



INSA

INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
LYON



SUIVI DU FRITTAGE D'UN ÉMAIL DÉPOSÉ SUR DU VERRE: APPROCHE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE *IN-SITU*.

JOURNÉES SEMPA 2024 CAEN

LEJEUNE ANTOINE^[1] ^[2], PHILIPPE STEYER^[1], JÉRÔME CHEVALIER^[1],
LAURENT GREMILLARD^[1], SYLVAIN MEILLE^[1], JULIETTE JAMART^[2],
VICTOR TRILLAUD^[1], ANNIE MALCHÈRE ^[1], JÉRÔME ADRIEN^[1]

^[1]MATÉIS, ^[2]SAINT-GOBAIN





- I. INTRODUCTION ET PROBLÉMATIQUE
- II. CARACTÉRISATION *INITIALE*
- III. CARACTÉRISATION *IN-SITU*
- IV. CARACTÉRISATION *POST-MORTEM*
- V. CONCLUSION & PERSPECTIVES

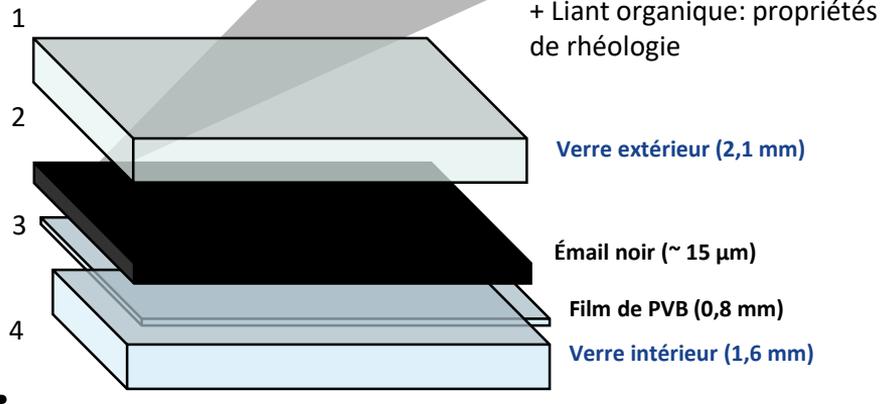
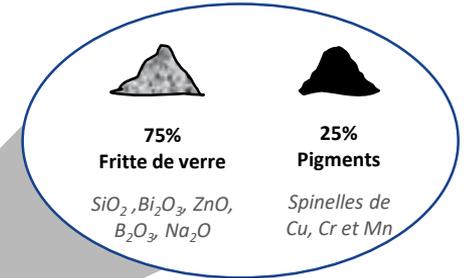


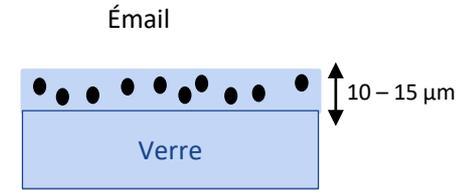
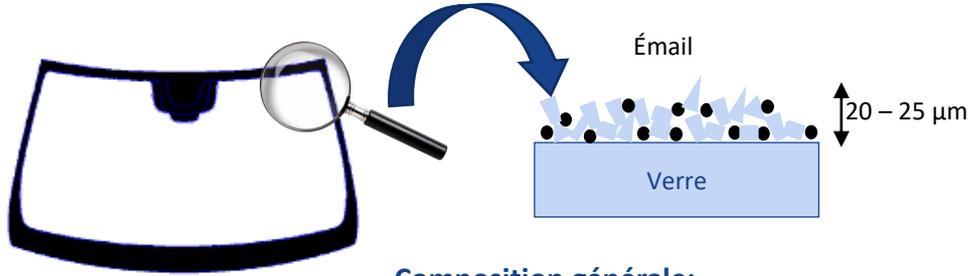


Pare-brise type d'un véhicule léger

- Fonction d'opacification, de protection de la colle de fixation du pare-brise contre les UV.

L'émail, une peinture minérale





Composition générale:

- Fritte de verre: **75 wt.%**

B_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , SiO_2 / taille $\sim 1-5 \mu m$

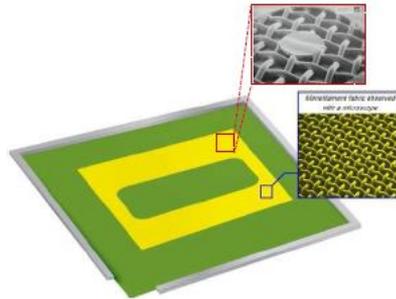
- Pigments: **25 wt.%**

Spinelles de Cu , Cr , Mn / taille $\sim 0,4-0,8 \mu m$

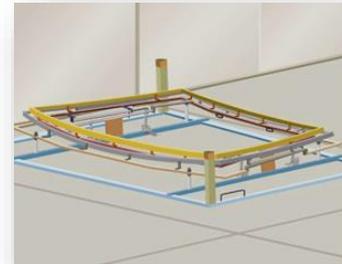
Pré-cuisson (120s $\sim 580^\circ C$) puis cuisson de l'émail lors du bombage du verre (400s $\sim 600^\circ C$)

- Frittage de la couche
- Encapsulation des pigments
- Cristallisation

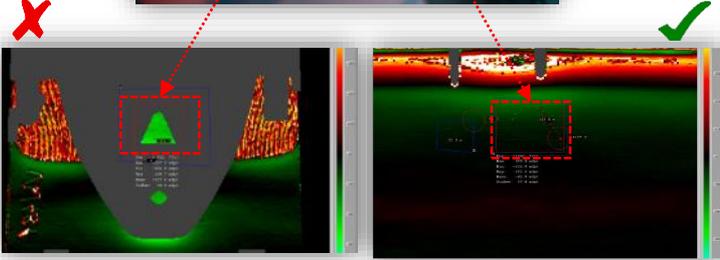
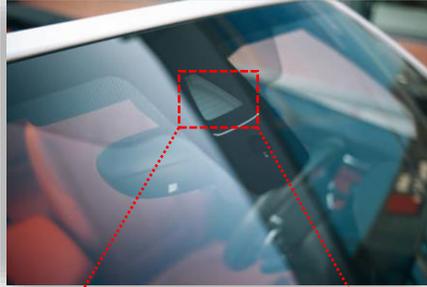
Dépôt à la surface du
verre par **sérigraphie**:



Modèle d'écran de sérigraphie



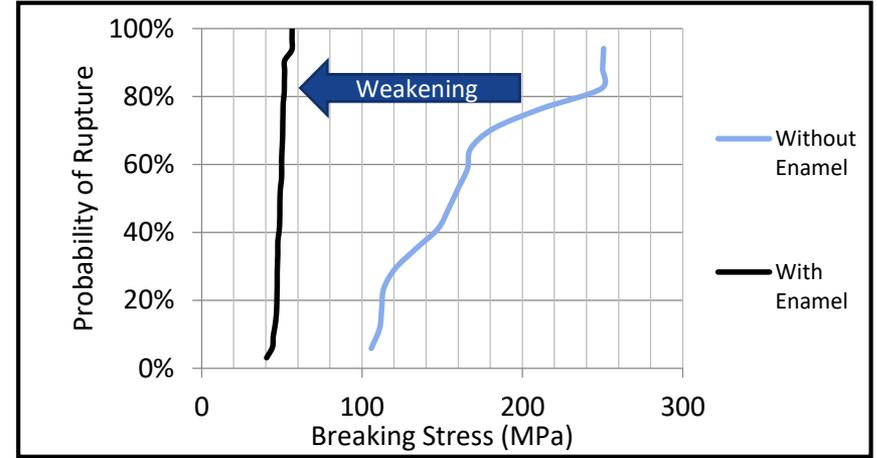
Squelette de bombage



Avec émail: Niveau de distorsion optique élevé

Sans émail: Pas de distorsion optique

- **Fort impact de l'émail sur la qualité optique du vitrage.**



- **Fragilisation du substrat verrier induite par l'émail**

→ Comment la **composition chimique** de l'émail et son **évolution en température** impactent le **comportement thermomécanique** du verre émaillé ?

État séché

Pré-cuit 570°C

Pré-cuit 590°C

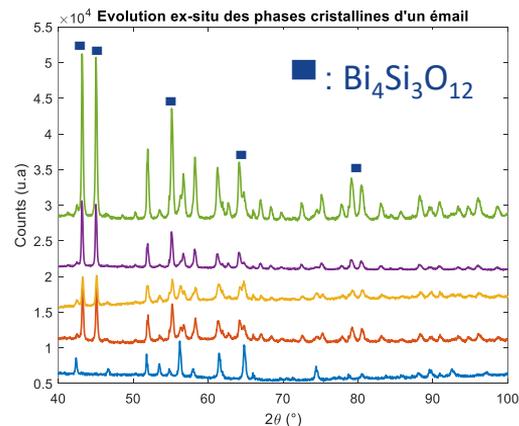
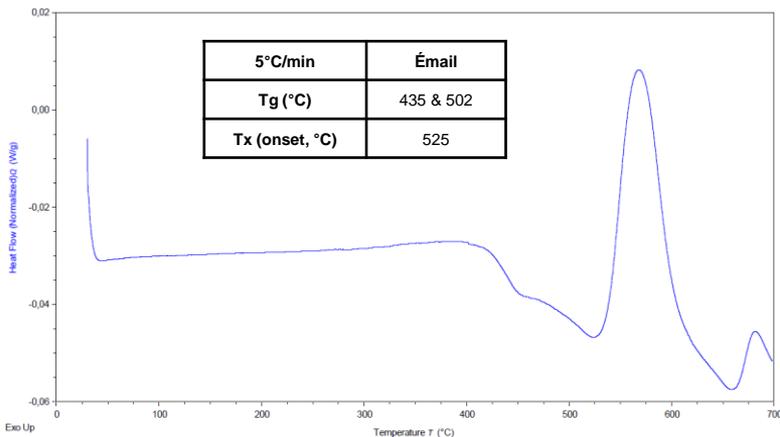
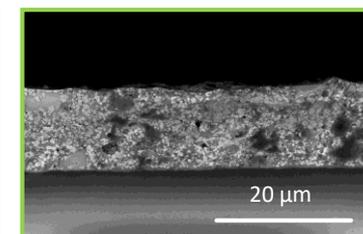
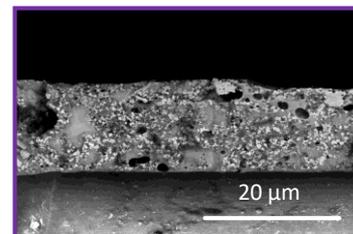
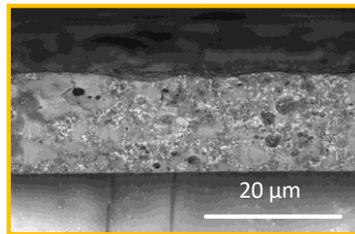
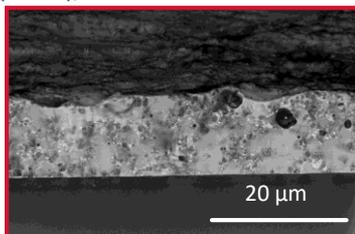
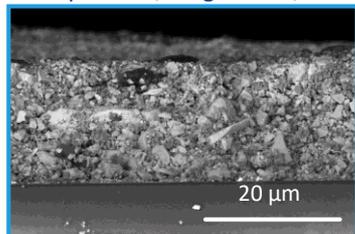
Pré-cuit 610°C

...

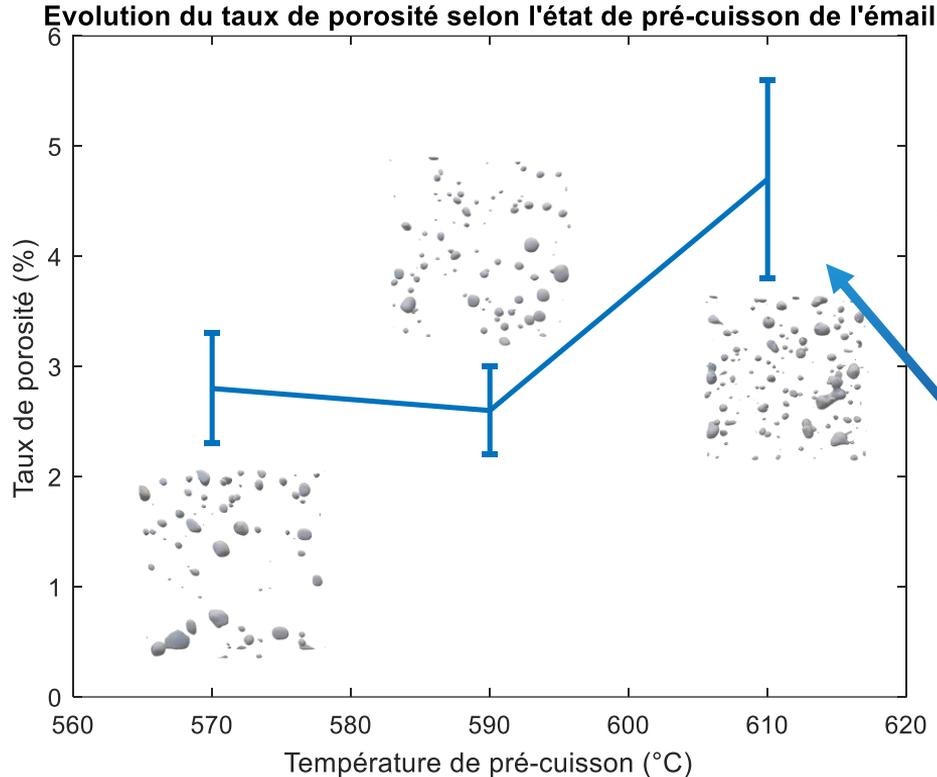
Cuit 620°C

Évolution de la microstructure de l'émail en température

BSE pictures, mag x 2500, ESEM (80 Pa), HV = 10 kV



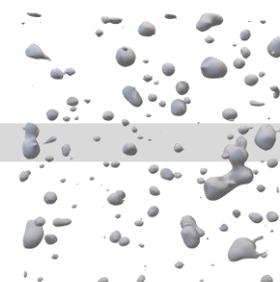
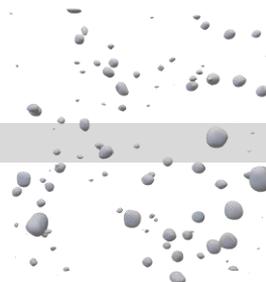
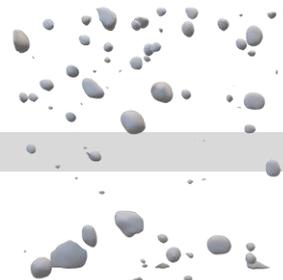
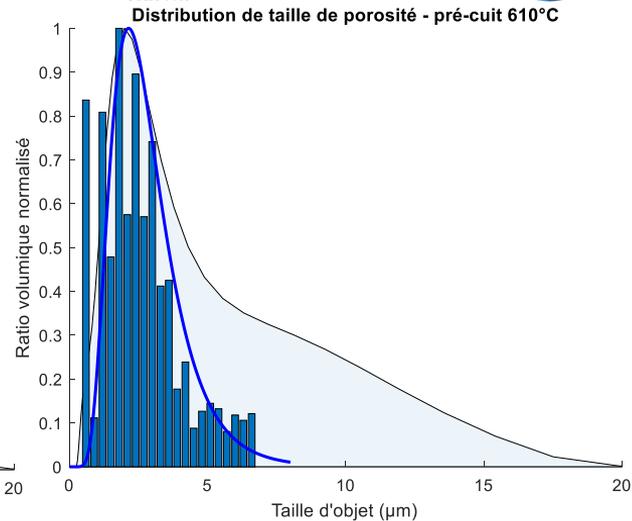
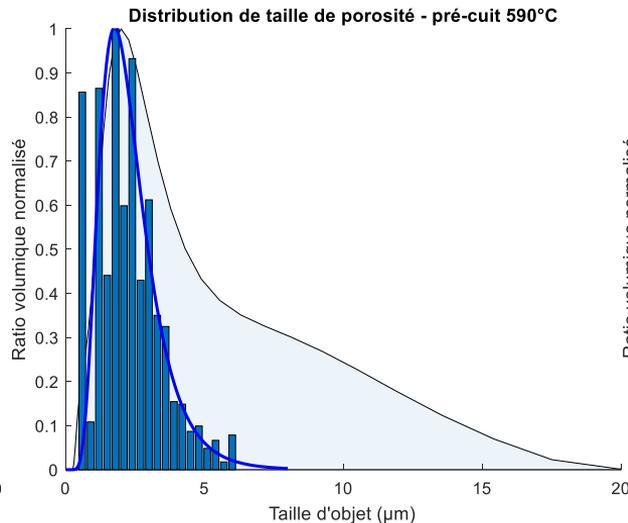
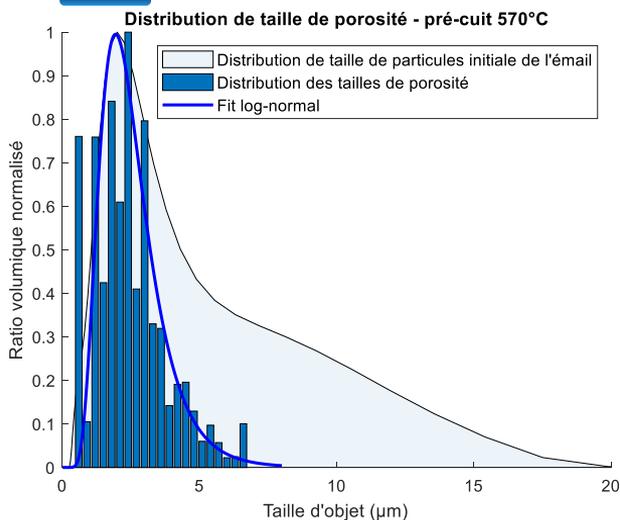
Évolutions microstructurales en température de la couche d'émail (cristallisation, densification...)
→ Acquisition des propriétés finales de la couche (couleur, prop. méca...)



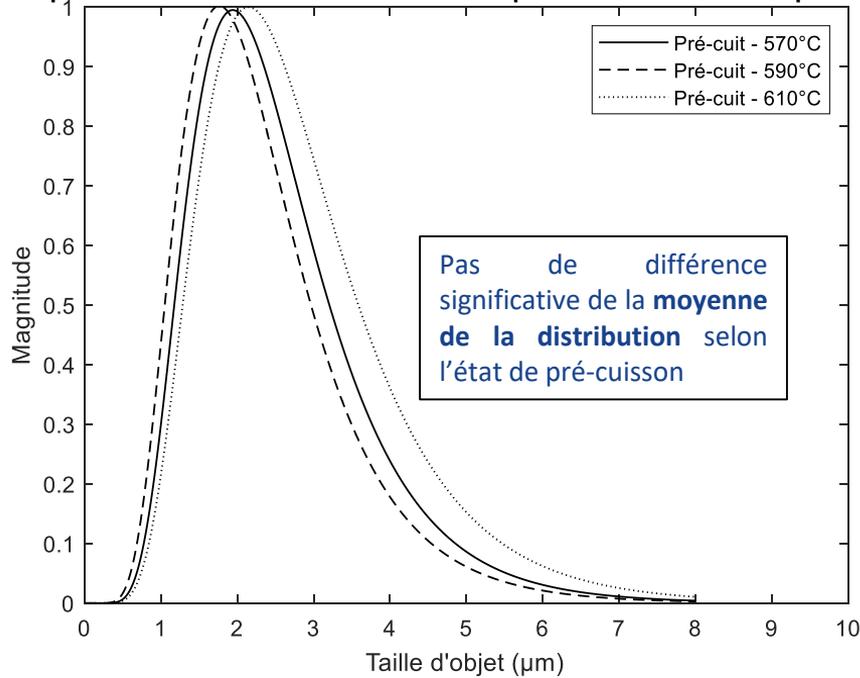
- Mesure de porosité par tomographie X.
- Taille de voxel: 0.3 μm .
- 10x200x200 μm^3 analysés.
- Taux de porosité estimé par traitement d'image (Fiji): seuillage, binarisation, traitement morphologique.

Augmentation de la porosité à haute température de pré-cuisson : potentiellement lié à un **dégazage** provenant de la **matrice amorphe** (**réactivité à haute température de Bi_2O_3**) ^[1]

^[1]W. Chen-Yang, Journal of non-crystalline solids, 2023, pp 84-88



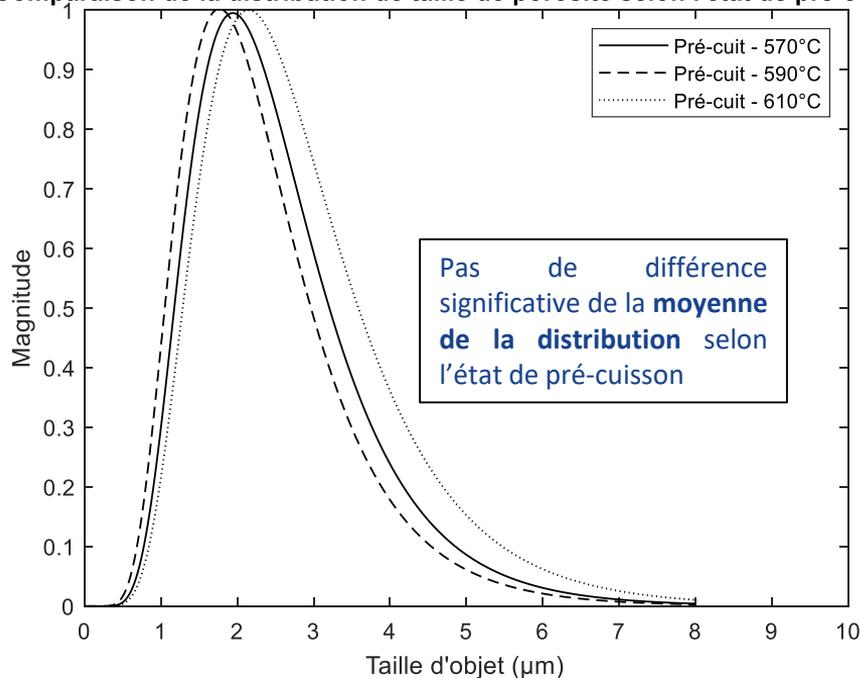
Comparaison de la distribution de taille de porosité selon l'état de pré-cuisson



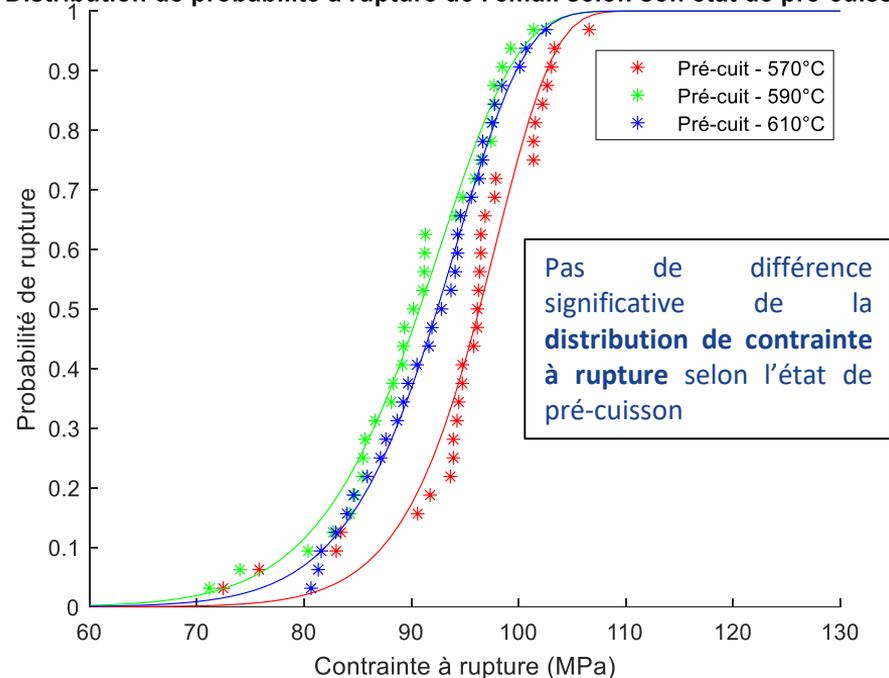
En quoi les évolutions microstructurales impactent l'état mécanique de l'émail ?

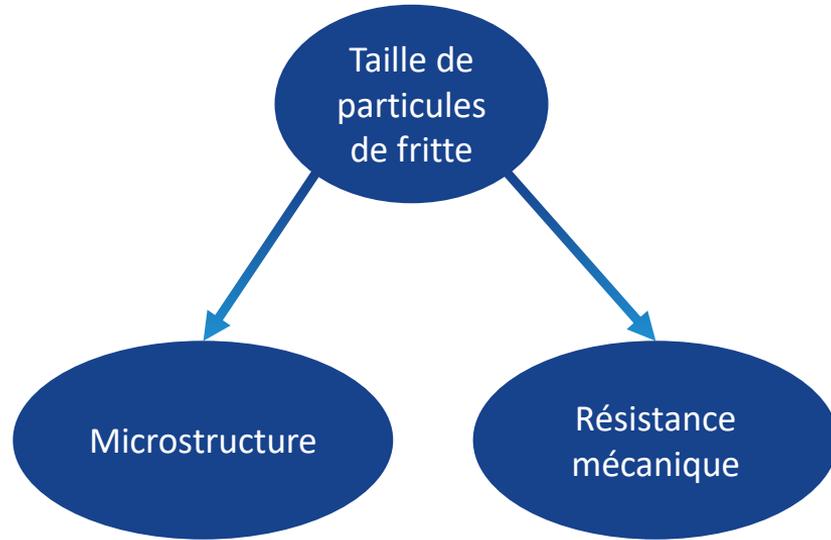


Comparaison de la distribution de taille de porosité selon l'état de pré-cuisson

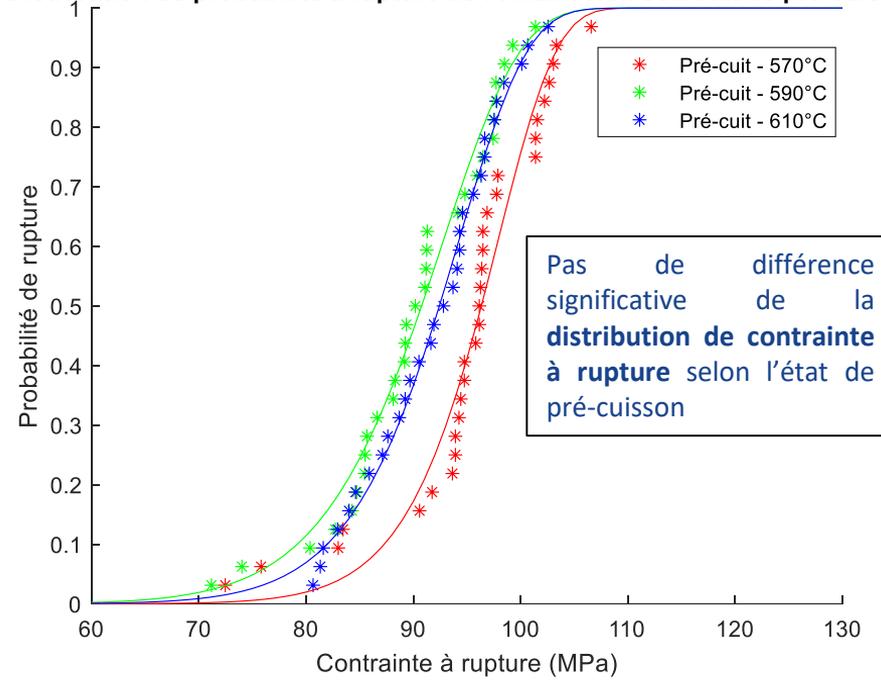


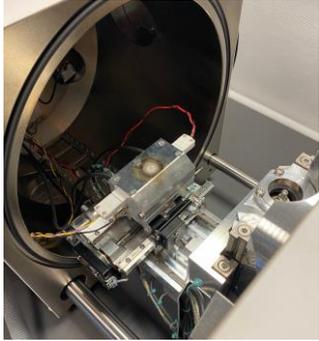
Distribution de probabilité à rupture de l'émail selon son état de pré-cuisson





Distribution de probabilité à rupture de l'émail selon son état de pré-cuisson

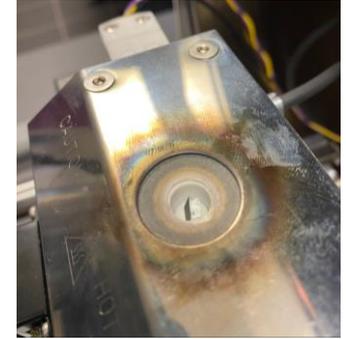




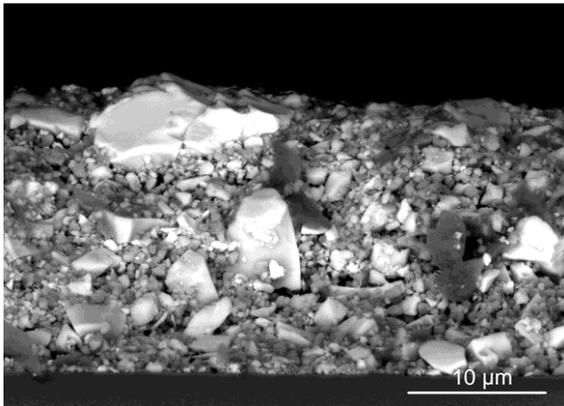
Platine chauffante (max 1400°C)



ESEM Quattro (ThermoFisher Scientific) - CLyM

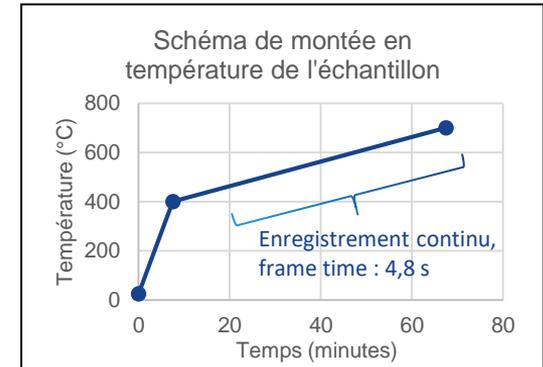


Émail sec observé sur la coupe

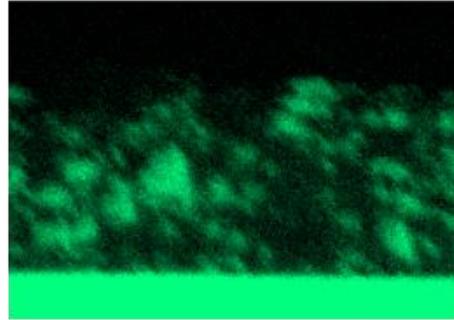
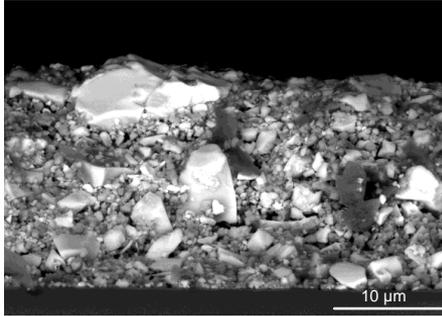


Émail sec sur verre, 160 Pa (Air), 15 kV, WD 10mm, GAD-BSE

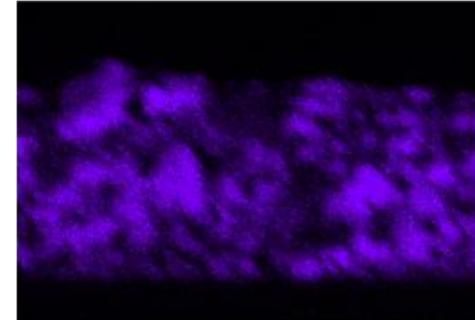
Forte hétérogénéité chimique de la couche d'émail.
Combinaison de l'**observation en température** avec l'**analyse par EDS préliminaire et *post-mortem*** de la zone d'intérêt.



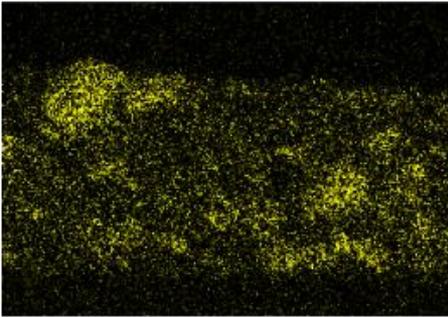
Si Série K



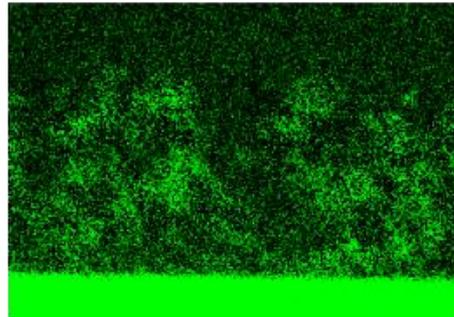
Bi Série M



Zn Série K

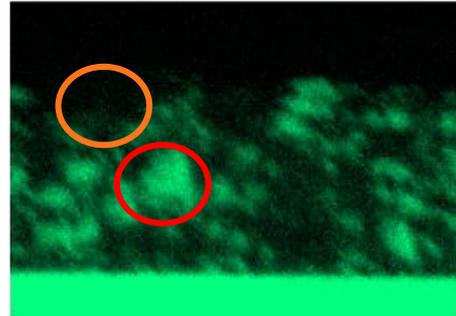
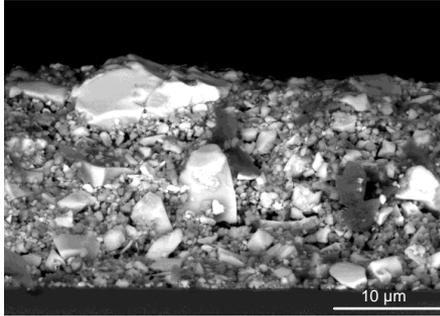


Na Série K

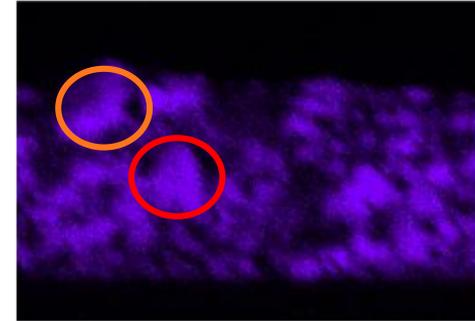


- Détecteur EDS Silicon Drift Ultim'Max 100 mm2 (Oxford Instruments).
- 15 kV
- 160 Pa (Air)
- GAD 10 mm en tête de colonne pour éviter le *scattering* du faisceau

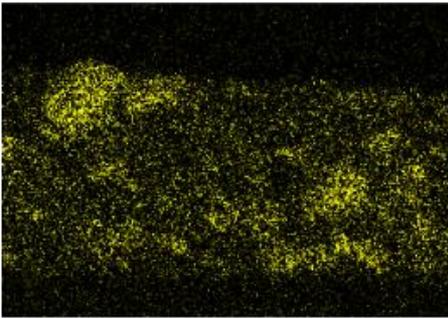
Si Série K



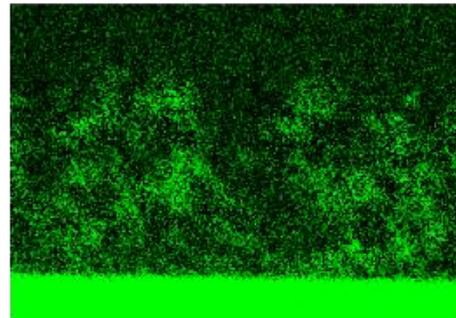
Bi Série M



Zn Série K

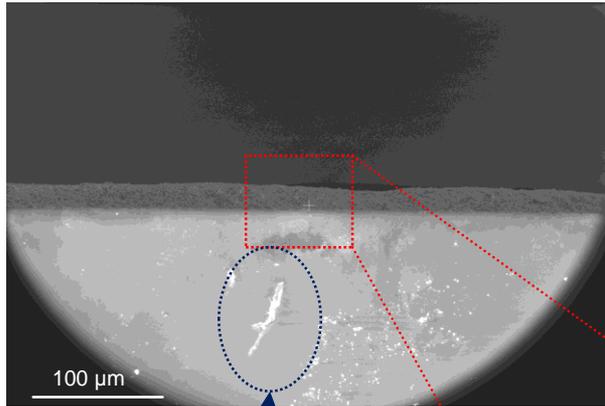


Na Série K

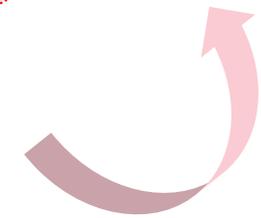
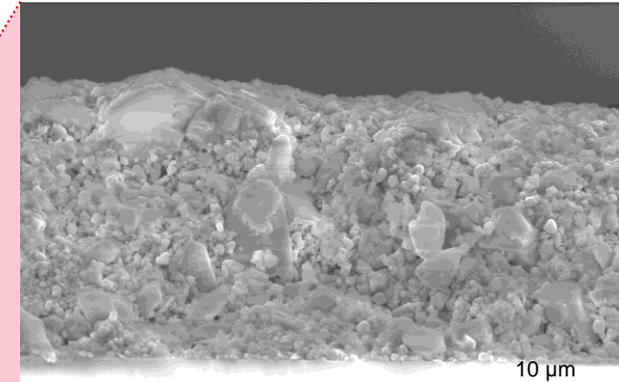
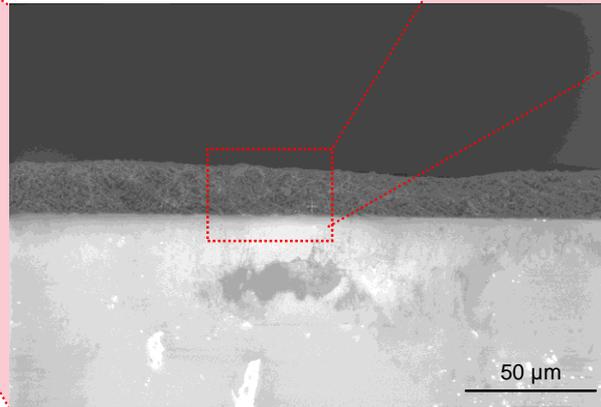
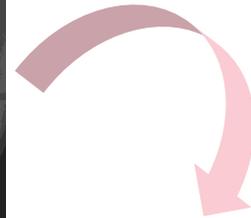


Bi_2O_3 , SiO_2 , Na_2O

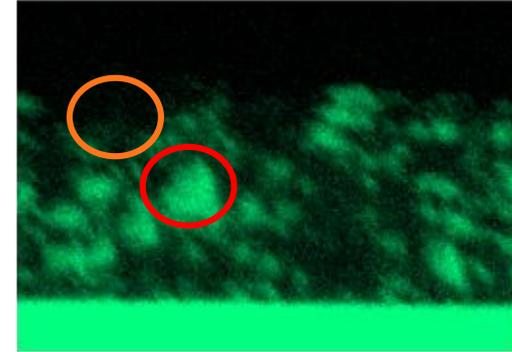
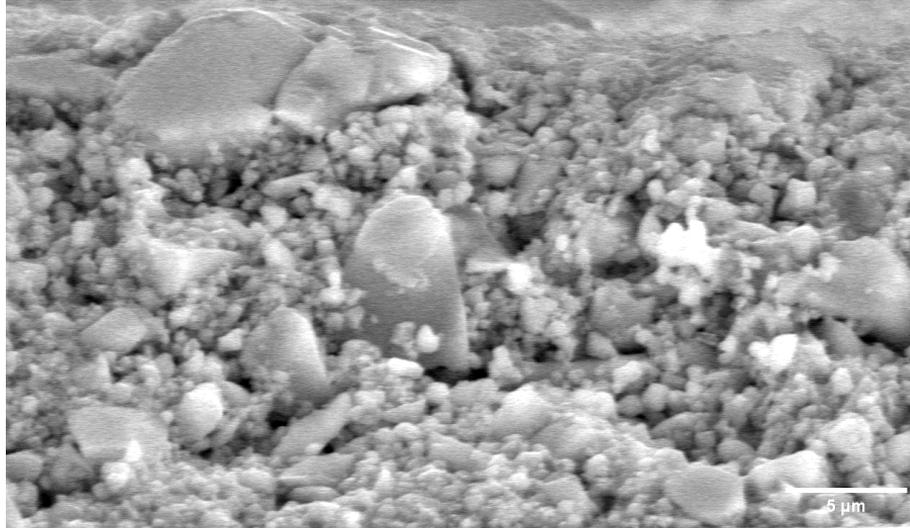
Bi_2O_3 , ZnO , Na_2O



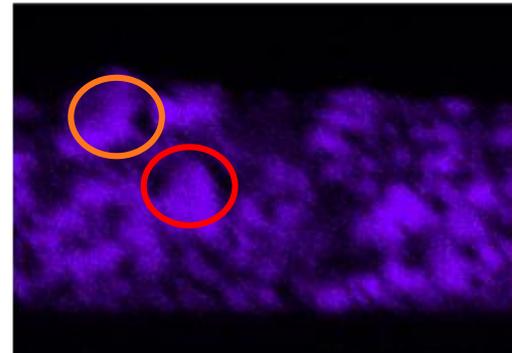
Marqueur
physique



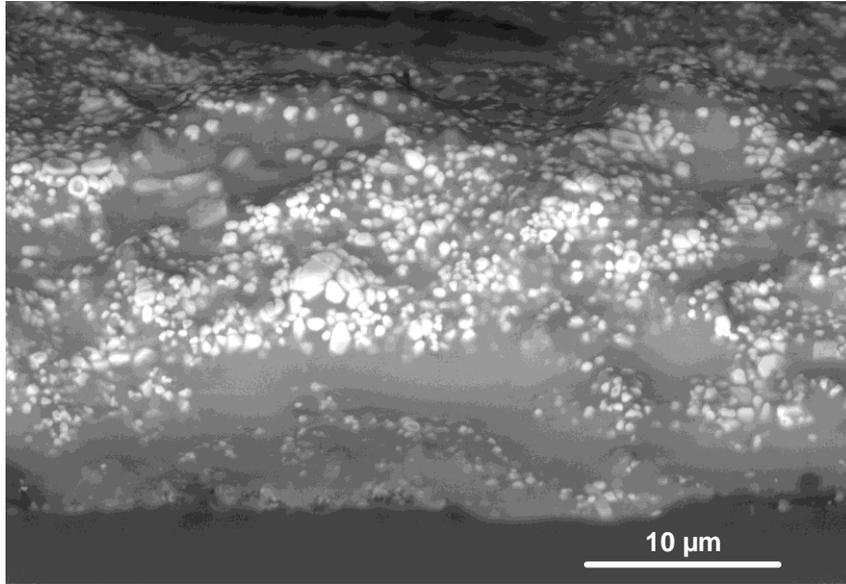
Si Série K



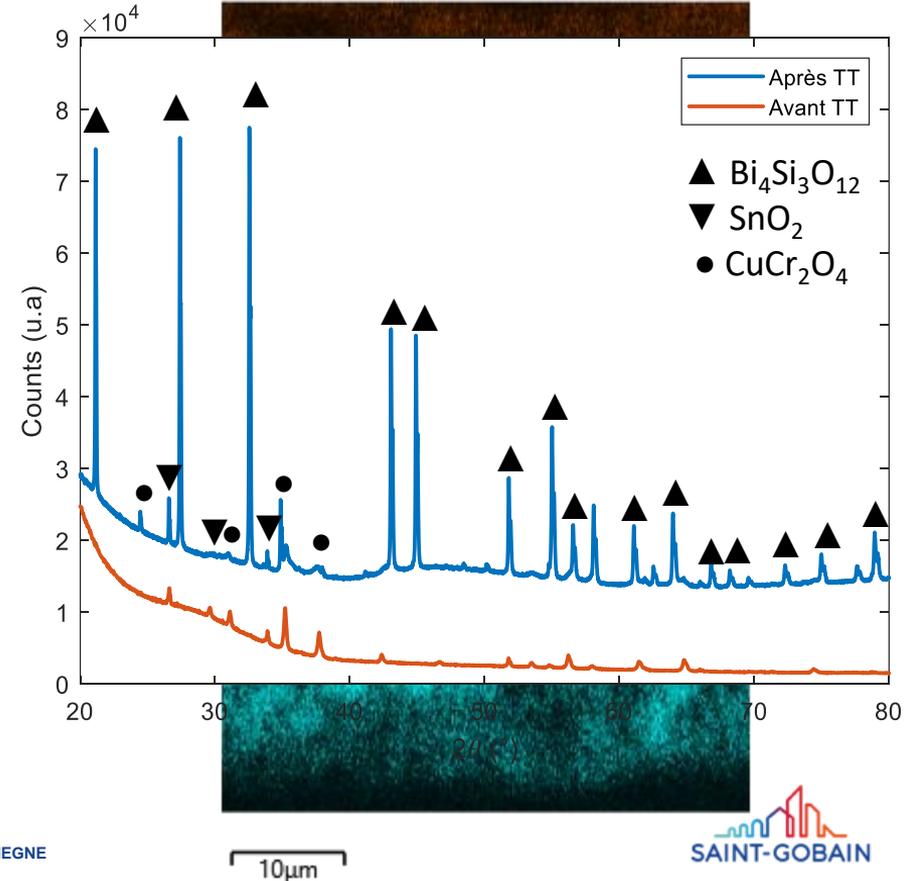
Bi Série M

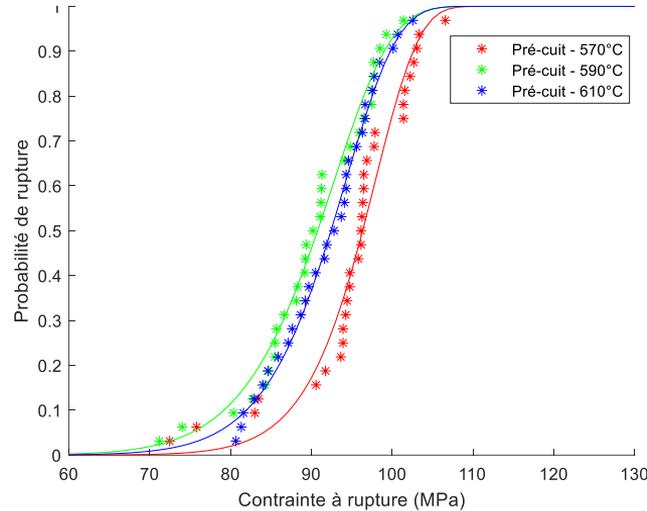
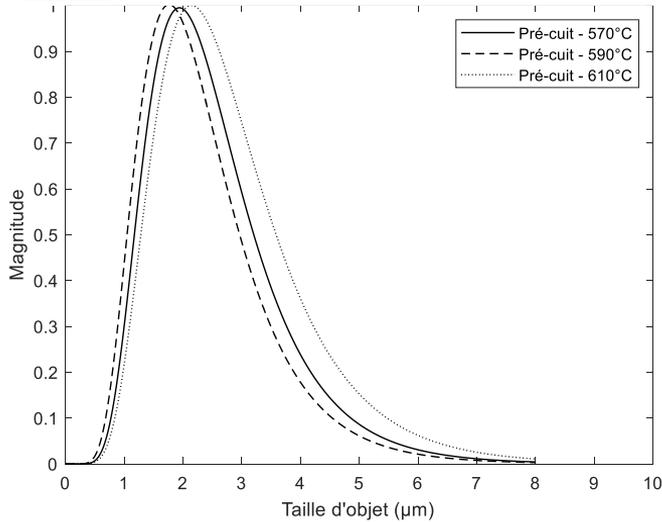


- Nucléation de fines particules à haute température
- La porosité générée semble déterminée par la taille des particules initiales de fritte verrière sous l'effet d'une **diminution de viscosité en température**.



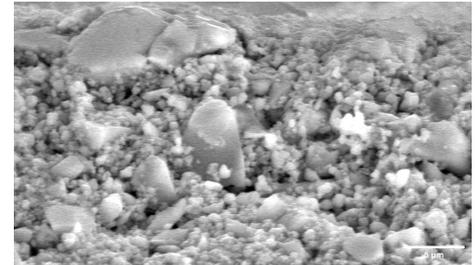
Fines particules très riches en Si et Bi
→ Particules issues de la **crystallisation**
de l'émail





Dépendance de la
microstructure à
la granulométrie
de la fritte de
verre

- Confirmation par **ESEM** de l'impact de la granulométrie sur l'évolution de la microstructure de l'émail.
- Optimisation de la **granulométrie** de l'émail pour en améliorer les **performances mécaniques**.





MERCI DE VOTRE ATTENTION !

