.4148	1.331	4.412	2.2	0.9341	1.266	68.6	64.24	-1.01	9.24	100.2	0.689
IBUBTH	21.88	3.716	4.373	4.475	14.41	15.01	6.563	8.446	133.9	125.9	-0.27	2.11	105.4	1.27
IHUBTH	8.162	0.8344	1.058	2.376	5.786	4.653	1.96	2.694	60.89	58.25	-0.37	3.58	101.2	0.694
IBUHTH	13.02	1.606	2.135	4.15	8.875	8.992	3.716	5.276	77.6	72.76	-0.82	3.92	102.7	1.082
IMUMTM	8.611	0.9559	1.215	2.831	5.78	5.083	2.238	2.846	62.25	56.73	-0.19	3.01	101.4	0.810

échant	taux à 80% (μm)	vol. vide à 80% (μm^3)	R (μm)	AR (μm)	W (μm)	AW (μm)	AW/W	AR/R	Rmoy (μm)	σ	Rmoy/ σ
IBUBTB	3.008	1.38E+06	1.276	60.02	1.266	157.5	124.41	47.04	219	615	0.356
IHUBTB	1.968	3.38E+05	0.747	42.23	0.794	165.7	208.69	56.53	262	557	0.470
IBUHTB	2.554	4.73E+05	0.899	44.99	1.019	168.5	165.36	50.04	229	453	0.505
IHUHTB	1.569	3.45E+05	0.575	44.2	0.529	164.2	310.40	76.87	175.2	193	0.9071
IBUBTH	11.7	2.27E+06	4.71	51.54	4.531	188	41.49	10.94	96	234	0.410
IHUBTH	3.23	7.01E+05	1.417	38.38	1.265	143	113.04	27.09	110	198	0.555
IBUHTH	5.515	2.03E+06	2.682	43.6	2.372	152	64.08	16.26	77	171	0.450
IMUMTM	3.827	7.77E+05	1.788	39.85	1.49	140	93.96	22.29	97.06	193.1	0.502



AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur C. DONNET

et les rapports de

Monsieur J. DENAPE

Professeur des Universités - Laboratoire Génie de Production - Ecole Nationale d'Ingénieurs - BP 1629 -
65016 TARBES Cedex

et de

Monsieur J.P. RIVIERE

Professeur des Universités - Université de Poitiers - UFR Sciences - SP2MI - LMP URA 131-CNRS - BP
179 - 86960 FUTUROSCOPE Cedex

Monsieur FALIPOU Marc

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Spécialité : **Génie des Matériaux**

Fait à Ecully, le 1er juillet 1998

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur
de l'Administration de la Recherche



F. LEBOEUF

RESUME

Le procédé de formage des articles en verre creux suppose la pratique d'une lubrification manuelle périodique des organes en contact avec le verre. Cette lubrification étant à l'origine de nombreux défauts du procédé, cette étude a pour objectif de la supprimer pendant au moins 48 heures. La première étape consiste, suite à un examen du système actuel, à élaborer les outils servant à la simulation tribologique expérimentale des deux types de contact verre-métal identifiés. Un premier dispositif, baptisé capteur de chargement, permet l'étude *in vivo* (sur machine de production), du contact dynamique représentatif du chargement de la paraison dans le moule ébaucheur. Une modélisation mécanique, complète par une justification théorique, la pertinence de cet outil. Un second dispositif baptisé presse à verre, permet l'étude à l'échelle du laboratoire du contact statique verre-métal, représentatif du démoulage de l'ébauche. La seconde étape expose les résultats de l'étude expérimentale de ces deux types de contact, conduite à la fois sur des métaux dits "modèles" et sur des substrats industriels. Il ressort que ces contacts sont essentiellement gouvernés par trois facteurs : les processus de formation d'une couche de transition entre le verre et les oxydes métalliques du substrat, l'épaisseur de couche de oxydes métalliques et enfin, dans le cas du contact dynamique, la morphologie de surface du substrat. La cinétique de formation de la couche de transition dépend de la nature des oxydes en présence et de la viscosité du verre. L'ensemble des observations expérimentales, couplées au cahier des charges des matériaux de moulure à utilisation verrière, permettent de formuler des recommandations industrielles.

Mots clés : verre, frottement, lubrification, topographie.

ABSTRACT

The hollow glass forming process requires a periodic lubrication of the metallic parts in contact with glass. As this lubrication induces many process defects, the objective of this study is to propose new outlooks in order to reduce it to 48 hours. A first step consists in building experimental tools, on the basis of the examination of the present industrial system, dedicated to the tribological study of two different contacts. The first tool, called loading sensor, allows the *in vivo* investigation (directly on the forming machine) of the dynamic contact, representative of the loading step of the parison inside the blank mould. A complementary mechanical modelling justifies the pertinence of this apparatus. A second tool, called glass press apparatus, allows to investigate at a laboratory scale the glass to metal sticking phenomenon representative of the blank demoulding. A second step exposes the experimental results obtained with model and industrial substrates, in both dynamic and static situations. We observe that those contacts are essentially dependant on three parameters : the formation process of a transition layer between the glass and the metallic oxides coming from the substrate, the thickness of this oxide layer, and at least in the case of the dynamic contact, the surface morphology of the substrate. The formation kinetic of the transition layer depends on the nature of the oxides at the interface and on the glass viscosity. All the experimental observations, linked with the glass moulding material requirements, finally allow to formulate industrial proposals.

Key words : glass, friction, lubrication, topography