

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

## MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique  
Option : Nanophysique

Présenté par :  
**RACHIDA MAHMOUDI**

Thème  
*Étude de la vitesse de croissance cristalline dans les verres  
optiques par analyse thermique différentielle (ATD)*

Devant le jury d'examen composé de :

ELKECHAI	Aziz	Professeur	U.M.M.T.O	Président
LALAM	Fadila	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
BEN MEDJEBER	Nacira	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O	Rapporteur

Soutenu publiquement le : 03/09/2020

# Résumé

*Les verres optiques qui sont généralement utilisés dans la fabrication des lunettes, sont souvent exposés à des températures élevées causées par les rayonnements ultraviolets (UV). Les expositions prolongées de ces verres aux rayonnements UV peuvent engendrer des changements de phases à des températures précises qu'il faut déterminer. Ces changements causent la dévitrification des verres et des modifications importantes et dangereuses de leurs propriétés.*

*L'analyse thermique différentielle est une méthode très utilisée dans l'étude des changements de phases dans les verres et permet de déterminer la vitesse de croissance cristalline dans les verres.*

*Le présent travail est une contribution à l'étude de la cristallisation des verres optiques en appliquant la méthode ATD au verre sodocalcique pour sa composition chimique qui est très proche des verres optiques de type crown très utilisés comme verres ophtalmiques.*

**Mots-clés :** Verre, Optique, Cristallisation, Analyse thermique Différentielle.

# Abstract

*Optical glasses, which are generally used as eye glasses, are always exposed to UV radiations. Long-term exposure of these glasses to high temperatures can cause phase changes at specific temperatures that need to be determined. These changes cause devitrification of the glasses and significant and dangerous changes in their properties.*

*Differential thermal analysis (DTA) is widely used in the study of phase changes in glasses and makes it possible to determine the rate of crystal growth in glasses.*

*The present work is a contribution to study the optical glasses crystallization by applying DTA to soda-lime glass for its chemical composition which is very close to crown optical glasses widely used as ophthalmic glasses.*

**Key words:** Glass, Optics, Crystallization, Differential Thermal Analysis.

*Je dédie ce travail  
à mes chers parents  
à ma famille  
à mes ami(e)s*

*Rachida Mahmoudi*

# Remerciements

*Tout d'abord et avant tout, je tiens à remercier le Bon Dieu Tout Puissant de m'avoir permis d'atteindre ce niveau, malgré les obstacles que j'ai rencontrés, et de m'avoir donné la santé, la volonté, la détermination, et la patience durant mes années d'études.*

*Je suis très heureuse d'exprimer ma plus chaleureuse gratitude et mes sincères remerciements à ma promotrice Mme BEN MEDJEBER Nacira, maître de conférences classe B à l'université de Tizi-Ouzou, de m'avoir encadré et guidé pour mener à bien ce travail. Ainsi, pour son aide précieuse, pour ses conseils judicieux, ses remarques pertinentes, pour ses encouragements prodigués, pour sa patience et sa compréhension des conditions difficiles que j'ai rencontrés afin de réaliser ce mémoire, je tiens à la remercier chaleureusement.*

*Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de présider et examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous mes professeurs qui ont contribué à ma formation durant mes années universitaires.*

*J'adresse, avec émotion, ma reconnaissance à mes frères, mes sœurs, et toute ma famille pour leurs soutiens sans faille, sans oublier mes collègues avec lesquelles j'ai passé de bons souvenirs riches d'enseignements, et d'expérience de rencontres ; à tous mes amis, je leurs dis ma sincère amitié.*

*À toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin pour leur aide morale durant la réalisation de ce travail.*

*Enfin, je suis très honorée de dédier ce mémoire à mes chers parents, à qui j'exprime toute ma gratitude pour leur confiance en moi, pour leur soutien, pour leur patience, et pour leurs prières qui ont abouti dans mon chemin.*

*Merci du fond du cœur à tous.*

# Table des matières

Table des matières .....	i
Table des figures .....	ii
Table des tableaux .....	iii
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur l'état vitreux</b> .....	<b>3</b>
1.1 Définition .....	3
1.2 La température de transition vitreuse .....	3
1.3 Les théories structurales de vitrification .....	6
1.4 Classification des verres .....	12
1.5 Les propriétés des verres optiques .....	13
1.6 Effets de la lumière sur les propriétés optiques des verres .....	18
<b>2 Analyse thermique différentielle et étude de la cristallisation des verres</b> .....	<b>20</b>
2.1 Principe de l'analyse thermique différentielle (ATD) .....	20
2.2 Mécanismes de cristallisation dans le verre .....	22
2.2.1 Théorie Classique de Nucléation (CNT).....	22
2.2.2 Cinétique de croissance cristalline .....	26
2.2.3 La méthode non isotherme d'étude de la cristallisation par ATD .....	27
<b>3 Application de l'ATD à l'étude de la cristallisation des verres sodo-calciques</b> .....	<b>29</b>
3.1 Introduction .....	29
3.1 Présentation de l'équipement ATD .....	29
3.2 Présentation du verre sodo-calcique analysé .....	31
3.3 Résultats et interprétations.....	32
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>35</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>36</b>

# Table des figures

1.1	Variations thermiques du volume spécifique $V$ ou $C_p$ lors du passage de l'état liquide à l'état solide pour un verre et cristal.....	4
1.2	Variations thermiques du volume spécifique $V$ ou de l'entropie $S$ lors du refroidissement ( $T_f$ : la température fictive).....	4
1.3	Thermogramme d'un verre.....	5
1.4	Comparaison entre les énergies libres de Gibbs des phases vitreuse et cristalline.....	5
1.5	Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen (1932).....	7
1.6	Schéma illustrant les règles de Zachariasen.....	7
1.7	Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres $SiO_2$ avec l'ajout d'un cation modificateur $Na_2O$ .....	8
1.8	Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules $SiO_2$ par une molécule $Al_2O_3$ dans un verre de silicate de sodium.....	9
1.9	Homogénéité du verre optique.....	13
1.10	La réfraction de la lumière au niveau d'un dioptre séparant l'air d'un milieu transparent d'indice de réfraction $n$ .....	15
1.11	La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des principaux verres optiques.....	17
1.12	Relation entre l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe des verres optiques.....	18
1.13	Comportement de solarisation du verre optique N-BK7 irradié avec une lampe HOK pendant 15 heures.....	19
2.1	Représentation schématique d'un dispositif expérimental d'ATD.....	20
2.2	Représentation d'un pic ATD.....	21
2.3	Courbe obtenue par la technique ATD.....	21
2.4	Schéma représentant la barrière énergétique de la nucléation homogène (a) et de la nucléation hétérogène (b).....	23
2.5	Représentation schématique du bilan thermodynamique lors du passage de l'état de liquide surfondu à celui de germe (nucléation homogène).....	23
2.6	Schéma de la diffusion des atomes dans le germe.....	24
2.7	L'évolution de la vitesse de nucléation sous l'effet de température selon la TCN.....	25
2.8	Schéma d'un germe hétérogène.....	25
3.1	Analyseur thermique de type Netzsch STA 409 PC.....	30
3.2	Schéma représentant les composants de l'analyseur STA 409.....	30
3.3	Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique industriel en fonction de la température.....	31
3.4	Courbe ATD d'un verre sodo-calcique.....	33
3.5	Courbe ATD d'un verre sodo-calcique avec ajout de 1% de $CaO$ .....	33

# Table des tableaux

1.1	Critère de Goldschmidt.....	6
1.2	Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen.....	9
1.3	Force de liaison de quelques oxydes d'après Sun.....	11
1.4	Les différentes catégories des verres industriels.....	12
1.5	Différentes catégories des verres optiques .....	14
1.6	Composition des différentes catégories de verres optiques.....	14
1.7	Les principaux matériaux.....	16
2.1	Valeurs de la constante d'Avrami pour différentes conditions de cristallisation.....	27
3.1	Analyse chimique du verre analysé.....	31
3.2	Les paramètres déduits des courbes ATD.....	34

# Introduction générale

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens fabriqués par l'homme, il a été le sujet de nombreuses études dans le but de découvrir tous ses secrets, mais il reste jusqu'à aujourd'hui l'un des matériaux les plus mystérieux. La dévitrification des verres a été étudiée pour la première fois en 1730 par Réaumur [1] ; d'autres travaux ont suivis au cours des 18 et 19<sup>ème</sup> siècles et ont permis de montrer que la dévitrification était le résultat de la cristallisation du verre [2,3]. Au début des années 1950, les travaux de Stooky sur la fabrication des vitrocéramiques par la cristallisation contrôlée des verres [4,5], ont contribué à la maîtrise de ce phénomène.

D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse  $T_g$ . La maîtrise du passage de l'état solide à l'état liquide nécessite la connaissance de cette température car, pour  $T > T_g$ , le verre devient mou et les différents constituants du verre pourront migrer dans la phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable (cristal).

La tendance des verres à cristalliser lors d'un traitement thermique est à l'origine de la méthode de cristallisation contrôlée utilisée dans la fabrication des vitrocéramiques ; cette méthode est basée sur un traitement thermique du verre pour provoquer initialement la nucléation des petits germes (nucleis) stables dans le volume du verre à la température supérieur à  $T_g$ , suivi de la croissance contrôlée des phases cristallines.

L'analyse thermique est la méthode la plus utilisée pour la détection des changements de phases en fonction de la température et du temps. Cette méthode, dont l'intérêt a été montré par le Chatelier en 1887, est définie par l'ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) comme étant : « l'ensemble des techniques où une propriété physique d'une substance et/ou de ses produits de réaction est mesurée en fonction de la température, pendant que cette substance est soumise à une programmation contrôlée de température » [6].

Parmi ces méthodes, il y a l'analyse thermique différentielle (ATD), imaginée par Roberts Austen en 1899, qui a connu ses premières applications principalement au verre en 1916 [7].

La dévitrification du verre représente le passage d'un état d'équilibre métastable à un état stable et se traduit par un effet exothermique correspondant à la diminution de l'énergie libre. La courbe ATD d'un matériau vitreux présente un ou plusieurs pics exothermiques précédés généralement d'un pic ou déflexion endothermique de plus faible intensité. Les températures auxquelles se manifestent ces phénomènes dépendent de la composition et de la structure du verre [8,9].

De nombreuses études ont montré que la forme de l'effet exothermique (hauteur et surface des pics) permet d'obtenir des informations sur la vitesse de croissance cristalline des verres ; en effet, un pic très aigu est associé à une cristallisation très rapide et un pic large indique une cristallisation lente [9,10].

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à l'étude de la cristallisation non contrôlée des verres optiques ophtalmiques sous l'effet des rayonnements ultraviolets du spectre solaire.

Les verres minéraux les plus utilisés dans la fabrication des lunettes sont de type crown. La composition chimique de ce type de verre est très proche de celle des verres sodocalciques et contient environ 70% de  $\text{SiO}_2$ , 12% de  $\text{CaO}$  et 15% de  $\text{Na}_2\text{O}$  et d'autres composés en faible pourcentage, comme le potassium, le borax, l'arsenic, etc [11]. Les verres sodocalciques sont les plus utilisés et les études de la cristallisation de ces verres par ATD sont nombreuses [12-17] et permettent d'avoir des informations utiles sur les verres crowns.

L'objectif de ce mémoire est de contribuer à l'analyse du comportement du verre optique sous l'effet des hautes températures par l'analyse thermique différentielle du verre de base, qui est le verre sodocalcique.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre fournit des généralités sur l'état vitreux, ainsi qu'une présentation des verres optiques et des effets des rayonnements ultraviolets sur les propriétés optiques. Le deuxième chapitre est réservé à la description de la méthode d'étude de la cristallisation des verres basée sur l'ATD. La théorie et les mécanismes de cristallisation des verres seront aussi abordés dans ce chapitre. L'étude de la cristallisation du verre sodocalcique par ATD sera traitée dans le troisième chapitre en analysant initialement les différents résultats obtenus par de nombreux auteurs et en interprétant ensuite les résultats d'ATD qu'on a réalisés sur du verre sodocalcique.

# Généralités sur l'état vitreux

## 1.1 Définition

Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse ; l'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition a été fournie par *Zarzycki en 1982* [18] et elle précise que :

- Les matériaux solides non-cristallins ne se trouvent pas tous à l'état vitreux (le gel de silice).
- Le verre n'est pas uniquement minéral : De nombreuses substances organiques (hydrocarbures, alcools, glycérol, glucose) se rattachent étroitement par leurs propriétés aux produits industriels de la verrerie.
- Le refroidissement d'un liquide n'est pas le seul procédé qui permet d'obtenir des verres ; on peut très bien les obtenir à partir d'une phase gazeuse ou solide, comme il y a aussi d'autres modes de formation en phase liquide [18].

D'un point de vue structural, le verre est un solide non cristallin possédant un ordre à courte et moyenne distance ( $1.5 \cdot 3 \text{ \AA}$ ), ce qui le différencie du cristal.

## 1.2 La température de transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse est une caractéristique propre aux verres, permettant de diviser les solides non cristallins en deux familles qui sont : la famille des verres et celles des autres solides amorphes.

D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse  $T_g$ . Lors du refroidissement, si le refroidissement est très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu et si le liquide cristallise, on observe une discontinuité de certaines propriétés physiques.



L'existence de la transition vitreuse peut être mise en évidence par l'analyse thermique. La figure 1.3 présente les deux phénomènes qu'on observe sur une courbe d'analyse thermique différentielle d'un verre :

- Une réaction endothermique : la transition vitreuse.
- Une réaction exothermique : la cristallisation.

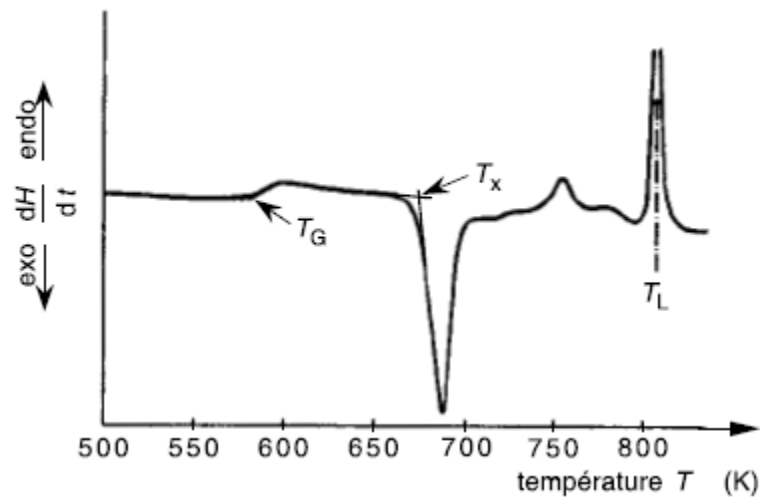


FIGURE 1.3 - Thermogramme d'un verre ( $T_L$  : la température de fusion) [21].

Les verres ne sont pas thermodynamiquement stables ; l'énergie libre de Gibbs du verre est toujours supérieure à celle de la phase cristalline qui correspond aux conditions  $T$ ,  $P$  données (Figure 1.4). Ceci implique que, pour permettre à la structure de se relaxer jusqu'à son état fondamental (cristal), une énergie d'activation externe doit être fournie au système.

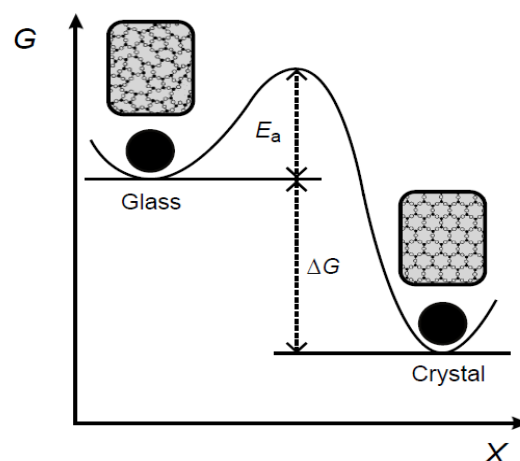


FIGURE 1.4 - Comparaison entre les énergies libres de Gibbs des phases vitreuse et cristalline [22].

### 1.3 Les théories structurales de vitrification

On distingue trois théories basées sur la distribution spatiale des atomes et des forces de liaisons :

#### 1.3.1 La théorie de V. M. Goldschmidt

En 1926, Goldschmidt a développé sa théorie sur la formation vitreuse des oxydes simples de formule générale  $A_mO_n$  (A le cation) en considérant que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons cationique et anionique (rayons atomiques) est compris entre 0,2 et 0,4. Mais cette théorie est insuffisante pour expliquer la vitrification de certains oxydes comme le montre bien le tableau 1.1.

Oxyde	$r_c/r_a$	Vitrification
MgO	0,53	difficile
TiO <sub>2</sub>	0,45	difficile
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	difficile
GeO <sub>2</sub>	0,30	aisée
SiO <sub>2</sub>	0,19	aisée
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	aisée
BeO	0,12	difficile
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	aisée

TABLEAU 1.1 – Critère de Goldschmidt [23].

#### 1.3.2 La théorie de Zachariasen

En 1932, Zachariasen a introduit l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes (Figures 1.5), et en cherchant la manière dont doivent être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal, il est arrivé à établir les conditions suivantes pour qu'un oxyde simple puisse former un verre (Figures 1.6):

- Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation.
- Chaque cation est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraédrique).
- Les polyèdres doivent avoir seulement des sommets en commun (pas d'arêtes ni de faces) à fin d'obtenir une structure désordonnée.
- Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres pour permettre la formation d'un réseau vitreux tridimensionnel.

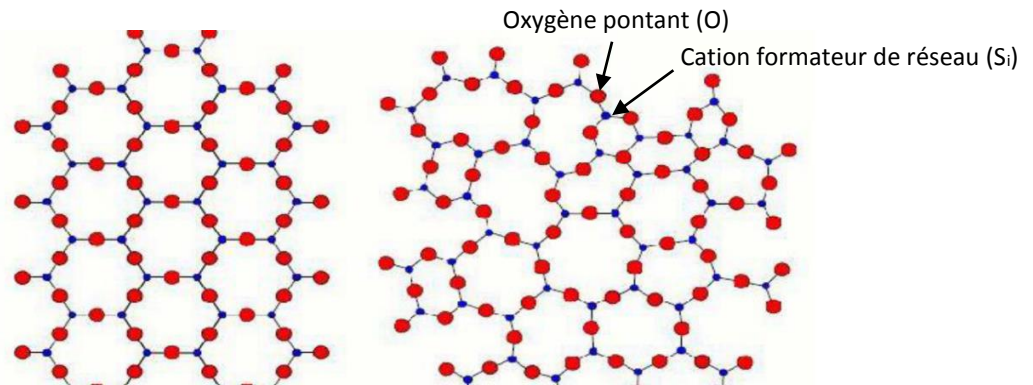


FIGURE 1.5 – Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen (1932) [24].

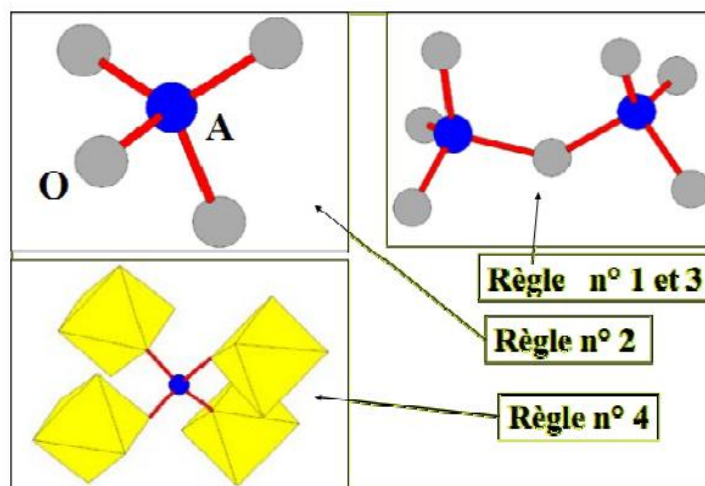


FIGURE 1.6 – Schéma illustrant les règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre AO<sub>4</sub>, dans la règle n°4, il partage ses sommets avec quatre octaèdres oxygénés [25].

Zachariasen a défini essentiellement trois classes d'oxydes (Tableau 1.2) :

- Les formateurs de réseau
- Les modificateurs de réseau
- Les composés intermédiaires

Ce classement est basé sur le rôle structural de l'oxyde lors de la vitrification.

### a) Les formateurs de réseau

Ce sont les éléments qui peuvent à eux seuls former un verre, et leurs éléments métalliques de valence assez élevée (de 3 à 5) forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordination (3 ou 4) liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux.

### b) Les modificateurs de réseau

Ce sont les oxydes qui viennent changer le réseau structural du verre formé initialement par les formateurs de réseau. Il s'agit principalement des alcalins ( $M_2O$ ) et des alcalino-terreux ( $MO$ ). L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau en rompant des ponts. L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène non pontant (O lié à un Si) (Figure 1.7).

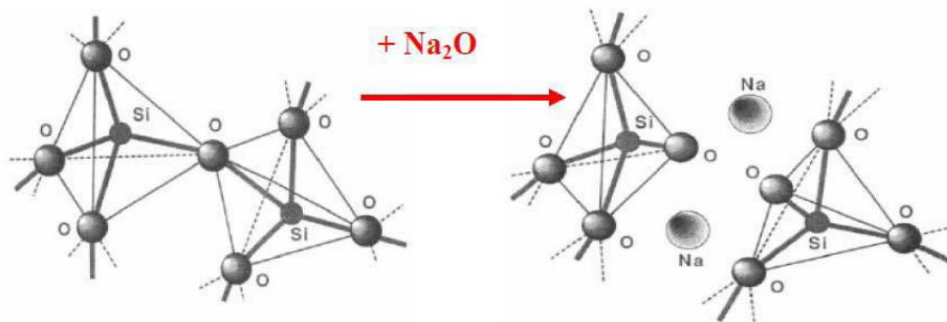


FIGURE 1.7 – Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres  $SiO_2$  avec l'ajout d'un cation modificateur  $Na_2O$ . L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontants [26].

### c) Les intermédiaires

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ils sont dits intermédiaires. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, ils peuvent jouer le rôle de modificateur et créer des oxygènes non pontants. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins pour compenser la charge négative excédentaire, ils peuvent partiellement se substituer aux formateurs de réseau et faire disparaître des oxygènes non pontants (Figure 1.8).

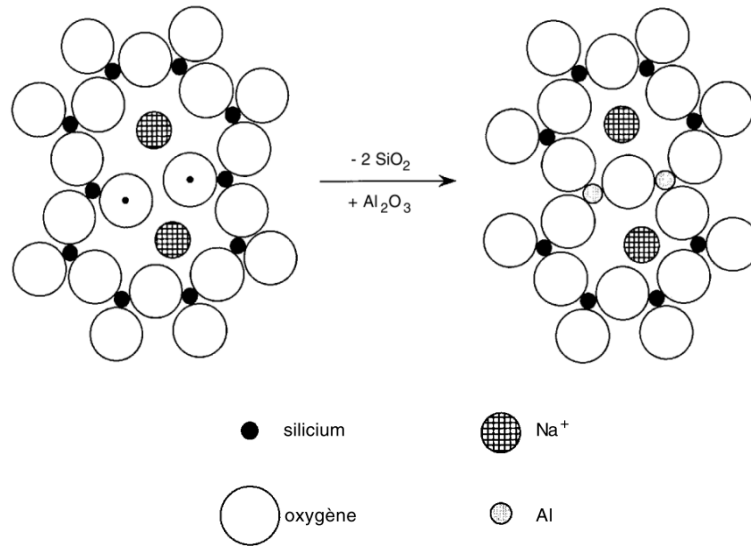


FIGURE 1.8 – Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules  $\text{SiO}_2$  par une molécule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un verre de silicate de sodium [27].

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{O}$
$\text{GeO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{K}_2\text{O}$
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{CdO}$	$\text{CaO}$
$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{BaO}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TeO}_2$	
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	
	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	

TABLEAU 1.2 – Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen [28].

Les différents oxydes utilisés dans l'industrie verrière contribuent considérablement dans les propriétés des verres et chaque oxyde joue un rôle bien précis dans le verre :

- **Oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  (La silice)** : Diminue le coefficient de dilatation thermique, améliore la tenue mécanique et élève la température d'élaboration.
- **Oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$**  : Diminue la viscosité  $\eta$  à haute température et l'augmente à basse température, et améliore la résistance mécanique à l'abrasion.
- **Anhydre phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$**  : Augmente la transparence dans l'UV, l'abaisse dans l'IR et entre dans la composition des verres spéciaux.
- **Les oxydes de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  (la soude) et de potassium  $\text{K}_2\text{O}$  (la potasse)** : Ce sont des oxydes alcalins nécessaires pour abaisser de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice.
- **La chaux  $\text{CaO}$**  : Améliore la résistance chimique des verres ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ) en diminuant leur solubilité.
- **Oxyde de baryum  $\text{BaO}$  (la baryte)** : utilisé surtout en verrerie d'optique car il augmente l'indice de réfraction du verre.
- **Alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  : Améliore la résistance mécanique et chimique, augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins.
- **Oxyde de plomb  $\text{PbO}$**  : Augmente l'indice de réfraction et la résistivité électrique, diminue la  $T_g$ , utilisé dans les verres protecteurs contre les rayons X (à forte teneur 40-80 %).

La plus grande famille des verres est la famille des verres d'oxydes qui peuvent être à un composant ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , etc.), à deux composants (systèmes binaires :  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , etc.), à trois composants (systèmes ternaires :  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ , etc.), à quatre composants (systèmes quaternaires) ou à plusieurs composants.

### 1.3.3 La théorie de force de liaison

Selon Sun [29], un oxyde liquide peut former un verre si les atomes sont arrangés avec des liaisons solides afin d'éviter tout réarrangement vers une structure cristalline. Il a estimé également la rigidité d'une liaison M-O par la force F donné par :

$$F = \frac{E_d}{N_c} \quad (1.1)$$

Où  $E_d$  l'énergie de dissociation de l'oxyde  $\text{M}_m\text{O}_n$  et  $N_c$  la coordinance de M dans  $\text{M}_m\text{O}_n$  cristallisé.

Les oxydes sont classés comme formateurs si ( $F \geq 80$  kcal/mol), modificateurs si ( $F \geq 60$ ) et intermédiaires si ( $60 \leq F \leq 80$ ) (Tableau 1.3). Néanmoins, cela est insuffisant pour certains oxydes ( $\text{CO}_2$ :  $F=120$  Kcal/mol, mais elle ne forme pas de verre).

M dans $\text{MO}_x$	Valence	Energie de dissociation $E_d$ (kcal/mole)	Nombre de coordination $Z$	Force de Liaison $F = E_d/N_c$ (kcal/mole)
<b>Formateurs</b>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
B	3	356	4	89
P	5	442	4	111
V	5	449	4	112
As	5	349	4	87
Sb	5	339	4	85
Zr	4	485	6	81
<b>Intermédiaires</b>				
Ti	4	435	6	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	65
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
<b>Modificateurs</b>				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Cs	1	114	12	10

TABLEAU 1.3 – Force de liaison de quelques oxydes d'après Sun [30].

## 1.4 Classification des verres

Les verres rencontrés au quotidien sont artificiels (industriels), mais il existe des verres naturels formés par les processus engendrant l'élévation de température suivie d'un refroidissement brutal.

### 1.4.1 Les verres naturels

Les verres volcaniques, ou obsidiennes, forment la famille la plus importante des verres naturels. Les obsidiennes se forment lorsque la chaleur intense d'un volcan fait fondre le sable, qui a refroidi trop rapidement pour cristalliser.

### 1.4.2 Les verres industriels

Les verres industriels sont en majorité des verres minéraux (95%) destinés à différents secteurs comme le verre sodocalcique utilisé dans le bâtiment (verre à vitre), l'éclairage (ampoules) et la bouteille (Tableau 1.4). À côté du verre minéral, on a vu apparaître, depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, des matières plastiques, transparentes, flexibles, légères, renfermant des composés organiques divers et entrant en concurrence avec les produits minéraux. Parmi ces verres, les plus connus sont le Plexiglas et le Cellophane [31].

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	$\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Alumino-silicate	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$	Fibres de renforcement
Verre au plomb	$\text{SiO}_2$ , $\text{PbO}$ , $\text{K}_2\text{O}$	Verrerie d'art Flaconnage de luxe Écrans de protection
Silice	$\text{SiO}_2$	Fibres optiques
Zircone	$\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Renforcement du ciment
Bioverres	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$	Médicales
Verres fluorés	$\text{ZrF}_4$ combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	$\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	Culinaires Optiques
Chalcogénures	S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes	Optiques infrarouge
Métallique	Métal de transition + non-métal ou deux métaux de rayons atomiques différents	Renforcement béton Industrie électrique

TABLEAU 1.4 – Les différentes catégories de verres industriels [32].

## 1.5 Les propriétés des verres optiques

Les premiers verres de qualité optique (flints) ont été développés par Otto Schott (à Jena, Allemagne), vers 1890 ; il a également inventé le verre Barium crown, permettant la fabrication des verres correcteurs.

Dans le domaine de l'optique, les verres sont essentiellement utilisés comme lentilles, prismes, miroirs, fibres optiques, etc. Les lentilles ophtalmiques (verres de lunettes) représentent la solution la plus utilisée pour apporter des corrections aux différents problèmes de vue (la myopie, l'hypermétropie, la presbytie et l'astigmatisme).

Aujourd'hui, la majorité des verres de lunettes sont fabriqués à partir de matière plastique pour sa légèreté et sa résistance mécanique par rapport au verre minéral, mais ce dernier est encore utilisé pour son plus haut indice de réfraction (Tableau 1.5).

Le verre ophtalmique est une partie importante des lunettes ; il contient divers matériaux et ajouts purs sans impuretés, afin d'obtenir un verre sans défauts, homogène et d'aboutir aux propriétés souhaitées (Figure 1.9). Aussi, le verre de lunettes a une forme et des dimensions calculées pour que la combinaison résultante produise les effets désirés. Ce type de verre doit posséder des qualités optiques bien définies, ainsi que d'autres qualités mécaniques et chimiques nécessaires pour garantir un certain confort d'utilisation.



FIGURE 1.9 -Homogénéité du verre optique [33].

Plusieurs types de verres optiques produits par différentes industries spécialisées comme Ohara, Otto, Schott, Essilor, etc, sont sur le marché et classés selon leurs compositions de base en deux grandes familles : les verres flints et les verres crowns dans lesquels on distingue cinq catégories : légers, très légers, moyens, lourds, et très lourds, dont la désignation est donnée par des symboles significatifs (Tableaux 1.6 et 1.7).

Crown		Flint	
Désignation	Verre	Désignation	Verre
LaSK	Crown lourd au lanthane	LaSF	Flint lourd au lanthane
LaK	Crown au lanthane	LaF	Flint au lanthane
SSK	Crown extra lourd	BaSF	Flint lourd au baryum
SK	Crown lourd	BaF	Flint au baryum
PSK	Crown lourd au phosphate	BaLF	Flint léger au baryum
PK	Crown au phosphate	SF	Flint lourd
BaK	Crown au baryum	F	Flint
K	Crown	LF	Flint léger
FPSK	Crown lourd au fluophosphate	LLF	Flint extra léger
FPK	Crown au fluophosphate	KF	Flint crown
FK	Crown au fluor	TiF	Flint au titane
BK	Crown au bore		

TABLEAU 1.5 - Différentes catégories des verres optiques [32].

Grade of Optical Glass				Composition		
Type	Symbol	Name	Composition	SiO <sub>2</sub>	BaO	PbO
CROWN	PK (PC)	Phosphate crown	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R <sub>2</sub> O-BaO	68	1	-
	BK (BCC)	Borosilicate crown	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R <sub>2</sub> O-BaO	72	1	-
	PSK (DPK, PCD)	Dense phosphate crown	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -(B,Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R <sub>2</sub> O-MO	55	22	-
	K (C)	Crown	SiO <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> O-(Ca,Ba)	75	-	-
	BaK (BaC, LBC)	Barium crown	SiO <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )- BaO-R <sub>2</sub> O	48	29	-
	SK (DBC, BCD)	Dense barium crown	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - BaO	41	42	-
	SSK(EDBC, BCDD)	Extra dense barium crown	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - BaO	37	40	4
	LaK (LaC, LaCL)	Lanthanum	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-MO	6	--	
FLINT	KF (CF, CHD)	Crown flint	SiO <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> O-PbO-MO	67	-	13
	BaLF (LBC, BCL)	Barium light flint	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-PbO-R <sub>2</sub> O	54	14	11
	LLF (BLF, FEL)	Extra light flint	SiO <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> O-PbO-MO	61	-	26
	BaF (BF, FB)	Barium flint	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-PbO-R <sub>2</sub> O	56	12	17
	Laf (LaFL)	Lanthanum flint	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MO-PbO	4	8	6
	LaSF	Dense lanthanum flint	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MO-PbO	0	11	-
	LF (FL)	Light flint	SiO <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> O-PbO-MO	53	-	34
	F (DF;FD)	Flint	SiO <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> O-PbO-MO	44	-	46
	BaSF (DFB, FBD)	Dense barium flint	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-PbO-R <sub>2</sub> O	42	11	34
SF (EDF, FDS)	Dense flint	SiO <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> O-PbO-MO	27	-	71	

TABLEAU 1.6 - Composition des différentes catégories de verres optiques [34].

### 1.5.1 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des verres ophtalmiques sont essentielles et permettent de produire l'effet correcteur recherché. Les principales propriétés optiques des verres ophtalmiques sont l'indice de réfraction, la constringence (Nombre d'Abbe) et la transparence (la transmission).

#### 1.5.1.1 L'indice de réfraction

La propriété de dévier la lumière par un milieu transparent à la limite de séparation de deux milieux (dioptre) se mesure par l'indice de réfraction qui est par définition le rapport de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide ( $c$ ) et de la vitesse de propagation de la lumière dans ce milieu ( $v$ ).

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.2)$$

Cet indice qui quantifie le pouvoir réfractant du milieu est un nombre sans unité et toujours supérieur à 1 [35]. Pour une même incidence, plus l'indice d'un milieu est élevé, plus la lumière qui y pénètre est déviée de son trajet selon la relation de Snell-Descartes (Figure 1.10).

Comme la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu transparent varie avec la longueur d'onde, on donne toujours la valeur de l'indice de réfraction pour une longueur d'onde de référence ; en Europe et au Japon, on utilise la radiation  $\lambda_e = 546.07$  nm (raie verte du Mercure) et aux États-Unis la radiation  $\lambda_d = 587.56$  nm (raie jaune de l'Hélium) [36].

Les indices de réfraction des matériaux utilisés en optique ophtalmique varient de 1,5 pour les matériaux les plus traditionnels jusqu'à 1,76 (en organique) et 1,9 (en minéral) pour les matériaux les plus récents (Tableau 1.7).

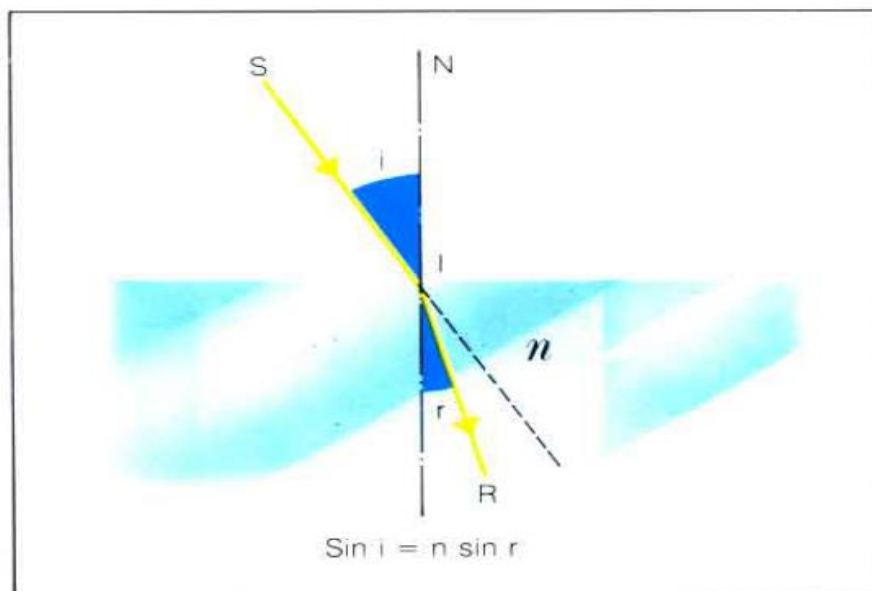


FIGURE 1.10–La réfraction de la lumière au niveau d'un dioptre séparant l'air d'un milieu transparent d'indice de réfraction  $n$  [37].

### Matériaux minéraux

Catégories	Noms de marque	Indice de réfraction ( $n_e / n_d$ )	Constringence ( $v_e / v_d$ )	Densité	Coupure UV
Bas indice	Stigmal 15 (Essilor)	1,525 / 1,523	59 / 59	2,61	330 nm
Moyen indice	Stigmal 16 (Essilor)	1,604 / 1,600	41 / 42	2,63	335 nm
Haut indice	Fit 40 (Essilor)	1,705 / 1,701	41 / 42	3,21	335 nm
Très haut indice	Stigmal 18 (Essilor)	1,807 / 1,802	34 / 35	3,65	330 nm
Très haut indice	19 (BBGR)	1,892 / 1,885	30 / 30	3,99	340 nm

### Matériaux organiques

Catégories	Noms de marque	Indice de réfraction ( $n_e / n_d$ )	Constringence ( $v_e / v_d$ )	Densité	Coupure UV
Indice courant	Orma® (Essilor)	1,502 / 1,500	58 / 58	1,32	355 nm
Indice courant	Trivex® (PPG)	1,533 / 1,530	43 / 44	1,11	395 nm
Moyen indice	Airwear® (Essilor)	1,591 / 1,586	31 / 31	1,20	385 nm
Moyen indice	Ormix® Thin & Lite 1,60 (Essilor)	1,596 / 1,592	41 / 42	1,31	400 nm
Haut indice	Stylis® Thin & Lite 1,67 (Essilor)	1,665 / 1,660	32 / 32	1,36	400 nm
Très Haut indice	Lineis® Thin & Lite 1,74 (Essilor)	1,734 / 1,728	33 / 33	1,47	400 nm

TABLEAU 1.7 – Les principaux matériaux [35].

#### 1.5.1.2 La constringence (Nombre d'Abbe)

La variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde de la lumière (Figure 1.11) est à l'origine du phénomène de la dispersion chromatique de la lumière blanche lors de la réfraction.

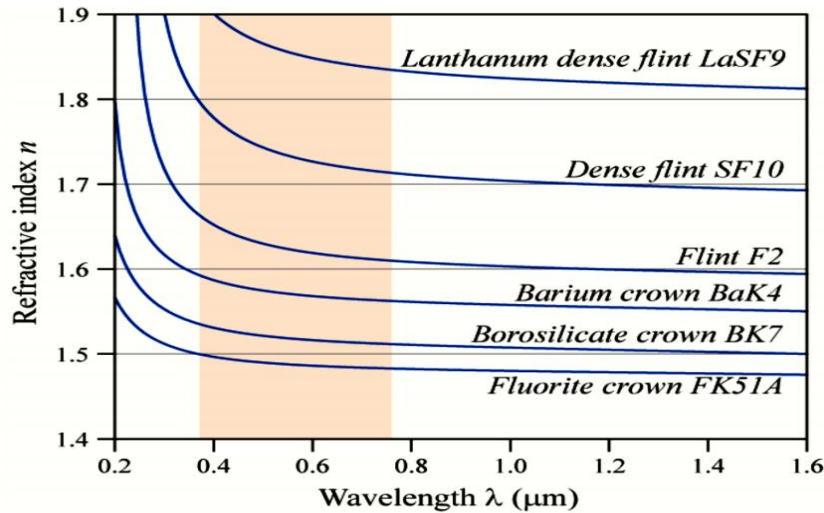


FIGURE 1.11 – La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des principaux verres optiques [38].

Pour caractériser le pouvoir de dispersion d'un matériau, on utilise une quantité appelée constringence ou nombre d'Abbe ; c'est un nombre inversement proportionnel à la dispersion chromatique, défini en Europe et au Japon par  $\nu_e$  et aux États-Unis par  $\nu_d$ , selon les formules respectives [36]:

$$\nu_e = \frac{n_e - 1}{n_{f'} - n_{c'}} \quad \text{ou} \quad \nu_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \quad (1.3)$$

avec :

- $n_e$  : indice pour  $\lambda_e = 546.07$  nm (vert Hg)
- $n_d$  : indice pour  $\lambda_d = 587.56$  nm (jaune He)
- $n_{f'}$  : indice pour  $\lambda_{f'} = 479.99$  nm (bleu Cd)
- $n_f$  : indice pour  $\lambda_f = 486.13$  nm (bleu H)
- $n_{c'}$  : indice pour  $\lambda_{c'} = 643.85$  nm (rouge Cd)
- $n_c$  : indice pour  $\lambda_c = 656.27$  nm (rouge H)

La constringence varie généralement en optique ophtalmique entre 60 pour les matériaux les moins chromatiques et 30 pour les plus chromatiques. D'une manière générale, mais non systématique, plus l'indice de réfraction d'un matériau est élevé, plus sa dispersion chromatique est forte et donc sa constringence faible [36].

Les verres avec un faible indice de réfraction et  $\nu > 55$  s'appellent les verres crowns, et ceux possédant un indice de réfraction élevé et  $\nu < 50$  s'appellent les verres flints. La figure 1.12 présente l'indice de réfraction en fonction du nombre d'Abbe des différents verres optiques.

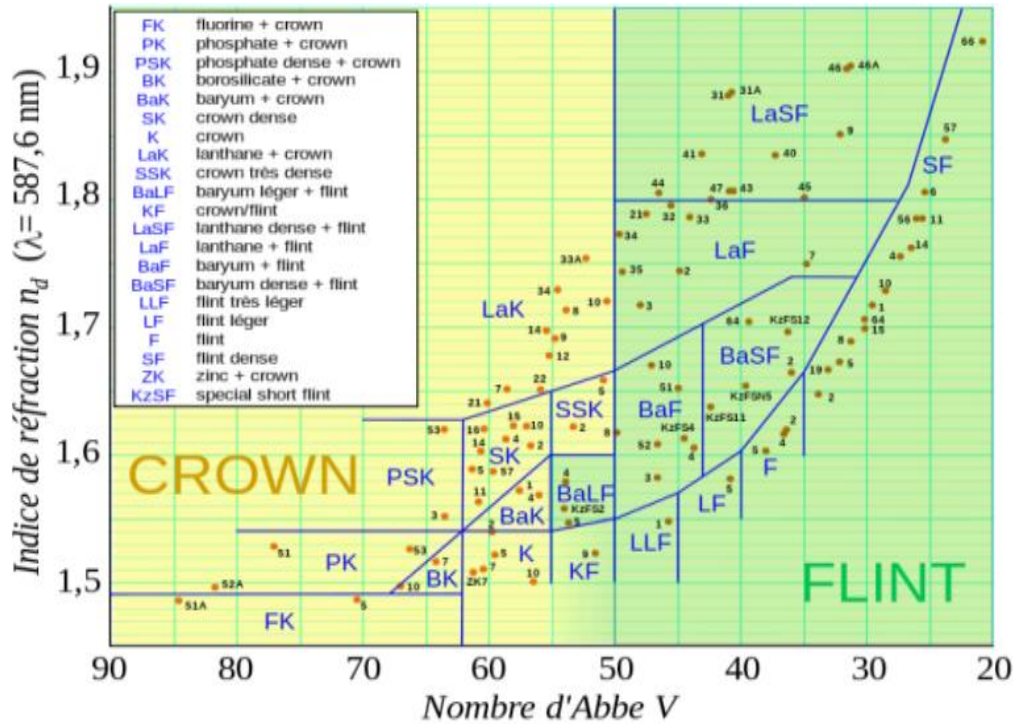


FIGURE 1.12–Relation entre l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe des verres optiques [39].

### 1.5.1.3 Effets de la lumière sur les propriétés optiques des verres

D'après une étude de Schott glass sur la transmittance des verres optiques [40] l'influence du rayonnement visible et UV sur le verre est appelé solarisation. Le rayonnement UV génère des centres de couleurs dans le verre, ce qui réduit sa transmission. Le comportement de solarisation du verre optique peut être étudié par irradiation avec une lampe au xénon ou au mercure, ou avec lasers UV.

Les verres à faible transmission (les verres flints : types F et SF) ont de faibles effets de solarisation. Plusieurs verres crowns (PSK, BaLK, K, ZK, BaK, SK et LaK) avec une transmission ultraviolette plus élevée, changent leur bord de transmission UV. La pente du bord de transmission devient plus petite [40].

La figure 1.13 montre le comportement de solarisation d'un échantillon de verre optique N-BK7 irradié avec une UV (lampe HOK Hg, maximum à 365 nm) pendant environ 15 heures à une température de 90°C. Le bord UV est légèrement décalé vers des longueurs d'ondes plus longues.

L'absorption des rayonnements ultraviolets et les effets induits par l'irradiation sur les propriétés optiques dans différents types de verres ont été aussi étudiés par de nombreux auteurs parmi lesquelles il y a les études de Doris Ehrt [41,42].

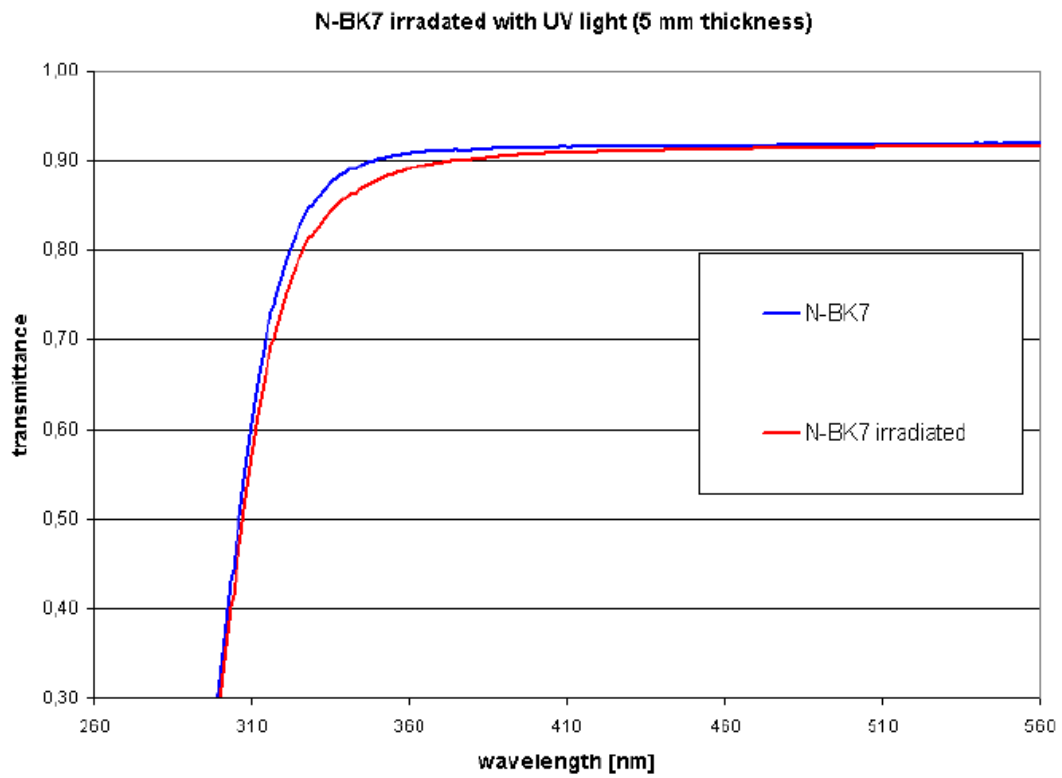


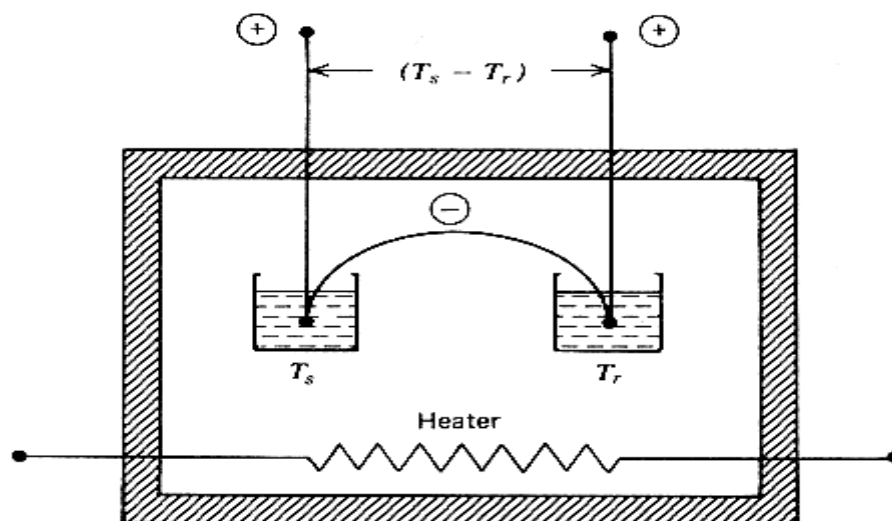
FIGURE 1.13 – Comportement de solarisation du verre optique N-BK7 irradié avec une lampe HOK pendant 15 heures [40].

## Analyse thermique différentielle et étude de la cristallisation des verres

### 2.1 Principe de l'analyse thermique différentielle (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques.

Le principe de la méthode consiste à enregistrer la différence de température entre l'échantillon ( $T_s$ ) et un corps de référence thermiquement inerte ( $T_r$ ), tous deux soumis à une même loi d'échauffement. L'échantillon à étudier et la référence sont placés parallèlement dans la zone thermique afin de mesurer l'évolution de la différence de température  $\Delta T$  effectuée entre les deux par les soudures du thermocouple placées dans les creusets (Figure 2.1). Tous changements de phases, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et la référence qui ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considéré.



Basic DTA system.

FIGURE 2.1–Représentation schématique d'un dispositif expérimental ATD [43].

L'enregistrement de  $\Delta T = T_s - T_r$  en fonction de la température représente le pic d'ATD (Figure 2.2) qui peut être endothermique correspondant à un phénomène endothermique (vitrification, fusion,...etc.), ou exothermique correspondant à un phénomène exothermique (la cristallisation, l'oxydation, etc.) (Figure 2.3).

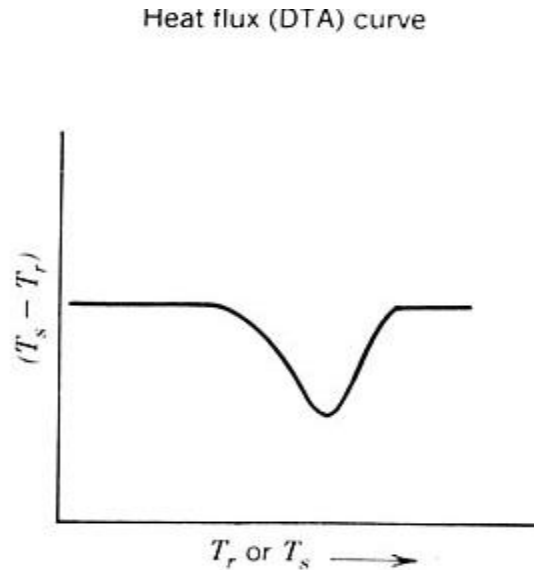


FIGURE 2.2- Représentation d'un pic ATD [43].

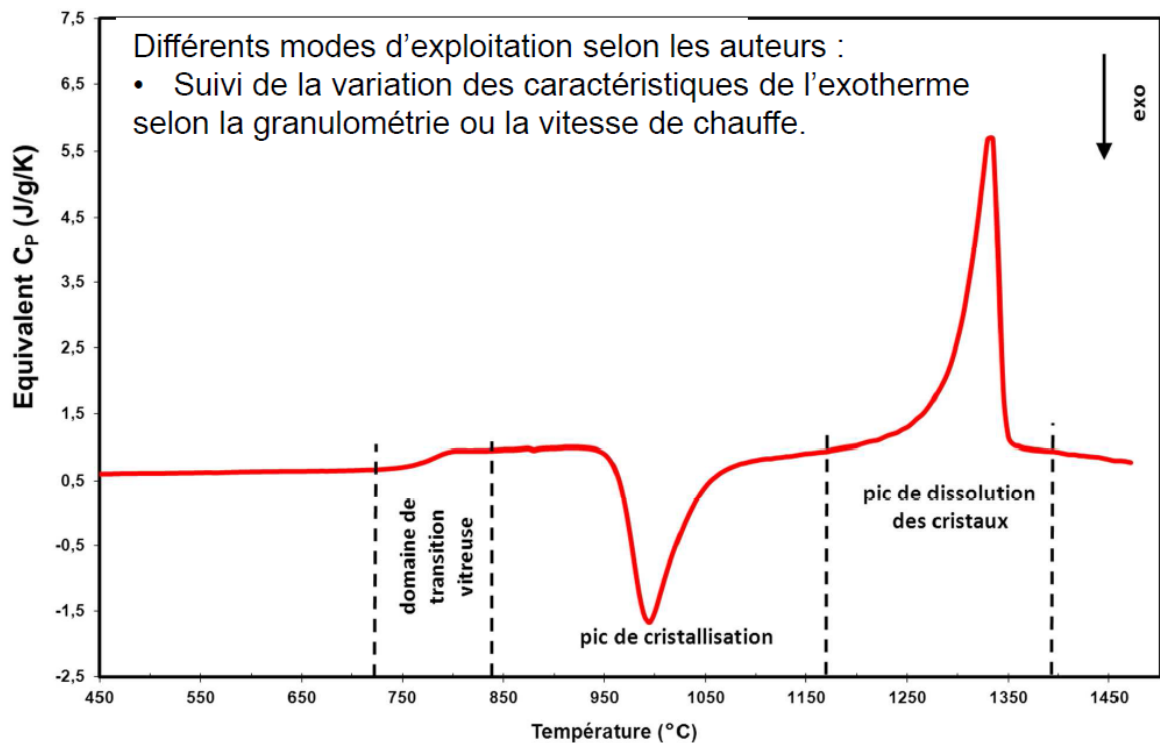


FIGURE 2.3 - Courbe obtenue par la technique ATD [44].

## 2.2 Mécanismes de cristallisation dans le verre

La tendance des verres à cristalliser lors d'un traitement thermique est à l'origine de la méthode de cristallisation contrôlée utilisée dans la fabrication des vitrocéramiques. Le phénomène de cristallisation des verres représente un avantage pour le domaine industriel des vitrocéramiques, mais il peut être un inconvénient à éviter dans des cas où les propriétés du verre doivent être constantes.

La cristallisation est définie comme un processus thermique comprenant deux étapes : la nucléation, qui a généralement lieu à une température supérieure à la transition vitreuse  $T_g$ , suivie d'une croissance cristalline à une température plus élevée en fonction de la composition.

### 2.2.1 Théorie Classique de Nucléation (CNT)

La nucléation est le processus par lequel il y a formation à l'échelle nanométrique, de germes appelés nucléis. La théorie classique de nucléation est le résultat des travaux de Gibbs [45] ; c'est la théorie la plus simple utilisée pour modéliser l'étape de nucléation et, d'après cette théorie, la formation de germes submicroscopiques peut se réaliser de manière homogène ou hétérogène au sein du verre [46].

La nucléation homogène est un événement spontané et aléatoire avec la même probabilité en tout point donné du matériau ; elle est due aux fluctuations locales de densité, de composition ou d'organisation au sein du verre en fonction de la température. La cristallisation, dans ce cas, est dite congruente car la phase cristalline correspond généralement à la composition initiale du verre. La nucléation hétérogène, quant à elle, correspond à une nucléation en volume ; elle se déclenche préférentiellement sur des sites particuliers tels que les interfaces, les impuretés (utilisation d'agents nucléants) et les bulles présentes dans le verre [46].

La transformation du verre en cristal nécessite le franchissement d'une certaine barrière d'énergie (Figures 2.4 et 2.5) ; ce changement d'état est favorisé si l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) est minimisée.

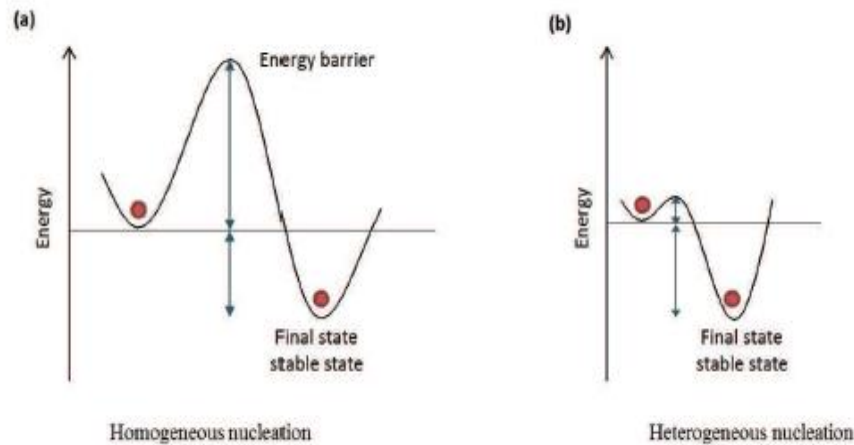


FIGURE 2.4 – Schéma représentant la barrière énergétique de la nucléation homogène (a) et de la nucléation hétérogène (b) [47].

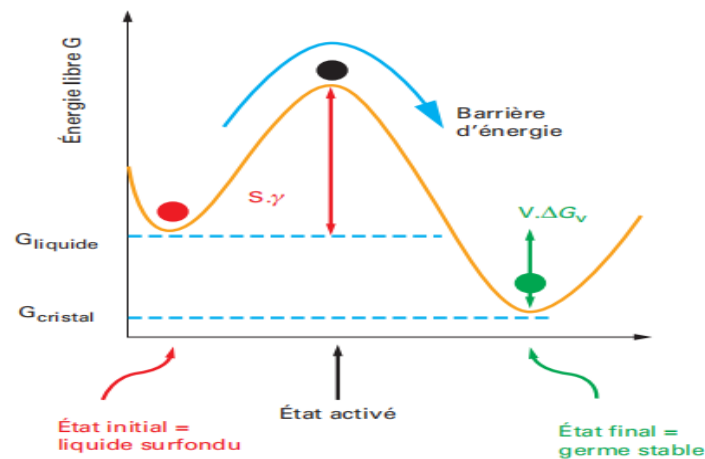


FIGURE 2.5 – Représentation schématique du bilan thermodynamique lors du passage de l'état de liquide surfondu à celui de germe (nucléation homogène).

Une barrière d'énergie correspondant à la formation d'une interface germe/liquide surfondu doit être surmontée.

(S représente la surface du germe) [46].

La variation d'énergie libre volumique entre le cristal et le verre est :

$$\Delta G_V = G_c - G_l < 0 \quad (2.1)$$

Dans le cas d'une nucléation homogène, le travail de formation  $W$  prend en compte les différents aspects thermodynamiques du changement d'état conduisant à la formation d'un germe sphérique de rayon  $r$  [46] :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V + \Delta G_E \quad (2.2)$$

Où le terme :  $4\pi r^2\gamma$  indique l'augmentation de l'énergie de surface due à la présence d'une interface entre les deux phases du système où  $\gamma$  correspond à la tension de surface germe/liquide, le terme :  $\frac{4\pi}{3}r^3\Delta G_V$  représente l'abaissement de l'énergie libre volumique et  $\Delta G_E$  est la variation d'énergie élastique négligée dans le cadre de transformation liquide-solide.

La taille minimale caractérisée par le rayon critique  $r^*$  que doit atteindre un germe pour franchir la barrière d'énergie et devenir un cristal correspond au maximum de travail de formation  $W^*$  :

Pour  $\frac{\partial W}{\partial r} = 0$  :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad \text{et} \quad W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \quad (2.3)$$

L'expression générale de la vitesse de nucléation est une fonction exponentielle des barrières thermodynamiques et cinétiques qui sont surmontées pour former un germe cristallin dans le verre [48, 49] :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{w^* + \Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Où  $I_0$  est le terme pré-exponentiel contenant les facteurs cinétiques (liés à la viscosité),  $K_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.  $\Delta G_D$  correspond à l'énergie d'activation pour la diffusion d'un atome à travers l'interface liquide surfondu (verre)/cristal (Figure 2.6).

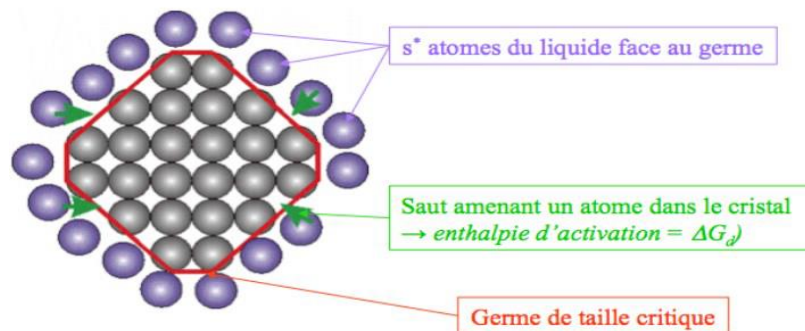


FIGURE 2.6 – Schéma de la diffusion des atomes dans le germe [50].

La figure 2.7 représente une courbe reliant la formation de germes cristallins à la vitesse de nucléation ( $I$ ) en fonction de la température. À une température proche de  $T_g$ , la viscosité élevée produit une barrière à la formation de germes (de tailles critiques), alors qu'à des températures élevées, la diminution de la viscosité conduit à une diffusion et à une nucléation plus élevées. Cependant, la diminution de la vitesse de nucléation revient à la diminution de  $\Delta G_V$  ainsi que le degré de surfusion.

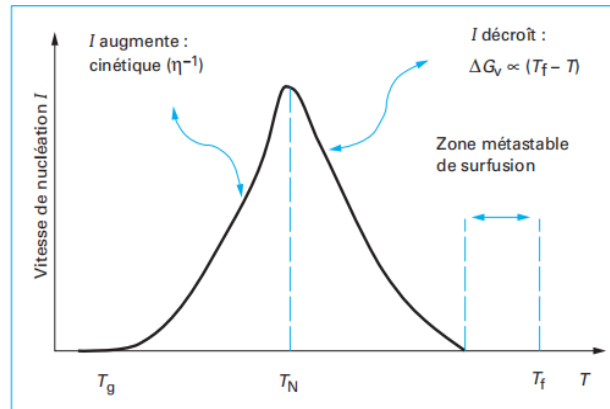


FIGURE 2.7 – L'évolution de la vitesse de nucléation sous l'effet de la température selon la TCN [51].

Pour une nucléation hétérogène les germes ne sont plus considérés comme étant parfaitement sphériques car ils mouillent une surface et sont donc assimilés à des calottes sphériques. Le travail de nucléation s'exprime en fonction de l'angle de contact  $\theta$  entre le germe et la surface de nucléation (Figure 2.8) par [46] :

$$W_{\text{het}} = W_{\text{hom}} \times f(\theta) \tag{2.5}$$

Où

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (f \leq 1) \tag{2.6}$$

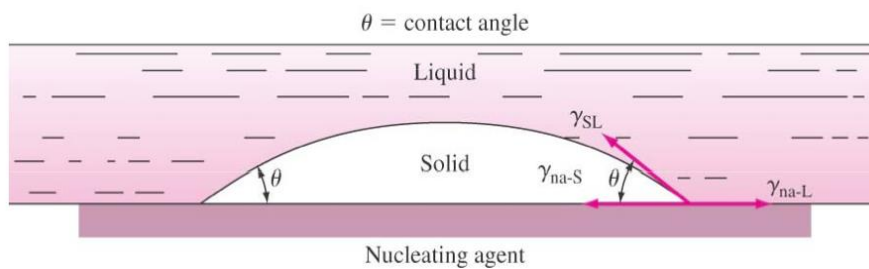


FIGURE 2.8 – Schéma d'un germe hétérogène [52].

La température de transition réduite  $T_{gr} = \frac{T_g}{T_f}$  permet d'avoir une idée sur le mécanisme de nucléation d'un verre. En effet, selon la température de transition réduite, la cristallisation est homogène si  $T_{gr} < 0.58$ , et hétérogène si  $T_{gr} \geq 0.58$  [53].

### 2.2.2 Cinétique de croissance cristalline

La croissance des cristaux consiste en la croissance des germes qui peuvent être de différentes natures. Elle est limitée par la diffusion des composants dans le verre.

De nombreux travaux théoriques ont décrit les mécanismes et la cinétique de cristallisation des verres en utilisant la méthode d'analyse thermique. Le modèle proposé par Johnson-Mehl, Avrami et Kolmogorov (JMAK) permet de décrire la cinétique de la cristallisation isotherme [54-56] en introduisant les taux de nucléation et de croissance au cours du temps, où la fraction volumique transformée  $y(t)$  est donnée par la formule suivante en fonction du taux de nucléation  $I(\tau)$  et le volume de ces particules qui croissent au cours de la transformation, soit l'intégrale du taux de croissance  $u(t)$  [57] :

$$y(t) = 1 - \exp \left[ -g \int_0^t I(\tau) \left( \int_0^{t-\tau} u(t') dt' \right)^m d\tau \right] \quad (2.7)$$

Où  $g$  est un facteur qui dépend de la géométrie des particules formées (pour une sphère :  $g = \frac{4\pi}{3}$ ) et  $m$  un nombre dépendant du mécanisme de croissance et de la dimension spatiale de la croissance cristalline.

Dans les conditions non isothermes où les mécanismes de nucléation et de croissance sont considérés indépendants de la durée de traitement thermique l'équation (2.7) devient [57] :

$$y(t) = 1 - \exp(-gIu^m t^n) \quad (2.8)$$

Où  $n$  est le paramètre d'Avrami et  $m$  la dimension spatiale de croissance.

Cette expression a été ensuite généralisée par Avrami sous la forme :

$$y(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.9)$$

Avec  $k$  une fonction du temps qui dépend de la vitesse de nucléation et de croissance :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_a}\right) \quad (2.10)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la cristallisation.

Le tableau 2.1 présente quelques valeurs des paramètres d'Avrami pour différentes conditions de cristallisation permettant de déterminer le type de nucléation, le paramètre gouvernant la croissance, ainsi que la dimension de croissance.

Géométrie de la phase précipitée cristalline	Nucléation de bulk avec		Nucléation de bulk avec		Nucléation surfacique	
	I = constante (nb de nuclei augmentant avec la rampe)		N (nb de germes) = constante			
	Croissance constante	Croissance diffusionnelle	Croissance constante	Croissance diffusionnelle	Croissance constante	Croissance diffusionnelle
3D (sphérule)	m=3, n= 4	m=1,5, n= 2,5	m=3, n= 3	m=1,5, n= 1,5	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5
2D (disque)	m=2, n= 3	m=1, n= 2	m=2, n= 2	m=1, n= 1	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5
1D (aiguille)	m=1, n= 2	m=0,5, n= 1,5	m=1, n= 1	m=0,5, n= 0,5	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5

TABLEAU 2.1 – Valeurs de la constante d'Avrami pour différentes conditions de cristallisation [57].

En mesurant expérimentalement la fraction transformée en fonction du temps, par exemple par analyse thermique, il est alors possible de déterminer les variables  $n$  et  $k$  [58,59]. La pente de la droite obtenue en traçant  $\ln k$  en fonction de  $\frac{1}{T_a}$  donne l'énergie d'activation.

Dans la méthode isotherme de JMAK, les échantillons sont rapidement chauffés et trempés à une température supérieure à la température de transition vitreuse ; dans ce cas la cristallisation se produit à une température fixe. Néanmoins, dans un procédé non isotherme Kissinger [60] ou Ozawa [61], les échantillons sont chauffés à une certaine vitesse et cristallisés pendant le balayage de l'analyse thermique [62].

### 2.2.3 La méthode non isotherme d'étude de la cristallisation par ATD

Les paramètres cinétiques les plus importants de la cristallisation sont l'énergie d'activation et les mécanismes de cristallisation. On peut déterminer ces paramètres à partir des résultats expérimentaux d'ATD à différentes vitesses de chauffe en utilisant les équations d'Avrami et de Kissinger [7]. La formule simplifiée de Kissinger exprime la vitesse de cristallisation par :

$$\frac{dy}{dt} = A(1 - y)e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.11)$$

Où  $y$  est la fraction de matière cristallisée,  $E$  l'énergie d'activation de la réaction de cristallisation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $A$  le facteur de fréquence.

La dérivée de cette équation par rapport au temps s'exprime pour  $T_p$  qui correspond à la vitesse maximale par :

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT_p}} \quad (2.12)$$

Où  $\frac{dT}{dt}$  est la vitesse de chauffe indiquée par  $\alpha$ , la pente de la courbe  $\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$  tracée à partir des données obtenues des courbes ATD réalisées à différentes vitesses de chauffe, permet de calculer l'énergie d'activation  $E$  et l'ordonnée à l'origine le facteur  $A$  [7].

# Application de l'ATD à l'étude de la cristallisation des verres sodo-calciques

## 3.1 Introduction

Les résultats de la recherche bibliographique ont montré que la cinétique de cristallisation du verre dépend de sa composition chimique, et que les verres optiques de type crown, dont la composition est très proche de celle des verres sodo-calciques, sont les plus utilisés dans la fabrication des lunettes.

L'objectif de ce travail est l'étude de la cinétique de cristallisation des verres optiques de base par la méthode d'Analyse Thermique Différentielle ; comme les verres ophtalmiques sont généralement composés de plusieurs revêtements en couches minces, on a choisit l'étude du verre sodo-calcique pour lequel nous avons réalisé deux thermogrammes à différentes compositions.

D'autres analyses et traitements thermiques nécessaires étaient prévus, mais la situation sanitaire nous a empêché de les réaliser.

## 3.2 Présentation de l'équipement d'ATD

Les analyses thermiques ont été réalisées à l'unité de recherche matériaux procédé et environnement (UR-MPE) de l'Université de Boumerdes. Le modèle utilisé est un appareil de type Netzsch STA 409 PC (Figures 3.1 et 3.2).

La vitesse de montée en température utilisée pour réaliser les mesures est de 10°C/min. Toutes les mesures ont été effectuées sous air. L'erreur absolue sur les mesures de températures caractéristiques a été calculée et arrondie à  $\pm 2^\circ\text{C}$ .



FIGURE 3.1 - Analyseur thermique de type NETZSCH STA 409 PC [63].

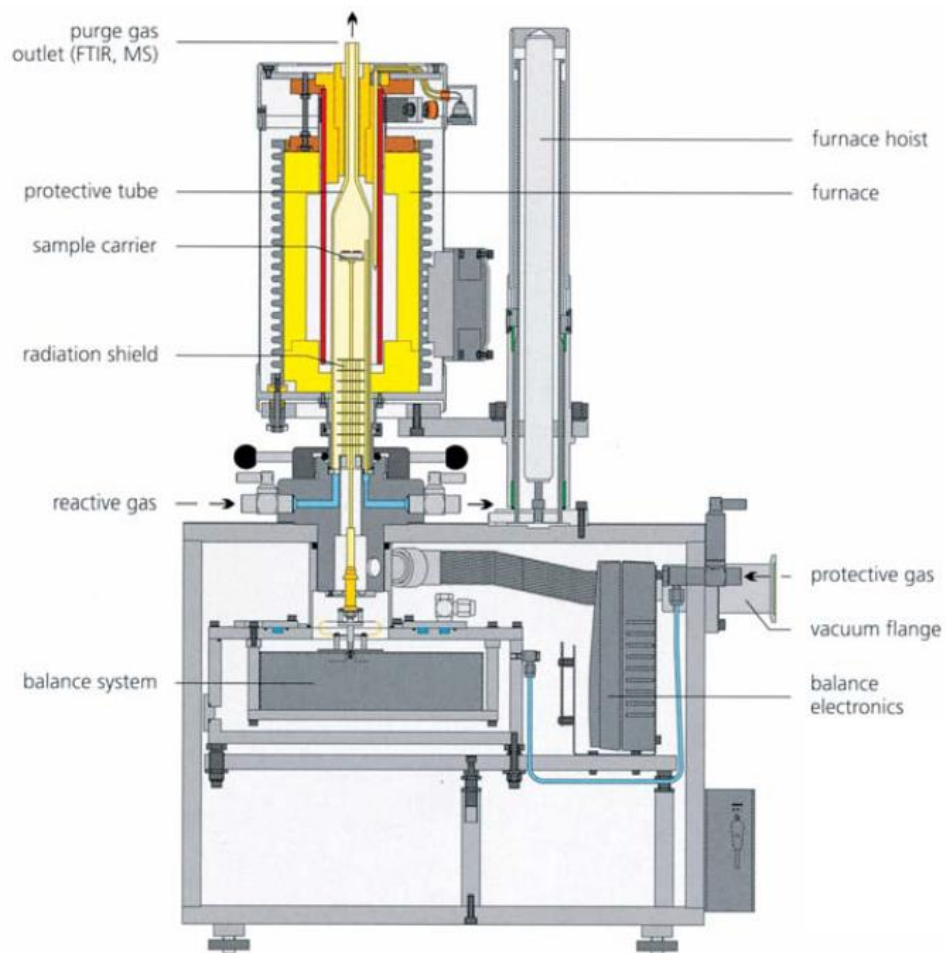


FIGURE 3.2 - Schéma représentant les composants de l'analyseur STA 409 [63].

### 3.3 Présentation du verre sodo-calcique analysé

Le verre à vitre ordinaire comporte 70% de  $\text{SiO}_2$ , alors que le verre utilisé dans ce travail contient un pourcentage d'oxyde de silicium légèrement inférieur. Le tableau 3.1 indique la composition chimique du verre étudié.

Corposants	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{BaO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$
% poids	69	13	05	04	03	03	02	01

TABLEAU 3.1 – Analyse chimique du verre.

La densité du verre étudié est de 2.5, elle est proche de celle du verre crown. La variation de la viscosité en fonction de la température (Figure 3.3) est très importante dans l'étude de la cinétique de cristallisation et permet d'avoir une estimation de la température de transition vitreuse  $T_g$  et du domaine de cristallisation.

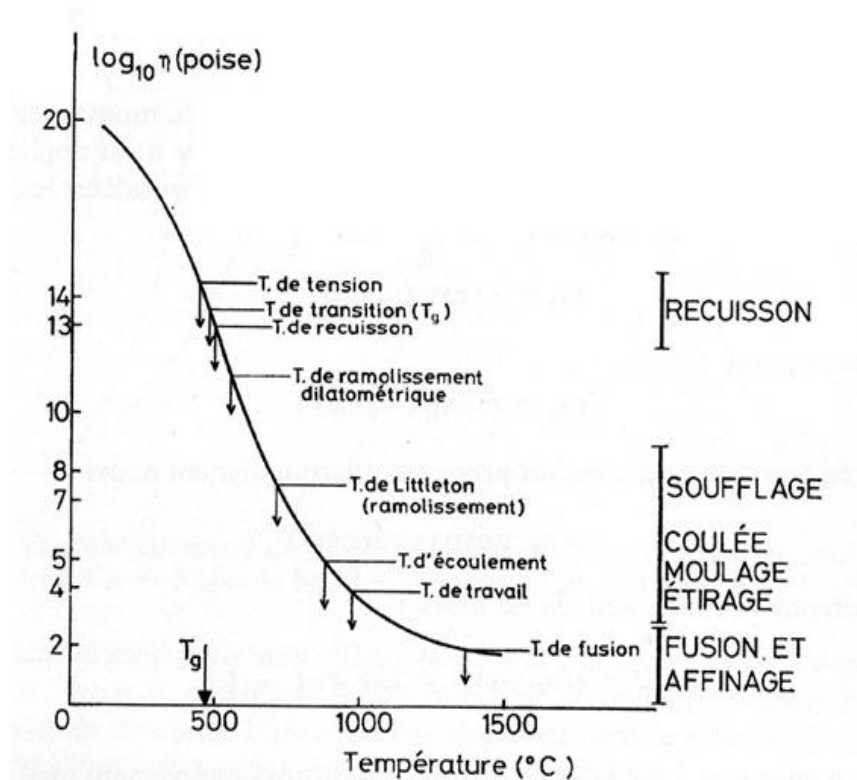


FIGURE 3.3 – Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique industriel en fonction de la température [18].

La cinétique de cristallisation des verres sodo-calciques a fait l'objet de plusieurs études basées sur l'ATD [53,64-68]. Ces études ont montré que ce type de verre cristallise en surface et la cristallisation se propage vers l'intérieur du matériau et que la nucléation est homogène.

### 3.4 Résultats et interprétations

Les figures 3.4 et 3.5 présentent les courbes obtenues par ATD d'un échantillon de poudre de verre sodo-calcique et d'un échantillon de verre sodo-calcique avec ajout de 1% de CaO.

La granulométrie moyenne des poudres est inférieure à 100 $\mu$ m, et la vitesse de montée en température est de 10°C/min.

Ces deux courbes montrent bien l'effet de l'ajout de CaO sur le comportement thermique du verre ; en effet, le deuxième pic exothermique dans la deuxième courbe peut être associé au mélange des poudres qui n'est pas homogène, et à la précipitation d'une phase cristalline à cette température ; quant aux deux autres pics correspondant à des températures proches (739,3°C et 749,1°C), ils indiquent une même phase cristalline.

Cette phase cristalline correspond à une température plus élevée dans le deuxième échantillon, ce qui implique que l'ajout de CaO aide à ralentir la cristallisation du verre et le rendre plus stable face à la cristallisation.

L'allure des pics permet de déduire que le verre sodo-calcique est caractérisé par une cristallisation lente.

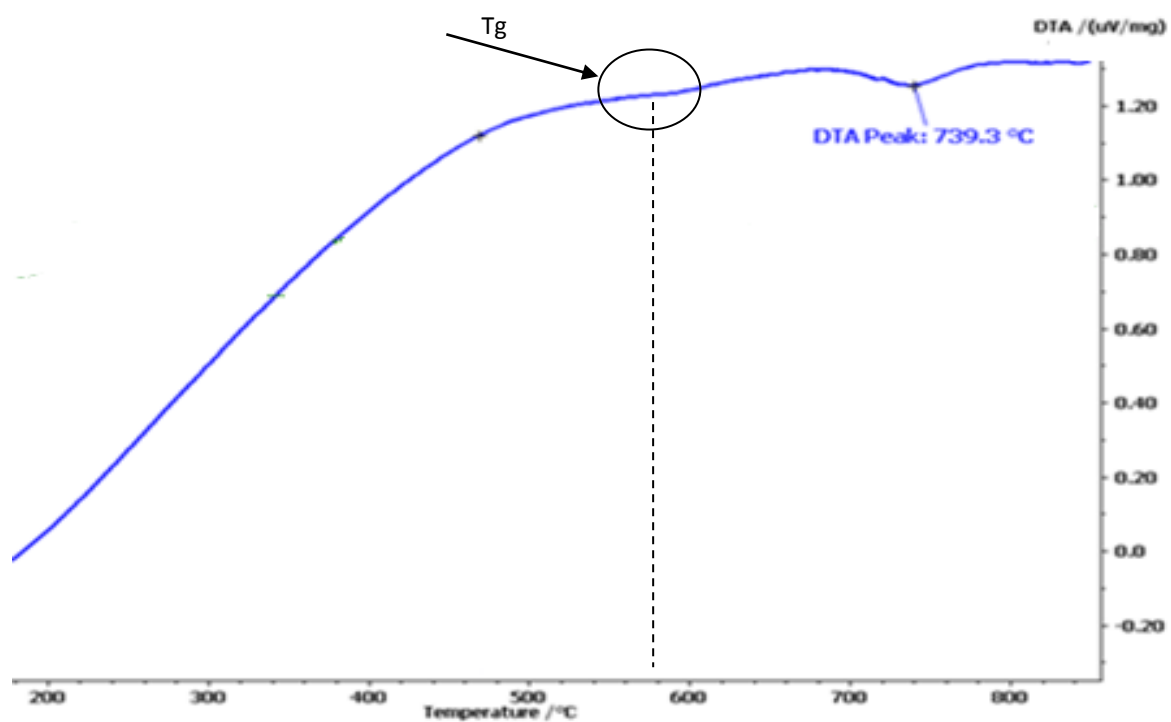


FIGURE 3.4 – Courbe ATD du verre sodo-calcique.

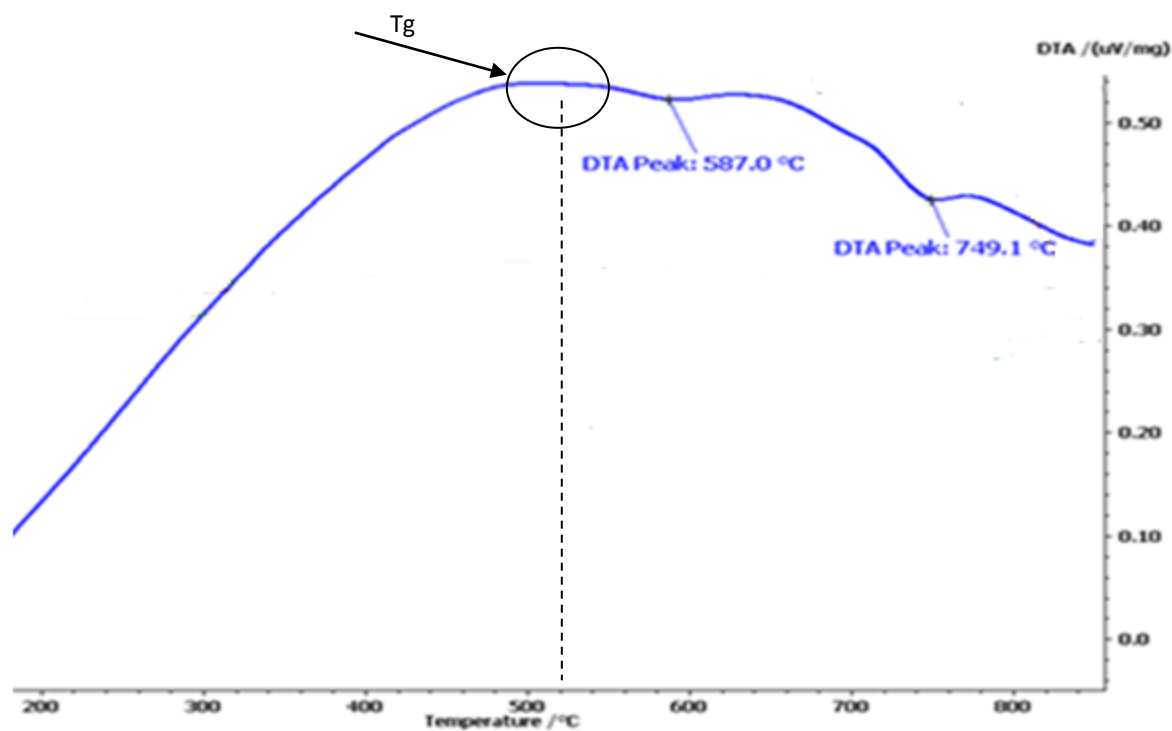


FIGURE 3.5 – Courbe ATD du verre sodo-calcique avec ajout de 1% de CaO.

Le tableau 3.2 ci-dessous présente les températures caractéristiques déduites des deux courbes.

N° courbe ATD	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> (°C)
1	590	680	739,3	90
2	520	719	749,1	199

TABLEAU 3.2 – Les paramètres déduits des courbes ATD.

Où T<sub>g</sub> est la température de transition vitreuse, T<sub>x</sub> la température au début du pic de cristallisation et T<sub>p</sub> la température de cristallisation ; correspondant au maximum du pic.

La différence T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> permet d'avoir une estimation sur la stabilité thermique du verre. Le verre associé à une différence supérieure à 100°C est le plus stable [69]. Dans notre cas, c'est le verre avec plus de CaO qui est le plus stable face à la cristallisation (T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> = 199°C), ce qui confire les interprétations basées sur les températures des pics de cristallisation T<sub>p</sub> et l'allure des pics.

# Conclusion générale

L'initiative prise pour lancer ce projet était basée sur les possibilités et les moyens expérimentaux nécessaires à la réalisation de ce travail et qui sont disponibles au niveau de l'unité de recherche UR-MPE de l'Université de Boumerdes. La situation sanitaire a empêché la réalisation du travail expérimental prévu, de ce fait nous avons travaillé uniquement avec les deux résultats réalisés.

La recherche bibliographique a permis d'enrichir nos connaissances sur les théories de cristallisation des verres et des différents modèles de calculs des paramètres cinétiques de cristallisation des verres à partir des données d'analyses thermiques.

La méthode non isotherme basée sur l'ATD à différentes vitesses de chauffe et les équations d'Avrami et de Kissinger permet de déterminer l'énergie d'activation et les mécanismes de cristallisation qui sont les paramètres cinétiques les plus importants de la cristallisation.

L'analyse thermique différentielle des deux échantillons a montré que l'ajout de CaO à la composition du verre sodo-calcique a augmenté sa stabilité face à la cristallisation, d'où l'intérêt de bien étudier la composition chimique des verres optiques pour éviter le phénomène de cristallisation sous l'effet des UV.

Ce travail nous a fait découvrir l'efficacité et la sensibilité de L'ATD à la moindre réaction telle que la cristallisation des verres, d'où son utilisation fréquente dans les nombreuses études de la croissance cristalline des verres de différents systèmes. Différentes études de la cinétique de cristallisation des verres sodo-calciques basées sur l'ATD ont montré que ce type de verre cristallise en surface et se propage vers l'intérieur du matériau et que la nucléation est homogène.

Les moyens de caractérisations tels que le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons x (DRX) associés à l'ATD, permettent l'observation et l'identification des phases cristallines, ainsi qu'une meilleure interprétation des mécanismes de cristallisation.

# Références

- [1] R. Reaumur, *Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine*, Mémoire de l'Académie Royale des Sciences, Paris, p. 370-388, 1739.
- [2] G. Bontemps, *Guide du verrier*, Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 797 pages, 1868.
- [3] E. Peligot, *Douze leçons sur l'art de la verrerie*, Edité par Bourdier, Paris, 112 pages, 1862.
- [4] S. D. Stookey, Technol. Press of Massachusetts Inst. Technol. and John Wiley Sons, Inc., New York, p. 189-195, 1957.
- [5] S. D. Stookey, *Catalyzed Crystallization of glass in theory and practices*, Ind. Eng. Chem., 51 (7), p. 805-808, 1959.
- [6] R. Bouaziz, A.P. Rollet, *L'analyse thermique tome 1: Les changements de phases*. Editions Gauthier –Villars, 1972.
- [7] M. Prod'Homme, *Application de l'Analyse Thermique Différentielle à l'étude des verres*, Revue de physique appliquée, Tome 12, Mai 1977, Page 647.
- [8] F. W. Wilburn, J. B. Dawson, *Glass Differential Thermal Analysis*, Dd. R. C. Mackenzie (Acad. Press, London nanr New-York) 2 (1972) 229.
- [9] M. Murat, A. Bachiorrini, A. negro, *Essai de caractérisation des matériaux vitreux à partir des données relatives au phénomène de dévitrification thermique*, Revue de physique appliquée, Tome 12, Mai 1977, Page 653.
- [10] J. Briggs, T.G. Carruthers, phys. chem. Glasses 17 (1976) 30.
- [11] P. S. Selva Kumar, *Ophthalmic Lens*, Paramedical, Optometrist, Department of Optometry, Aravind Eye Hospital, Madurai.
- [12] Z. Strnad, R.W. Douglas, Phys. Chem . Glasses 14 (1973).
- [13] S. Saiello, F. Branda, A. Buri, A. Marotta, Verres Réfract.
- [14] N. Koga, J. Sestak, and Z. Strnad, *Thermochim. Acta* 203 (1992) 361.
- [15] C. S. Ray, D. E .Day, *Thermochim. Acta*, 208/281 (1996) 163.
- [16] S. M. De la parra-Arciniega, A. Alvarez-Mendez, L.C.Torres-Gonzalez, E.M. Sanchez, *Crystallization Kinetics of a soda lime glass with TiO<sub>2</sub> addition*, Article in Revista Mexicana de Fisica. February 2009.

- [17] O. C. Mocioiu, M. Zaharescu, I. Atkinson, A-M. Mocioiu, P. Budrugaec, *Study of crystallization process of soda lead silicate glasses by thermal and spectroscopic methods*, 2 February 2014.
- [18] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, (1982) 387.
- [19] S. Papin, *Calorimétrie et Analyse Thermique Différentielle pour l'étude des verres*, Ecole thématique du CNRS « Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux », Oléron, Mai 2013, Saint-Gobain Recherche.
- [20] P. Meziex, *Verres et Vitrocéramiques du système BaO - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> : élaboration, propriétés mécaniques et couplages mécanoélectrique*, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 sous le sceau de l'Université Bretagne Loire, 2017.
- [21] A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys, preparation and fundamental characteristics*, Trans. Tech. Publications Ltd. (1998).
- [22] A. Jaworski, *Structure of Rare-Earth Aluminosilicate Glasses Probed by Solid-State NMR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations*, Doctoral Dissertation in Physical Chemistry, Stockholm University, 2016.
- [23] F. L. Galeener, G. Lucovsky, *Physical Review Letters* 37, 1474 (1976).
- [24] F. L. Galeener, A.E. Geissberger, *Physical Review B* 27, 6199 (1983).
- [25] G. Guimbretiere et al., *Journal of Physical Chemistry C* 112, 17906 (2008).
- [26] J. Burgin et al., *Physical Review B* 78,184203 (2008).
- [27] J. C. Phillips, *Physical Review B* 33, 4443 (1986).
- [28] To. Thi Thao, D.Bougeard, K.S. Smirnov, *Journal of Raman Spectroscopy* 39,1869 (2008).
- [29] K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* 30, P. 277, (1947).
- [30] J. E. Stanworth, *properties of glass* ; Clarendon Press Oxford, (1950).
- [31] D. Clement, *Le verre que sais-je*. Paris : P.U.F, 1974. 128p.
- [32] J. Barton, C. Guillemet, *Le Verre*, Science et Technologie, E D P Sciences, 2005 ,173p.
- [33] Schott Technical Glasses, *Physical and Technical Properties*, Mainz, Germany, January 2014.
- [34] P. Adrian, B.M. Gheorghe, L. Motoc Dana, *About Mechanical Characteristics Of Optical Glass*, Annals of the Oradea University. Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume XI (XXI), 2012, NR2.
- [35] Essilor International, *Les Cahiers d'Optique Oculaire, Matériaux et Traitements*, 2010 Essilor Academy Europe.
- [36] Essilor International, *Cahier d'Optique Oculaire n°1, Les Matériaux*.
- [37] Essilor International, *Cahier d'Optique Oculaire n°1, Les Verres Ophtalmiques, Les Matériaux*.
- [38] L. Zango, *Technologies optiques*, cours d'optique – Orientation MI, Fascicules Heig-Vd, Hes.SO, 2008.

- [39] J. P. Perez, *Optique : Fondements et applications*, 7eme Ed., Dunod, Paris, 736 pages, 2004.
- [40] Schott glass made of ideas, TIE-35: *Transmittance of optical glass*, Technical information, advanced optics, October 2005.
- [41] D. Ehrt, P. Ebeling, U. Natura, U. Kolberg K. Naumann, S. Ritter, *Redox equilibria and ultraviolet radiation induced defects in glasses*, *Pmc. Int. Congr. Glass*, Volume 1. Invited Papers, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001, 84-93.
- [42] D. Ehrt, *UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range*, *C. R. Chimie* 5 (2002) 679 – 692.
- [43] S. C. Sandu, notice : *Analyses thermiques*, travaux pratiques avancés, section de physique-FSB, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2004.
- [44] S. Papin, *Calorimétrie & Analyse Thermique Différentielle pour l'étude des Verres*, Ecole thématique du CNRS, Nucléation et Cristallisation des matériaux vitreux, Oléron, Mai 2013, Saint-Gobain Recherche.
- [45] J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 3, p. 1874-1878.
- [46] M. Allix, L. Cormier, *Vitrocéramiques*, Techniques de l'Ingénieur, N 4 802.
- [47] K. Al Saghir, *Céramiques transparentes par cristallisation complète du verre : application aux aluminosilicates de strontium*, Thèse de doctorat, Université d'Orléon, France 2014.
- [48] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn and J. W. P. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352, 2681-2714.
- [49] A. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 2<sup>nd</sup> edn, 2006.
- [50] L. Cormier, *La théorie classique de la nucléation*.  
<http://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>.
- [51] V. M. Fokin *et al.*, *Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses : a 40 years perspective*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(26-27), p. 2681-2714 (2006).
- [52] L. Cormier, *Nucléation et croissance : quelques résultats récents*, Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Paris, France.
- [53] E. D. Zanotto, *Isothermal and adiabatic nucleation in glass*, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 89, p. 361-370 (1987).
- [54] M. Avrami, *Kinetics of phase change I. General theory*. *Journal of Chemical Physics*, 7(12), p. 1103-1112 (1939).
- [55] A. Kolmogorov, *A statistical theory for the recrystallization of metals*. *Bull. Acad. Sci. (Cl. Sci. Math. Nat.)*, URSS, 3, p. 355 (1937).
- [56] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135, p. 416-442 (1939).
- [57] A. Bertrand, *Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO2 pour l'optique*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France 2015.

- [58] C. N. R. Rao, K. J. Rao, *Phase transitions in solids*, McGraw-Hill (Maidenhead) (1978).
- [59] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys: equilibrium and general kinetic theory*. Pergamon Press, 586 (1975).
- [60] H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry, 29 (1957), pp.1702-1706.
- [61] T. Ozawa, *A new method of analyzing thermogravimetric data*, Bulletin Chemical Society of Japan, 38 (1965), pp.1881-1886.
- [62] M. Erol, S. Kuchukbayrak, A. Ersoy-Mericboyu, J. Non-Cryst. Solids 355, 569 (2009).
- [63] NGB. STA 409. E. 1000. 0306. MMM. [www.ngb.netzsch.com](http://www.ngb.netzsch.com)
- [64] Z. Strnad, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses* 14 (1973) 33.
- [65] S. Saiello, F. Branda, A. Buri, and A. Marotta, *Verres Réfract.* 36 (1982) 859.
- [66] N. Koga, J. Sestak, and Z. Strnad, *Thermochim. Acta* 203 (1992) 361.
- [67] C. S. Ray, D. E. Day, *Thermochim. Acta*, 280/281 (1996), 163.
- [68] Strnad and Zdenek, *Glass-Ceramic Materials* (1986) 72.
- [69] H. Tregouët, *Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France.