# الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique 1 جامعة فرحات عباس - سطيف

Université Ferhat Abbas - Sétif 1



### **THÈSE**

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'Obtention du Diplôme de

#### DOCTORAT 3<sup>e</sup> cycle LMD

Domaine : Sciences et Technologies Filière : Optique et Mécanique de Précision

Spécialité : Matériaux pour l'optique et l'optoélectronique

#### Par **Mr. Taallah Hossem**

#### **Thème**

Développement des verres à indices de réflexion élevés dans la gamme du Visible – Infrarouge

Soutenue, le: 09 / 03 / 2022

#### Devant le jury composé de :

Président du Jury	KOLLI Mustapha	Prof.	IOMP UFA Sétif-1
Directeur de thèse	CHORFA Abdellah	Prof.	IOMP UFA Sétif-1
Co-Directeur de thèse	RUBIO ALONSO Juan	Prof.	ICV-CSIC Madrid
Examinateur	FERRIA Kouider	Prof.	IOMP UFA Sétif-1
Examinateur	BELKHIR Nabil	Prof.	IOMP UFA Sétif-1
Examinateur	HAYOUNE Abdelali	MCA	ENP- Constantine

بالترازمزالرم

## Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une collaboration avec une équipe espagnole spécialisé dans la science des matériaux à l'Institut de Céramique et Verre (ICV-CSIC, Madrid). Une partie de cette thèse a été financée par le Programme National Exceptionnel 2019/2020 (PNE), du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) en Algérie.

Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur KOLLI Mustapha, professeur à l'institut d'optique et mécanique de précision de Sétif, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté d'être le président du jury de ma thèse de doctorat.

Je remercie Monsieur FERRIA Kouider et Monsieur BELKHIR Nabil, professeurs à l'institut d'optique et mécanique de précision de Sétif, pour avoir acceptés d'être examinateurs de mes travaux de thèse. Je tiens à leurs exprimer mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

Également, je remercie Monsieur HAYOUNE Abdelali, maître de conférences (A) à l'école nationale polytechnique de Constantine, qui m'a fait le plaisir d'avoir accepté d'être examinateur de ce mémoire de thèse.

Mes remerciements infinis s'adressent à mon directeur de thèse, professeur Abdellah Chorfa, qui a magnifiquement dirigé cette recherche et m'a guidé tout au long de mon travail. Merci pour les bilans intermédiaires et réguliers qui m'ont permis de me remettre en question et d'améliorer mes méthodes de travail. Merci pour votre bienveillance, mais aussi pour votre disponibilité, votre confiance et l'autonomie que vous m'avez accordées et qui m'ont permis de présenter mon travail à de nombreuses conférences.

Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse et chef du département de chimiephysique des surfaces et des processus de l'ICV-CSIC, professeur Juan RUBIO ALONSO. Il m'a gentiment accueilli chaque fois que je venais lui poser des questions et ses réponses ont toujours clarifié mes idées. J'admirerai toujours ses connaissances, ainsi que sa capacité à les exposer et à les partager. Il a également passé beaucoup de temps à discuter avec moi de mon avenir et je lui en suis très reconnaissant.

Je suis très gratifié par le personnel du Département de Chimie Physique des Surfaces et des Processus de l'ICV-CSIC, en particulier : Aitana Tamayo pour son soutien, les discussions et les rencontres que nous avons eues tout au long de cette thèse. Et au personnel

technique de l'ICV-CSIC qui a contribué à la caractérisation de mes échantillons : Pablo, Paloma, Monica et Wilfredo, Nilo et David.

Merci au Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC - et en particulier au directeur de l'Institut de Céramique et Verre (ICV-CSIC), le professeur Fausto RUBIO ALONSO, pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé, toujours souriant, et qui a facilité les démarches administratives.

Je remercie tous mes enseignants de l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision (UFAS1), et les membres de l'administration de l'Institut qui ont contribué à ma formation et qui m'ont fait profiter de leur savoir pendant tout mon parcours universitaire.

Je voudrais également remercier toutes les personnes extérieures du domaine universitaire qu'ils m'ont apporté leurs aides chacun à sa façon, en premier lieu, je remercie mes parents qui ont su croire en moi et qui m'ont apporté toute leurs aides quand j'en ai eu besoin et leurs compréhensions. Ainsi que le soutien de mes frères Saber et Ameur et mes deux sœurs pour m'avoir encouragé dans cette longue voie de ma carrière. Je tiens également à remercier tous mes neveux.

Finalement, je tiens à adresser tous mes remerciements et exprimer ma reconnaissance à l'égard d'Oussama, Aziz, Abdelkarim, Khalissa, Assia, Amel et Rayenne. Ainsi tous mes chers amis et collègues, qui m'ont apporté leur soutien moral, intellectuel tout au long de ces années de préparation de thèse.

#### Résumé de la thèse

Des glaçures de verre de couleur blanche et à haute réflectance solaire contenant différentes concentrations de trioxyde de tungstène WO3 ont été préparés et caractérisés en tenant compte de leurs caractéristiques optiques, mécaniques et microstructurales, en vue d'une application pour atténuer le problème mondial du réchauffement climatique de la planète, ou plus particulièrement pour contrer l'effet d'ilot de chaleur urbain (ICU). Avec l'addition de WO<sub>3</sub> à un verre contenant SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO et ZnO, la cristallisation de la scheelite CaWO<sub>4</sub> suit un mécanisme de cristallisation de type massif où la scheelite croît en une seule dimension dans une morphologie à motifs dominée par la vitesse de chauffage et la concentration de WO<sub>3</sub>. Des bipyramides octaédriques et des cristaux en forme de flèche sont apparus dans les glaçures contenant une concentration de WO<sub>3</sub> supérieure à 6%. La présence de cristaux de scheelite avec des orientations différentes conduit également à de légères variations de la dureté et du module d'Young ; on obtient ainsi des valeurs de Hv entre 8 et 8,8 GPa et des valeurs de E entre 72 et 83 GPa. De même, les propriétés optiques telles que la blancheur, et la réflectance solaire augmentent avec la présence de scheelite, et la réflectance solaire la plus élevée se produit pour la glaçure contenant des cristaux en forme de flèche et bipyramidaux. L'énergie du gap optique  $Eg_{opt}$  du verre diminue avec l'ajout de WO<sub>3</sub>, ce qui signifie que WO<sub>3</sub> entre dans la matrice du verre en tant que modificateur de réseau vitreux et qui augmente la concentration des ions d'oxygène non pontant dans le verre. L'effet de l'ajout de WO<sub>3</sub> et ZnO et du protocole thermique adopté pour la préparation des glaçures sur les différentes propriétés ont également été étudiés, et conduit à une augmentation de la réflectance solaire supérieur à 80%.

Mots clés : Verre ; Glaçure ; Réflectance ; Scheelite ; Blancheur ; Cristallisation.

# Sommaire

Remerciements	I
Résumé de la thèse	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Liste des abréviations	V
Liste des symboles	VI
Introduction générale	1
Chapitre I: Verre, Vitrocéramique et glaçure	5
I.1 Introduction	
I.2 Verre, vitrocéramique et glaçure	6
I.2.1 Verre et état vitreux	6
I.2.1.1 Structure de verre	7
I.2.1.2 Composition chimique et rôle des oxydes dans le verre de silice	8
I.2.1.3 Température de transition vitreuse $T_g$	8
I.2.2 Vitrocéramiques	10
I.2.3 Les glaçures	11
I.2.3.1 Histoire des glaçures	12
I.2.3.2 Différents types de glaçure	14
I.2.3.2.1 Glaçures antibactériennes et antifongiques	14
I.2.3.2.2 Glaçures Photoluminescentes	15
I.2.3.2.3 Glaçures à haute réflectance UV-Vis-IR	16
I.2.3.2.4 Glaçure à haute blancheur	17
I.2.3.3 Méthode de préparation des glaçures	17
I.2.3.3.1 Échanges entre le support céramique et la glaçure lors de la fusion	17
I.3 Cristallisation dans le verre	19
I.3.1 Étude du mécanisme de cristallisation	19
I.3.2 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	21
I.3.3 Indice de fragilité $F_I$ et énergie de relaxation $E_g$	21
I.4 Propriété des verres et des glaçures	22
I.4.1 Propriétés optiques	22
I.4.1.1 Indice de réfraction et dispersion	22
I.4.1.1.1 Loi de la réfraction	23
I.4.1.2 Transmission	23
I.4.1.2.1 Transmission UV-Visible	23
I.4.1.2.2 Transmission Infrarouge	24

I.4.1.3 Réflectance	
I.4.1.3.1 Loi de la réflexion	24
1 1101 =01 00 W 1011011011	25
I.4.1.3.2 Réflectance hémisphérique	26
I.4.1.3.3 Réflectance diffuse	26
I.4.1.3.4 Réflectance spéculaire et spécularité	27
I.4.1.4 Définitions de base de l'irradiance solaire	27
I.4.1.4.1 Masse d'air	27
I.4.1.4.2 Réflectance solaire pondérée (Solar weighted reflectance)	28
I.4.1.5 La bande du gap optique	29
I.4.1.5.1 Détermination du gap à partir de la réflectance	29
I.4.1.5.2 Détermination du gap à partir de la transmission	30
I.4.2 Indice de blancheur et facteurs chromatiques	31
I.4.3 Propriétés mécaniques des verres	31
I.4.3.1 Élasticité du verre	32
I.4.3.2 Indentation et dureté	32
I.4.3.3 Scratch test	33
I.5 Conclusion	34
Chapitre II: Partie Expérimentale	35
II.1 Objectif du travail	36
II.1 Objectif du travail	
·	36 et
II.2 Préparation des verres et des glaçures	36 et 36
II.2 Préparation des verres et des glaçures	et 36
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ	et 36 36 38
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub> .	et 36 36 38 39
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub> .  II.2.1.3 Préparation des glaçures (revêtements)	36 et 36 36 38 39 40
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ	et 36 et 36 38 39 40
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub> .  II.2.1.3 Préparation des glaçures (revêtements)  II.2.2 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur le gap optique.  II.2.2.1 Élaboration des verres.	et 36 et 36 38 39 40 41
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub> .  II.2.1.3 Préparation des glaçures (revêtements)  II.2.2 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur le gap optique.  II.2.2.1 Élaboration des verres  II.2.2.1 Fusion des verres et recuit	36 et 36 38 39 40 41 42
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub>	et 36 et 36 38 39 40 41 42 43
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub> II.2.1.3 Préparation des glaçures (revêtements)  II.2.2 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur le gap optique  II.2.2.1 Élaboration des verres  II.2.2.1.1 Fusion des verres et recuit  II.2.2.1.2 Tronçonnage et polissage des disques de verre  II.2.3 Étude de l'effet du ZnO sur les propriétés des verres et des glaçures	et 36 et 36 38 39 40 41 42 43
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ  II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO <sub>3</sub> II.2.1.3 Préparation des glaçures (revêtements)  II.2.2 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur le gap optique  II.2.2.1 Élaboration des verres  II.2.2.1 Fusion des verres et recuit  II.2.2.1.2 Tronçonnage et polissage des disques de verre  II.2.3 Étude de l'effet du ZnO sur les propriétés des verres et des glaçures  II.2.3.1 Préparation des matières premières et fusion	et 36 et 36 38 39 40 41 43 43
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ	et 36 et 36 38 39 40 41 43 43 43
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ	et 36 et 36 38 39 40 41 42 43 43 44 44
II.2 Préparation des verres et des glaçures  II.2.1 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres des glaçures  II.2.1.1 Élaboration du verre de départ	et 36 et 36 38 39 40 41 42 43 43 44 44

II.3.1.2.2 Microscopie à haute température (HSM)	45
II.3.1.3 Analyse microstructurale	46
II.3.1.3.1 Diffraction des rayon X	46
II.3.1.3.2 Microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)	47
II.3.1.4 Analyse structurale	47
II.3.1.4.1 Spectroscopie Raman	47
II.3.1.5 Analyse optique des glaçures	48
II.3.1.5.1 Réflectance UV-Vis-IR des glaçures	48
II.3.1.5.2 Indice de chromaticités et brillance	48
II.3.1.6 Analyse mécanique	48
II.3.1.6.1 Nano indentation	48
II.3.2 Caractérisation et analyse du gap optique	49
II.3.2.1 Réflexion et Transmission UV-Vis-IR	49
II.3.2.2 Indice de réfraction	49
II.3.2.3 Spectroscopie Raman	49
II.3.2.4 Spectroscopie RMN	49
II.3.2.5 Analyse chimique par fluorescence X	50
II.3.2.6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	50
II.3.3 Caractérisations des verres et des glaçures contenant différentes quantités de ZnO	50
Chapitre III: Résultats et discussions	51
III.1 L'effet de l'ajout de WO3 et du protocole thermique sur les propriétés des verres et des	
glaçures élaborées	
III.1.1 Analyse chimique par fluorescence x	
III.1.2 Analyse thermique des verres par DSC et HSM	
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	
	55
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 56
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 56 58
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 56 58
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 56 58
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 56 58 58
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)  III.1.4 Énergie d'activation de la transition vitreuse (Eg) et indice de fragilité (F1)  III.1.5 Étude de la cinétique de cristallisation du verre GW12  III.1.6 Analyse structurales et microstructurales  III.1.6.1 Diffraction des rayon X des verres et des glaçures  III.1.6.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et EDX	55 56 56 58 58 60 70
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)  III.1.4 Énergie d'activation de la transition vitreuse (Eg) et indice de fragilité (F1)  III.1.5 Étude de la cinétique de cristallisation du verre GW12  III.1.6 Analyse structurales et microstructurales  III.1.6.1 Diffraction des rayon X des verres et des glaçures  III.1.6.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et EDX  III.1.6.3 Analyse des glaçures par spectroscopie Raman	55 56 56 58 58 60 70 71
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)  III.1.4 Énergie d'activation de la transition vitreuse (Eg) et indice de fragilité (FI)  III.1.5 Étude de la cinétique de cristallisation du verre GW12  III.1.6 Analyse structurales et microstructurales  III.1.6.1 Diffraction des rayon X des verres et des glaçures  III.1.6.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et EDX  III.1.6.3 Analyse des glaçures par spectroscopie Raman  III.1.7 Caractérisation optique des glaçures	55 56 58 58 60 70 71
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 58 58 60 71 71 74
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)  III.1.4 Énergie d'activation de la transition vitreuse (Eg) et indice de fragilité (Ft)  III.1.5 Étude de la cinétique de cristallisation du verre GW12  III.1.6 Analyse structurales et microstructurales  III.1.6.1 Diffraction des rayon X des verres et des glaçures  III.1.6.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et EDX  III.1.6.3 Analyse des glaçures par spectroscopie Raman  III.1.7 Caractérisation optique des glaçures  III.1.7.1 Facteurs chromatiques L*a*b*, brillance et indice de blancheur W*  III.1.7.2 Réflectance UV-Vis-IR	55 56 58 58 60 71 71 74 75
III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)	55 56 58 58 60 71 71 75 75

III.2 Étude de l'effet de WO <sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur le gap optique	78
III.2.1 Analyse chimique par fluorescence X	
III.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	
III.2.3 Indice de réfraction.	79
III.2.4 Réflectance et Transmission UV-Vis-IR	79
III.2.5 Analyse de l'énergie du gap $Eg_{opt}$	80
III.2.6 Spectroscopie RMN	
III.2.7 Synthèse 2	84
III.3 Étude de l'effet du ZnO sur les propriétés des verres et des glaçures élaborées	85
III.3.1 Analyse des verres	86
III.3.1.1 Analyse thermique par DSC	86
III.3.1.2 Analyse DRX des verres	87
III.3.1.3 Analyse des verres et des glaçures par spectroscopie Raman	88
III.3.2 Analyse des glaçures par MEB couplé à la technique EDX	89
III.3.3 Analyse optique des glaçures contenant des différentes concentrations de Zn	O 92
III.3.3.1 La réflectance UV-Vis-IR	92
III.3.3.2 Facteurs chromatiques L*a*b* et l'indice de blancheur W*	93
III.3.3.3 Indice de réflectance solaire $\rho(SW)$	94
III.3.3.4 Analyse d'énergie du gap $Eg_{opt}$	95
III.3.4 Synthèse 3	96
Conclusion générale et perspectives	97
Liste des Annexes	99
Annexe A Courbes de viscosité des verres préparés, les valeurs des viscosités ont été partir des analyse HSM.	
Annexe B Analyses DSC du verre GW12 à différentes vitesses de chauffage, 2, 5, 10 utilisées pour le calcul de l'indice de fragilité.	•
Annexe C.1 Spectre d'irradiance terrestre direct + circumsolar (AM 1.5) [64,66]	100
Annexe C.2 Courbe d'irradiance intégrée $(E_{0\rightarrow\lambda i})$ utilisés pour déterminer les facteurs $F(\lambda i)$ . [64,66]	•
Annexe C.3 Fonction du facteurs de pondération $F(\lambda i)$ utilisés pour déterminer la réfle $\rho(SW)$ . [64,66]	
Références	102

# Liste des figures

Figure I-1 a) Silice cristallisée, b) Silice amorphe, c) Verre à base de silice. [35]	7
Figure I-2 Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température. [37]	9
Figure I-3 Du verre à la vitrocéramique. (a) Formation des nucléus, (b) La croissance des crista	аих
sur les nucléus, et (c) Microstructure de la vitrocéramique. [38]	10
Figure I-4 (a) Figure de lion (b) Musrussu le dragon, deux figures représentées en glaçures sur	la
porte d'Ishtar de Babylone (Musée de Pergame, Berlin) [42]	
Figure I-5 (a) Carreau de verre dans la Mosquée bleue, construite à Istanbul par le sultan Ahmevers 1603-1617. (b) Vase islamique de mosquée, en verre soufflé incolore, émaillé et doré, probablement de la Syrie, Damas, vers 1355. (c) Vase grec classique de 510 à 500 avant Je	
Christ et a été probablement utilisé comme jarre de stockage. [42,43]	13
Figure I-6 Mosaïques lumineuses en céramique de Foshan Miclear Ceramics Technology Co. L	td. De
Chine. Dans la lumière du jour (a) Dans l'obscurité (b) [43]	15
Figure I-7 Glaçures céramiques photoluminescents pro-environnementaux de la société chinois	e
Pacific Industry. (a) Dans la lumière du jour (b) Dans l'obscurité. [43]	16
Figure I-8 Conséquence de trop fortes différence de dilatation thermique entre la glaçure et le s	upport
céramique. [36]	18
Figure I-9 Loi de la réflexion.	26
Figure I-10 Réflectance diffuse.	26
Figure I-11 Réflexion spéculaire de la lumière	27
Figure I-12 Spectre d'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde. [66]	28
Figure I-13 Gap direct et indirect dans un matériau semi-conducteur.[67]	29
Figure I-14 Image 3D par microscopie à force atomique d'une empreinte d'indentation Vickers de	de
100mN et de son profil extrait le long de la ligne pointillée noire. Indentation réalisée sur ı	ın
verre Sodocalcique. [72]	33
Figure I-15 Présentation d'un scratch test. [72]	33
Figure II-1 Les étapes de préparation des verres.	37
Figure II-2 Coulage du verre.	<i>38</i>
Figure II-3 Verre refroidie	<i>38</i>
Figure II-4 Verres obtenus (GW1, GW3. GW6 et GW12)	<i>38</i>
Figure II-5 La procédure de préparation des glaçures (revêtements verre/céramique)	39
Figure II-6 Cycle de traitement thermique de préparation des glaçures	40
Figure II-7 Glaçures obtenues avec différentes quantités de WO <sub>3</sub>	40
Figure II-8 Schéma du processus de recuit	
Figure II-9 Préparation des verres pour tronçonnage et polissage (dans la résine)	42
Figure II-10 Disques planes des verres traités selon le cycle de préparation des glaçures	42
Figure II-11 Les glaçures d'oxyde de zinc traités avec une vitesse de chauffage rapide	44
Figure II-12 Les glaçures d'oxyde de zinc traités avec une vitesse de chauffage lente	
$Figure \ II-13 \ Viscosit\'e \ th\'eorique \ (\'echelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ la \ temp\'erature \ (``C), (tracelle \ logarithmique) \ en \ fonction \ de \ logarithmique) \ en \ fonction \ e$	duit de
Fernández-Navarro, 2003) [76,77]	
Figure III-1 (a) HSM et (b) Courbes DSC des verres élaborés.	
Figure III-2 Diffractogrammes des rayons X des verres obtenus.	
Figure III-3 a) Diffractogrammes des rayons X des glaçures obtenues à une vitesse de chauffage	
55°C.min <sup>-1</sup> , tous les pics indexés sont attribués aux cristaux de scheelite. b) Diffractogramm	nes
des rayons X de la glaçure EGW6 traité thermiquement à différentes vitesses de chauffage	(S:
Scheelite ; T : Tridymite. Q : Quartz ; Z : ZnWO4)	
Figure III-4 Micrographies MEB des échantillons obtenus avec différentes teneurs en WO <sub>3</sub> . EG	
(a), EGW3-55 (b), EGW6-55 (c, d), EGW12-55 (e, f)	
Figure III-5 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée thermiquement à différentes vitess chauffage. Les figures correspondent à EGW6-20 (a), EGW6-30 (b) EGW6-55 (c), EGW6-	
(d)(d).	
( <i>u</i> )	02

Figure III-6 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée thermiquement à différentes vitesses de
chauffage. (a,b) 20 °C.min <sup>-1</sup> . (c,d) 30 °C.min <sup>-1</sup> . (e,f) 55 °C.min <sup>-1</sup> . (g,h) 110 °C.min <sup>-1</sup>
Figure III-7 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée avec différentes vitesses de chauffage
(a), (b) 20 °C.min <sup>-1</sup> , (c), (d) 30 °C.min <sup>-1</sup> . (e), (f) 55°C.min <sup>-1</sup> , (g), (h) 55°C.min <sup>-1</sup>
Figure III-8 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée avec différentes vitesses de chauffage
(a), (b) 20 °C.min <sup>-1</sup> , (c), (d) 30 °C.min <sup>-1</sup> . (e), (f) 55°C.min <sup>-1</sup> , (g), (h) 55°C.min <sup>-1</sup>
Figure III-9 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée avec différentes vitesses de
chauffage(a), (b) 20 °C.min <sup>-1</sup> , (c), (d) 30 °C.min <sup>-1</sup> . (e), (f) 55°C.min <sup>-1</sup> , (g), (h) 55°C.min <sup>-1</sup>
Figure III-10 Micrographies MEB de la glaçure EGW12-55
Figure III-11 Illustration schématique du processus de croissance et de la formation des cristaux de
scheelite dans les glaçures étudiées
Figure III-12 Analyse EDX de la matrice de verre et des cristallites. Le détail des spectres EDX
compris entre 1,4 et 2 eV est montré dans l'encart
Figure III-13 Spectres Raman des glaçures contenant différentes quantités de WO <sub>3</sub> 70
Figure III-14 Spectres Raman des glaçures traitées thermiquement à différentes vitesses de chauffage71
Figure III-15 Spectres de réflectance des glaçures contenant différentes concentrations de WO3 dans
le domaine UV-Vis-IR
Figure III-16 Transmission (UV-Vis-IR) des verres avant traitement thermique
Figure III-17 Transmission (UV-Vis-IR) des verres après traitement thermique
Figure III-18 Reflectance (UV-Vis-IR) des verres avant traitement thermique
Figure III-19 Reflectance (UV-Vis-IR) des verres après traitement thermique
Figure III-20 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par réflectance, pour
transition directe (n <sub>g</sub> =1/2)81
Figure III-21 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par réflectance, pour
transition indirect ( $n_g$ =2)
Figure III-22 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par absorption, pour
transition direct ( $n_g=1/2$ )
Figure III-23 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par absorption, pour
transition indirect ( $n_g$ =2)
Figure III-24 Énergie de gap des verres après traitement thermique déterminée par absorption, pour
transition direct ( $n_g=1/2$ )
Figure III-25 Énergie de gap des verres après traitement thermique déterminée par absorption, pour
transition indirecte ( $n_g$ =2)
Figure III-26 Spectres RMN <sup>29</sup> Si des verres préparés contenant différentes concentrations de WO <sub>3</sub> ,
traités (GW_B) et non traités thermiquement (GW_A)
Figure III-27 (a) Courbes DSC des verres contenants différents pourcentages de ZnO, (b) Les dérivées
des courbes DSC dans l'intervalle de température 300-700 °C
Figure III-28 Diffractogrammes des rayons X des verres contenants différents pourcentages de ZnO.
Figure III-29 Spectres Raman des verres contenants différents concentration de ZnO
Figure III-30 Spectres Raman des glaçures contenants différents concentration de ZnO
Figure III-30 Spectres Raman des glaçures contenants différents concentration de Zho
Figure III-32 Micrographies MEB des glaçures EGW6-Zn0 à EGW6-Zn12 traités à 10 °C.min <sup>-1</sup> 91
Figure III-33 EDX de la glaçure EGW6-Zn0
Figure III-33 EDA de la giaçure EGW0-2no
par deux types de traitement thermique
par acus types ac tranement incrnuque99

## Liste des tableaux

Sableau I-1 Glaçures à haute réflectance UV-Vis-IR à base de silice développées récemment 16
Tableau I-2 Glaçures à haute blancheur à base de silice développées récemment17
Tableau I-3 Indice de réfraction de quelques types de verre. [35]       23
Tableau I-4 Module d'Young de certains verres. [72]32
Tableau II-1 Compositions chimiques préparée et calculée du verre de départ37
Tableau II-2 Compostions chimiques calculées des verres contenant différentes concentrations de
ZnO
Tableau III-1 Vitesses de chauffage, concentration de $WO_3$ et couleur des glaçures étudiées ( $T$ :
Transparent; TS: Translucide, OB: Blanc opaque)
Tableau III-2 Composition chimique, calculée et analysée du verre parent GW0 (% en poids) 52
Tableau III-3 Températures caractéristiques HSM et DSC (°C)54
Tableau III-4 Paramètres caractéristiques des différences de température (°C), de l'aptitude à la
vitrification ( $\beta$ ) et de la stabilité du verre ( $K_H$ ) des verres
Tableau III-5 Paramètres cinétiques de cristallisation du verre GW12 calculés à partir des différents
modèles non-isothermes57
Tableau III-6 Facteurs chromatiques des glaçures contenant différentes concentrations de WO3,
Réflectance solaire $\rho(SW)$ , Brillance, Énergie du gap $Eg_{opt}$ et Indice de Blancheur W*
Tableau III-7 Dureté (Hv, GPa) et module d'Young (E, GPa) des glaçures étudiées76
Tableau III-8 Analyse chimique des verres préparés (GW0_B, GW1_B, GW3_B et GW5_B)78
Tableau III-9 Température de transition vitreuse des verres étudiés avant et après cycle de chauffage.
Tableau III-10 Indice de réfraction des verres étudiés, avant et après cycle de chauffage
Tableau III-11 Énergie de gap Egopt des verres étudiés82
Tableau III-12 Vitesses de chauffage, concentration de WO₃ et ZnO et couleur des verres et glaçures
étudiés (T : Transparent ; TS : Translucide, OB : Opaque blanc)
Tableau III-13 Température caractéristiques (DSC) des verres87
Tableau III-14 Facteurs chromatiques, Réflectance solaire $\rho(SW)$ . Énergie du gap $(Eg_{opt})$ et indice de
blancheur (W*)

## Liste des abréviations

ICU Îlot de Chaleur Urbain

CIE Commission Internationale de l'Éclairage

ATD Analyse Thermique Différentiel

DSC Calorimétrie Différentielle à Balayage

HSM Microscopie de Haute Température (Hot Stage Microscopy)

RMN Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

EDX Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie

MEB Microscope Electronique à Balayage

DRX Diffraction des Rayons X

JMAK Relation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

GS Stabilité du verre (Glass Stability)

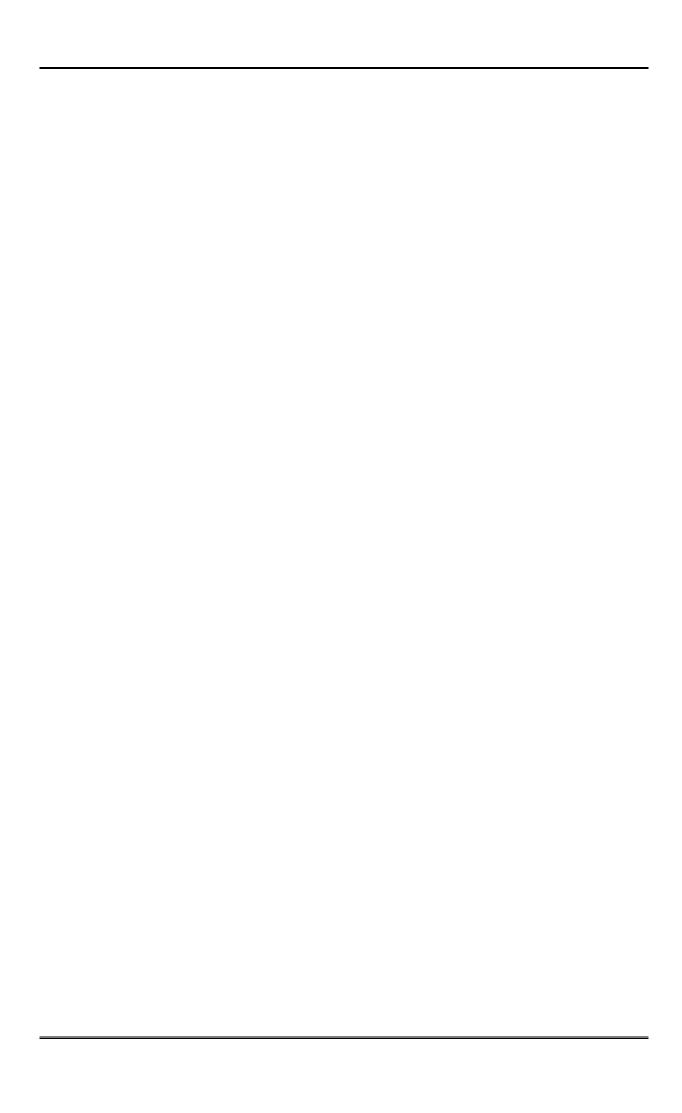
GFA Aptitude à la vitrification (Glass Forming Ability)

CSP Énergie Solaire Concentrée (Concentrated Solar Power)

# Liste des symboles

	<u> </u>
T	Température
$T_{g}$	Température de transition vitreuse
A	Facteur préexponentiel arrhénien
U	Taux de croissance
m	L'indice de morphologie de la croissance
$E_c$	Énergie d'activation
$E_{cab}$	Énergie d'activation du modèle d'Augis et Bennet
$E_{ck}$	Énergie d'activation du modèle de Kissinger
$E_{cms}$	Énergie d'activation du modèle Matusita et Sakka
$E_{co}$	Énergie d'activation selon le modèle d'Ozawa
$E_g$	Énergie d'activation de la transition vitreuse
n	Paramètre d'Avrami
$n_{ab}$	Paramètre d'Avrami du modèle d'Augis et Bennet
$n_{ms}$	Paramètre d'Avrami du modèle Matusita et Sakka
$n_{o}$	Paramètre d'Avrami selon le modèle d'Ozawa
R	Constante universelle des gaz
Кн	Paramètre de Hruby
$Eg_{opt} \\$	Énergie du gap optique
$n_{g}$	Paramètre lié au type de transition (énergie de gap)
$F_{I}$	Indice de fragilité
hv	Énergie des photons
$H_{\rm v}$	Dureté de Vickers
E	Module de Young
$\rho(SW)$	Indice de réflectance solaire ou réflectance solaire pondéré
L*	Luminosité du noir (0) au blanc (100)
a*	Couleur du vert (-) au rouge (+)
b*	Couleur du bleu (-) au jaune (+)
$W^*$	Indice de blancheur
$T_{ m m}$	Température de fusion

Température de cristallisation
Température initiale de frittage
Température maximale de frittage
Température de fin de frittage
Température de déformation
Température de la sphère
Température de la demi-sphère
Température de l'écoulement
Coefficient d'absorption
Absorbance
Transmittance
Coefficient de diffusion de Kubelka-Munk
Coefficients d'absorption de Kubelka-Munk
Flux radiant incident Φi
Flux radiant réfléchi
La réflectance
Célérité de la lumière dans le vide
Longueur d'onde de la lumière
Vitesse de la lumière
Indice de réfraction
Aptitude à la vitrification
Coefficient de Poisson



#### Introduction générale

L'effet d'îlot de chaleur urbain (ICU), le problème d'échauffement qui apparaissent pendant l'été, principalement dans les grandes villes par rapport aux zones rurales environnantes. Au sein d'une même ville, des différences de température importantes peuvent être observées en fonction de l'altitude, la nature du terrain (désertique, tropical...etc.), l'albédo, le relief et de l'exposition, et bien sûr en fonction de la saison et du type de climat [1–3]. Les îlots de chaleur sont des changements climatiques artificiels, par exemple, la ville d'Athènes en Grèce est caractérisée par un fort îlot de chaleur urbain, pendant l'été l'augmentation de température dans la zone urbaine centrale était proche de 10 °C, et dans la zone urbaine très centrale, l'intensité de l'ICU pouvait atteindre des valeurs jusqu'à 15 °C [4]. Cette augmentation de la chaleur causée par l'ICU a également un impact négatif sur la santé humaine, en exacerbant potentiellement des conditions telles que les maladies respiratoires ou cardiovasculaires, et en entraînant un risque accru d'hospitalisation et de décès. [5]

L'Algérie, le plus grand pays Africain et méditerranéen, elle est caractérisée au nord par un climat méditerranéen tempéré, avec des étés chauds et secs, des hivers doux et humides. En effet, l'Algérie a enregistré une élévation des températures de l'ordre de 1° à 2°C sur l'ensemble de son territoire, les températures moyennes d'été ont atteint des valeurs jamais enregistrées auparavant, de 35°C à 39°C pour la ville d'Alger (Méditerranée), de 36°C à 40°C pour la ville de Sétif (hauts plateaux), et de 45,5°C à 50°C pour la ville de Hassi Messaoud (Désert), alors que pour la ville d'Alger et pour la période qui s'étend de 1940 à 2003, les moyennes des mois de juillet et août sont les plus élevées, des valeurs de 30.7°C, 31.6°C ont été enregistrées. En effet, les données climatiques enregistrées par la station météorologique révèlent que les valeurs moyennes de température augmentent périodiquement [6]. Pour cette raison, l'Algérie doit absolument suivre le processus de gouvernance et politique climatique de la Commission Économique des nations unies pour l'Afrique (CEA).

En outre, le problème d'ICU s'est aggravé durant ces dernières années en Algérie, avec une croissance urbaine rapide de la majorité des villes d'Algérie, qui n'intègre pas une approche de dimension climatique dans son développement continu, et aussi l'absence d'étude faisant intervenir la particularité du climat de ces villes et l'impact de la croissance urbaine sur les éléments climatiques, dans la gestion de l'expansion physique des villes [6]. Récemment, quelques travaux ont été réalisés en Algérie, en essayant d'analyser l'ICU et en apportant des solutions pour réduire le réchauffement dans différentes villes tels que ; Ghardaia (climat chaud

et sec du désert) [7], Constantine (climat semi-aride des hauts plateaux) [8] et Alger (climat méditerranéen) [9].

Par ailleurs, de nombreuses recherches ont été menées au cours des dernières décennies, pour objectif de fournir des solutions à ce problème mondial, en réduisant la chaleur et en améliorant le confort thermique des villes. Les matériaux réfléchissant de la chaleur du soleil, appelés toitures froides, peuvent être considérés comme l'une des solutions les plus prometteuses pour lutter contre l'ICU [5,10–13]. Les produits à base de céramique peuvent être une excellente solution combinant à la fois de bonnes propriétés solaires c'est-à-dire réflexion de la chaleur venant du soleil et une meilleure durabilité dans le temps, en particulier s'ils sont émaillés. Ferreira et al. ont atteint des valeurs prometteuses en matière de réflectance solaire en utilisant un carreau de grès cérame traditionnel comme substrat pour développer une nouvelle génération d'émaux (glaçures) colorés [14]. D'autre part, Li et al. ont mené des études sur le développement d'une glaçure de céramique à haute réflectance contenant de la titanite TiO<sub>2</sub>, où la relation entre la teneur en TiO<sub>2</sub> et la réflectance a également été étudiée [4]. Récemment, de nombreux matériaux de construction à haute réflectance solaire ont été conçus pour contrer cet effet du rayonnement solaire, des pigments et de peintures avec haute réflectance dans la gamme du Visible-Infrarouge ont été aussi développées [4,15,16].

Les revêtements vitreux blancs et opaques, sont largement utilisés pour revêtir les supports de céramiques afin d'améliorer la qualité de leurs surfaces émaillés [17]. L'opacité d'une glaçure le plus souvent résulte de la différence de l'indice de réfraction entre les phases cristallisées et la phase vitreuse de la glaçure, de sorte que l'opacité obtenue dépend de l'indice de réfraction, de la taille des grains, ainsi que de la quantité et de la distribution des cristaux dans la matrice du verre. Dans le secteur industriel de céramique, l'incorporation de ZrSiO<sub>4</sub> permet non seulement d'obtenir une grande opacité grâce à son indice de réfraction élevé, mais confère également à la glaçure d'excellentes propriétés de résistance mécanique et chimique [18,19]. De même, le TiO<sub>2</sub> est probablement le matériau le plus courant, avec une réflectance solaire élevée d'environ 87 %, grâce à son indice de réfraction élevé, le TiO<sub>2</sub> est le pigment blanc non toxique le plus utilisé, bien que sa couleur jaunâtre due à la formation de la phase rutile limite son applicabilité [20]. La cristallisation de la phase rutile peut-être entravée par l'ajout de calcium (Ca), mais dans ce cas, la titanite peut apparaître [20], l'ajout de petites quantités de ZnO peut favoriser la suppression de la phase rutile pour maintenir la couleur blanche [21].

Gajek et al. ont développé de nouvelles compositions d'émaux blancs destinées à l'industrie de céramique, sans l'ajout des opacifiants traditionnels tels que ; ZrSiO<sub>4</sub> et le ZrO<sub>2</sub> obtenus dans un cycle de cuisson lent de 12 heures à une température maximale de 1230 °C [17,22]. Par contre, Cai et al. ont examiné la faisabilité du développement des glaçures opaques à cycle de cuisson rapide obtenues à partir de frittes de verre sans l'ajout du zircone [23]. Tarhan et al. ont mené des travaux sur la protection des ressources naturelles, la réduction des coûts des matières premières et la gestion de la pollution générée par les déchets en réutilisant les déchets d'articles sanitaires vitrifiés [24]. Récemment, une équipe de recherche chinoise a produit des glaçures plus opaques en utilisant de la saphirine au lieu du silicate de zirconium comme opacifiant, en ajustant avec précision les compositions chimiques dans le système SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19].

Le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) est un autre matériau inorganique qui a été largement exploré pour être utilisé dans les verres électrochromiques [25,26], et dans les verres optiques modifiés [27], ou dans les cellules solaires [28]. Le WO<sub>3</sub> est un formateur émergent de réseau de verre mais ne forme pas de verre en absence des modificateurs de réseau comme A<sub>2</sub>O (A = Li, Na). L'incorporation de WO<sub>3</sub> dans une composition vitreuse, donne lieu à un octaèdre [WO<sub>6</sub>] à coin partagé dans un réseau vitreux à excès d'oxygène [29]. Le tungstène possède différents états de valence, tels que ; W<sup>6+</sup>, W<sup>5+</sup> et aussi W<sup>4+</sup>, l'état d'oxydation des ions de tungstène n'est pas crucial dans le verre initial, car ce dernier suit une réaction disproportionnée thermoréversible comme le montre la réaction chimique suivante :

$$2W^{5+} \leftrightarrow W^{4+} + W^{6+}$$

Grâce à sa sensibilité dans la gamme de longueur d'onde du proche infrarouge, cet élément a été largement incorporé dans les verres optiques [30].

L'objectif de cette thèse est de développer des revêtements vitreux (glaçures) à base de verre de silice, selon la composition suivante : SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO–ZnO, possédant une haute réflectance dans la gamme UV-Vis-IR, et un indice de blancheur très élevé. Puisque, dans les régions méditerranéennes, l'utilisation des matériaux blancs a montré une meilleure performance dans la réflexion de la chaleur.

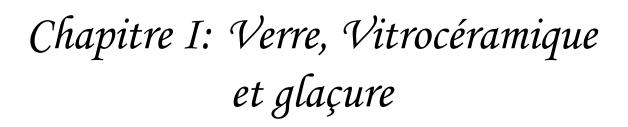
Nous proposons dans ce travail, un nouvel opacifiant, en exploitant plusieurs paramètres dont l'opacité, l'indice de blancheur et la haute réflectance solaire avec un cycle de cuisson rapide de nos revêtements. Cela est achevé via la formation des cristaux de scheelite (CaWO<sub>4</sub>) répartie sur toute la matrice vitreuse.

De ce fait, notre thèse est subdivisée en trois grand chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre, on s'intéressera à la présentation de quelques notions théoriques en donnant des définitions fondamentales et récentes sur les verres, les glaçures et les vitrocéramiques. Des notions théoriques sur l'étude de mécanisme de cristallisation basé sur l'analyse thermique différentiel seront également introduites. En plus, quelques propriétés optiques des verres et des glaçures, telles que ; la réflectance et l'indice de réflexion solaire seront discutées en détails.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation de toute la chaine expérimentale de préparation et de fusion des verres, et la préparation des glaçures ainsi leurs différentes caractérisations (optique, chimique, thermique, mécanique, ...etc.). Ce chapitre sera partagé en trois parties expérimentales, la première sera consacrée à l'étude de l'effet de l'ajout WO<sub>3</sub> et du protocole thermique sur les propriétés des verres et des glaçures élaborées. Dans la deuxième expérience, on se focalisera sur l'étude de l'effet de WO<sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur le gap optique. Quant à la troisième étude expérimentale, nous étudierons l'effet de l'oxyde de zinc (ZnO) sur les différentes propriétés des verres et des glaçures.

Finalement, le troisième chapitre, sera consacré à la discussion, l'interprétation et la corrélation des différents résultats obtenus de chaque étude expérimentale mentionnées dans le deuxième chapitre.



#### I.1 Introduction

Les glaçures (glaze en anglais) sont des revêtements vitreux composées seulement d'un verre, ou une vitrocéramique, où la matrice de verre correspond à 80-90% de la couche et le reste correspond à une ou plusieurs phases cristallines. En générale, les glaçures sont utilisées pour revêtir un support en céramique ou en métal par traitement thermique. Par contre, le verre est un matériau vitreux c.-à-d. sa structure est amorphe et qui présente le phénomène de transition vitreuse. D'autre part, les vitrocéramiques sont des matériaux obtenus via une cristallisation contrôlée des verres.

Pour cela, ce premier chapitre présente de façon succincte l'essentiel des définitions fondamentales permettant de comprendre, la différence entre verre, vitrocéramique et glaçure, aussi nous présentons les différentes approches permettant d'analyser et d'interpréter la cristallisation dans les verres et qui seront aussi utilisés pour étudier le mécanisme de cristallisation dans les verres préparés dans le cadre de cette thèse.

Les verres et les glaçures sont des très anciens matériaux connais depuis l'antiquité, par contre les vitrocéramiques ont été découvert en 1957 par *Dr Stookey*, leurs propriétés sont très diverses. Dans ce chapitre on s'intéressera aux propriétés essentielles que nous étudierons pour caractériser nos matériaux développés.

#### I.2 Verre, vitrocéramique et glaçure

Dans le domaine des céramiques, les verres sont utilisés pour produire des glaçures, sous forme des couches de verre transparentes ou opaques qui contiennent une ou plusieurs phases cristallines dans la matrice du verre. Pour cela, il est nécessaire de s'attacher à l'état vitreux (amorphe) et aux propriétés des vitrocéramiques, ces derniers qui sont constitués d'une phase vitreuse et éventuellement une ou plusieurs phases cristallines.

#### I.2.1 Verre et état vitreux

Selon la littérature et d'un point de vue historique, de nombreuses définitions du verre ont été proposées au cours des deux derniers siècles. Le mot « verre » peut prendre plusieurs significations, par définition, le verre est un matériau dur et fragile, sa structure est amorphe (vitreuse), c'est-à-dire, l'arrangement des atomes dans la matrice du verre n'a pas d'ordre à grande distance.

En 1933, le chimiste russe *G. Tammann* [31] a défini les verres comme suit : des fusions solidifiées sous-refroidies. En 1976, d'après *J. Wong and C. Angell* [32], le verre est un matériau amorphe par diffraction des rayons X qui présente le phénomène de transition vitreuse,

celle-ci étant définie comme le phénomène dans lequel une phase amorphe solide présente, avec un changement de température lors du chauffage, une modification plus ou moins soudaine de ses propriétés thermodynamiques dérivées telles que ; la capacité thermique et le coefficient de dilatation, passant de valeurs cristallines à des valeurs liquides.

La plus fameuse définition du verre était introduite par *Jerzy Zarzycki* [33] en 1982, qui dit que le verre est un solide non-cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse.

À partir d'une analyse de tous les concepts précédents du verre présentés dans la littérature, *E. D. Zanotto et J. C. Mauro* [34] ont proposés une nouvelle définition du verre en 2017 qui semble être la meilleure : « Le verre est un état de la matière thermodynamiquement non-stable et non-cristallin qui apparaît solide sur une courte échelle de temps, mais qui se détend continuellement vers l'état liquide. ». Plus précisément, pour clarifier les propriétés générales des verres : « Le verre est un état de matière condensé thermodynamiquement non-stable et non-cristallin qui présente une transition vitreuse, la structure des verres est similaire à celle de leurs liquides surfondus, et ils se relaxent spontanément vers l'état du liquide surfondu, leur destin ultime dans la limite du temps infini est de se cristalliser ».

#### I.2.1.1 Structure de verre

Le verre est un matériau de structure amorphe (vitreuse) et non cristalline, c'est-à-dire, il présente un désordre structural important, sa structure microscopique n'a aucun ordre à grande distance. La figure I.1-a montre un réseau de silice cristallisée. Tandis que, la figure I.1-b présente un réseau désordonné de la Silice vitreuse. Par contre, la figure I.1-c illustre une représentation de la rupture du pont d'oxygène par insertion de Na et Ca.

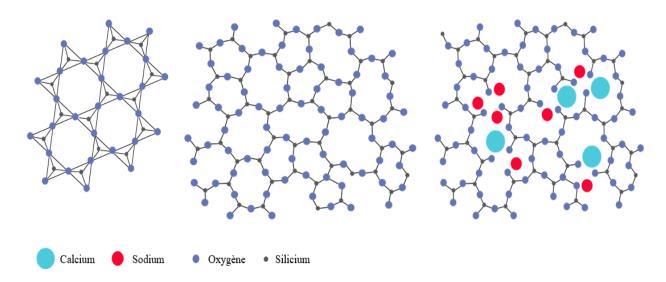


Figure I-1 a) Silice cristallisée, b) Silice amorphe, c) Verre à base de silice. [35]

#### I.2.1.2 Composition chimique et rôle des oxydes dans le verre de silice

Dans le domaine des verres, il existe une infinité de compositions chimiques. Dans cette partie, on s'intéresse à présenter les oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires de réseaux vitreux et leurs rôles dans la composition chimique du verre que nous allons les utiliser dans la partie expérimentale de notre travail de thèse [35,36].

- SiO<sub>2</sub>: un formateur de réseau vitreux, qui diminue le coefficient de dilatation thermique, améliore la tenue aux chocs thermiques, élève la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique.
- O B2O3: le borate est utilisé en proportion de 5%. Le borax (2B2O3, Na2O) apporte B2O3 qui diminue le coefficient de dilatation du verre et améliore sa résistance aux chocs thermiques. Il diminue la viscosité en températures élevées et l'élève aux basses températures.
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: augmente l'intervalle de façonnage du verre et améliore la résistance mécanique et chimique.
- CaO: Obtenu à partir du calcaire CaCO<sub>3</sub> et la dolomie. C'est un ingrédient essentiel des verres industriels, il améliore la résistance chimique des verres (SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O) et diminue fortement leurs solubilités.
- ZnO: l'oxyde de zinc augmente la dureté des verres à base de silice et agit aussi sur l'indice de réfraction.
- Na2O: le carbonate de sodium (Na2CO3), Na2CO3 = CO2 + Na2O, apporte le principal oxyde modificateur de réseau (Na2O) qui joue le rôle de fondant permettant de diminuer la température de fusion de SiO2. C'est l'oxyde le plus employé; son introduction abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation, la conductivité électrique, et diminue la résistance chimique.

#### I.2.1.3 Température de transition vitreuse $T_g$

La température de transition vitreuse est une caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement rapide d'un liquide surfondu, elle est généralement caractérisée par une modification des propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermiques du matériau [37].

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure I.3 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à  $T_f$  pour franchir cette température sans se cristalliser. Il est notable sur cette figure que le volume au-dessous de  $T_f$  se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de  $T_f$ . Mais à la température  $T_g$ , il y a une diminution significative de la

pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche, à cette température  $T_g$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a un passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de  $T_g$ . La substance obtenue au-dessous de  $T_g$ , quel a la structure du liquide mais les propriétés du solide [37].

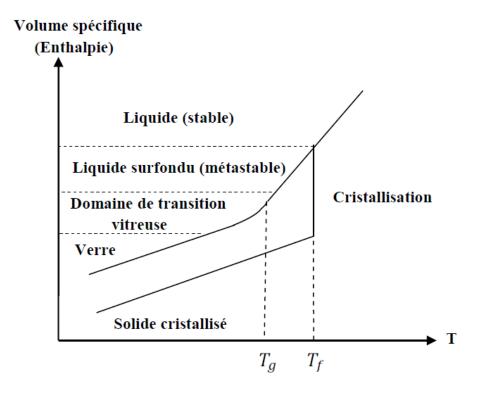


Figure I-2 Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température. [37]

La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie et la conductivité électrique : on constate systématiquement à  $T_g$  un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T. Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure, c'est-à-dire, un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact lorsque la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, appelé « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.

#### I.2.2 Vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux céramiques formées par la nucléation et la cristallisation contrôlées du verre. Les verres sont fondus, mis en forme et transformés thermiquement en une céramique principalement cristalline. La base de la cristallisation interne contrôlée réside dans une nucléation efficace, qui permet le développement de grains fins, orientés de manière aléatoire, généralement sans vides, microfissures ou autres porosités. Le processus vitrocéramique est donc essentiellement un simple processus thermique [38].

Les matériaux vitrocéramiques sont constitués d'au moins une phase vitreuse et d'au moins une phase cristalline. La transformation des vitrocéramiques s'effectue par cristallisation contrôlée d'un verre de base. La précipitation de phases cristallines dans le verre de base permet toutefois d'obtenir de nouvelles caractéristiques exceptionnelles. Les vitrocéramiques ont environ 65 ans et sont réputés pour leur combinaison inhabituelle de propriétés qui donnent lieu à une multitude de produits de haute technologie destinés aux marchés grand public et spécialisés [39].

L'invention de la vitrocéramique a eu lieu au milieu des années 1957 par le célèbre chimiste du verre et inventeur, le Dr *S.D. Stookey*. Comme leur nom l'indique, les vitrocéramiques sont classées entre les verres inorganiques et les céramiques. Une vitrocéramique peut être hautement cristalline ou contenir une quantité importante de verre résiduel. Elle est composée d'une ou plusieurs phases vitreuses et cristallines. La vitrocéramique est produite à partir d'un verre de base par cristallisation contrôlée. Les nouveaux cristaux ainsi produits croissent directement dans la phase vitreuse et modifient en même temps lentement la composition du verre restant (voir la figure I.3).

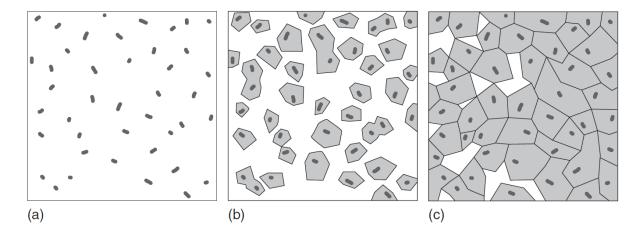


Figure I-3 Du verre à la vitrocéramique. (a) Formation des nucléus, (b) La croissance des cristaux sur les nucléus, et (c) Microstructure de la vitrocéramique. [38]

En raison de nombreux développements au cours des six dernières décennies, une définition actualisée et plus complète des vitrocéramiques est proposée par *Deubener et al*. En 2018 : « Les vitrocéramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques, préparés par cristallisation contrôlée de verres via différentes méthodes de traitement. Ils contiennent au moins un type de phase cristalline fonctionnelle et un verre résiduel. La fraction volumique cristallisée peut varier de ppm à presque 100% ». [40]. Cette nouvelle définition n'exclut pas la première définition de *Stookey*, et considère qu'elle est principalement toujours valable.

En revanche, les verres spontanément dévitrifiés sont exclus du groupe des vitrocéramiques, car ils conduisent à des microstructures non souhaitées, résultant de processus de nucléation et de croissance cristalline non contrôlés et ne conduisent à aucune propriété souhaitable.

Les verres contenant uniquement des agents de nucléation cristallins ne sont pas considérés comme des vitrocéramiques, car une fonctionnalité souhaitée par cette cristallisation n'est généralement pas atteinte.

D'autre part, aucune contrainte n'est proposée concernant la source d'énergie pour induire la cristallisation dans les verres, si les relations microstructure-propriété souhaitées peuvent être obtenues dans la vitrocéramique finale. De même, aucune restriction ne s'applique au type de nucléation des cristaux (hétérogène et homogène), à la distribution des sites de nucléation actifs (surface et volume) et à la croissance des cristaux (orientés de façon aléatoire ou alignés), tant que la microstructure évolutive sert au profil de propriétés souhaité [40].

#### I.2.3 Les glaçures

La glaçure (glaze en anglais), appelée aussi émail (Enamel en anglais) est une couche ou un revêtement imperméable d'une substance vitreuse (verre ou vitrocéramique) qui a été fusionnée sur un substrat en céramique, généralement obtenus par un cycle de chauffage rapide (en Anglais : Fast Firing Process), Les glaçures servent à éliminer la porosité de surface, à augmenter la résistance mécanique des matériaux céramiques et à conférer des qualités esthétiques aux systèmes de décoration, ainsi qu'ils offrent plusieurs avantages aux surfaces céramiques, tels qu'une facilité de nettoyage, une augmentation de la résistance chimique, qui dépendent de la composition chimique de glaçure [36]. Elles peuvent être constituées d'une phase seulement du verre (Transparente) ou vitreuse (opaque qui contient des phases cristallines), des phases hétérogènes ou des phases vitrocéramiques, la matrice vitreuse correspond à 80-90% de la couche et le reste possède une ou plusieurs phases cristallines [41].

#### I.2.3.1 Histoire des glaçures

Historiquement, l'émaillage de la poterie existe depuis longtemps, on ne sait pas exactement quand les gens ont commencé à émailler leurs poteries, mais la plupart des archéologues s'accordent à dire que c'était entre le 9ème et le 8ème siècle avant Jésus-Christ. Probablement, les premières glaçures ont été développées vers 3500 avant Jésus-Christ dans les pays de la Méditerranée orientale par des potiers qui tentaient d'imiter la pierre précieuse bleue lapis-lazuli [42]. À cet égard, de petites perles étaient sculptées dans de la stéatite [Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], puis enduites par la poudre d'azurite ou de malachite, des minéraux naturels de cuivre de couleur bleue et verte, respectivement. Lorsque les perles revêtues sont cuites, le revêtement interagit avec la stéatite pour former une couche de verre fine colorée. En outre, il est aussi trouvé des émaux très anciens en Égypte, en Chine, en Mésopotamie et en Grèce, chacune de ces régions ayant développés ses propres émaux en fonction de sa géographie et des propriétés de ses matériaux. Les glaçures égyptiennes, en grande partie, sont à la base d'alcaline, comme celles utilisées en Chine et en Mésopotamie. Les Grecs et les Romains utilisaient des glaçures à base de plomb ou d'argile. La glaçure d'alcaline est l'une des plus formes anciennes de glaçures en céramique, et divers matériaux ont été utilisés dans le contenu de la glaçure. En Mésopotamie, des cendres étaient mélangées avec du sable pour obtenir la glaçure des poteries fabriquées dans cette région. Dans les glaçures grecques, un mélange de soude et de sable était obtenu en utilisant des particules d'argile supplémentaires. La glaçure au plomb a été utilisée pour la première fois par les Romains aux alentours du premier siècle avant Jésus-Christ. Un mélange d'oxyde de plomb et de sable était placé sur la poterie avant la cuisson [42–44].

Ultérieurement, les potiers ont commencé à expérimenter différentes combinaisons de poudre de roche broyées et moulues et mélangées avec de l'eau pour recouvrir la surface des cruches et des pots. Étant donné qu'ils n'avaient pas suffisamment de connaissances en chimie à cette époque, le processus d'élaboration de la glaçure demandait beaucoup de temps et d'efforts. Au fil du temps, les potiers ont découvert des mélanges qui recouvraient complètement la surface de la faïence d'une couche vitreuse imperméable. Ils ont ensuite réussi à produire des glaçures de différentes couleurs et textures en utilisant différents cycles de cuisson multiples à différentes températures.

Au deuxième millénaire avant *Jésus-Christ*, les glaçures au plomb ont été développées à Babylone. Le plomb agissait comme un fondant, ce qui permettait à la glaçure de se former à des températures plus basses. Au 8ème siècle avant *Jésus-Christ*, les Assyriens en Iran ont découvert un autre additif pour la glaçure, l'oxyde d'étain. Cet additif permet d'obtenir une

glaçure blanche opaque qui recouvre complètement la couleur brune ou rougeâtre de la faïence. Les glaçures à l'étain sont devenues très populaires à l'époque de la Renaissance, mais leur utilisation a diminué avec le développement des glaçures à plus basse température dans les années 1700.

Principalement, les poteries étaient émaillées pour prévenir la perméabilité des récipients en argile poreuse utilisées pour le stockage et le transport des liquides et des aliments. Plus tard, grâce à l'aspect esthétique qu'elle procure, la glaçure a commencé à être utilisée comme revêtement décoratif pour les murs sous forme de carreaux comme le montre la figure I-4. L'un des exemples les plus anciens et les plus importants de l'utilisation de carreaux émaillés dans l'ancienne Mésopotamie est la porte d'Ishtar, construite sur les murs intérieurs de Babylone sous le règne du roi Nabuchodonosor II (au 6ème siècle avant *Jésus-Christ*).



Figure I-4 (a) Figure de lion (b) Musrussu le dragon, deux figures représentées en glaçures sur la porte d'Ishtar de Babylone (Musée de Pergame, Berlin) [42].



Figure I-5 (a) Carreau de verre dans la Mosquée bleue, construite à Istanbul par le sultan Ahmed I<sup>er</sup> vers 1603-1617. (b) Vase islamique de mosquée, en verre soufflé incolore, émaillé et doré, probablement de la Syrie, Damas, vers 1355. (c) Vase grec classique de 510 à 500 avant Jésus-Christ et a été probablement utilisé comme jarre de stockage. [42,43]

Au fil du temps, lorsque les potiers ont appris à atteindre des températures élevées, ils ont commencé à développer des émaux céramiques véritablement permanents. Grâce à l'utilisation de produits chimiques et de minéraux fondant à plus de 1100 °C dans la composition de la glaçure, les glaçures cuites à haute température sont devenues beaucoup plus solides et durables. Lorsque l'on visite n'importe quel musée d'art aujourd'hui, on constate que les glaçures pour carreaux produites à l'époque de l'Égypte ancienne, les vases grecs traités avec des glaçures à doublure rouge et noire, et les céramiques chinoises faites de glaçures au plomb et de céladons brillants conservent leur éclat du premier jour.

À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, le chimiste allemand *Hermann Seger* a mis au point la formule de Seger, une méthode de calcul de la glaçure. Cette méthode, qui est plus facile que les diverses formules développées pour le calcul des glaçures céramiques, qui sont généralement employées dans l'industrie. Seger a également mis au point la pyramide de Seger, qui permet de contrôler la température, rendant ainsi le processus de cuisson plus précis. Aujourd'hui, les études portent principalement sur les émaux fonctionnels [36,42,43].

#### I.2.3.2 Différents types de glaçure

Les glaçures peuvent être décrites selon différents critères. Actuellement il n'existe pas de nomenclatures universelle. Selon ce qui paraîtra le plus important à un moment donné, on pourra classer les glaçures d'après leur composition, par exemple, en considérant le constituant dominant (le dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub>) ou le fondant en action (glaçure au plomb, au plomb et au bore, les glaçures alcalines, ou les glaçures aux alcalins et au bore). Les glaçures peuvent aussi classées selon leurs aspects de surface, leurs couleurs, la température de cuisson (glaçure de domaine de fusion bas, moyen et haut) ou le produit sur lequel la glaçure sera utilisée. C'est pourquoi il existe plusieurs noms envisageables pour certaines compositions de glaçure [36].

Nous allons dans ce chapitre classer les glaçures selon leurs domaine d'application et la propriété pour laquelle la glaçure a été produite.

#### I.2.3.2.1 Glaçures antibactériennes et antifongiques

Les micro-organismes comme les bactéries, les champignons, les virus, etc. infectent couramment les humains dans leur environnement. Plusieurs matériaux naturels et inorganiques tels que l'extrait de thé, le cuivre, le chitosan, le zinc et le dioxyde de titane ont été utilisés comme agents antimicrobiens. Cependant, parmi eux, l'argent ou les ions d'argent sont connus depuis longtemps pour avoir des activités antibactériennes étendues dans les glaçures. Les films minces de silice dopée d'argent sont généralement appliqués sur la surface des glaçures par la

méthode sol-gel, suivi d'un traitement thermique à 1100 °C, pour obtenir l'effet antibactérien dans les glaçures [45].

#### I.2.3.2.2 Glaçures Photoluminescentes

La photoluminescence est décrite comme le fait qu'un matériau peut émettre de la lumière après avoir absorbé des photons. L'émission de lumière est appelée photoluminescence puisqu'elle est initiée par une photo-excitation. Lorsque les matériaux sont stimulés par la lumière, leurs électrons atteignent des niveaux d'énergie élevés, et les électrons stimulés libèrent des photons pour revenir à des niveaux d'énergie plus faibles et plus stables. À ce stade, lorsque les photons sont libérés, la photoluminescence se produit. La photoluminescence peut être divisée en deux classes : la fluorescence et la phosphorescence. Dans les deux cas, les matériaux absorbent de la lumière et émettent des photons de moindre énergie et brillent dans l'obscurité.

Toutefois, lorsque la source d'excitation disparaît dans les matériaux fluorescents, l'émission de lumière s'arrête immédiatement. Dans les phosphorescents, l'émission de la lumière se produisant après la disparition de la source d'excitation peut prendre des minutes ou des heures. Ce groupe est généralement préféré pour les applications où les pigments phosphorescents continuent à émettre de la lumière lorsque l'excitation prend fin. Des phosphores à longue durée de vie ont été développés dans les systèmes SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, qui émettent de la lumière dans les couleurs bleu, vert, vert bleuté et vert jaunâtre [43].

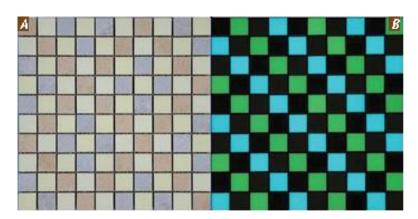


Figure I-6 Mosaïques lumineuses en céramique de Foshan Miclear Ceramics Technology Co. Ltd. De Chine. Dans la lumière du jour (a) Dans l'obscurité (b) [43]

Les glaçures photoluminescentes sont obtenues en ajoutant des pigments photoluminescents aux compositions de glaçure, elles sont ensuite appliquées sur les céramiques. Ensuite, ils absorbent la lumière visible et acquièrent une capacité à briller dans l'obscurité, ce qui ajoute de la valeur aux produits finis. Cette capacité n'est pas seulement évaluée pour la décoration des maisons, mais est également utilisée dans les revêtements de sol pour éviter la confusion et fournir des indications en cas d'urgence. Les figures I.6 et I.7

présentent respectivement des mosaïques céramiques lumineuses et des carreaux céramiques photoluminescents.

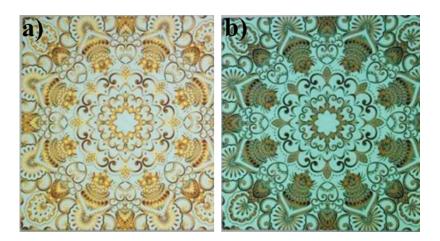


Figure I-7 Glaçures céramiques photoluminescents pro-environnementaux de la société chinoise Pacific Industry. (a) Dans la lumière du jour (b) Dans l'obscurité. [43]

#### I.2.3.2.3 Glaçures à haute réflectance UV-Vis-IR

De nombreuses glaçures avec haute réflectance UV-Vis-IR sont conçus récemment afin d'atténuer l'effet d'îlot de chaleur urbain. Les glaçures froides sont fabriquées en mélangeant par exemple un verre à base de silice avec des agents nucléants pour créer une phase ou plusieurs phases cristallines dans la matrice vitreuse, afin de produire de l'opacité et de la réflectance dans la glaçure. La valeur de la réflectance solaire devrait être supérieure à 80 %. Pour des applications de toitures froides, Cependant, les glaçures céramiques présentent à la fois une réflectivité et une durabilité élevées. En général, la réflectance élevée des glaçures est attribuée aux pigments inorganiques. Le TiO<sub>2</sub> est le plus largement utilisé dans le domaine des revêtements à haute réflectance en raison de son indice de réfraction élevé.

Le tableau I-1 présente quelques glaçures à haute réflectance développées au cours de ces dernières années en vue d'une application dans l'industrie des matériaux de constructions (toiture froides).

Tableau I-1 Glaçures	à haute réflectance	· IIV-Vis-IR à base	de silice déve	loppées récemment
1 doleda 1 1 Olden CB	a manie refrectance		ac bille acre	ioppees recentificati.

Oxyde formateur	Phase cristalline	Réflectance solaire (%)	Facteurs chromatiques L*a*b*	Application	Référence
SiO <sub>2</sub>	CaTiSiO <sub>5</sub>	79.95-90.96	91.98, -2.76, 11.07	Toiture blanc/froid	[4]
SiO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> / CaTiSiO <sub>5</sub>	96.93-98.45	97.98, -0.43, 1.28	Toiture blanc/froid	[21]
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (Rutile/anatase)	43.3 - 70.9		Toiture blanc/froid	[46]

#### I.2.3.2.4 Glaçure à haute blancheur

La glaçure opaque blanche est largement utilisée pour couvrir le support céramique et améliorer la qualité de sa surface émaillée. Traditionnellement, les glaçures dans l'industrie de céramique utilisent le SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ou ZrSiO<sub>4</sub> comme opacifiants pour les revêtements (émaillage). [22]. Le tableau suivant illustre quelques glaçures de haute blancheur développées récemment pour des applications dans l'industrie des produits céramiques (Carreaux, Cuisines, Sanitaires, ...etc.)

Tableau I-2 Glaçures	à hauta	blanchound	base de silie	a dávalannáa	a máaammant
Tableau 1-2 Glaçares	a name	viancheur a	vuse ae siiic	e ueveloppee.	s recemmeni.

Oxyde	Opacifiant	Facteurs chromatiques	Application	Référence
formateur		L*a*b*		
$SiO_2$	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> SiO <sub>10</sub> / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	95.59, -0.45, 0.32	Industrie des	[19]
			carreaux	
			céramiques	
$SiO_2$	$(Mg, Zn)Al_2O_4$	94.17, -0.65, 0.01	Industrie des	[23]
			carreaux	
			céramiques	
$SiO_2$	ZrSiO <sub>4</sub>	93.62, -0.59, 1.57	Industrie des	[47]
			produits sanitaires	
$SiO_2$	TiO <sub>2</sub> (Rutile/Anatase)	(UV-Vis = 80%)	Industrie des	[48]
			carreaux	
			céramiques	
$SiO_2$	CaCO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	89.83, -0.35, 2.73	Industrie des	[20]
			céramiques	
SiO <sub>2</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Anorthite)	90.31, 0.53, 4.04	Industrie des	[22]
			céramiques	
SiO <sub>2</sub>	$ZnAl_2O_4$	93.02, 0.32, 2.99	Industrie des	[17]
			produits sanitaires	

#### I.2.3.3 Méthode de préparation des glaçures

Les glaçures céramiques sont généralement des mélanges de silicates broyés de manière homogène qui sont appliqués sur une surface d'un support céramique sous forme humide ou sec, et qui sont ensuite fusionnées pour former une couche mince présentant de nombreuses propriétés souhaitées [43]. Le processus général d'émaillage des céramiques consiste à mélanger des matières premières (fritte de verre et additifs qui peuvent être des colorants ou des opacifiants), la glaçure est ensuite déposée sur un support céramique, puis la laisser sécher, ensuite de la glaçure devrait soumis un cycle de chauffage dans un four de cuisson, comme sera présenter dans le chapitre II dans la partie expérimentale.

#### 1.2.3.3.1 Échanges entre le support céramique et la glaçure lors de la fusion

Les supports céramiques (appelé aussi tesson) se dilatent à la chaleur comme la plupart des matériaux, et se contractent en se refroidissant dans les mêmes proportions. Il en est de même pour les verres et les glaçures. mais étant donné que les supports de céramique et les

glaçures ne présentent pas les mêmes compositions chimiques ni la même structure, ils ont généralement des coefficients de dilatation thermique différents [36]. Les conséquences de cette différence de dilatation thermique entre la glaçure et le support est illustre dans la figure I-8.

Coefficient de dilatation thermique trop faible

# Apparition d'une différence de proportions lors du refroidissement. Dissipation des tensions par éclatement de la couche de glaçure. Dissipation des tensions par bombement de la face vitrifiée. Coefficient de dilatation thermique trop grand Apparition d'une différence de proportions lors du refroidissement. Dissipation des tensions par fissuration de la couche de glaçure. Dissipation des tensions par déformation de la face vitrifiée, qui devient concave.

Figure I-8 Conséquence de trop fortes différence de dilatation thermique entre la glaçure et le support céramique. [36]

Durant le traitement thermique, si la glaçure a entièrement fondu au-dessus du domaine de transformation des glaçures, les différences entre les deux coefficients de dilatation du support et de la glaçure ne sont pas remarquables. Là où elle s'est déformée simplement dans son état mou, plastique et fluide. Sauf, à l'état solide, si la couche de glaçure s'est extrêmement amalgamée et cassante, qu'elle ne peut plus de plier à la dilatation ou à la contraction du support céramique. Par contre, au cours du refroidissement et avec un coefficient de dilatation supérieur à celui du support, la couche de glaçure sera contractée. Puisqu'elle est fortement amalgamée au support, elle ne peut pas se contracter librement, cela conduit à des tensions de contraction à l'intérieur de la glaçure. Si ces tensions excèdent faiblement la résistance en contraction de la couche fragile, la glaçure devient microfissuré.

Dans le cas où le coefficient de dilatation thermique de la glaçure est supérieur à celui du support céramique, la couche reste plus grande, et des tensions en compression apparaissent dans la glaçure tandis que le support, et continûment l'intercouche, se trouvent sous tension en traction. Si celle-ci est forte que la résistance de l'intercouche, l'adhérence de la glaçure ou même la résistance du support ne suffisent plus, et il y aura un éclatement de la glaçure et destruction du support, surtout si la glaçure a un coefficient de dilatation thermique trop faible et elle est déformée à l'intérieur en forme concave.

Lorsque la couche de glaçure est disposée d'un seul côté sur un support céramique très mince, ce dernier peut céder aux tensions en se déformant. La face vitrifiée s'en retrouvera soit concave, soit convexe. Et plus que la différence de la dilatation thermique est grande entre la glaçure et celle du support, plus que ces défauts sont observables [36].

#### I.3 Cristallisation dans le verre

La cristallisation d'un liquide ou d'un solide amorphe est un processus complexe impliquant la nucléation et la croissance simultanées de cristallites. La cristallisation est initiée par la nucléation des cristaux. La nucléation peut se produire spontanément ou être provoquée artificiellement. Cependant, il n'est pas toujours possible de décider si un système s'est constitué de lui-même ou s'il l'a fait sous l'influence d'un stimulus externe [49].

La cinétique de cristallisation des matériaux amorphes peut être étudiée en expliquant le mécanisme de cristallisation et l'énergie d'activation de la cristallisation en utilisant des méthodes isothermes ou non isothermes avec différentes approches.

#### I.3.1 Étude du mécanisme de cristallisation

Tous les modèles d'analyse non isothermes de la cinétique de cristallisation par *ATD* (Analyse thermique différentiel) ou DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) sont basés sur la relation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (*JMAK*) :

$$x = 1 - exp(-NU^m t^n) \qquad \text{Éq. (I.1)}$$

Où x est le volume de la fraction cristallisée, n est lié au nombre de densité des noyaux avec un facteur de phase cristalline, U est le taux de croissance, m est l'indice de morphologie de la croissance, qui dépend de la dimensionnalité de la croissance cristalline, t est le temps et n est l'exposant d'Avrami. Dans la plupart des cas, m = n, puis l'équation (I.1) peut s'écrire :

$$x = 1 - exp(-(At)^n)$$
 Éq. (I.2)

Où n dépend maintenant à la fois du mécanisme de croissance et de la dimensionnalité du cristal et *A* est le facteur préexponentiel d'Arrhenius en fonction de la température (T).

$$A = A_0 \exp(-\frac{E_c}{RT}) \qquad \text{Éq. (I.3)}$$

Où  $A_0$  est le facteur de fréquence et  $E_c$  est l'énergie d'activation pour l'ensemble du processus, c'est-à-dire qu'il prend en compte les processus de nucléation et de croissance et, dans certains cas, les énergies d'activation de différentes phases cristallines cristallisant à des températures similaires.

Les paramètres m et n peuvent prendre différentes valeurs : pour la cristallisation de surface n=m=1, pour la cristallisation en masse avec un nombre constant de noyaux indépendant de la température n=m, pour la cristallisation en masse avec un nombre croissant de noyaux inversement proportionnel à la vitesse de chauffage n=m+1. Dans ces derniers cas de cristallisation en masse, m peut prendre des valeurs de 3, 2 ou 1 si le mécanisme de croissance dominant des cristaux est respectivement tridimensionnel, bidimensionnel ou unidimensionnel. [50,51]

Afin de déterminer les énergies d'activation pour la cristallisation et le mécanisme correspondant, Kissinger [52] a développé le premier modèle cinétique. Il a montré que l'énergie d'activation,  $E_{ck}$ , pouvait être obtenue à partir de la dépendance entre la vitesse de chauffage et la température correspondante au pic de cristallisation selon l'équation :

$$ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = \frac{-E_{ck}}{RT_p} + constant \qquad \qquad \acute{\text{Eq.}} \text{ (I.4)}$$

Où v est la vitesse de chauffage lors de l'analyse thermique (ATD ou DSC).  $T_p$  est le pic de cristallisation et R est la constante des gaz.

D'autre part, Ozawa [53] a proposé une forme modifiée de l'équation de Kissinger. Selon le modèle d'Ozawa, le changement de ln ( $l/Tp^2$ ) avec v est négligeable par rapport au changement de ln (v) et l'équation de Kissinger doit donc être écrite comme suit :

$$ln(v) = -1.0516 \frac{E_{co}}{RT_p} + constant$$
 ..... Éq. (I.5)

Augis et Bennett [54] ont développé une méthode plus précise pour déterminer les paramètres de cristallisation :

$$ln\left(\frac{v}{T_p-T_0}\right) = \frac{-E_{cab}}{R.T_p} + constant \qquad \qquad \text{\'eq. (I.6)}$$

Où les différences entre  $T_p$  et  $T_0$  sont prises en compte. La courbe  $\ln (v/(T_p-T_0))$  vs  $1000/T_p$  permettent de déterminer  $E_{cab}$  (énergie d'activation de Augis et Bennett). La méthode Augis et Bennett conduit également à la détermination du paramètre Avrami n selon la formule suivante :

$$n = \frac{2.5 \,\mathrm{R} \, T_p^2}{\Delta w \, E_{cab}}$$
 ..... Éq. (I.7)

Où  $\Delta w$  est la largeur totale à mi-hauteur du pic exothermique. Comme le montre l'équation I.7, des valeurs de  $\Delta w$  plus élevées entraînent des valeurs de n plus petites, et viceversa.

Matusita et Sakka [55,56] ont déclaré que l'équation (I.4) n'était valable que si des cristaux se développaient sous une forme modifiée de noyaux, et ils ont publié une forme modifiée de l'équation de Kissinger, telle que :

$$ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right) = -m\frac{E_{cms}}{RT_p} + constant \qquad \qquad \text{\'eq. (I.8)}$$

Comme on peut le constater, cette équation prend en compte les deux paramètres, *n* et *m*, qui caractérisent le mécanisme de croissance de la cristallisation et l'énergie d'activation.

#### I.3.2 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)

La GFA (Glass forming ability) est associée à la facilité de vitrification d'un liquide lors du refroidissement, tandis que la stabilité du verre GS (Glass stability) introduit la résistance du verre à la dévitrification lors du chauffage. Le paramètre  $\beta$  (équation I.9), décrit par Yuan et al. [57], est l'un des critères les plus précis reflétant la GFA et fonde ses hypothèses sur la théorie classique de la nucléation et de la croissance.  $\beta$  est directement lié à la GFA et est donné par :

$$\beta = \frac{T_x T_g}{(T_m - T_x)^2} \qquad \qquad \qquad \text{Éq. (I.9)}$$

En outre, GS peut être calculé par la méthode proposée précédemment par Hruby [58] où le paramètre  $K_H$  est défini comme suit :

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Éq. (I.10)}$$

#### I.3.3 Indice de fragilité F<sub>I</sub> et énergie de relaxation E<sub>g</sub>

l'indice de fragilité  $F_I$  du verre décrit la relaxation structurelle qui se produit dans un réseau de verre lorsqu'il est chauffé en dessous de sa  $T_g$  est donné par [59]:

$$F_I = \frac{E_g}{RT_g ln10} \qquad \qquad \text{Éq. (I.11)}$$

Où  $E_g$  est l'énergie d'activation de la transition vitreuse qui prend en compte le mouvement moléculaire et le réarrangement des atomes autour de  $T_g$ . Elle est calculée à partir de  $T_g$  à différentes vitesses de chauffage selon :

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{v}\right) = \frac{E_g}{RT_g} + C \qquad \text{Éq. (I.12)}$$

#### I.4 Propriété des verres et des glaçures

Le verre est un matériau qui possède un nombre infini de composition chimiques, c'est pourquoi leurs propriétés sont très diverses. Dans ce chapitre on s'intéresse aux propriétés qui nous seront utilisé pour caractériser les verres et les glaçures développées dans le cadre de cette thèse.

#### I.4.1 Propriétés optiques

La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les notions de transmission et réflexion qui en découlent. Si l'on y ajoute l'absorption, la diffusion et la dispersion de la lumière, on a une description assez complète de l'interaction entre le verre et la lumière. Certains composants du verre peuvent absorber sélectivement une ou plusieurs longueurs d'onde de la lumière blanche : la conséquence en est la couleur des verres.

#### I.4.1.1 Indice de réfraction et dispersion

Un matériau optique est conçu pour transmettre, absorber, émettre ou réfléchir la lumière. Le verre est utilisé dans de nombreux éléments optiques différents, les exemples les plus courants et les plus anciens étant les fenêtres, les lentilles et les prismes. Dans les systèmes d'imagerie, l'indice de réfraction et la dispersion sont les paramètres les plus importants. Le verre optique est classé en fonction de son indice de réfraction pour la raie d de l'hélium (587,6 nm),  $n_d$ , et du nombre d'Abbe,  $V_d$ , qui caractérise la dispersion. Le nombre d'Abbe est donné par :

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c}$$
 ..... Éq. (I.13)

Où  $n_f$  -  $n_c$  est la dispersion principale. Les indices de réfraction  $n_f$  et  $n_c$  sont mesurés respectivement à la ligne F de l'hydrogène (486,1 nm) et à la ligne C de l'hydrogène (656,3 nm). L'indice de réfraction nd varie d'environ 1,4 à 2,4, tandis que le nombre d'Abbe varie de 15 à 100 [60].

#### I.4.1.1.1 Loi de la réfraction

Si la lumière entre dans un matériau homogène non absorbant, la réflexion (présentée également en détail dans ce chapitre) et la réfraction se produisent à la surface limite. L'indice de réfraction  $n_r$  est donné par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c et celle dans le milieu  $v_m$ :

$$n_r = \frac{c}{v_m}$$
 ..... Éq. (I.14)

Le rapport entre l'indice du milieu 1 et celui du milieu 2 est appelé indice de réfraction relatif. Sur une surface, un rayon incident est réfracté ; ce phénomène est décrit par la loi de Snell (parfois appelée loi de Descartes). La valeur de l'indice dépend également de la longueur d'onde du rayon lumineux utilisé. [60]

*Tableau I-3 Indice de réfraction de quelques types de verre. [35]* 

Verre	Sodocalcique	Borosilicate	Au Plomb	Aluminosilicate
indice de	1.51	1.47	1.54	1.55
refraction (n)				

#### I.4.1.2 Transmission

La fenêtre de transmission optique (UV-Vis-IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un verre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultraviolet, alors que les vibrations propres des ions constituants du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge. L'absorption dans le visible résulte de la superposition des queues des transitions électroniques et vibrationnelles auxquelles il faut ajouter les contributions dues aux impuretés telles que les ions des éléments de transition et les centres de couleur [61].

#### I.4.1.2.1 Transmission UV-Visible

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond à un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande donc le verre n'est alors plus transparent. Pour déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite, il suffit d'appliquer la formule : Eg =  $hc / \lambda$ 

✓ E<sub>g</sub> : l'énergie du gap. Exprimée en Joul.

- ✓ h = 6.62\*10-34 i.s : constante de Planck.
- ✓  $C = 3*10^8 \text{m.s}^{-1}$ : vitesse de la lumière dans le vide.
- $\checkmark$   $\lambda$ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètre.

#### I.4.1.2.2 Transmission Infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible, et plus courte que celle des micro-ondes. La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 700 nm et 1mm. L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR : de 0,7  $\mu$ m à 1,4  $\mu$ m), IR moyen (MIR : de 1,5 à 3  $\mu$ m) et IR lointain (de 3 $\mu$ m à 1 000  $\mu$ m).

#### I.4.1.2.3 Domaines spectraux dans l'infrarouge

Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant de verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques qui sont déterminés par les masses des atomes constituants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements (la structure). Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraine l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région 1 à 100 µm qui correspond au domaine de la spectrographie infrarouge [62]. Ces absorptions sont quantifiées ; la coupure multiphonon dépend des masses des atomes X, Y et de la force du lien :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f}} \qquad \qquad \qquad \text{Éq. (I.15)}$$

- $\checkmark$   $\lambda$ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique.
- ✓ f : constante de force de la liaison.
- ✓  $\mu = (M_X M_Y)/(M_X + M_Y)$ : masses réduite des vibrations des système.

Les vibrations de liaison de faible fréquence de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds (f faible et  $\mu$  dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes.

#### I.4.1.3 Réflectance

La lumière interagit avec la matière qu'elle intercepte. La lumière peut être absorbée, transmise ou réfléchie selon les trois rapports correspondants, en fonction de la longueur d'onde de la lumière et des propriétés du matériau [63]. Les propriétés des matériaux associées à ces comportements sont l'absorbance, la transmittance et la réflectance. Généralement, une combinaison de ces paramètres à lieu et ils sont soumis à la loi de la conservation de l'énergie, qui stipule que : A+T+R=1. La transmittance est considérée comme nulle pour les objets

opaques. La réflectance est définie comme le rapport entre le flux radiant  $\Phi r$  réfléchi par une surface et celui du flux incident  $\Phi i$ , et donc :

$$\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} \qquad \text{Éq. (I.16)}$$

La réflectance d'une surface varie généralement en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. La courbe représentant la réflectance en fonction de la longueur d'onde est appelée spectre de réflexion. Si deux surfaces réfléchissantes sont éclairées avec le même flux d'incidence  $\Phi$ i, le rapport de leur réflectance est proportionnel au rapport de flux :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\phi_{r1}}{\phi_i} \times \frac{\phi_i}{\phi_{r2}} = \frac{\phi_{r1}}{\phi_{r2}} \qquad \text{Éq. (I.17)}$$

La réflectance dépend de la longueur d'onde,  $\lambda$ , de l'angle d'incidence,  $\theta$ , entre la lumière incidente et la normale à la surface du miroir, et de la polarisation de la lumière. La quantité de radiance réfléchie,  $\rho$ , est une propriété du matériau et sa distribution angulaire est une propriété de la planéité de la surface microscopique. Par conséquent, on distingue deux types de réflectance, diffuse et spéculaire, comme décrit ci-dessous. La polarisation ne peut être négligée qu'à une incidence quasi normale, c'est-à-dire  $\theta_i < 15^\circ$ . Comme la lumière du soleil n'est pas polarisée, pour les applications CSP (Concentrated Solar Power), il faut prendre en considération la réflectance non polarisée, donnée par la valeur moyenne des réflectances polarisées s et p. Dans ce qui suit, la polarisation sera prise en compte dans le calcul de la réflectance diffuse. La polarisation sera omise et le terme "réflectance" fera référence à la "réflectance non polarisée". La réflectance aux angles d'incidence oblique doit être considérée séparément pour les polarisations s et p, puis les résultats doivent être moyennés.

#### I.4.1.3.1 Loi de la réflexion

La première loi de la réflexion stipule que le rayon incident, le rayon réfléchi et la normale à la surface réfléchissante au point d'incidence se trouvent dans le même plan. La deuxième loi de la réflexion stipule que l'angle d'incidence,  $\theta_i$ , d'une onde ou d'un flux de particules réfléchi par une surface, mesuré à partir de la normale à la surface, est égal à l'angle de réflexion,  $\theta_r$ , mesuré à partir de la même normale à la surface (figure I.5). Ainsi  $\theta_i = \theta_r = \theta$ . La lumière suit la loi de la réflexion [63].

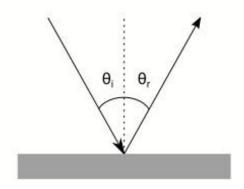


Figure I-9 Loi de la réflexion.

#### I.4.1.3.2 Réflectance hémisphérique

La réflectance hémisphérique,  $\rho_h(\lambda, \theta, h)$ , décrit la quantité totale de rayonnement spéculaire et diffus, réfléchi vers l'hémisphère au-dessus de la surface réfléchissante d'un matériau. Elle est fonction de la longueur d'onde,  $\lambda$ , et de l'angle d'incidence,  $\theta$ , de la lumière incidente. Elle intègre l'intensité réfléchie sur l'ensemble de l'hémisphère de réflexion.

#### I.4.1.3.3 Réflectance diffuse

La théorie de la diffusion nécessite une approche d'optique ondulatoire. Le phénomène est ici illustré par une optique géométrique simplifiée. Si un faisceau parallèle et étendu de rayons lumineux frappe un objet dont une surface rugueuse ou microscopiquement structurée a une taille égale ou supérieure à la longueur d'onde, chaque rayon individuel rencontre une inclinaison de surface différente et donc la loi de la réflexion prend effet pour un angle  $\theta$  différent par rapport à la normale au surface en ce point (Figure I.10).

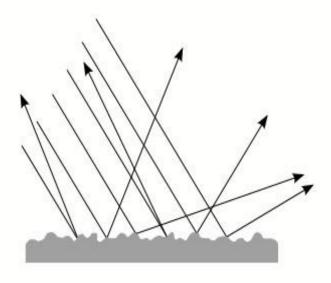


Figure I-10 Réflectance diffuse.

#### I.4.1.3.4 Réflectance spéculaire et spécularité

Pour les applications CSP, la réflectance spéculaire est le paramètre le plus important et pour les applications de réflexion de la chaleur comme dans le cas des toitures des bâtiments la réflectance diffuse est suffisante. Cependant, la mesure de réflectance spéculaire et son évaluation précises constituent un défi. Comme le montre la figure a, la réflectance spéculaire parfaite décrit le cas de la réflexion sur une surface parfaitement plane (c'est-à-dire avec une rugosité bien inférieure à la longueur d'onde du rayonnement), où un faisceau parallèle de rayons incidents est réfléchi comme un faisceau parallèle de rayons selon la loi de la réflexion. Il s'agit du cas idéal où toute la lumière incidente en  $\theta i$  est réfléchie en  $\theta r$  mesuré à toute distance de la surface. Pour les surfaces réelles, la réflexion spéculaire est toujours mélangée à une certaine quantité de réflexion diffuse. (Figure I.11 (a et b))

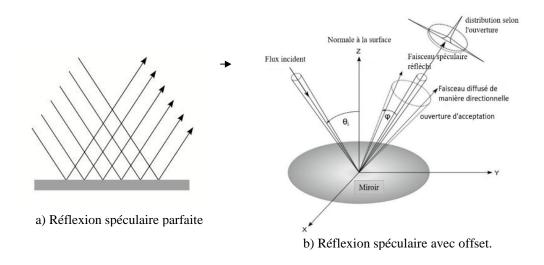


Figure I-11 Réflexion spéculaire de la lumière.

#### I.4.1.4 Définitions de base de l'irradiance solaire

#### I.4.1.4.1 Masse d'air

La masse d'air, AM (Air Mass en anglais), est le chemin optique parcouru par la lumière du soleil dans l'atmosphère terrestre. Lorsque la lumière solaire traverse l'atmosphère, elle est atténuée par diffusion et absorption ; plus l'atmosphère traversée est épaisse, plus l'atténuation est importante. L'atténuation du rayonnement solaire par l'atmosphère n'est pas la même pour toutes les longueurs d'onde ; par conséquent, le passage à travers l'atmosphère ne réduit pas seulement l'intensité mais modifie également l'irradiance spectrale. Le terme "masse d'air" indique normalement la masse d'air relative, la longueur du trajet par rapport à celle au zénith au niveau de la mer. Ou le rapport entre la masse de l'atmosphère dans la trajectoire de l'observateur et du soleil et la masse qui existerait si l'observateur se trouvait au niveau de la mer et si le soleil était directement au-dessus de lui, à une pression barométrique standard. Par

définition, la masse d'air au niveau de la mer au zénith est égale à 1. La valeur de la masse d'air est accolée à l'acronyme AM, ainsi un AM1 indique une masse d'air de 1, un AM1.5 indique une masse d'air de 1.5 et un AM2 indique une masse d'air de 2. La région située au-dessus de l'atmosphère terrestre, où il n'y a pas d'atténuation atmosphérique de la lumière solaire, est considérée comme ayant une "masse d'air zéro" (AM0). [64,65]

La *Figure I.8* représente le spectre d'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde au sommet de l'atmosphère (appelée AM0) et au niveau de la mer (appelée AM1.5). L'ensemble des sillons apparaissant dans le spectre visible forme les raies de Fraunhofer, tandis que le spectre au niveau de la mer présente des bandes d'absorption de l'atmosphère dans l'ultraviolet (notamment par l'ozone) et dans l'infrarouge (notamment par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone). [66]

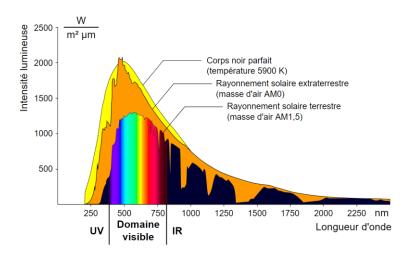


Figure I-12 Spectre d'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde. [66]

#### I.4.1.4.2 Réflectance solaire pondérée (Solar weighted reflectance)

L'indice de réflexion solaire,  $\rho(SW)$ , d'une surface représente la convolution de la fonction de réflectance spectrale,  $\rho(\lambda)$ , avec la fonction d'irradiance solaire,  $E(\lambda)$ . Comme ces fonctions ne sont généralement connues qu'avec des valeurs discrètes, l'intégration est effectuée sous forme de sommation. Par conséquent, la réflectance hémisphérique pondérée par le soleil,  $\rho h(SW, \Theta, h)$ , ou la réflectance spéculaire pondérée par le soleil,  $\rho_s(SW, \Theta, \theta)$ , ici toutes les deux représentées par  $\rho(SW)$ , d'un miroir solaire (ou surfaces) est calculée en utilisant les valeurs du spectre de réflectance mesuré,  $\rho_h(\lambda, \Theta, h)$ , ou  $\rho_s(\lambda, \Theta, \theta)$ , ici tous les deux représentés par  $\rho(\lambda i)$ , et du spectre de rayonnement solaire direct,  $E_{\lambda}$ , à des intervalles de longueur d'onde de  $\Delta \lambda$  avec l'équation suivante [63]:

$$\rho(SW) = \frac{\sum_{i=0}^{2500} \rho(\lambda_i) E_{\lambda}(\lambda_i) \Delta \lambda_i}{\sum_{i=0}^{2500} E_{\lambda}(\lambda_i) \Delta \lambda_i}$$
 Éq. (I.18)

Où  $E_{\lambda}$  est le spectre d'irradiation solaire directe (Annexe C.1 et C.2),  $\rho(\lambda i)$  est la réflectance mesurée de l'instrument à l'intervalle de longueur d'onde  $\Delta\lambda i$  et  $\rho(SW)$  est la réflectance pondérée par le soleil. Le rapport  $E_{\lambda}(\lambda_i)\Delta\lambda_i/\sum_{i=0}^{2500}E_{\lambda}(\lambda_i)\Delta\lambda_i$  peut être réduit à un facteur de pondération  $F(\lambda i)$  (Annexe C). Les facteurs de pondération  $F(\lambda i)$  pour l'intervalle de  $\Delta\lambda$ =5nm sont calculés à partir des tableaux standards solaires *ASTM G 173*. En utilisant ces facteurs de pondération, la réflectance pondérée solaire peut être calculée au moyen de l'équation suivante :

$$\rho(SW) = \sum_{i=280}^{2500} \rho(\lambda_i) F(\lambda_i)$$
 ..... Éq. (I.19)

#### I.4.1.5 La bande du gap optique

En physique des matériaux, le gap est défini par la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire l'intervalle d'énergie entre l'état d'énergie le plus bas de la bande de conduction et l'état d'énergie le plus élevé de la bande de valence. Le gap est dit direct lorsque ces deux extrémités correspondent au même quasi-moment (quantité de mouvement associé au vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin), et indirect lorsque la différence entre les vecteurs d'onde de ces deux extrémités est non nulle. Les matériaux à gap direct et à gap indirect se comportent très différemment du point de vue optoélectronique car les porteurs de charges dans les matériaux à gap direct peuvent passer d'une bande à l'autre simplement en échangeant un photon, dont le mouvement est négligeable à ces niveaux d'énergie, tandis que les porteurs dans les matériaux à gap indirect doivent interagir à la fois avec un photon et un phonon pour changer leur vecteur d'onde, ce qui rend la transition beaucoup moins probable.

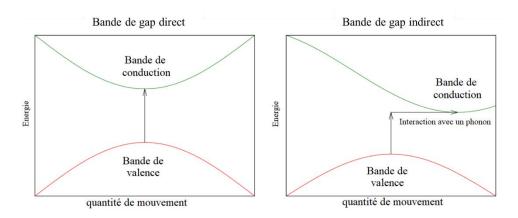


Figure I-13 Gap direct et indirect dans un matériau semi-conducteur.[67]

#### I.4.1.5.1 Détermination du gap à partir de la réflectance

Pour déterminer les énergies du gap optique ( $Eg_{opt}$ ) à partir du spectre de réflectance diffuse UV-Vis, en utilisant la fonction de Kubelka-Munk (F(R)) [68] qui permet de convertir la réflectance diffuse (R) (désignée aussi ( $\rho$ )) en coefficient d'absorption comme suit :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$
 .... Éq. (I.20)

Où S et K désignent respectivement les coefficients de diffusion et d'absorption de Kubelka-Munk. Selon l'équation (1.20), la fonction de Kubelka-Munk pourrait être supposée être égale au coefficient d'absorption comme suit :

$$F(R)hv = A(hv - Eg)^{n_g} \qquad \text{\'eq. (I.21)}$$

'A' est une constante, «  $n_g$  » désigne le type de transition, indiquée par différentes valeurs ( $n_g = 1/2$ , 2, 3/2 ou 3 pour les transitions électroniques directes permises, indirectes permises, directes interdites et indirectes interdites, respectivement), v est la fréquence de la lumière et h est la constante de Plank.

L'énergie de gap peut-être déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de hv en fonction de  $(F(R)hv)^{1/ng}$ , la valeur du gap est l'intersection de la ligne extrapolée avec le 0 l'axe des ordonnées.

#### I.4.1.5.2 Détermination du gap à partir de la transmission

D'autre part, l'énergie de la bande du gap peut également être obtenue à partir des spectres d'absorption, qui peuvent être déterminés à partir de la transmittance UV-Vis selon l'équation :

$$A_b = 2 - \log(T_r)$$
 ..... Éq. (I.22)

Où  $T_r$  est la transmission (%) et  $A_b$  est l'absorbance.

Les valeurs d'absorbance des spectres UV-Vis peuvent être utilisées pour estimer les valeurs du coefficient d'absorption optique,  $\alpha(v)$ , selon l'équation suivante[69] :

$$\alpha(v) = 2.303(\frac{A_b}{d}) \qquad \qquad \text{Éq. (I.23)}$$

Où A<sub>b</sub> présente les valeurs d'absorbance des échantillons et d représente l'épaisseur de l'échantillon, l'énergie du gap optique peut être calculée en déterminant les valeurs de dépendance du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons des échantillons. En se référant à la théorie de l'énergie de la bande interdite optique introduite par *Mott et Davis* en 1970, la transition directe et indirecte de l'énergie du gap optique peut être déterminée. Typiquement, la corrélation entre l'énergie des photons et les coefficients d'absorption peut être utilisée pour calculer l'énergie de transition du gap optique qui a eu lieu dans les verres. La

relation spécifique entre le coefficient d'absorption dépendant de  $\alpha(v)$  et l'énergie photonique peut être obtenue simplement par le calcul se référant à l'équation suivante :

$$\alpha(v) = \frac{B(hv - E_g)^{n_g}}{hv}$$
 Éq. (I.24)

Ensuite, l'énergie du gap optique peut être obtenue en traçant  $(\alpha h v)^{1/n}$  en fonction de (h v), «  $n_g$  » étant un paramètre lié au type de transition comme décrit dans la section précédente.

#### I.4.2 Indice de blancheur et facteurs chromatiques

La blancheur est connue comme un attribut particulier de la couleur et de nombreuses recherches ont été menées afin de définir la blancheur par colorimétrie [70]. La quantification de la blancheur est depuis longtemps importante pour un certain nombre d'industries, notamment celles de l'industrie de céramique du papier, de la peinture, du plastique et de la blanchisserie, et un certain nombre d'indices de blancheur ont été développés pour répondre à leurs besoins. L'indice de blancheur ( $W^*$ ) est l'un des indices de la nomenclature CIELAB qui est défini par les facteurs chromatique L\*a\*b\* et qui permis de calculer la blancheur des matériaux, ce paramètre ( $W^*$ ) été décrite aussi dans la littérature dentaire pour mesurer la couleur des dents [71]. Cette méthode utilise un point blanc nominal, défini par L\* = 100, a\* = 0 et b\* = 0, W\* est défini comme suit :

$$W^* = 100 - \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2 + (L^* - 100)^2}$$
 Éq. (I.25)

Où : L\* est la clarté ou la luminosité du noir (0) au blanc (100), a\* indique couleur du vert (-) au rouge (+) et b\* exprime la couleur du bleu (-) au jaune (+).

#### I.4.3 Propriétés mécaniques des verres

Dans les propriétés mécaniques et le comportement des verres et des glaçures, nous concentrons sur la dureté, le module d'élasticité et la rayure, en dessous de leur température de transition vitreuse. Dans cette plage de température, ces matériaux sont généralement considérés comme des matériaux parfaitement fragiles : des matériaux qui se déforment uniquement de manière élastique, jusqu'à la rupture. Mais peuvent aussi se déformer plastiquement sous l'effet de fortes contraintes de compression, notamment dans le cas d'un contact de type indentation, à cause d'une pression et d'une contrainte de cisaillement élevées. Cette déformation plastique dépend fortement de la composition chimique, elle résulte de la densification et de l'écoulement par cisaillement, deux mécanismes qui sont affectés par le chemin de la charge, la température et la vitesse de déformation.

En effet, les propriétés mécaniques des verres sont un facteur critique dans de nombreuses applications. Avant de se briser ou d'être rayés, les verres se déforment élastiquement (de manière réversible), tout commence par une déformation élastique.

Les verres et les glaçures sont en effet des matériaux fragiles, des matériaux qui ne peuvent supporter une déformation élastique que jusqu'au point de rupture. Néanmoins, en cas de contact destructif (rayure et indentation), ces matériaux peuvent se comporter de manière ductile et subir une déformation permanente. Une fois que la ductilité a atteint sa limite, le contact de ces types provoque également des fissures. Ces fissures, sous l'effet d'une charge mécanique, se propagent jusqu'à la rupture. [72]

#### I.4.3.1 Élasticité du verre

Pour un matériau isotrope tel que les verres inorganiques, il suffit de mesurer deux paramètres élastiques (tels que E et v) pour en déduire tous les autres. Le module de Young (E) étant défini comme le rapport entre la contrainte de traction et la déformation induite dans la direction de la charge, et le coefficient de Poisson (v) par le rapport entre les déformations, il semble évident qu'un essai de traction serait le meilleur moyen de mesurer les propriétés élastiques. Néanmoins, si cette méthode est largement utilisée pour les métaux ou les polymères, elle est rarement utilisée pour les matériaux fragiles tels que les verres inorganiques, car les échantillons pour les essais de traction sont beaucoup plus difficiles à préparer, et des techniques moins coûteuses et moins longues existent. Le module d'élasticité E dépend de la structure du verre, de la température et de la pression.

Composition du verre	E (GPa)
SiO <sub>2</sub>	72.3
Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	74.1
$B_2O_3$	14.3
$GeO_2$	43.9
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	15.3

Tableau I-4 Module d'Young de certains verres. [72]

#### I.4.3.2 Indentation et dureté

L'essai d'indentation est un essai mécanique extrêmement populaire utilisé pour générer de la plasticité à la surface d'un matériau. De plus, son principe est très simple et facile à mettre en pratique. Il s'agit d'établir un contact physique entre deux surfaces de manière contrôlée, de sorte qu'un pénétrateur d'une géométrie donnée mais bien définie, constitué d'un matériau dur, est appliqué normalement sur la surface plane du matériau testé avec une charge P choisie. Si le contact est purement élastique, aucune empreinte permanente n'est laissée sur la surface ; si

une plasticité se produit, une empreinte permanente (Figure I.14) de la surface projetée S sera observable. H, la dureté Meyer (équivalente à la pression moyenne), peut éventuellement être calculée selon la relation bien connue. [72]

$$H(Gpa) = \frac{P(N)}{S(m^2)} \qquad \qquad \text{Éq. (I.26)}$$

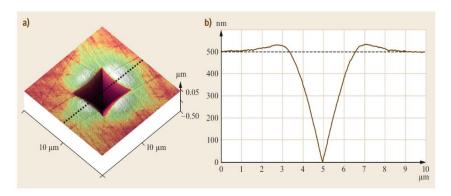


Figure I-14 Image 3D par microscopie à force atomique d'une empreinte d'indentation Vickers de 100mN et de son profil extrait le long de la ligne pointillée noire. Indentation réalisée sur un verre Sodocalcique. [72]

L'indentation instrumentée offre la possibilité d'enregistrer, en fonction du temps, à la fois la charge appliquée à la surface et la profondeur de pénétration du pénétrateur dans la surface (S) du matériau. Ainsi, si la géométrie du pénétrateur est bien définie, la dureté (H) et le module d'élasticité de l'indentation (également appelé module réduit =  $E/(1-v^2)$ ) peuvent être calculés respectivement à partir de la profondeur de pénétration à la charge maximale et de la partie de déchargement de la courbe de déplacement de la charge.

#### I.4.3.3 Scratch test

La rayure (scratch) est en quelque sorte une agression plus naturelle d'une surface, mais elle est encore plus complexe et difficile à comprendre que le test d'indentation. La seule différence avec l'indentation est que le pénétrateur est glissé sur la surface alors qu'une charge normale est appliquée, ce qui augmente la contrainte de cisaillement (Figure I.10) [72].

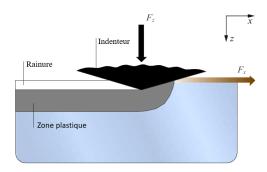


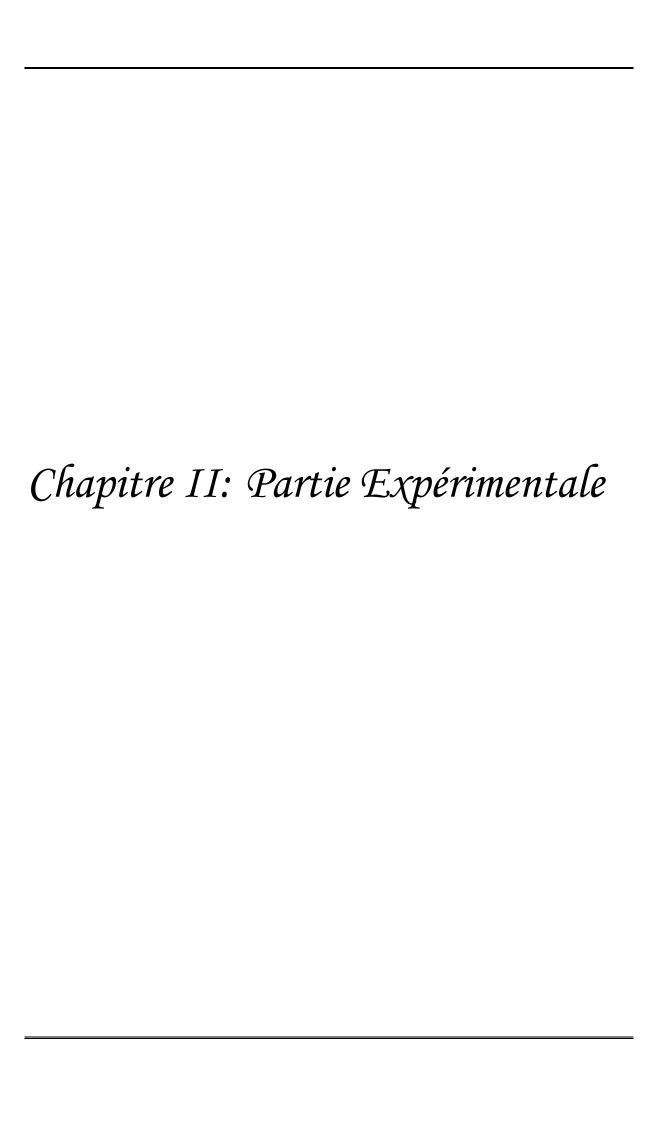
Figure I-15 Présentation d'un scratch test. [72]

L'essai de rayure instrumenté donne accès aux déplacements X-Y-Z, le déplacement longitudinal à partir duquel la vitesse de rayure est calculée, le déplacement latéral (normal à la direction de glissement) et le déplacement vertical ou la profondeur de pénétration dans la surface, ainsi qu'aux forces correspondantes (Fx, Fy, Fz), la force tangentielle (direction de glissement), la force latérale et la force normale appliquée, respectivement. Le coefficient de frottement peut être calculé à partir du rapport Fx/Fz. Si la charge normale augmente progressivement à partir de zéro, des régimes similaires à ceux rapportés pour l'indentation sont observés. Pour un verre Sodocalcique, rayures avec un pénétrateur Vickers.

#### I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques notions théoriques sur les verres, vitrocéramique et glaçures, nous avons montré les définitions classiques de ces matériaux et aussi les nouvelles définitions proposées récemment dans la littérature, à partir de ces définitions, on peut conclure que nos glaçures développées peuvent être classées dans la catégorie des vitrocéramiques, car la morphologie et la distribution des cristaux obtenus dans nos verres préparés, nous a conduit à des propriétés souhaitées comme sera présenter et discuter dans le chapitre III.

Nous avons aussi présenté quelques propriétés optiques et mécaniques de ces matériaux, aussi nous avons montré les différents modèles de calcul et d'étude de mécanisme de cristallisation dans le verre, dans le troisième chapitre nous utilisons ces modèles pour analyser le mécanisme de cristallisation de la scheelite CaWO<sub>4</sub> dans le verre de départ à base de silice contenant différentes quantités de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>.



#### II.1 Objectif du travail

Le présent travail a pour objectif de développer des verres à base de silice (SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO–ZnO), en ajoutant ensuite différentes quantités de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>, ces derniers seront utilisés pour préparer des revêtements déposés sur une plaque de céramique par un procédé thermique afin d'obtenir des glaçures avec haute réflexion dans la gamme du Visible-Infrarouge, et avec un indice de blancheur très élevé.

Le travail réalisé consiste en premier lieu à étudier l'effet de l'ajout de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> dans le verre de départ ainsi que l'effet du protocole thermique adopté sur les propriétés du verre et des revêtements élaborés ainsi que sur le gap optique.

En second lieu, une étude a été réalisée pour voir l'influence de l'oxyde de zinc ajouté dans la composition des glaçures sur la réflectance des matériaux développés.

#### II.2 Préparation des verres et des glaçures

### II.2.1 Étude de l'effet de WO<sub>3</sub> et du protocole thermique adopté sur les propriétés des verres et des glaçures

#### II.2.1.1 Élaboration du verre de départ

Un verre de base désigné GW0 a été obtenu à partir de quartz (de pureté 99%), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99,8%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99%), CaCO<sub>3</sub> (99,9%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,9%), et ZnO (99,9%) qui ont été initialement mélangés et pesés dans les proportions données dans le tableau II.1.

Après broyage, et pressage en pastille de 10g, le mélange a été calciné à 900 °C pendant 4 h dans un four électrique en utilisant un creuset en alumine. Cette procédure suivie pour la calcination avait pour but d'éviter la formation de bulles et l'étalement du mélange hors du creuset lors de la fusion. Après refroidissement à température ambiante, les pastilles calcinées ont été transférées dans un four à gaz (propane-air), puis chauffées à 1450 °C pendant 2 h, comme pour la production de frittes de verre destinées à l'industrie des glaçures. La masse visqueuse de verre fondu a été versée sur une plaque métallique préchauffée à 350 °C et laissée refroidir à l'air libre (refroidissement jusqu'à la température ambiante). Les figures ci-dessous (Figure II.1, Figure II.2 et Figure II.3) appartiennent également aux différentes étapes.

Tableau II-1 Compositions chimiques préparée et calculée du verre de départ.

Composition chimique	Composition chimique calculée				
Matières premières	poids (g)	Oxydes	% g	% moles	
Quartz	50	SiO <sub>2</sub>	59.92	64.06	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7.3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.97	2.25	
$Al_2O_3$	4.2	K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	
CaCO <sub>3</sub>	17.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.03	3.17	
CaO	0.00	CaO	12.00	13.74	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14.2	Na <sub>2</sub> O	10.05	10.45	
ZnO	6.7	ZnO	8.03	6.34	
Somme 100,1			100,00	100,00	

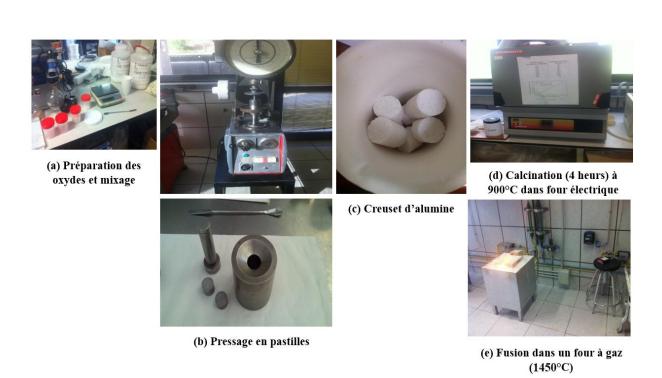


Figure II-1 Les étapes de préparation des verres.



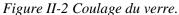




Figure II-3 Verre refroidie.

#### II.2.1.2 Élaboration des verres contenant de WO<sub>3</sub>

Le verre obtenu GW0 (0% de WO<sub>3</sub>) a été granulée en poudre de taille inférieur à 50 μm, ensuite des quantités de 60 g de poudre de verre GW0 ont été pesés et mélangés avec 1, 3, 6 et 12% de WO<sub>3</sub> respectivement, après ont été mixés pendant une période d'une heure (1h) et pressés en pastilles de 10g, les mélanges sont ensuite fusionnés à environ 1450 ° C pendant 2 heures à dans un four électrique jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. Les liquides visqueux sont ensuite versés (couler) sur des plaques métalliques préchauffés à une température d'environ 300 °C.

Des verres désignés GW1, GW3, GW6, et GW12 ont été obtenus à partir de poudre de verre GW0 qui contient 1, 3, 6, et 12% de WO<sub>3</sub> (pourcentage en poids). La figure II.4 montre une photographie des verre obtenus (GW1, GW3. GW6 et GW12).



Figure II-4 Verres obtenus (GW1, GW3. GW6 et GW12).

#### II.2.1.3 Préparation des glaçures (revêtements)

Une partie de chaque verre obtenu (GW0, GW1, GW3, GW6 et GW12) ont été granulés jusqu'à l'obtention des grains de taille inférieur ou égal 50  $\mu$ m, et ensuite 1g de chaque poudre de verre a été mélangé avec du kaolin (10%), de l'eau (50%), du sodium tripolyphosphate TPF (0,5%), de carboxymethylcellulose CMC (2%) pendant une période de 15 minutes pour obtenir des pâtes visqueuses. On dépose chaque pâte sur une plaque de céramique d'une surface 3x3 cm² et d'épaisseur de 5 mm en utilisant un outil métallique pour obtenir des revêtements minces d'environ 100  $\mu$ m d'épaisseur, puis on les sèche à 100 ° C.

Tous les échantillons ont été traités selon le cycle de traitement thermique sélectionné pour obtenir des glaçures homogènes et bien déposés sur les support céramique (le cycle de traitement thermique correspond à celle de l'industrie de glaçure) [73,74]. Cinq glaçures désignées : (EGW0, EGW1, EGW3, EGW6 et EGW12) ont été obtenus, dans le cas de la glaçure EGW6, le cycle de traitement thermique de la deuxième étape (600 => 930 ° C) a été modifié trois fois : t = 3, 12 et 15 min au lieu de 6 min effectué pour tous les premiers échantillons (Figure II.5). Ici, le cycle de chauffage a été modifié parce que la couleur de cet échantillon à l'état de verre était transparente (avec une couleur jaune – voir Figure II.4) et après le traitement thermique de préparation des glaçures, la couleur est devenue complètement blanche, donc, nous avons modifié le traitement thermique dans la région de température où les pics de cristallisation sont apparus dans l'analyse DSC (cela sera montré en détail dans le chapitre III), ce changement de vitesse de chauffage a été choisis pour bien étudier cet échantillon et essayer d'obtenir des propriétés similaires de l'échantillon contenant 12% de WO<sub>3</sub> avec seulement 6% de WO<sub>3</sub> en changeant le traitement thermique. Le cycle de traitement thermique a été déterminé expérimentalement après plusieurs essais, afin d'obtenir des couches bien déposées avec une surface homogène et sans taches.



Figure II-5 La procédure de préparation des glaçures (revêtements verre/céramique).

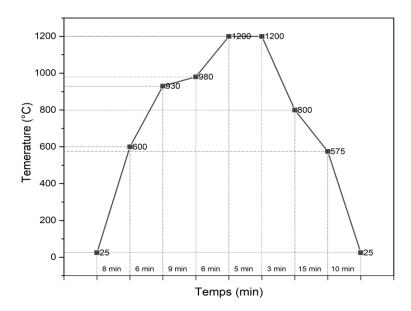


Figure II-6 Cycle de traitement thermique de préparation des glaçures.

Finalement, huit glaçures ont été obtenues :

- ❖ Cinq glaçures contenant différentes quantités de WO₃ et traités avec le même cycle thermique désignés par : EGW0-55, EGW1-55, EGW3-55, EGW6-55, EGW12-55 (Figure II.7), ou E signifie glaçure (Enamel en anglais), G signifie verre (glass en anglais), W est le tungstène suivi de sa quantité ajoutée dans les verres et le dernier chiffre indique la vitesse de chauffage de cycle de traitement thermique dans la deuxième étape (entre 600 et 930 ° C).
- ❖ Trois glaçures contenant 6% de WO₃ et traités avec déférents vitesse entre 600 et 930°C qui sont Désignés par : EGW6-20, EGW6-30, EGW6-110.



Figure II-7 Glaçures obtenues avec différentes quantités de WO<sub>3</sub>.

#### II.2.2 Étude de l'effet de WO3 et du protocole thermique adopté sur le gap optique

#### II.2.2.1 Élaboration des verres

La composition chimique dans cette partie a été effectuer pour objectif d'étudier l'effet de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> sur la bande de gap de verre GW0, et aussi l'effet d'un paramètre très important qui est le cycle de chauffage de préparation des revêtements, pour cela, nous

avons utilisé la même composition chimique du verre de départ (Tableau. II.1) de la première étude expérimentale, ici ajouté 1%, 3% et 5% de WO<sub>3</sub>, afin d'obtenir quatre verre désignés GW0\_B, GW1\_B, GW3\_B et GW5\_B qui contiennent respectivement 0%, 1 %, 3 % et 5 % de l'oxyde de tungstène, ces verres ont été traités avec le cycle de préparation des glaçures pour pouvoir analyser l'effet de ce dernier sur les différentes propriétés des verres.

Nous avons utilisé 5% au lieu de 6% de WO<sub>3</sub> pour éviter la cristallisation des scheelite CaWO<sub>4</sub> qui apparait dans le verre GW6 de la première étude expérimentale après traitement thermique (avant traitement GW6 été transparent et amorphe dans le DRX comme sera montrer dans le chapitre III).

#### II.2.2.1.1 Fusion des verres et recuit

Les verres ont été préparés de la même procédure déjà décrite dans la première étude expérimentale, c.-à-d. les oxydes de départ (Tableau II.1) ont été pesés, mélangés et pressés en pastilles, ici dans cette partie, nous avons utilisé un creuset de platine pour calcination et fusion (pour éviter une contamination possible par le creuset d'alumine utilisé dans la première étude expérimentale), les verres ont été élaborés dans les mêmes conditions de la partie précédente. Ensuite les verres obtenus (GW0\_B, GW1\_B, GW3\_B et GW5\_B) ont été soumis à un recuit (Figure II.8) pour atténuer les contraintes, qui peuvent entraîner des ruptures à température ambiante, et pour pouvoir ensuite les tronçonner sans aucune rupture ou fissuration.

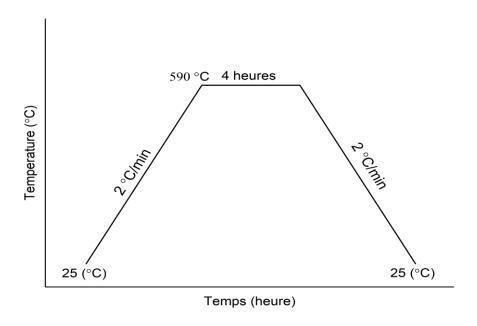


Figure II-8 Schéma du processus de recuit.

#### II.2.2.1.2 Tronçonnage et polissage des disques de verre

Avant tronçonnage, des petites pièces des verres obtenus ont été ont été mis dans un mélange de résine et solidificateur (Figure II.9). Après solidification, les verres ont été coupés par une machine (*Buehler, IsoMet 4000, unear precision saw*) d'une façon pour obtenir deux surfaces parallèles et une épaisseur de 3 mm (Figure II.10).



Figure II-9 Préparation des verres pour tronçonnage et polissage (dans la résine).

Ensuite tous les échantillons ont d'abord été polis avec du papier abrasif au carbure de silicium (SiC) de grains de 320 pour garantir la planéité des surfaces. Les échantillons ont ensuite été polis progressivement à l'aide d'un papier abrasif au carbure pendant 5 à 10 minutes aux intervalles suivants : grains 600 SiC, 1200 SiC, 2500 SiC, 4000 SiC.

L'étape suivante est de faire les caractérisations nécessaires pour ces verres obtenus avant de les traiter thermiquement selon le cycle de préparation des revêtements (Figure II.3), puis les faire caractériser aussi afin de pouvoir finalement analyser l'effet de cycle de chauffage rapide sur les différentes propriétés des verres développés.

On obtient finalement huit échantillons, désignés par GW0\_A, GW1\_A, GW3\_A et GW5\_A pour les échantillons traités thermiquement selon le cycle de chauffage de préparation des glaçures, et du même avec l'indice 'B' qui indique avant traitement thermique (Figure II.10).



Figure II-10 Disques planes des verres traités selon le cycle de préparation des glaçures.

#### II.2.3 Étude de l'effet du ZnO sur les propriétés des verres et des glaçures

#### II.2.3.1 Préparation des matières premières et fusion

Le Tableau II.2 présente les compostions chimiques calculées des verres de départ qui contient 0%, 4% et 12% de l'oxyde de zinc ZnO (pourcentage en poids). Les matières premières ont été pesées, mixées et pressées en pastilles de 10g, ensuite ont été calcinées pendant 4h à 900 °C dans un four électrique utilisons un creuset d'alumine, après les échantillons fusionnés dans les mêmes conditions de la première étude expérimentale. Les verres obtenus ont été granulés en poudre, pesés et mélangés avec 6% de WO<sub>3</sub> (pourcentage en poids) et fusionnés dans les mêmes conditions (2h à 1450 °C) dans un four électrique de fusion.

Tableau II-2 Compostions chimiques calculées des verres contenant différentes concentrations de ZnO.

Oxyde	ZnO-0 %g	ZnO-4 %g	ZnO-12 %g
SiO <sub>2</sub>	65.14	62.54	57.33
$B_2O_3$	5.40	5.19	4.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.47	5.25	4.81
CaO	13.04	12.52	11.48
Na <sub>2</sub> O	10.93	10.49	9.62
ZnO	0	4.00	11.99

#### II.2.3.2 Préparation des glaçures contenant différentes quantités de ZnO

Une partie de chaque verre obtenu (GW6-Zn0, GW4-Zn4, GW6-Zn12) ont été granulés jusqu'à l'obtention des grains de taille inférieur ou égal 50 μm, et ensuite 1g de chaque poudre de verre a été mélangé avec du kaolin (10%), de l'eau (50%), du sodium tripolyphosphate TPF (0,5%), de carboxymethylcellulose CMC (2%) pendant une période de 15 minutes pour obtenir des pâtes visqueuses. On dépose chaque pâte sur une plaque de céramique d'une surface 3X3 cm et d'épaisseur de 5 mm en utilisant un outil métallique pour obtenir des revêtements minces d'environ 100 μm d'épaisseur, puis on les sèche à 100 ° C. Tous les échantillons ont été traités selon le cycle de traitement thermique de la Figure II.3. Trois glaçure désignés : (EGW6-Zn0, EGW6-Zn4, EGW6-Zn12) ont été obtenus Figure II.11.

Dans les photographies de la figure II.11, il est clairement observable l'apparition des défauts sous forme de tache noire de différentes tailles qui sont réparties sur toutes les surfaces des glaçures, nous avons essayé d'analyser ces points noirs par spectroscopie Raman, et nous avons aussi répété la préparation des glaçures plusieurs fois, et finalement nous avons estimé que ces points noirs sont causé par une contamination possible du four de traitement thermique rapide, pour cela, et dans une tentative d'éliminer ces points noirs, nous avons préparé les même

glaçures utilisons un four de fusion, avec une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1200°C, avec un temps de maintien de 5 min à 1200°C, ensuite les glaçures ont été refroidis avec une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température ambiante. Cette procédure nous a conduit à faire une comparaison entre le traitement thermique rapide de préparation des glaçures (Figure II.3) et le traitement thermique lent dans un four de fusion, et qui nous a permis aussi d'analyser l'effet de traitement thermique sur les propriétés optiques des glaçures (réflectance et indice de chromaticité), et aussi l'effet de ce traitement thermique rapide et lent sur les morphologies des cristaux développés, ce qui est très intéressant et qui sera présenter dans le chapitre III.



Figure II-11 Les glaçures d'oxyde de zinc traités avec une vitesse de chauffage rapide.

La figure II.12 montre une photographie des glaçures d'oxyde zinc traités avec une vitesse de chauffage lente, ou il est clairement observable la disparition des points noirs.



Figure II-12 Les glaçures d'oxyde de zinc traités avec une vitesse de chauffage lente.

#### II.3 Caractérisations des verres et des glaçures

#### II.3.1 Analyse des échantillons contenant différentes quantités de WO<sub>3</sub>

#### II.3.1.1 Analyse chimique par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre

autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.[75]

L'analyse chimique de la poudre de verre GW0 a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X (*Philips, Magic Pro*). Et les résultats obtenus seront présentés et discuter dans le troisième chapitre.

#### II.3.1.2 Analyse thermique

#### II.3.1.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique largement utilisée pour mesurer les transitions endothermiques et exothermiques en fonction de la température. Cette technique permet de caractériser le comportement thermique des matériaux. Elle mesure les transitions de verre, la cristallisation, la fusion et la sublimation. Elle permet également d'étudier les mécanismes de cristallisation dans les matériaux utilisant des analyses sur les pics de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage, et aussi la relation entre la taille de grain des poudres et la forme et la taille du pic de cristallisation. [49]

L'analyse DSC a été réalisée en utilisant un appareil d'analyse (Thermo, SDT Q-600) avec des vitesses de chauffage de 5, 10, 15, et 20°C.min<sup>-1</sup> dans l'air et en utilisant de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme matériaux de référence et un creuset de platine. Ces vitesses de chauffage ont été sélectionnées pour analyser la cinétique de cristallisation du verre GW12 seulement parce qu'il contient la concentration de WO<sub>3</sub> la plus élevée. Les résultats seront discutés dans le chapitre III. Les autres verres ont été analysés avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

#### II.3.1.2.2 Microscopie à haute température (HSM)

Le microscope à hot température (HSM : Heat Stage Microscopy) a été utilisé pour étudier le comportement thermique des verres obtenus GW0 à GW12. Un instrument EM201 (Leica) équipé d'une caméra CCD (Sony) a été utilisé. L'échantillon a été chauffé de la température ambiante à 1300 ° C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup> sous un courant d'air. L'image numérique a été automatiquement enregistrée et analysée avec un système d'analyse d'image pendant le chauffage. Un très petit échantillon (diamètre 2 mm et hauteur 3 mm) constitué de poudre a été utilisé pour minimiser les effets des gradients de température à l'intérieur de l'échantillon. Les températures correspondant aux points de viscosité caractéristiques tels que le ramollissement (T<sub>S</sub>), la température de frittage (T<sub>fr</sub>), la demi-sphère (T<sub>d</sub>) ont été obtenues à partir des photographies prises lors des expériences HSM. La figure

II.13 illustre la viscosité théorique (échelle logarithmique) en fonction de la température (°C) pour un verre montrant les intervalles où la viscosité est standard pour les différentes étapes de l'obtention d'un verre.

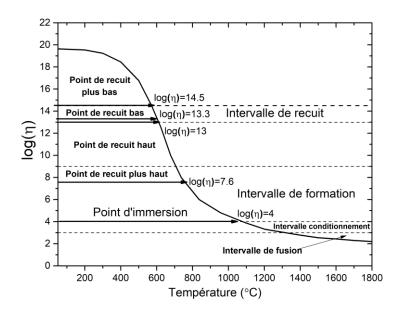


Figure II-13 Viscosité théorique (échelle logarithmique) en fonction de la température (°C),(traduit de Fernández-Navarro, 2003) [76,77]

#### II.3.1.3 Analyse microstructurale

#### II.3.1.3.1 Diffraction des rayon X

La diffraction des rayons x est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales. [78]

Nous avons effectué les analyses de diffraction des rayons X de nos poudres des verre (taille de poudre <50 μm) et des glaçures développées avec un appareil DRX (*Bruker*, *D8 Advance*) avec radiation Cu Kα1 (1,540598 Å) et une puissance de 40 kV. Les données ont été enregistrées dans l'intervalle 2θ de 10 à 70°. Les phases cristallines développées ont été identifiées par logiciel des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

#### II.3.1.3.2 Microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

L'analyse des surfaces réelles des glaçures et de leurs fragments ont été réalisée à l'aide d'un microscope MEB-FEG (FESEM, Hitachi S4700) fonctionnant à 20 kV et d'électrons rétrodiffusés et équipé avec un spectroscope de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les échantillons ont été traités par l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 secondes et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, ensuite une couche de métallisation en platine a été déposé sur les fragment de surface des glaçures avant d'analyser avec le microscope électronique.

#### II.3.1.4 Analyse structurale

#### II.3.1.4.1 Spectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique (LASER) sur l'échantillon et à analyser, la lumière diffusée après interaction avec le matériau. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu, par la spectroscopie.

Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule, mais les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire. Aux molécules avec un centre de symétrie, aucun mode vibrationnel n'est observable à la fois aux deux spectroscopies. Certains modes sont actifs au Raman seulement et d'autres à l'infrarouge seulement. [79]. Les modes Raman actifs dans l'IR correspondent à des changements du moment dipolaire de la molécule, tandis que les modes Raman actifs correspondent à des changements de la polarisabilité de la molécule.

La caractérisation de nos verres et couches par la microspectroscopie Raman a été effectué à l'aide d'un spectromètre (*Renishaw InVia Raman* équipé) d'un laser vert de longueur

d'onde de 514 nm et utilisant un objectif optique de grossissement de 50X qui correspond à une tache d'environ 2 micromètres. Les spectres ont été pris avec une moyenne de 10 balayages, le nombre d'onde allant de 100 à 1500 cm<sup>-1</sup>.

#### II.3.1.5 Analyse optique des glaçures

#### II.3.1.5.1 Réflectance UV-Vis-IR des glaçures

La réflectance de lumière est une propriété optique des surfaces de tous les matériaux définis par le rapport entre le flux lumineux incident et réfléchi comme on a montré dans le chapitre I. Cette grandeur s'exprime en pourcentage (%), elle est déterminée par les techniques de spectrophotométrie, qui utilisent généralement une sphère intégrante.

Un spectrophotomètre lambda E 950 Perkin Elmer équipé d'une sphère d'intégration a été utilisé pour mesurer la réflectance de tous les glaçures (revêtement verre/céramique) dans la gamme UV-Vis-IR (longueur d'onde de : 350 à 2500 nm). Les spectres obtenus seront intégrés conformément à l'ATSM G-173 pour obtenir la valeur de réflectance solaire (voir le chapitre I) [80,81].

#### II.3.1.5.2 Indice de chromaticité et brillance

Les mesures de couleur CIE Lab (L\*a\*b\*) et de brillance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre CM-2600d pour toutes les glaçures, et les valeurs de couleur sont rapportées comme la moyenne d'au moins cinq points différents répartis au hasard sur la surface de la glaçure. Les valeurs de L\*a\*b\* nous a permis de déterminer l'indice de blancheur W\* des glaçures étudiées.

Les mesures de brillances pour les glaçures pour un angle de 85° ont été effectuées par un Brillancemètre (Konica Minolta Multi-gloss 268 plus).

#### II.3.1.6 Analyse mécanique

#### II.3.1.6.1 Nano indentation

La dureté Vickers, Hv, a été calculée à partir des dimensions des empreintes de l'indenteur de Vickers réalisées avec un instrument de nano-indentation (UMT-2, Bruker, Allemagne) en utilisant une charge (P) de 500 mN appliquée pendant 15 s. Dans tous les cas, au moins 10 indentations ont été réalisées et la déviation des mesures était de +/- 0,2 GPa. L'équation utilisée pour la détermination de Hv s'écrit comme suit :

$$H_V = 1.5844 \ P/d^2$$
 ..... Éq. (II.1)

Où d est la moyenne des longueurs diagonales de l'empreinte d'indentation en mm.

#### II.3.2 Caractérisations et analyse du gap optique

#### II.3.2.1 Réflexion et Transmission UV-Vis-IR

Un spectrophotomètre lambda 950 Perkin Elmer équipé d'une sphère d'intégration a été utilisé pour mesurer la réflectance des verres préparés dans la gamme UV-Vis-IR (longueur d'onde de : 280 à 2500 nm). Les spectres obtenus (partie UV-Vis) seront utilisés pour déduire les facteurs de l'absorption afin de déduire le gap.

Le même spectrophotomètre permet aussi de mesurer la transmission avec changement de la sphère intégrante par les outils permettant la mesure de Transmission optique dans la gamme de longueur d'onde UV-Vis-IR. À partir de la transmission, on peut calculer l'absorption, cette dernière va nous permettre de déterminer le gap des verres préparés.

#### II.3.2.2 Indice de réfraction

Un réfractomètre d'Abbe (ATAGO, DR-A1-Plus) qui mesure Indice de réfraction (n<sub>d</sub>) de 1.3000 à 1.7100 est utilisé pour mesurer l'indice de réfraction des verres avant et après traitement thermique cela va nous permettre de voir l'effet de traitement thermique ainsi que l'effet de l'ajout de WO<sub>3</sub> au verre de départ.

#### II.3.2.3 Spectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman pour nos verres a été effectué en utilisons le même spectromètre (*Renishaw InVia Raman*) équipé d'un laser vert à 514 nm. Les spectres ont été pris avec une moyenne de 10 balayages, le nombre d'onde allant de 100 à 1500 cm<sup>-1</sup>.

#### II.3.2.4 Spectroscopie RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique puissante qui peut révéler des informations structurelles sur de nombreuses molécules organiques et inorganiques. En RMN, les noyaux magnétiques d'isotopes spécifiques sont alignés par un puissant aimant externe puis perturbés par une onde radio. Cette énergie externe appliquée à la molécule est absorbée et le noyau perturbé est dit « en résonance ». La fréquence de résonance est observée en tant qu'énergie réémise et est liée à l'identité, la quantité, la position et les relations intramoléculaires se produisant dans la substance analysée.

Un spectroscope RMN (Bruker Avance III HD Nanobay 300 MHz) a été utilisé pour les analyser verres obtenus directement après fusion, désignés (GW0\_B, GW1\_B, GW3\_B et GW5\_B) qui ne sont pas traités par cycle de chauffage rapide de préparation des glaçures, et aussi deux verres traités par thermiquement (GW0\_A et GW5\_A). L'analyse RMN a été

effectué pour <sup>29</sup>Si afin de voir l'effet de traitement thermique ainsi que l'effet de WO<sub>3</sub> sur la structure des verres et aussi sur l'oxygène pontant et non-pontant.

#### II.3.2.5 Analyse chimique par fluorescence X

L'analyse chimique des poudres de verre GW0, GW1, GW3 et GW5 ont été réalisée à l'aide du même instrument (*Philips, Magic Pro*). Les résultats obtenus seront présentés et discuter dans le troisième Chapitre.

#### II.3.2.6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse DSC a été réalisé en utilisant l'appareil d'analyse (*Thermo*, *SDT Q-600*) avec des vitesses de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup> dans l'air et en utilisant de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme matériaux de référence et un creuset de platine.

#### II.3.3 Caractérisations des verres et des glaçures contenant différentes quantités de ZnO

Les analyses des propriétés thermiques, structurales, morphologiques et optique des verres et des glaçures préparées dans cette partie ont été effectuées avec les mêmes instruments et dans les mêmes conditions de la première étude expérimentale, pour pouvoir analyser les effets de l'oxyde de zinc sur les différentes propriétés des verres et des glaçures, et aussi pour pouvoir finalement comparer les résultats obtenus avec ceux de l'effet de trioxyde de tungstène.

# Chapitre III: Résultats et discussions

## III.1 L'effet de l'ajout de WO<sub>3</sub> et du protocole thermique sur les propriétés des verres et des glaçures élaborées

Dans cette partie, nous discutons en détails les résultats obtenus à partir des différentes analyses effectuées dans la première étude expérimentale (Chapitre II), nous avons préparé cinq verre désignés GW0, GW1, GW3, GW6 et GW12. Aussi cinq glaçures transparents à blancs ont été obtenus (pour la description visuelle des glaçures, voir le tableau III.1).

Tableau III-1 Vitesses de chauffage, concentration de  $WO_3$  et couleur des glaçures étudiées (T : Transparent ; TS : Translucide, OB : Blanc opaque).

Clasuma	Vitesse de chauffage	$WO_3$	Tuangnamana
Glaçure	(°C.min <sup>-1</sup> )	Transpa  (%) g  - T  1 T  3 TS  6 OE  12 OE  6 OE	Transparence
EGW0-55	55	-	T
EGW1-55	55	1	T
EGW3-55	55	3	TS
EGW6-55	55	6	OB
EGW12-55	55	12	OB
EGW6-20	20	6	OB
EGW6-30	30	6	OB
EGW6-110	110	6	OB

#### III.1.1 Analyse chimique par fluorescence x

Tableau III.2 illustre les résultats d'analyse chimique par fluorescence x du verre de départ GW0, on remarque l'apparition de K<sub>2</sub>O avec un faible pourcentage (0.11% en poids) qui peut être attribué aux différentes procédures expérimentales d'élaboration et de fusion de verre ou qui peut être existé comme impureté dans les différentes matières premières.

Tableau III-2 Composition chimique, calculée et analysée du verre parent GW0 (% en poids).

Oxydes	Calculée * (%) g	Analysé (%) g
SiO <sub>2</sub>	59.92	60.6
$B_2O_3$	4.97	4.97
$Al_2O_3$	5.03	5.46
CaO	12.00	12.2
ZnO	8.03	7.69
Na <sub>2</sub> O	10.05	8.87
K <sub>2</sub> O	-	0.11

(\*présentée aussi dans le chapitre II)

#### III.1.2 Analyse thermique des verres par DSC et HSM

La Figure. III.1 illustre les courbes HSM et DSC obtenues pour les verres GW0 à GW12 préparés. Notez que les courbes HSM (Fig. III.1-a) correspondent à la surface relative des échantillons qui diminue au cours de l'analyse en raison de l'apparition des différents événements lors du chauffage. La première étape correspond au processus de frittage qui est caractérisé par les températures initiales ( $T_{IS}$ ) et finales ( $T_{ES}$ ) de frittage. Lors de cette première étape, il est également possible de déterminer la température maximale de frittage ( $T_{MS}$ ) à partir de la dérivée des courbes de HSM. Après ce premier événement de frittage, plusieurs autres processus se sont produits dans les matériaux qui ont exercé un effet mineur dans la zone mesurée de l'échantillon : déformation ( $T_{DF}$ ), sphère ( $T_{SP}$ ), demi-sphère ( $T_{HS}$ ) et écoulement ( $T_{FW}$ ). Tous ces processus peuvent être déterminés par traitement numérique des images microscopiques qui ont été prises sur l'échantillon tout au long de l'expérience. Les températures correspondantes auxquelles ces processus ont lieu sont rassemblées dans le tableau III.3.

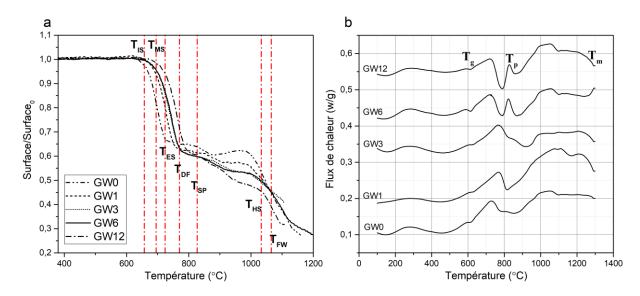


Figure III-1 (a) HSM et (b) Courbes DSC des verres élaborés.

Suite aux œuvres pionnières de Scholze [82], chaque température caractéristique détectée par HSM est assignée à un point fixe de viscosité (Annexe A). En général, l'incorporation de WO<sub>3</sub> dans la matrice de verre affecte principalement les régions de frittage et de ramollissement. À la température à laquelle les particules de verre deviennent plus molles et commencent à s'écouler, l'effet du WO<sub>3</sub> sur la viscosité est minimisé et la viscosité de la masse fondue est très similaire dans tous les échantillons. Néanmoins, pour la concentration la plus élevée de WO<sub>3</sub>, les résultats du tableau III.3 montrent que toutes les températures caractéristiques se déplacent légèrement vers des valeurs plus élevées résultant en une

augmentation modérée de la viscosité, un fait qui peut être attribué aux événements de cristallisation [83].

Verre				HSM					DS	SC	
VCIIC	T <sub>IS</sub>	T <sub>MS</sub>	TES	$T_{DF}$	$T_{SP}$	T <sub>HS</sub>	T <sub>FW</sub>	T	g	Tp	T <sub>m</sub>
GW0	657	695	724	770	827	1033	1065	61	0		1282
GW1	678	727	748	790	870	1037	1071	63	2		1284
GW3	694	735	770	800	876	1043	1070	63	5 8	319	1287
GW6	707	745	778	811	880	1048	1091	61	7 8	320	1288
GW12	724	762	787	820	900	1050	1101	63	2 8	321	1294

Tableau III-3 Températures caractéristiques HSM et DSC (°C).

Comme pour l'HSM, il est également possible de distinguer dans les courbes de DSC (Fig. III.1-b) certains des événements, leurs températures caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.3. Toutes ces courbes montrent une inflexion proche de 620 °C correspondant à la température de transition vitreuse (T<sub>e</sub>) et un pic proche de 820 °C correspondant à la température de cristallisation  $(T_P)$ . On peut remarquer que  $T_P$  n'est observé que dans les échantillons GW6 et GW12 montrant qu'une cristallisation importante ne se produit que pour des concentrations en WO<sub>3</sub> supérieures ou égales à 6%. Pour l'échantillon GW3, il y a également un épaulement appréciable près de 820 °C qui indique une cristallisation naissante. Dans ces courbes DSC, on observe également au moins deux minima dans les plages de température entre 790 et 840 °C et 860-920 °C qui sont en accord avec les températures T<sub>DF</sub> et  $T_{SP}$  ci-dessus déterminées à partir de l'HSM. À la fin des courbes DSC, il apparaît un petit effet endothermique qui est attribué à la température de fusion  $T_m$ . Toutes ces températures sont également rassemblées dans le tableau III.3. Les valeurs de T<sub>P</sub> obtenues dans ce travail sont 280 °C plus élevées que celles obtenues par *Hou et al*. qui ont trouvé que le CaWO<sub>4</sub> avec la structure scheelite commence à cristalliser à environ 500 °C en utilisant le procédé sol-gel [84]. La présence de la phase vitreuse et la nécessité d'une diffusion cationique de W<sup>6+</sup> et Ca<sup>+</sup> pour la nucléation et la croissance pourraient être à l'origine du retard observé par rapport à la température trouvée.

A partir des données présentées dans le tableau III.3, on peut observer une augmentation de certaines des températures caractéristiques avec la concentration en WO<sub>3</sub> dans le verre, un résultat qui a été attribué par *Rao et al* [85]. à la proportion accrue de cations W<sup>6+</sup> dans le réseau de silice [83]. L'augmentation de la concentration de WO<sub>3</sub> dans le verre conduit à une

augmentation de  $T_P$  suggérant que la présence de la matrice de verre tend à éviter la cristallisation de la scheelite, cependant  $T_P$  est très proche pour les trois concentrations de WO<sub>3</sub> montrant que la scheelite se forme à des températures proches dans une telle matrice de verre. Il est bien connu que le WO<sub>3</sub> agit comme un faible formateur de verre, et selon sa concentration et la présence des modificateurs de réseau de verre tels que les ions alcalins, il peut agir comme un modificateur de verre [83,85]. La liaison hexa valent W-O dans l'oxyde peut former des liaisons W-O-Si et bien que l'ion tungstène existe dans les états de valence  $^+5$  et  $^+6$ , le W<sup>6+</sup> est prédominant dans les verres de silice [86]. L'augmentation observée de la  $T_g$ , telle qu'elle ressort de l'analyse DSC (Fig. III.1-b et Tableau III.3), permet de conclure que les ions W<sup>6+</sup> entrent dans la structure du verre de silice, comme c'est le cas pour d'autres verres à base de la silice [83].

#### III.1.3 Aptitude à la vitrification (GFA) et stabilité du verre (GS)

L'effet du WO<sub>3</sub> sur l'aptitude à la vitrification (GFA : Glass Forming Ability) et la stabilité du verre (GS : Glass Stabilité) dans les verres préparés peut être déterminé par l'application de certains modèles déjà décrits dans le premier chapitre.

La GFA est associée à la facilité de vitrification d'un liquide lors du refroidissement, tandis que la GS introduit la résistance du verre à la dévitrification lors du chauffage. Le paramètre  $\beta$  (équation I.9) et GS peut être calculé par le paramètre  $K_H$  de Hruby (équation I.10)

Plus la valeur de  $K_H$  est élevée pour un certain verre, plus que sa stabilité contre la dévitrification est élevée. D'autres paramètres tels que la différence  $T_P$ - $T_{MS}$  proposée par Lara et al.[87] qui mesure la frittabilité par rapport à la cristallisation, et la différence  $T_P$ - $T_g$  proposée aussi par Hruby [58] qui concerne la tendance à la cristallisation, c'est-à-dire une moindre stabilité du verre, ont également été utilisés dans cette étude. Les paramètres  $\beta$  et  $K_H$  ainsi que les valeurs  $T_P$ - $T_{MS}$ , et  $T_P$ - $T_g$  sont listés dans le tableau III.4.

Dans le cas des verres GW0 et GW1, il n'a pas été possible de déterminer ces paramètres en raison de l'absence de pics de cristallisation. Il est évident, à partir de l'analyse des données présentées dans le tableau III.3 que l'ajout de WO<sub>3</sub> à la composition du verre conduit à de faibles variations de GFA et GS montrant que le processus de cristallisation se produira pour des concentrations de 3 à 12% de WO<sub>3</sub> dans la composition du verre. La proximité entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation indique une forte tendance à la cristallisation. Dans ce cas, les petites valeurs de  $T_P$ - $T_{MS}$  indiquent que le processus de cristallisation se produit immédiatement après la fin du frittage et que les deux phénomènes sont plus proches lorsque la concentration de WO<sub>3</sub> augmente. Ces effets ayant une importance

particulière pour le développement des glaçures contenant du WO<sub>3</sub> et pour le secteur des céramiques industriels.

Tableau III-4 Paramètres caractéristiques des différences de température (°C), de l'aptitude à la vitrification ( $\beta$ ) et de la stabilité du verre ( $K_H$ ) des verres.

Verres	$T_{P}$ - $T_{MS}$	$T_m$ - $T_p$	$T_P$ - $T_g$	β	$K_H$	GW12 Vitesse de chauffage (°C.min <sup>-1</sup> )			
GW0						2	5	10	20
GW1						T <sub>g</sub> (°C)			
GW3	84	468	184	2.37	0.39	615	621	632	636
GW6	75	468	203	2.31	0.43	T <sub>p</sub> (°C)			
GW12	69	463	199	2.32	0.43	810	814	831	860

#### III.1.4 Énergie d'activation de la transition vitreuse $(E_g)$ et indice de fragilité $(F_I)$

Dans les courbes DSC obtenues à différentes vitesses de chauffage (Annexe B), on remarque une augmentation de toutes les températures caractéristiques avec la vitesse de chauffage, les valeurs correspondantes étant également listées dans le tableau III.4. À partir de ces changements, il est possible de calculer l'indice de fragilité  $F_I$  du verre qui décrit la relaxation structurale qui se produit dans un réseau de verre lorsqu'il est chauffé en dessous de sa  $T_g$  (Équation I.11 dans le chapitre I). Aussi il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la transition vitreuse ( $E_g$ ) qui prend en compte le mouvement moléculaire et le réarrangement des atomes autour de  $T_g$ . Elle est calculée à partir de  $T_g$  à différentes vitesses de chauffage (Équation I.12).

Les valeurs de  $F_I$  rapportées pour les verres forts sont d'environ 16 alors que pour les verres fragiles cette valeur augmente jusqu'à 200 [59,88]. La valeur  $F_I$  calculée pour GW12 est d'environ 38 suggérant une forte tendance à la cristallisation, plus grande que celle de la silice dont les valeurs  $F_I$  rapportées qui sont proches de 19 [88,89]. De plus, dans cet échantillon, la valeur calculée de  $E_g$  est de 537 kJ mol<sup>-1</sup> indiquant que, bien que le mouvement moléculaire des ions possède plusieurs restrictions pour diffuser à travers la structure du verre, si les ions sont présents à une concentration élevée dans les zones sursaturées, et ils commencent à nucléer et ensuite à cristalliser rapidement.

#### III.1.5 Étude de la cinétique de cristallisation du verre GW12

Suite à ces résultats, la cinétique de cristallisation de l'échantillon GW12 est étudiée en utilisant les différentes approches non isothermes, pour tenter d'expliquer le mécanisme de cristallisation et l'énergie d'activation. Tous les modèles de la cinétique de cristallisation sont

basés sur l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov JMAK (équation I.1) et qui sont présentés dans le premier chapitre.

Pour déterminer les énergies d'activation et le mécanisme de cristallisation dans GW12, les données obtenues à partir de la DSC à différentes vitesses de chauffage (2, 5, 10, et 20 °C.min<sup>-1</sup>) ont été utilisées (Tableau III.4).

Les résultats obtenus par l'application de quatre modèles différents à la cinétique de cristallisation de l'échantillon GW12 sont présentés dans le tableau III.5. Les modèles développés par Ozawa [90] ont permis de calculer l'exposant d'Avrami,  $n_o$  (de Ozawa), qui est décrit en termes de fraction de volume cristallisé, x, calculée à partir du rapport entre la surface partielle du pic de cristallisation à la température T et la surface totale du pic. Dans le modèle développé par Augis et Bennett [91], les différences entre  $T_p$  et  $T_0$  sont prises en compte dans la détermination de l'énergie d'activation, où  $T_0$  est la température à laquelle l'échantillon a été chauffé. Cette méthode permet de déterminer le paramètre d'Avrami  $n_{AB}$  (n de Augis et Bennett) à partir de l'énergie d'activation  $E_{AB}$  et de la largeur à mi-hauteur du pic de cristallisation  $\Delta w$ .

Le modèle développé par *Matusita et Sakka* [92] est à la base de l'équation de *Kissinger*, mais il prend en compte deux paramètres, n et m, qui définissent le mécanisme de croissance de la cristallisation où n est le paramètre d'Avrami et m est la dimensionnalité de la croissance cristalline [49,92]. En général, lorsque la valeur de n=m=1, le mécanisme de cristallisation est de type surfacique. Si n=m (n=1,2,3) le mécanisme de cristallisation est de type massif avec un nombre constant de noyaux, et si n=m+1 (n=2,3,4) le mécanisme de cristallisation est alors assimilé à un nombre croissant de noyaux [93].

Tableau III-5 Paramètres cinétiques de cristallisation du verre GW12 calculés à partir des différents modèles non-isothermes.

Modèles	Équations	Paramètres
Kissinger [94,95]	$\ln(\frac{v}{T_p^2}) = \frac{-E_k}{R T_p} + C$	$E_K = 392 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Ozawa [90]	$\ln(v) = -1.0516 \frac{E_{Oz}}{RT_p} + C$	$E_{OZ} = 410 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	$\left[\frac{d\ln(-\ln(1-x))}{d\ln(v)}\right]_T = -n_0$	$n_{\rm O} = 1.18$
Augis-Bennett [91]	$\ln\left(\frac{v}{T_p - T_0}\right) = \frac{-E_{AB}}{RT_p} + C$	$E_{AB} = 401 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	$n = \frac{2.5RT_p^2}{\Delta w F_{co}}$	$n_{AB}=1.01$
Matusita-Sakka [92]	$\ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right) = -m\frac{E_{MS}}{RT_p} + C$	$E_{MS} = 395 \text{ kJ.mol}^{-1}$
		m = 0.99

Les différents paramètres de la cinétique de cristallisation ont été obtenus à partir des tracés de chaque modèle. L'énergie d'activation moyenne calculée pour la cristallisation est d'environ  $399 \pm 15$  kJ mol<sup>-1</sup> indépendamment des modèles. Les valeurs obtenues sont proches de celles des silicates-fondus riches en fer préparés par *Karamanov* [96], où des pics de cristallisation apparaissent à des températures similaires, et supérieures à celles trouvées par *Rosslerova et al.* [97] dans PbO-WO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dont les valeurs d'énergie d'activation  $E_a$  sont proches de 311 kJ mol<sup>-1</sup>, où un mécanisme de cristallisation de surface domine le processus de cristallisation. Néanmoins, puisque n = m = 1, la question qui se pose maintenant est de savoir si le mécanisme correspond à une cristallisation de surface typique ou à une cristallisation de masse unidimensionnelle avec un nombre constant de noyaux. Comme il sera montré cidessous, la croissance unidimensionnelle des cristaux a été observée par les micrographies MEB et ce mécanisme doit être attribué à la cristallisation de la scheelite CaWO<sub>4</sub> dans les verres étudiés.

## III.1.6 Analyse structurales et microstructurales

#### III.1.6.1 Diffraction des rayon X des verres et des glaçures

Les diffractogrammes des verres obtenus par diffraction des rayons X sont illustrés dans la figure III.2, les courbes montrent que les échantillons GW0, GW1, GW3 et GW6 sont vitreux et ne présentent aucun pic sur les courbe DRX, par contre l'échantillon GW12 contient des pic de cristallisation de la scheelite tétragonale CaWO4. Ces résultats ne sont pas en corrélation avec celles obtenus par DSC (Figure III.1-a) ou les échantillons GW3 et GW6 contient des pics exothermes de cristallisation de la scheelite, ici seulement GW12 est cristallisé, car il contient la quantité la plus élevée de WO3, et dans ce cas les verres ont été directement analysés par DRX après fusion (sans aucun traitement thermique), contrairement au cas des glaçures (Figure III.3-a) où les diagrammes DRX sont en corrélation avec les analyses de la DSC (Figure III.1-a) comme ils sont discuté ci-dessous, cela nous a permis de remarquer que l'échantillon GW3 et partiellement cristallisé et GW6 est cristallisé après traitement thermique de la préparation des glaçures, et pour cela les diagramme DRX des glaçures sont on corrélation avec les analyses DSC, car les verres ont été soumis au chauffage DSC durant l'analyse qui est équivalent au traitement thermique des glaçures.

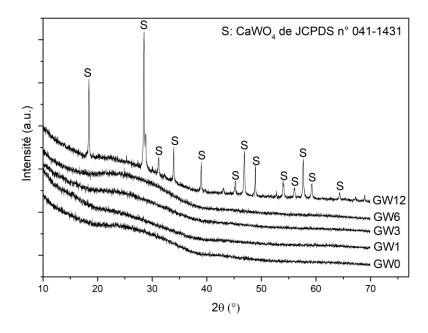


Figure III-2 Diffractogrammes des rayons X des verres obtenus.

D'autre part, cinq glaçures ont été obtenues à partir des verres GW0 à GW12 et déposées sur des supports céramiques selon la procédure décrite dans le deuxième chapitre. La Figure III.3-a présente les diffractogrammes des rayons X des glaçures obtenues pour différentes concentrations de WO<sub>3</sub>. Comme prévu par l'analyse DSC (Figure III.1 b) et l'observation visuelle (Tableau III.1), les glaçures EGW0-55 et EGW1-55 sont encore vitreux sans aucun pic de cristallisation et transparents. D'autre part, la glaçure EGW3-55 montre une cristallisation naissante tandis que les échantillons EGW6-55 et EGW12-55 présentent d'importants pics de cristallisation de la scheelite tétragonale centrée (CaWO<sub>4</sub>). Un petit pic qui apparaît à  $2\theta = 26.5^{\circ}$ est attribué au quartz (Q), probablement à cause de la couche d'engobe [96]. La Figure. III.3-b, montre les diffractogrammes DRX des glaçures contenant la même quantité de WO3 (6%) mais traités thermiquement à différentes vitesses de chauffage. On observe ici qu'on a plus des pics de scheelite à de faibles vitesse de chauffage, des cristaux de tridymite (T) et de quartz (Q) évoluent également avec des quantités significatives de ZnWO<sub>4</sub> (Z) monoclinique, dont le pic principal apparaît à  $2\theta = 30.5^{\circ}$ . Dans toutes les glaçures cristallisées, on observe que le pic le plus intense est situé au plan (004) parallèle à la surface de la glaçure au lieu du plan (112), qui possède l'intensité maximale dans la scheelite massive. Cette anomalie a également été observée par Gualtieri et al. [98] qui ont décrit une distribution complexe de scheelite avec des cristaux orientés à la surface et à l'interface avec le support créant ainsi un modèle de cristallisation de scheelite. Notez que malgré cette anomalie d'intensité, on observe également un déplacement des pics DRX qui devrait être étudié en détail, dans un autre travail.

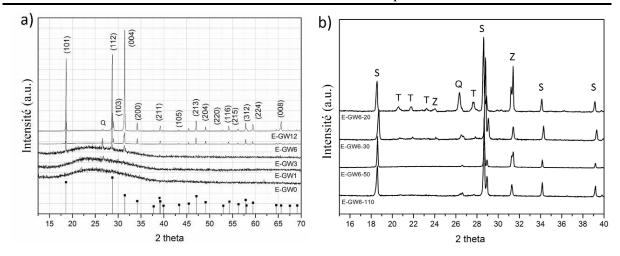


Figure III-3 a) Diffractogrammes des rayons X des glaçures obtenues à une vitesse de chauffage de 55°C.min<sup>-1</sup>, tous les pics indexés sont attribués aux cristaux de scheelite. b) Diffractogrammes des rayons X de la glaçure EGW6 traité thermiquement à différentes vitesses de chauffage (S : Scheelite ; T : Tridymite. Q : Quartz ; Z : ZnWO<sub>4</sub>).

### III.1.6.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et EDX

Les micrographies MEB montrées dans la Figure III.4 mettent en évidence l'absence de toute cristallisation à une faible teneur en WO<sub>3</sub> (Figure III.4-a), comme prédit par le DRX des glaçures, des fractures de surface lisses correspondant à des matériaux vitreux apparaissent pour les glaçures 0 et 1% de WO3. Dans l'échantillon EGW3-55 (Figure III.4-b) qui contient 3% de WO<sub>3</sub>, la surface de fracture devient plus rugueuse bien que les cristaux ne soient pas encore visibles. Des cristallites avec des morphologies en forme de flèches sont observées dans la glaçure contenant 6% de WO<sub>3</sub> (Figure III.4c et d). Ces flèches présentent une forme pyramidale aux deux extrémités, et dans certains cas, une ou deux de ces pyramides ont été détachées, conduisant ainsi à l'apparition de cristaux bipyramidaux typiques de la scheelite [97]. Lorsque la concentration de WO3 augmente à 12% dans la composition du verre, la plupart des cristaux apparaissant dans les glaçures possèdent une morphologie octaédrique ou bipyramidale dont la croissance a été attribuée à un processus de maturation d'Ostwald [98]. Certaines de ces arêtes pyramidales dans les flèches (Figure III.4-d) et les cristaux bipyramidaux (Figure III.4 d et f) présentent également des terminaisons tronquées et des surfaces trapézoïdales avec des angles équivalents, qui sur la base de la théorie de la fonction de la densité et des simulations atomistiques, ont été identifiés comme les configurations cristallines les plus stables dans CaWO<sub>4</sub> par *Cooper et al.*[99]. Selon la théorie, la forme bipyramidale du cristal à l'équilibre présente deux carrés supérieurs de facettes {001} et huit surfaces trapézoïdales isocèles de facettes {101} [97], cependant les cristaux réels présentent généralement des morphologies plus allongées se développant le long de la direction [001], comme cela a été observé dans les cristaux présentés dans la Figure III.4 d et f. Des cristaux pyramidaux non tronqués à l'extrémité des flèches ainsi que des cristaux autonomes bipyramidaux non tronqués ont également été observés, un résultat qui est attribué aux énergies de surface apparaissant par l'interaction entre les cristaux et leur environnement, en particulier les autres ions de verre présents dans la structure du verre [97]. Ces observations avec la croissance de longs cristaux en forme de flèche avec des bords pyramidaux sont en parfait accord avec le mécanisme de cristallisation unidimensionnel mentionné ci-dessus déduit à partir des valeurs n et m dérivées de l'analyse cinétique (Tableau III.5).

Pour tenter d'étudier profondément la cristallisation de la scheelite dans les glaçures et leur orientation préférentielle inhabituelle, le verre GW6 a été utilisé pour obtenir de nouveaux glaçures en les traitants à différentes vitesses de chauffage. Leurs diagrammes DRX correspondants montrés dans la Figure III.3-b ont été discutés précédemment. Les micrographies MEB montrées dans la Figure III.5 (a-d) illustrent les différentes morphologies cristallines apparaissant aux différents vitesses de chauffage. Il est important de souligner que ces images ont été prises au même grossissement pour visualiser que pour les faibles vitesses de chauffage (20 °C.min<sup>-1</sup>), il apparaît une forte concentration de cristaux bipyramidaux et quelques flèches avec des extrémités pyramidales. À des vitesses de chauffage moyennes (30 et 55 °C.min<sup>-1</sup>), des cristaux bipyramidaux et des flèches en concentrations similaires ont été observés, tandis qu'à des vitesses de chauffage élevées (110 °C.min<sup>-1</sup>), la prédominance des flèches plutôt que des cristaux bipyramidaux est la caractéristique prédominante de la microstructure de la glaçure.

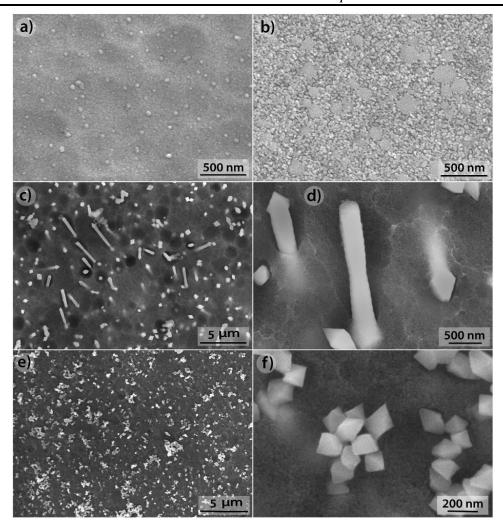


Figure III-4 Micrographies MEB des échantillons obtenus avec différentes teneurs en WO<sub>3</sub>. EGW0-55 (a), EGW3-55 (b), EGW6-55 (c, d), EGW12-55 (e, f).

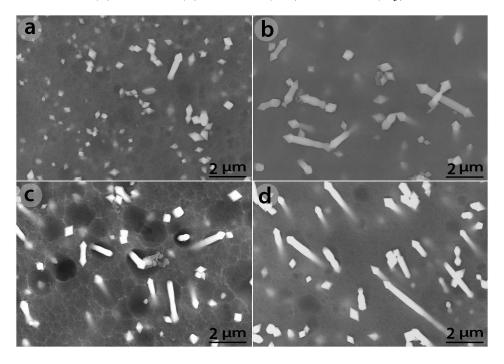


Figure III-5 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée thermiquement à différentes vitesses de chauffage. Les figures correspondent à EGW6-20 (a), EGW6-30 (b) EGW6-55 (c), EGW6-110 (d).

D'autres observations de ces cristallisations caractéristiques aux différentes concentrations et vitesses de chauffage prises à différents grossissements dans le microscope MEB sont présentées sur la figure III.6 Toutes ces micrographies ont été prises dans différentes zones le long de la surface de fracture de la glaçure EGW6 traité à différentes vitesses de chauffage (Figure III.7, Figure III.8 et Figure III.9) ainsi que pour la glaçure EGW12-55 (Figure III.10). Toutes ces micrographies montrent une grande variété de morphologies de cristallisation telles que des flèches avec une ou deux extrémités pyramidales, des flèches étranglées ou rétrécies dans certaines parties, des cristaux bipyramidaux, des flèches sans extrémités pyramidales, des cristaux tronqués bipyramidaux, des cristaux pyramidaux se détachant des flèches, des cristaux pyramidaux se détachant d'eux-mêmes et des cristaux pyramidaux formant des bipyramides. On peut apprécier que pour la glaçure EGW12-55, la plupart de la cristallisation apparaît comme des cristaux bipyramidaux sans aucune flèche (Figure III.10) tandis que pour la glaçure EGW6 toutes les morphologies mentionnées ci-dessus apparaissent aux différents vitesses de chauffage bien que, selon la vitesse de chauffage une plus grande tendance à développer des flèches ou des cristaux bipyramidaux est observée (Figure III.6 et Figure III.9).

Les différentes morphologies de cristallisation ont été représentées schématiquement dans la Figure III.11 en fonction de la concentration en WO3 et de la vitesse de chauffage (ou du temps soumis au traitement thermique). Il y est montré que pour de faibles concentrations de WO<sub>3</sub> (inférieures à 6%) aucune cristallisation de scheelite n'a lieu alors que pour des concentrations élevées de WO<sub>3</sub> (12%) la cristallisation est achevée avec des cristaux présentant des morphologies bipyramidales. Bien que pour des concentrations moyennes de WO<sub>3</sub> (6%), toutes ces morphologies cristallines puissent apparaître, différentes tendances à la cristallisation peuvent avoir lieu en fonction du temps de traitement ou de son inverse, la vitesse de chauffage. Pour des temps de cristallisation courts, des flèches de longue, moyenne et petite longueur avec des bords pyramidaux sont principalement apparues dans les glaçures. Lorsque le temps de traitement augmente, les petites flèches ont tendance à former des cristaux bipyramidaux, tandis que les flèches de longueur moyenne et longue ont tendance à former des cristaux pyramidaux aux deux extrémités et à se rétrécir dans différentes zones le long des axes des flèches. Au fur et à mesure que le temps augmente, ces constrictions ont une tendance à former des cristaux bipyramidaux. Dans tous les cas, certains cristaux pyramidaux (à l'extrémité de la flèche) ou bipyramidaux peuvent être tronqués ou non, en fonction des autres ions de verre environnants formant la structure du verre. D'après ces résultats, il faut considérer maintenant un processus de cristallisation en forme de flèches avec des extrémités pyramidales, ce qui est en accord avec le modèle de cristallisation unidimensionnel proposé ci-dessus et basé sur l'analyse cinétique (Tableau III.5).

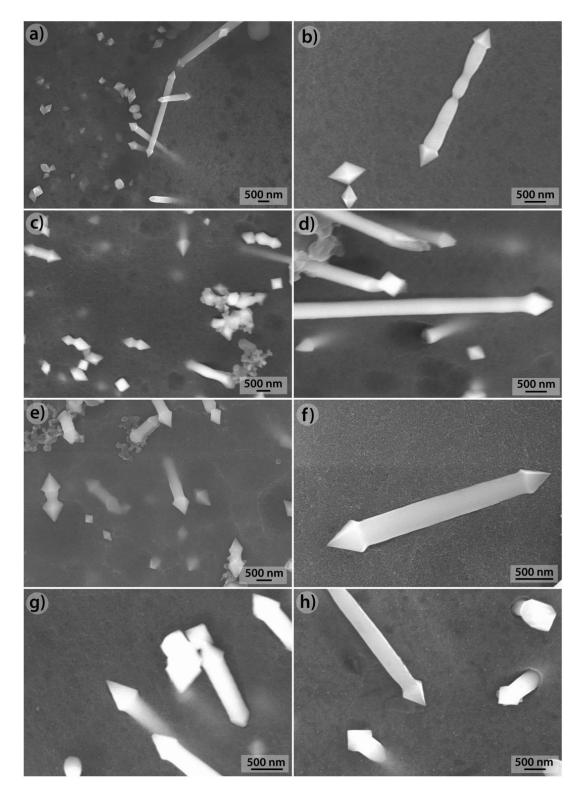


Figure III-6 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée thermiquement à différentes vitesses de chauffage. (a,b) 20 °C.min<sup>-1</sup>. (c,d) 30 °C.min<sup>-1</sup>. (e,f) 55 °C.min<sup>-1</sup>. (g,h) 110 °C.min<sup>-1</sup>.

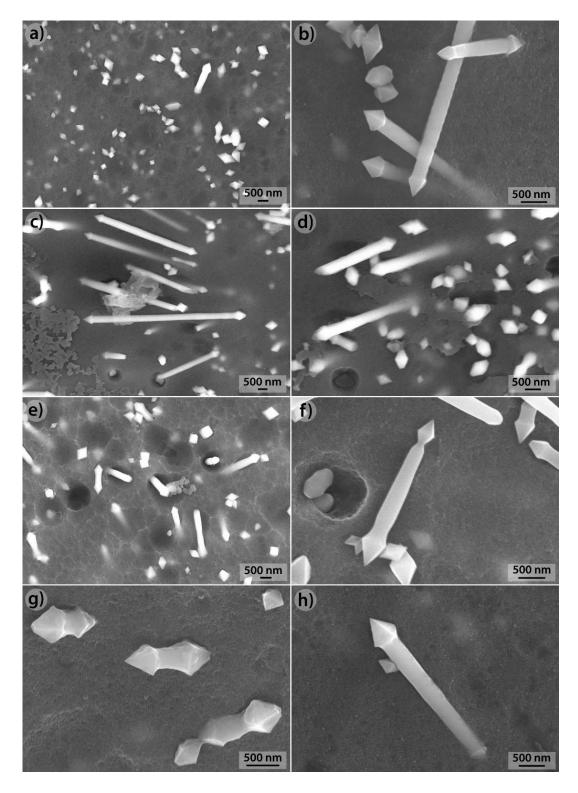


Figure III-7 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée avec différentes vitesses de chauffage (a), (b) 20 °C.min<sup>-1</sup>, (c), (d) 30 °C.min<sup>-1</sup>. (e), (f) 55°C.min<sup>-1</sup>, (g), (h) 55°C.min<sup>-1</sup>.

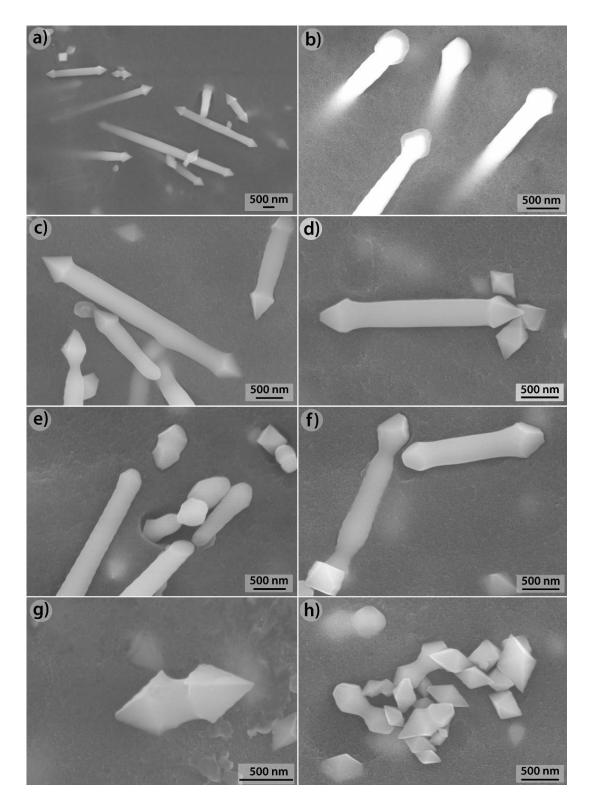


Figure III-8 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée avec différentes vitesses de chauffage (a), (b) 20 °C.min<sup>-1</sup>, (c), (d) 30 °C.min<sup>-1</sup>. (e), (f) 55°C.min<sup>-1</sup>, (g), (h) 55°C.min<sup>-1</sup>.

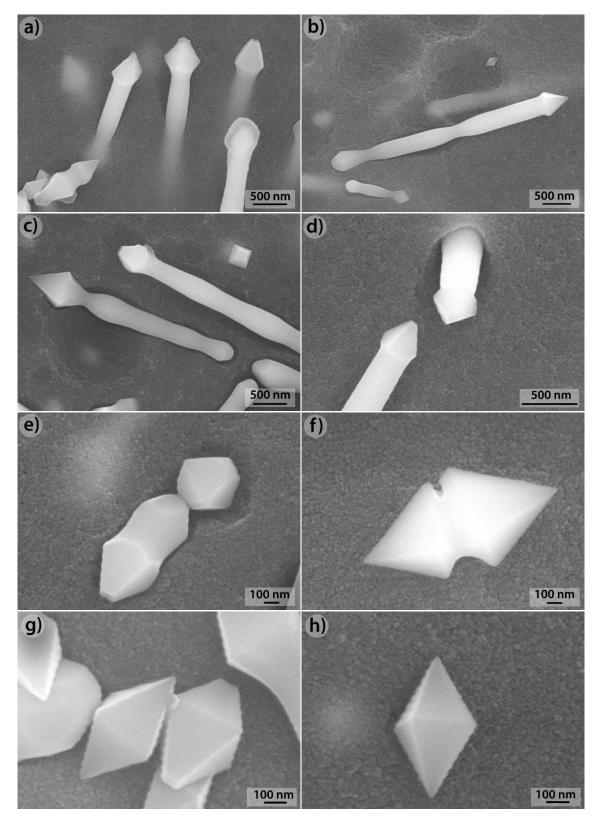


Figure III-9 Micrographies MEB de la glaçure EGW6 traitée avec différentes vitesses de chauffage(a), (b) 20 °C.min<sup>-1</sup>, (c), (d) 30 °C.min<sup>-1</sup>. (e), (f) 55°C.min<sup>-1</sup>, (g), (h) 55°C.min<sup>-1</sup>.

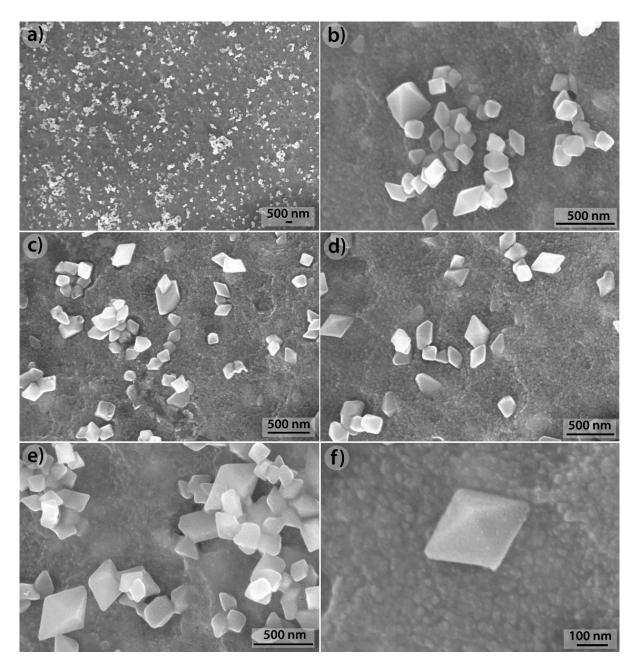


Figure III-10 Micrographies MEB de la glaçure EGW12-55.

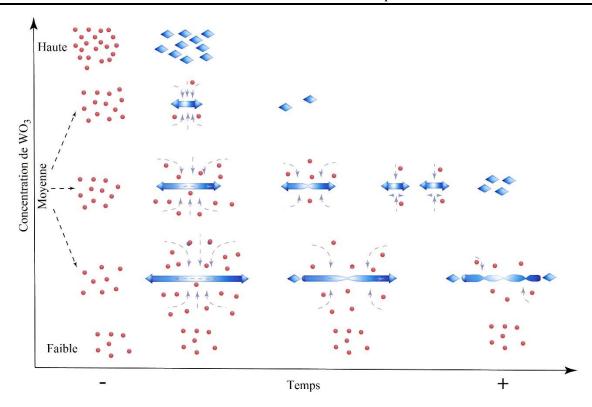


Figure III-11 Illustration schématique du processus de croissance et de la formation des cristaux de scheelite dans les glaçures étudiées.

De plus, l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée à la fois sur les cristaux bipyramidaux et sur la matrice de verre (Figure III.12) a confirmé que les cristaux présentaient toujours CaO et WO<sub>3</sub> dans leur composition alors que tous les oxydes apparaissaient dans la matrice de verre.

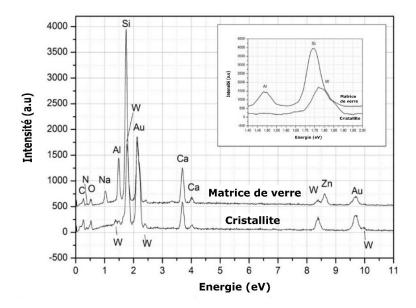


Figure III-12 Analyse EDX de la matrice de verre et des cristallites. Le détail des spectres EDX compris entre 1,4 et 2 eV est montré dans l'encart.

## III.1.6.3 Analyse des glaçures par spectroscopie Raman

Il est également intéressant de noter la dépendance de la vitesse de chauffage et de la teneur en WO<sub>3</sub> dans la morphologie de cristallisation des échantillons des glaçures vitreuses. Pour éclairer cette observation, nous avons réalisé l'analyse Raman de tous les échantillons des glaçures (Figure III.13). À l'exception des échantillons contenant de faibles quantités de WO<sub>3</sub>, qui présentent une structure vitreuse sans pics dans les spectres et deux larges bandes typiques des structures de verre silicaté dans les régions spectrales 400-600 cm<sup>-1</sup> et 900-1200 cm<sup>-1</sup>, toutes les autres glaçures présentent au moins six pics sur ces deux larges bandes correspondant à la matrice vitreuse. Ces pics Raman sont situés à 208, 331, 399, 795, 838 et 910 cm<sup>-1</sup> et, à l'exception de celui situé à 208 cm<sup>-1</sup>, ils correspondent tous à des modes internes de liaisons W-O où des vibrations de flexion et d'étirement qui se produisent dans le tétraèdre WO<sub>4</sub><sup>-2</sup> des cristaux CaWO<sub>4</sub> de scheelite [100]. Le pic situé à 208 cm<sup>-1</sup> est dû au mode externe des liaisons W-O dans le CaWO<sub>4</sub>. Dans le cas de l'échantillon EGW3-55 qui contient 3% de WO<sub>3</sub>, seul le pic à 910 cm<sup>-1</sup> est observé mais les autres n'apparaissent pas en raison de leurs faibles intensités. Ce résultat a été précédemment observé dans les résultats XRD montrés dans la Figure III.3 a.

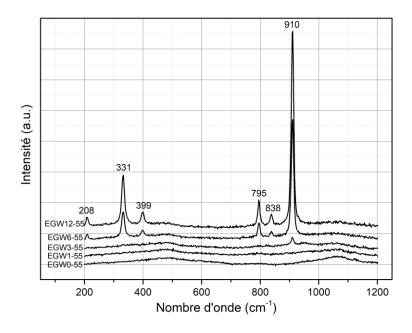


Figure III-13 Spectres Raman des glaçures contenant différentes quantités de WO<sub>3</sub>.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont bénéficié de la spectroscopie Raman pour étudier le degré d'ordre-désordre des cristaux de scheelite [101,102]. Les positions Raman mentionnées ci-dessus correspondent parfaitement aux résultats théoriques et expérimentaux publiés [103,104], indiquant que la présence de cristaux bipyramidaux, pyramidaux et en forme de flèche dans la glaçure est indiscernable dans les spectres Raman. Les spectres Raman de la glaçure EGW6 préparé à différentes vitesses de chauffage (Figure III.14) présentent les mêmes

bandes à la position exacte, ce qui indique que tout désordre qui peut avoir lieu doit se produire pendant la formation des cristaux de CaWO<sub>4</sub>.

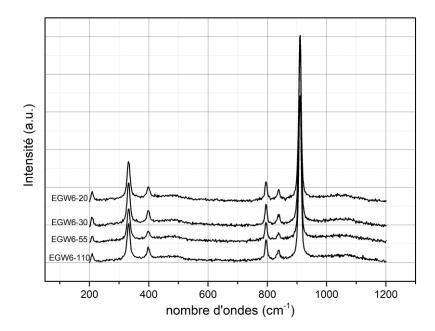


Figure III-14 Spectres Raman des glaçures traitées thermiquement à différentes vitesses de chauffage.

Comme il a été mentionné ci-dessus, dans les spectres Raman et superposés aux pics de scheelite, on observe également deux bandes larges et de faible intensité attribuées à la structure de la matrice de verre. Ces bandes sont situées à 1060 et 470 cm<sup>-1</sup> et correspondent aux vibrations d'étirement et de flexion des liaisons Si-O-Si et O-Si-O, respectivement. Dans ces spectres, on observe également que l'incorporation de WO<sub>3</sub> conduit à une diminution de la position des bandes attribuées à la matrice vitreuse, suggérant une incorporation des ions W<sup>6+</sup> ou W<sup>5+</sup> dans le réseau vitreux. Ces ions W peuvent être en coordination tétraédrique ou octaédrique, leurs bandes caractéristiques étant situées dans les régions spectrales 850-950 et 310-360 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Ces régions spectrales attribuées aux unités de coordination WO<sub>6</sub> et WO<sub>4</sub> sont partiellement recouvertes par les bandes principales correspondant à la structure du verre et il est donc difficile d'obtenir une description quantitative de la structure entière. Néanmoins, il est apprécié que l'augmentation de la concentration en WO<sub>3</sub> dans le verre est accompagnée d'une diminution de la position des principales bandes Raman, ce qui indique l'entrée des ions W dans leurs différentes coordinations dans la structure du verre [103].

#### III.1.7 Caractérisation optique des glaçures

#### III,1,7,1 Facteurs chromatiques L\*a\*b\*, brillance et indice de blancheur W\*

Pour une utilisation pratique de ces glaçures, les coordonnées colorimétriques (L\* a\* b\*) sont données dans le tableau III.6, L'augmentation des valeurs L\* jusqu'à 100 indique que

les échantillons deviennent de plus en plus blancs avec l'ajout de WO<sub>3</sub>. L'échantillon EGW0-55 ne reflète que la couleur du support en raison de sa transparence, EGW1-55 est également transparent et l'EGW3-55 est translucide avec L\* = 85,5. Les échantillons EGW6-55 et EGW12-55 sont presque blancs avec des valeurs L\* proches de 100 et des valeurs a\* et b\* proches de zéro. La cristallisation de la scheelite doit se produire de façon homogène dans tout le volume de la glaçure mais avec des morphologies cristallines différentes, comme suggéré dans les sections précédentes.

Tableau III-6 Facteurs chromatiques des glaçures contenant différentes concentrations de WO<sub>3</sub>, Réflectance solaire  $\rho(SW)$ , Brillance, Énergie du gap  $Eg_{opt}$  et Indice de Blancheur W\*.

Glaçures	L*	a*	b*	Brilliance 85°	ρ(SW)	$Eg_{opt}(eV)$	W*
EGW0-55	80.22	1.49	13.16	55.1	52.97	3.58	76.19
EGW1-55	83.77	0.76	11.61	49.8	57.24	3.67	80.03
EGW3-55	85.49	0.29	10.38	38.3	57.41	3.64	82.15
EGW6-55	97.19	-0.64	1.11	36.3	75.91	4.03	96.91
EGW12-55	101.00	-1.01	-0.13	24.2	78.19	4.03	98.57
EGW6-20	96.65	-0.38	1.31	32.9	76.31	4.03	96.38
EGW6-30	99.31	-1.48	1.17	29.7	78.20	4.03	97.99
EGW6-110	97.87	-0.77	1.19	35.9	77.97	4.03	97.44

Les résultats du tableau III.6 montrent que le paramètre de couleur L\* est d'environ 100 pour l'échantillon contenant 12% de WO<sub>3</sub> et entre 96 et 99 pour les glaçures contenant 6% de WO<sub>3</sub> et soumis à différents cycles de chauffage. Cela indique que les cristaux bipyramidaux réfléchissent mieux la lumière visible que le mélange de cristaux bipyramidaux, pyramidaux et en forme de flèche présent dans l'échantillon contenant 6% de WO<sub>3</sub>. En même temps, on observe que les valeurs de L\*, a\*, b\* varient modérément en fonction du cycle thermique, les plus élevées étant celles qui correspondent à une vitesse de chauffage de 30 °C.min<sup>-1</sup> bien que dans ce cas, le paramètre L\* ne dépasse pas celui obtenu avec une vitesse de chauffage de 55 °C.min<sup>-1</sup> mais avec 12% de WO<sub>3</sub>. En prenant en compte le schéma de la Figure III.11, on s'attend à une plus grande concentration de cristaux bipyramidaux par rapport aux cristaux en forme de flèche à de faibles vitesses de chauffage, une situation qui pourrait évoluer vers une valeur L\* élevée. Alors, la valeur L\* trouvée sur l'échantillon EGW6-20 été plus élevée que dans le cas des autres glaçures chauffés à des vitesses plus élevés. On observe néanmoins une valeur L\* élevée lorsque la vitesse de chauffage est de 30 °C.min<sup>-1</sup>, un résultat qui peut être dû à l'orientation différente des cristaux. Il faut noter que les paramètres de couleur L\* trouvés

dans ce travail sont plus élevés que ceux trouvés dans les glaçures de saphirine (L\* = 96) malgré l'indice de réfraction plus faible (n = 1,70-1,72) des cristaux de saphirine [19]. De son côté, le zircon présente un indice de réfraction similaire (n = 1,92-1,97) à celui de la scheelite (n = 1,92-1,94) mais la valeur de L\* est légèrement supérieure [19,104]. Les tentatives de développer des glaçures de verre avec zircon pour atteigne des valeurs L\* proches de 90 ont toujours échoué [105]. Dans tous les cas, les valeurs de L\* sont supérieures à celles trouvées lorsqu'une fritte de verre a été mélangée à 10 % en poids de WO<sub>3</sub> et déposée sous forme de film mince d'épaisseur de 10 à 20  $\mu$ m sur un substrat de verre. Dans ce dernier cas, la formation de cristaux de scheelite dans le film mince a permis de faire passer la lumière visible à travers le film donnant des valeurs plus faibles pour le paramètre de couleur L\* [98].

D'autre part, les valeurs élevées de b\* des glaçures EGW0-55, EGW1-55, et EGW3-55 sont en accord avec leur transparence bien qu'il soit observé que b\* diminue avec la concentration en WO<sub>3</sub> dans ces glaçures, montrant que bien qu'aucune cristallisation n'apparaisse lorsque les ions W<sup>6+</sup> entrent dans la structure du verre, les liaisons W-O-Si modifient les propriétés optiques. La diminution continue des valeurs a\* et b\* indique que l'intensité de la couleur dépend de la concentration des défauts d'oxygène (oxygène non pontant) dans la structure.

Dans le Tableau III.6, il est également indiqué les valeurs de brillance obtenues pour un angle de 85°. Maintenant on observe que la glaçure sans WO<sub>3</sub> est la plus brillante et la formation de cristaux de scheelite évolue avec une diminution de la brillance. Ce résultat indique que le WO<sub>3</sub> peut être utilisé comme un opacifiant de verre de haute blancheur. Pour la même quantité de WO<sub>3</sub>, la plus faible valeur de brillance est trouvée dans les échantillons dominés par la présence de cristaux bipyramidaux, indiquant que la cristallisation octaédrique induit une brillance plus faible que les cristaux allongés en forme de flèche.

Les résultats de l'indice de blancheur  $W^*$  qui a une valeur maximale de 100 pour un matériau parfaitement blanc sont aussi illustrés dans le Tableau III.6, et qui sont également en accordance avec ceux obtenus pour L\*. Les valeurs de  $W^*$  varient entre 76.19 pour la glaçure EGW0-55 et 98.57 pour EGW12-55. Il faut noter également que les glaçures traitées à différentes vitesses de chauffage montrent des valeurs élevées de  $W^*$ , pour une valeur maximale de 97.99 référant à EGW6-30. Cela, indique que les glaçures préparées possèdent un indice de blancheur très élevé.

## III.1.7.2 Réflectance UV-Vis-IR

La figure III.15 montre les spectres de réflectance dans la gamme de longueur d'onde 280-2500 nm pour les glaçures préparées avec différentes concentrations de WO<sub>3</sub>. Comparé à EGW0-55 qui a la plus faible réflectance ( $\sim$ 50%) parce qu'il ne contient pas de WO<sub>3</sub>, les spectres de réflectance des glaçures EGW6-55 et EGW12-55 sont les plus élevés ( $\sim$ 79%). Comme il faut s'y attendre, ces résultats sont intrinsèquement liés à la cristallisation de la scheelite dans les glaçures en raison de son indice de réfraction élevé (n = 1,92-1,94) [96]. Dans cette figure III.15, il est également observé que l'addition de 1 et 3% de WO<sub>3</sub> conduit à une augmentation similaire de la réflectance sur l'ensemble du spectre de longueur d'onde en raison de l'absence de toute cristallisation. Conformément aux diffractogrammes des rayons X (figure III.3), les glaçures EGW1-55 et EGW3-55 présentent une structure typique de silicate vitreux et nous pouvons supposer que dans ces glaçures l'ion tungstène est présent dans l'état de valence W<sup>6+</sup> faisant partie des unités structurelles WO<sub>4</sub> et WO<sub>6</sub> du réseau de silice [106,107].

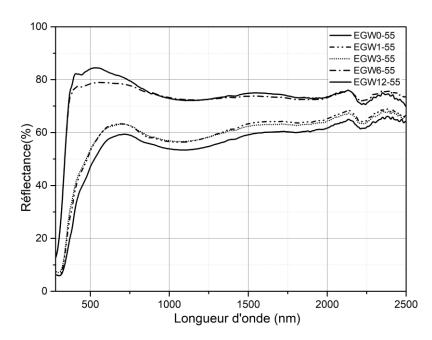


Figure III-15 Spectres de réflectance des glaçures contenant différentes concentrations de WO<sub>3</sub> dans le domaine UV-Vis-IR.

L'addition de 6 et 12% de WO<sub>3</sub> conduit à une augmentation importante de la réflectivité (proche de 80%) des glaçures préparées. On remarque que EGW12-55 montre une augmentation dans le spectre visible (300-800 nm) atteignant des valeurs supérieures à 80% de réflectivité, probablement en raison des valeurs élevées de L\*. Il faut noter que les échantillons EGW6-55 et EGW12-55 présentent une réflectivité similaire mais la concentration de WO<sub>3</sub> est deux fois plus élevée dans la seconde.

## III.1.7.3 Indice de réflectance Solaire ρ(SW)

A partir des spectres de réflectance, l'indice de réflectance solaire  $\rho(SW)$  a été calculé (équation I.19), appliquée sur la gamme de longueur d'onde 280-2500 nm. Les résultats ont été collectés dans le tableau III.6. Lorsque seulement 1% de WO3 a été ajouté à la composition du verre, le  $\rho(SW)$  augmente de 52,97% à 57,24%, tandis qu'une autre augmentation jusqu'à 3% de WO<sub>3</sub> ne conduit qu'à une faible augmentation, indiquant que cette augmentation de la valeur de réflectance solaire doit être attribuée à la formation de liaisons W-O-Si. Lorsque WO3 est incorporé en plus grande quantité, les valeurs de  $\rho(SW)$  sont de 75,91% et 78,19% pour des teneurs en WO<sub>3</sub> de 6% et 12%, respectivement. De même, les résultats du tableau III.6 indiquent qu'une légère variation des valeurs de  $\rho(SW)$  peut être obtenue avec la vitesse de chauffage, et ne dépend pas uniquement de la teneur en WO<sub>3</sub>. De plus, la présence de différentes phases cristallines dans les glaçures EGW6 préparés à différents cycles de chauffage a une certaine influence sur  $\rho(SW)$ , et une valeur plus élevée que celle de la glaçure EGW12-55 a pu être atteinte en chauffant à 30 °C.min<sup>-1</sup> la glaçure contient 6% de WO<sub>3</sub>. Il faut donc conclure que les glaçures contenant 6% de WO<sub>3</sub> peuvent atteindre des valeurs de  $\rho(SW)$  très proches et supérieures à celles des glaçures préparées avec 12% de WO<sub>3</sub> en changeant seulement le cycle de traitement thermique, bien que la valeur L\* la plus élevée ne puisse être obtenue qu'avec une quantité élevé de WO3.

#### III,1.7.4 Analyse de l'énergie du gap des glaçures

Dans le tableau III.6 il est présentée aussi les valeurs de l'énergie du gap ( $Eg_{opt}$ ) en fonction de la concentration deWO<sub>3</sub> et aussi en fonction de la vitesse de traitement thermique dans les glaçures. Les énergies du gap optiques ont été calculées à partir des spectres de réflectance des glaçures, pour les transitions indirect ( $n_g$ =2). Pour les glaçures de couleurs blanche (contenant 12% et 6% de WO<sub>3</sub>) et aussi celles traitées avec différents vitesse de chauffage, nous remarquant que les valeurs du gap sont égaux ( $Eg_{opt}$ =4.03 eV), ce résultat peut être attribuer à la formation des phases cristalline de scheelite CaWO<sub>4</sub> dans les glaçures, où les valeurs de l'énergie du gap de la scheelite ont été trouvées dans la littérature varier de 4.2 à 6.8 eV.[108]

Il a été également constaté sur le tableau III.6 que l'énergie du gap optique  $Eg_{opt}$  pour les échantillons transparents et translucent contentant 0, 1 et 3% de WO<sub>3</sub> prend des valeurs de 3.58, 3.67 et 3.64 respectivement, où l'on constate une augmentation de la valeur  $Eg_{opt}$  lorsque 1% de WO<sub>3</sub> est ajouté, puis une diminution de la valeur  $Eg_{opt}$  lorsque 3% de WO<sub>3</sub> est ajouté à la glaçure, ces résultats peuvent être affectés par la transparence (voir Tableau III.1) ou le traitement thermique de préparation des glaçures, pour comprendre cette anomalie, l'effet de la

teneur en WO<sub>3</sub> et l'effet du traitement thermique sur la bande du gap optique et d'autres propriétés optiques seront étudiés en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

## III.1.8 Caractérisation mécanique des glaçures (Indentation)

Le tableau III.7 rassemble les valeurs de dureté Vickers et de module d'Young obtenues pour les glaçures préparées avec différentes concentrations de WO<sub>3</sub> et différents cycles de chauffage. Les résultats montrent que la valeur de dureté minimale a été obtenue dans la glaçure avec une concentration de WO<sub>3</sub> plus élevée, tandis que la valeur la plus élevée a été obtenue pour l'échantillon EGW6-110, c'est-à-dire 6% de WO<sub>3</sub> traité thermiquement à 110 °C.min<sup>-1</sup> qui contient principalement des cristaux comme des flèches avec des extrémités pyramidales. On observe également qu'à faible teneur en WO<sub>3</sub>, *Hv* augmente de 8.22 à 8.26 GPa et 8,54 GPa pour 0, 1 et 3 % de WO<sub>3</sub>, respectivement, un résultat qui doit être dû à l'incorporation des ions W<sup>6+</sup> dans la structure du verre et à l'occupation de positions tétraédriques similaires à celles de SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>. La formation de liaisons W-O-Si peut augmenter la dureté du verre. [96,98]

En augmentant la vitesse de chauffage de 20 à 110 °C.min<sup>-1</sup>, l'augmentation continue de Hv peut être expliquée par la présence d'autres phases cristallines (tridymite et silicate de sodium) ou par les différentes orientations et localisations des cristaux de scheelite comme suggéré par *Gualtieri et al.*[98]. D'après la caractérisation structurelle discutée précédemment, l'ajout de WO<sub>3</sub> à la composition du verre conduit à une augmentation de Hv si les cristaux de scheelite sont des cristaux octaédriques et la formation de cristaux en forme de flèche conduit à une augmentation des propriétés mécaniques. À faible vitesse de chauffage, la cristallisation de la tridymite et du silicate de sodium avec la scheelite conduit à des valeurs de Hv inférieures à celles trouvées pour les glaçures sans WO<sub>3</sub> ou avec 1 et 3% de WO<sub>3</sub>. Ceci indique la formation des glaçures de faible dureté.

Tableau III-7 Dureté (Hv, GPa) et module d'Young (E, GPa) des glaçures étudiées.

	Echantillons					
	EGW0-55	EGW1-55	EGW3-55	EGW6-55	EGW12-55	
Hv (GPa)	$8.22 \pm 0.25$	$8.26 \pm 0.12$	$8.54 \pm 0.13$	$8.26 \pm 0.08$	$8.01 \pm 0.39$	
E (GPa)	$78.61 \pm 2.69$	$78.31 \pm 1.62$	$76.86 \pm 1.16$	$78.30 \pm 1.06$	$75.88 \pm 3.39$	
	EGW6-20	EGW6-30	EGW6-55*	EGW6-110		
Hv (GPa)	$7.89 \pm 0.33$	$8.04 \pm 0.27$	$8.26 \pm 0.08$	$8.79 \pm 0.34$		
E (GPa)	$71.86 \pm 1.82$	$75.02 \pm 1.42$	$78.30 \pm 1.06$	$82.90 \pm 3.04$		

Le tableau III.7 illustre également les valeurs du module d'élasticité E (module d'Young) pour ces glaçures, en général, elles suivent la même tendance que Hv bien que ces valeurs soient très proches, et dans la plupart des cas, dans les limites de l'erreur expérimentale. Néanmoins, on observe que pour les glaçures préparées avec différentes vitesses de chauffage, E augmente avec la vitesse de chauffage, un résultat qui pourrait être lié à la fois à la présence d'autres phases cristallines et à la présence de cristaux en forme de flèche dans les glaçures.

#### III.1.9 Synthèse 1

Des verres contenant du WO<sub>3</sub> ont été déposés sur des supports céramiques et traités thermiquement pour obtenir des glaçures à motifs présentant une blancheur, une opacité et une réflectance au rayonnement solaire élevées. La structuration de la scheelite dépend à la fois de la concentration de WO<sub>3</sub> et de la vitesse de chauffage et comprend des cristaux de différentes morphologies. Pour des concentrations de WO<sub>3</sub> inférieures à 6%, les ions W<sup>6+</sup> entrent dans le réseau du verre en agissant sur les unités structurelles WO<sub>4</sub> et WO<sub>6</sub> de la structure de la silice, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité du verre.

La cristallisation de la scheelite se produit dans une matrice de verre non fragile ( $F_I = 38$ ) où le mouvement des ions  $W^{6+}$  est limité, où ils peuvent former des cristaux en fonction de la concentration en  $WO_3$ . Pour une concentration de  $WO_3$  supérieure à 6%, le mécanisme de cristallisation unidimensionnel avec un nombre constant de noyaux  $WO_4$  conduit à la formation de cristaux en forme de flèche et de bipyramides. Pour une concentration de  $WO_3$  de 12%, des cristaux octaédriques de scheelite sont dispersés de façon homogène dans la matrice de verre.

La présence et la concentration de cristaux de scheelite conduisent à une augmentation de la blancheur des glaçures de verre atteignant des valeurs proches de 100 tandis que la brillance à 85° diminue à 24 et la réflectance au rayonnement solaire augmente à 79.

Pour les basses vitesses de chauffage de 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>, d'autres phases cristallines (tridymite et silicate de sodium) apparaissent également avec la scheelite, ce qui entraîne des changements dans les propriétés de blancheur et de brillance. La présence de cristaux en forme de flèche et bipyramidaux favorise la réflectance solaire, tandis que les cristallites octaédriques conduisent à des matériaux blancs.

De plus, la présence de différentes morphologies de cristaux de scheelite dans la même glaçure conduit également à différentes valeurs de dureté et de module d'Young qui sont proches par rapport aux valeurs de l'écart type.

# III.2 Étude de l'effet de WO3 et du protocole thermique adopté sur le gap optique

## III.2.1 Analyse chimique par fluorescence X

Les résultats de l'analyse chimique des verres préparés (GW0\_B, GW1\_B, GW3\_B et GW5\_B) par fluorescence X ont été collectés dans le tableau III.8, nous remarquons clairement l'apparition de quelques éléments chimiques tels que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O et PbO avec de faibles pourcentage, qui sont principalement causés par la procédure expérimentale de l'élaboration.

Verres	GW0_B (%)	GW1_B (%)	GW3_B (%)	GW5_B (%)
CaO	11.5	11.3	11.2	10.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.14	0.13	0.12
K <sub>2</sub> O	0.10	0.10	0.10	0.10
Na <sub>2</sub> O	8.90	8.74	8.74	8.72
$SiO_2$	57.3	56.5	55.3	53.8
TiO <sub>2</sub>	0.090	0.082	0.047	0.042
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.26	9.25	9.37	9.15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.25	3.75	3.40	3.57
ZnO	8.14	8.73	8.04	7.82
PbO	0.17	0.18	0.13	0.14
WO <sub>3</sub>		1.25	3.51	5.63

Tableau III-8 Analyse chimique des verres préparés (GW0\_B, GW1\_B, GW3\_B et GW5\_B).

## III.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique DSC a été effectué pour tous les verres préparés avant traitement thermique rapide et après traitement thermique, pour pouvoir analyser l'effet du cycle de chauffage rapide de préparation des glaçures, sur les températures de transition vitreuse de nos verres.

Les températures de transition vitreuse de tous les verres ont été présentés dans le tableau III.9, nous remarquons que Tg diminue d'environs 2 °C après traitement thermique pour chaque verre étudié, aussi la Tg diminue lorsque WO<sub>3</sub> est ajouté dans les cas d'analyse avant et après traitement thermique, cela indique que le traitement thermique peut agir sur la température de transition vitreuse Tg, ce qui signifie que ce traitement thermique peut affecter les différentes propriétés des verres étudiés.

Aussi il est remarquable ici, en comparaison avec les résultats de la première étude expérimentale, que  $T_g$  diminue en fonction de la concentration de WO<sub>3</sub> contrairement aux résultats de la première étude expérimentale (voir Tableau III.3), la cause peut être

premièrement la formation de scheelite des phases cristallines CaWO<sub>4</sub> pour les concentration 6 et 12% de WO<sub>3</sub>, et aussi dans cette étude les verres ont été soumis à un recuit de 4h à 590°C avant l'analyse DSC, et les verres de la première étude ne sont pas soumis au recuit avant analyse DSC.

Tableau III-9 Température de transition vitreuse des verres étudiés avant et après cycle de chauffage.

Verres avant traitement thermique	GW0_B	GW1_B	GW3_B	GW5_B
Tg (°C)	632	628	626	624
Verres après traitement thermique	GW0_A	GW1_A	GW3_A	GW5_A
Tg (°C)	630	625	624	622

#### III.2.3 Indice de réfraction

Nous avons mesuré l'indice de réfraction pour tous les verres avant et après traitement thermique, les résultats ont été collectés dans le Tableau III.10.

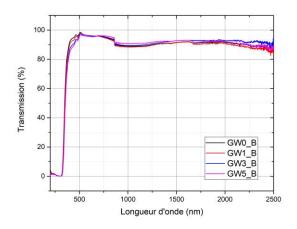
Tableau III-10 Indice de réfraction des verres étudiés, avant et après cycle de chauffage.

Verres avant traitement thermique	GW0_B	GW1_B	GW3_B	GW5_B
Indice de réfraction (n <sub>r</sub> )	$1.5397 \pm 0.0012$	1,5436± 0.009	1,5444± 0.0013	$1,5465 \pm 0.0011$
Verres après traitement thermique	GW0_A	GW1_A	GW3_A	GW5_A
Indice de réfraction (n <sub>r</sub> )	1,5415±0.0010	1,5417±0.0013	1,5421±0.0012	1,5425±0.0014

Les résultats de l'indice de réfraction (n) du tableau III.10 montrent que n augmente légèrement en fonction de l'ajout de WO<sub>3</sub> dans le verre de départ, aussi il est remarquable, que le traitement thermique diminue l'indice de réfraction pour les verres contenant 1, 3 et 5% de WO<sub>3</sub>, seulement dans le cas de verre qui ne contient pas WO<sub>3</sub> l'indice est augmenté légèrement, des résultats qui peuvent êtres importantes et qui confirme que le traitement thermique affect les propriétés optiques des verres étudiés.

#### III.2.4 Réflectance et Transmission UV-Vis-IR

Les spectres de transmission des verres avant et après traitement thermique sont présentés dans les figures III.16, et III.17 respectivement, il est notable que les transmissions des verres préparés et non traités thermiquement sont à environ 90%, par contre, après traitement thermique les spectres de transmission des verres montrent une grande différence par rapport au cas des verres non traités, avec un grand décalage et diminution des valeurs de transmission dans le cas des verres contenant 3 et 5% de WO<sub>3</sub>, ce qui signifie aussi que le traitement thermique a un grand effet sur les propriétés optique des verres.



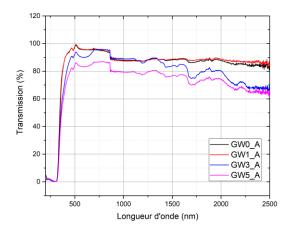
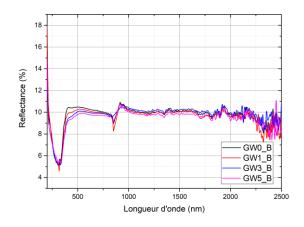


Figure III-16 Transmission (UV-Vis-IR) des verres avant traitement thermique.

Figure III-17 Transmission (UV-Vis-IR) des verres après traitement thermique.

La figure III.18, et III.19 présente les spectres de réflectance des verres avant et après traitement thermique respectivement. Ici le même comportement est également observé dans le cas de la réflectance des verres traités thermiquement et non traités, les résultats sont en accord avec ceux obtenus par transmission, avec des valeurs de réflectance proches dans le cas des verres non traités d'environ 8 à 10% de réflectance, et un changement dans les valeurs de réflectance dans le cas des verres traités, et le grand changement était dans le cas des verres contenant 3 et 5 % de WO<sub>3</sub>.



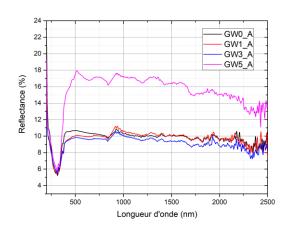


Figure III-18 Reflectance (UV-Vis-IR) des verres avant traitement thermique.

Figure III-19 Reflectance (UV-Vis-IR) des verres après traitement thermique.

#### III.2.5 Analyse de l'énergie du gap Egopt

Nous avons déterminé le gap optique  $Eg_{opt}$  des verres avant traitement thermique désignés : GW0\_B, GW1\_B, GW3\_B et GW5\_B, et des verres traités thermiquement désignés : GW0\_A, GW1\_A, GW3\_A et GW5\_A à partir des spectres UV-Vis de transmission et de réflectance utilisons les équations montrés dans le premier chapitre (Eq I.21 et Eq I.24). Nous

avons déterminé l'énergie de gap pour tous les échantillons et pour deux types de transition possible dans les verres silicatés (directe et indirecte).

La figure III.20 représente le diagramme de Tauc : hv en fonction du facteur d'absorption K/S qui permet de déterminer le gap optique  $Eg_{opt}$  des verres à partir des spectres de réflectance des verres avant le traitement thermique, pour transition indirect ( $n_g$ =2). Et aussi pour transition direct ( $n_g$ =1/2) (figure III.21).

Les figures III.22, III.23, III.24 et III.25 illustrent le diagramme de Tauc dans le cas où les spectres d'absorption ont été déterminé à partir des spectres de transmission des verres traités et non traités thermiquement cela, pour les deux types de transition directe et indirecte.

Le Tableau III.11 collecte toutes les valeurs obtenues de l'énergie de gap  $Eg_{opt}$  pour les verres traités et non traités et pour les deux types de transition directe et indirecte.

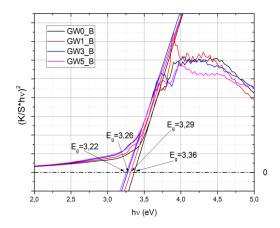


Figure III-20 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par réflectance, pour transition directe  $(n_g=1/2)$ .

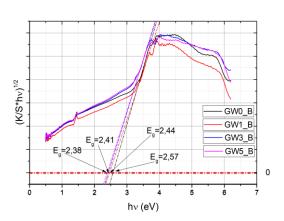
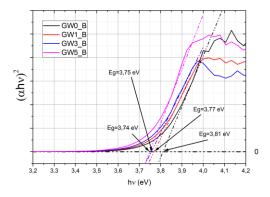


Figure III-21 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par réflectance, pour transition indirect  $(n_g=2)$ .



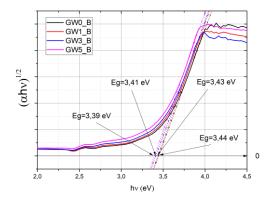
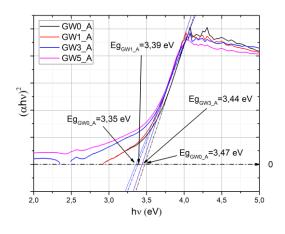


Figure III-22 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par absorption, pour transition direct  $(n_g=1/2)$ .

Figure III-23 Énergie de gap des verres avant traitement thermique déterminé par absorption, pour transition indirect  $(n_g=2)$ .



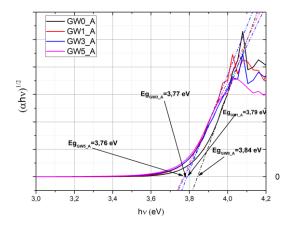


Figure III-24 Énergie de gap des verres après traitement thermique déterminée par absorption, pour transition direct  $(n_g=1/2)$ .

Figure III-25 Énergie de gap des verres après traitement thermique déterminée par absorption, pour transition indirecte ( $n_g$ =2).

Tableau III-11 Énergie de gap Egopt des verres étudiés.

Verres	Eg <sub>opt</sub> (eV) Réflectance	Eg <sub>opt</sub> (eV) Absorbance	Verres	Egopt (eV) Absorbance	
	$(n_g=1/2)$	$(n_g=1/2)$		$(n_g = 1/2)$	
GW0_B	3.36	3.44	GW0_A	3.47	
GW1_B	3.29	3.43	GW1_A	3.44	Transition Directe
GW3_B	3.26	3.41	GW3_A	3.39	
GW5_B	3.22	3.39	GW5_A	3.35	
Verres	Eg <sub>opt</sub> (eV) Réflectance	Egopt (eV) Absorbance	Verres	Eg <sub>opt</sub> (eV) Absorbance	
	$(n_g=2)$	$(n_g=2)$		$(n_g=2)$	
GW0_B	2.57	3.81	GW0_A	3.84	
GW1_B	2.44	3.77	GW1_A	3.79	Transition Indirecte
GW3_B	2.41	3.75	GW3_A	3.77	
GW5_B	2.38	3.74	GW5_A	3.76	

A partir des donnés collectés dans le Tableau III.11, et à partir des figures précédentes des diagrammes de Tauc, il est clair que le gap des verres diminue lorsque l'oxyde de tungstène est ajouté au verre, ce qui est en accordance avec les résultats de la première étude expérimentale où nous avons conclu que  $WO_3$  agit dans la matrice du verre de départ comme modificateur de réseau vitreux. Aussi il est remarquable ici que les valeurs du gap sont augmentées légèrement après traitement thermique, ces résultats sont également en accord avec ceux obtenus pour les valeurs de l'indice de réfraction et de la température de transition vitreuse  $T_g$ . L'effet de changement du gap dans les verres est généralement causé par le changement de nombre d'oxygène pontant (BO) et non pontant (NBO) [109].

Il est constaté en inspectant le tableau III.11 que les énergies du gap optique pour les deux types de transitions (directe et indirecte) augmentent légèrement pour les verres traités thermiquement par rapport à ceux non-traités. Les valeurs des énergies du gap  $Eg_{opt}$  pour les transitions directes sont dans la gamme de : 3.35 à 3.47 eV et des transitions indirecte sont entre 3.76 et 3.84 eV pour les échantillons non-traités, et pour les échantillons traités thermiquement, les valeurs de  $Eg_{opt}$  sont entre 3.39 et 3.44 eV pour les transitions directes, et 3.74 à 3.81 eV pour les transitions indirectes. En générale, la diminution de  $Eg_{opt}$  est due à l'augmentation de la concentration des oxydes alcalins qui suggère que la concentration en ions d'oxygène non pontant (NBO) augmente avec l'augmentation de la teneur en WO<sub>3</sub>, ce qui diminue la bande du gap optique dans les verres.

#### III.2.6 Spectroscopie RMN

La spectroscopie MAS RMN <sup>29</sup>Si apporte des informations directes sur la structure locale des matériaux à partir des mesures du déplacement chimique isotrope. Le déplacement chimique est influencé par le nombre de coordination du Si et par le nombre et le type du premier cation voisin. L'environnement du silicium dans les aluminosilicates peut être désigné par Q<sub>n</sub>(mAl), où m représente le nombre d'AlO<sub>4</sub> attachés (m ≤ n) [110]. Dans les verres d'aluminosilicates, il est généralement conclu que Si et Al sont tous les deux en coordination tétraédrique avec l'oxygène. Ces tétraèdres (Si, Al) O<sub>4</sub> se partagent les coins par l'intermédiaire de l'oxygène pontant (BO), formant des réseaux d'aluminosilicates avec un degré de polymérisation variable. Les spectres de MAS RMN <sup>29</sup>Si pour les verres étudiés contenant différentes concentrations de WO<sub>3</sub>, traités (GW-B) et non traités thermiquement (GW\_A) sont montrés sur la figure III.26. Généralement, dans les analyses RMN les pics larges sont observés pour les systèmes hautement désordonnés tels que les matériaux amorphes ou vitreux. Tandis que, les pics beaucoup plus étroits sont obtenus pour les systèmes parfaitement ordonnés[110].

Sur la figure III.26 un petit décalage dans les pics situés à -100 ppm est observé. Ce décalage dans les échantillons contentant différentes quantités de WO<sub>3</sub> peut être causé par une augmentation possible de la concentration des ions de l'oxygènes non-pontant comme il est indiquée ci-dessous. Par ailleurs, le petit décalage entre les pics des échantillons traités et non traités thermiquement peut être traduit par une variation éventuelle de la concentration des ions d'oxygène pontant et non pontant dans les verres préparés. En réalité, plusieurs recherches scientifiques ont montrés la possibilité de la liaison entre le NBO, BO, le gap optique et la température, cette dernière montre des effets sur la structure du verre impliquant des oxygènes non pontant [111–113].

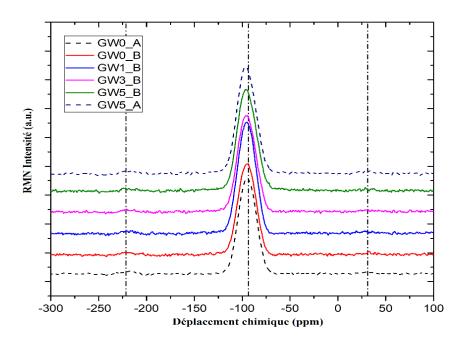


Figure III-26 Spectres RMN <sup>29</sup>Si des verres préparés contenant différentes concentrations de WO<sub>3</sub>, traités (GW\_B) et non traités thermiquement (GW\_A).

Finalement, on peut dire que l'effet de traitement thermique par cycle rapide se traduit sur les verres élaborés par une variation dans toutes les caractéristiques des verres, dans l'indice de réfraction n, la température de transition vitreuse  $T_g$  et dans l'énergie du gap  $E_g$  et aussi dans la transmission et réflectance dans la gamme des longueurs d'onde 280-2500 nm, et finalement, le décalage dans les spectres RMN, Ce qui est en bonne concordance avec les résultats de l'étude précédente.

#### III.2.7 Synthèse 2

Dans cette partie, nous avons étudié d'une part : l'effet de l'incorporation de WO<sub>3</sub> sur le gap optique du système vitreux SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO–ZnO, et d'autre part : l'effet du cycle de chauffage rapide utilisé lors de l'élaboration des revêtements (verre/céramique) sur le gap optique et sur les différentes propriétés des verres étudiés (indice de réfraction,

transmission, réflectance, absorption, température de transition vitreuse), tous les résultats montrent un changement des propriétés selon la teneur en WO<sub>3</sub> et le traitement thermique effectué, ce qui permet de conclure ce que suit:

- ❖ L'ajout de WO<sub>3</sub> dans la matrice de verre SiO<sub>2</sub>−B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>−Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>−Na<sub>2</sub>O−CaO−ZnO diminue le gap optique dans les deux types de transition directe et indirecte, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de concentration des ions d'oxygène non pontant dans la matrice vitreuse.
- ❖ Cette diminution aussi confirme que WO₃ agit dans la matrice du verre comme modificateur de réseau, comme il est mentionné dans la première étude effectuée.
- ❖ Le traitement thermique en cycle rapide peut augmenter le gap légèrement, ce qui est aussi lié à un changement possible de nombre d'oxygène pontant et non pontant dans la matrice vitreuse.
- ♣ Le traitement thermique affect largement la transmission ainsi que la réflectance dans la gamme du visible-Infrarouge, et le plus grand changement est observé dans les verres contenant 3% et 5% de WO<sub>3</sub> ce qui peut être à un début de la formation des phases cristalline de scheelite CaWO<sub>4</sub>.

# III.3 Étude de l'effet du ZnO sur les propriétés des verres et des glaçures élaborées

Dans cette partie, nous avons préparé trois verres désignés par : GW6-Zn0, GW6-Zn4, GW6-Zn12, tous les échantillons contiennent 6% de WO<sub>3</sub>, contenant : 0, 4 et 12% de l'oxyde de zinc ZnO.

Tableau III-12 Vitesses de chauffage, concentration de  $WO_3$  et ZnO et couleur des verres et glaçures étudiés (T: Transparent ; TS: Translucide, OB: Opaque blanc).

Verres	Vitesse de chauffage	WO <sub>3</sub>	ZnO	Transparence
GW6-Zn0		6	0	OB
GW6-Zn4		6	4	OB
GW6-Zn12		6	12	Т
Glaçures	Vitesse de chauffage	WO <sub>3</sub>	ZnO	Transparence
EGW6-Zn0-55	55	6	0	OB
EGW6-Zn4-55	55	6	4	OB
EGW6-Zn12-55	55	6	12	OB
EGW6-Zn0-10	10	6	0	OB
EGW6-Zn4-10	10	6	4	OB
EGW6-Zn12-10	10	6	12	OB

Six glaçures blanches ont été également obtenues (voir le tableau III.12), elles ont été désignés de la même manière que les verres préparés, mais en commençant par un E et terminant par la vitesse de chauffage de la même façon de la première étude (Figure II.3), trois glaçures ont été chauffées avec une vitesse de 55 °C.min<sup>-1</sup>(EGW6-Zn0-55, EGW6-Zn55, EGW6-Zn12-55). Et trois glaçures ont été obtenus avec une vitesse lente de 10 °C.min<sup>-1</sup> utilisons un four de fusion pour obtenir des glaçures sans taches noirs (tableau III.12). Ce changement de vitesse de traitement nous a permis d'analyser l'effet de la différence entre le cycle de chauffage rapide (utilisé aussi dans l'industrie) et le cycle de chauffage désigné ici lent selon sa vitesse et qui est équivalent à une fusion du mélange (Verre+CMC+TPF+H<sub>2</sub>O) sur une plaque de céramique. Nous allons analyser cette différence entre les deux types de traitement thermique sur les propriétés morphologique et optiques des glaçures préparées.

## III.3.1 Analyse des verres

#### III.3.1.1 Analyse thermique par DSC

L'analyse DSC des verres contenants 6% de WO<sub>3</sub> et 0, 4, 12% de ZnO a été effectué avec une vitesse de chauffage de  $10 \,^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>, les résultats sont montrés sur la figure III.27-(a). Dans les trois courbes DSC, un petit effet endothermique est observé entre 600 et 630°C qui correspond à la température de transition vitreuse  $T_g$ , cet effet qui apparait aussi clairement dans la figure III.27-(b) qu'elle présente les dérivatives des courbes DSC. Un grand pic exothermique a été également observé sur les courbes DSC des échantillons GW6-Zn0, GW6-Zn4 entre 800 et 900°C ce qui peut être attribué à la température de cristallisation de la scheelite CaWO<sub>4</sub>, comme il sera montré sur les analyses DRX au-dessous. Il est a noté également sur les courbes DSC un effet endothermique entre  $1280 \, \text{et} \, 1300 \,^{\circ}\text{C}$  qui est attribué aux températures de fusions  $T_m$  des verres préparés. Les températures caractéristiques de transition vitreuse  $T_g$ , de cristallisation  $T_p$  et de fusion  $T_m$  sont illustrées dans le tableau III.13.

Les températures  $T_g$  et  $T_m$  obtenues dans cette partie sont proches à celles trouvées pour les échantillons qui contient 6% de WO<sub>3</sub> et 8% de ZnO de la première étude expérimentale  $(T_g=617^{\circ}\text{C}, T_p=820^{\circ}\text{C}, \text{ et } T_m=1288^{\circ}\text{C})$ , nous notons également un déplacement du pic de cristallisation  $T_p$  vers des températures plus élevées.

Les tests DSC ont montrés que l'augmentation de ZnO dans la structure du verre entraîne une diminution progressive de la température  $T_g$ , comme expliqué par Sułowska *et al.*[114], les changements des valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) pourraient être expliqués en fonction de la nature des liaisons chimiques dans la structure des verres. D'autre part, Atamnia *et al.* [115] ont constatés également dans une étude récente que  $T_g$  diminue lorsque

ZnO est ajouté à la matrice du verre, et ils ont expliqué que ce changement de  $T_g$  est dû au fait que ces matériaux contiennent des quantités importantes d'oxydes fondants..

Verres	$T_g(^{\circ}\mathrm{C})$	$T_p(^{\circ}\mathrm{C})$	$T_m(^{\circ}\mathrm{C})$
GW6-Zn0	624	847	1288
GW6-Zn4	614	849	1286
GW6-Zn12	604	850	1283

Tableau III-13 Température caractéristiques (DSC) des verres.

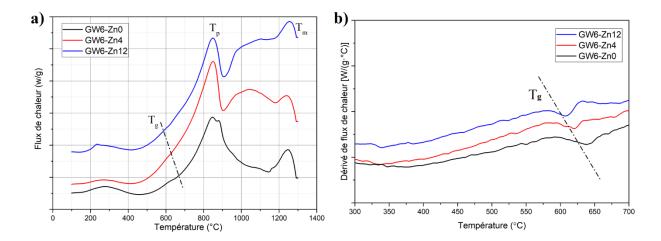


Figure III-27 (a) Courbes DSC des verres contenants différents pourcentages de ZnO, (b) Les dérivées des courbes DSC dans l'intervalle de température 300-700 °C.

#### III.3.1.2 Analyse DRX des verres

Les diffractogrammes DRX des verres obtenus dans cette étude sont illustrés dans la figure III.28, les courbes montrent que l'échantillon GW6-Zn12 est vitreux et ne présente aucun pic de phase cristalline dans sa courbe DRX, par contre les échantillons GW6-Zn0, GW6-Zn4 contient des pics de cristallisation similaire à celle obtenus dans la section (III.1.3.6) pour le GW12, aussi les pics correspondent à la scheelite tétragonale CaWO4.

Ces résultats aussi (comme celle de la première étude expérimentale) ne sont pas en corrélation avec ceux obtenus par DSC (Figure III.22) car les verres sont soumis à un chauffage durant l'analyse DSC équivalent au chauffage de cycle thermique de préparation des glaçures. Ici le verre GW6-Zn12 contenant la quantité la plus élevée de ZnO (12%) est vitreux dans le DRX. En effet, une séparation de phase cristalline est éventuellement crée par l'augmentation de la quantité du ZnO [116], ce résultat est en accordance avec celui obtenu dans la section III.1.6 pour GW6 qui contient 8% de ZnO et qui a été vitreux dans le DRX des verres, et également cristallisé dans le cas de glaçure. Du même, l'analyse par DRX a révélé que GW6 avait au début une structure vitreuse, et après traitement thermique de cycle rapide, les glaçures

se sont cristallisées. Il faut mentionner que ces interprétations seront confirmées par les analyses Raman et les micrographies MEB dans les sections suivantes.

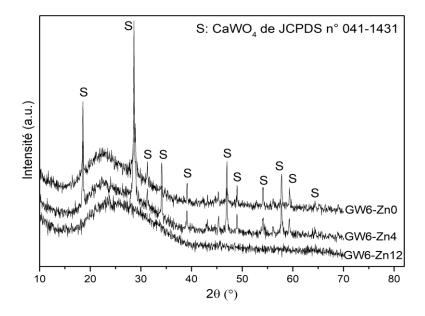


Figure III-28 Diffractogrammes des rayons X des verres contenants différents pourcentages de ZnO.

## III.3.1.3 Analyse des verres et des glaçures par spectroscopie Raman

Les spectres obtenus par analyse Raman des verres sont illustrés dans la Figure III.29. Dans ce cas, l'échantillons GW6-Zn12 qui contient une haute quantité de ZnO (12%) et 6% de WO<sub>3</sub> présente deux larges bandes typiques des structures de verre silicaté dans les régions spectrales 400-600 cm<sup>-1</sup> et 900-1200 cm<sup>-1</sup>, les verres GW6-Zn0 et GW6-Zn4 présentent au moins six pics sur ces deux larges bandes correspondant à la matrice vitreuse. Comme dans le cas de la première étude (cas glaçures). Comme montré précédemment dans la section III.1.6.3, ces pics Raman sont situés à 208, 331, 399, 795, 838 et 912 cm<sup>-1</sup> et, à l'exception de celui situé à 208 cm<sup>-1</sup>, ils correspondent tous à des modes internes de liaisons W-O où des vibrations de flexion et d'étirement qui se produisent dans le tétraèdre WO<sub>4</sub><sup>2</sup> des cristaux CaWO<sub>4</sub> de scheelite [100]. Le pic situé à 208 cm<sup>-1</sup> est dû au mode externe des liaisons W-O dans le CaWO<sub>4</sub>.

La Figure III.30 présente les spectres Raman des glaçures EGW6-Zn0-55, EGW6-Zn4-55 et EGW6-Zn12-55, obtenus à partir des verres GW6-Zn0, GW6-Zn4 et GW6-Zn12. Dans ce cas tous les échantillons (glaçures) présentent les six pics corresponds à la formation de la scheelite sur les deux larges bandes de la matrice vitreuse. Ce qui montre que EGW6-Zn12-55 se cristallise après le processus de cycle de traitement thermique des glaçures élaborés.

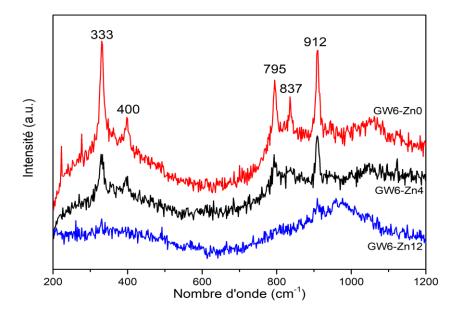


Figure III-29 Spectres Raman des verres contenants différents concentration de ZnO.

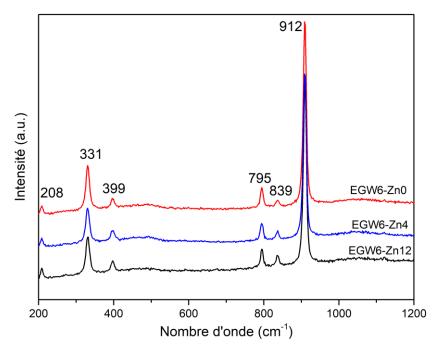


Figure III-30 Spectres Raman des glaçures contenants différents concentration de ZnO.

#### III.3.2 Analyse des glaçures par MEB couplé à la technique EDX

Dans cette partie les glaçures obtenues par cycle de traitement thermique rapide (vitesse de chauffage 55°C) et lent (10°C) ont été analysés, Afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur la morphologie des scheelite CaWO<sub>4</sub>. Les Micrographies MEB des glaçures EGW6-Zn0 à EGW6-Zn12 traités à 55°C.min<sup>-1</sup> montrées dans la Figure III.31. Les phases cristallites avec des morphologies de forme de pyramide et bipyramide sont observées dans toutes les glaçures contenant 6% de WO<sub>3</sub> et de différents concentration de ZnO. Les morphologies de forme de flèches sont observées dans cette étude uniquement dans la glaçure

EGW6-Zn0-55. Ces phases cristallines qui correspondent à la scheelite CaWO<sub>4</sub> confirme les résultats obtenus sur les spectres Raman des glaçures contenants différentes concentrations de ZnO. (Le verre GW6-Zn12-55 a été cristallisé après le processus de traitement de glaçure).

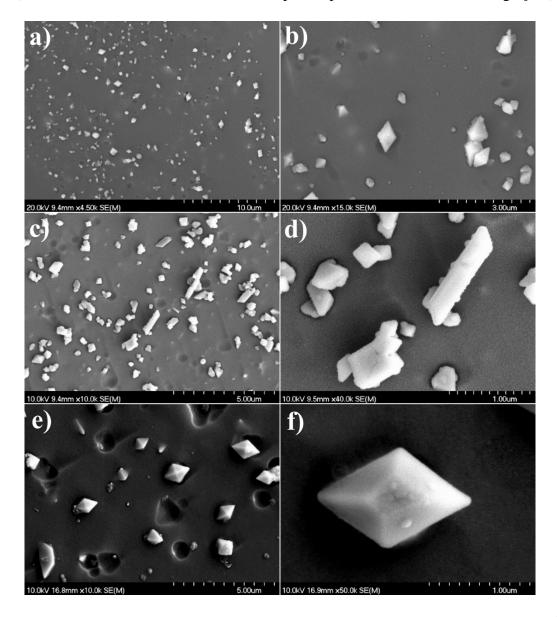


Figure III-31 Micrographies MEB des glaçures EGW6-Zn0 à EGW6-Zn12 traités à 55 °C.min-1.

D'autre part, la figure III.32 illustre les Micrographies MEB des glaçures EGW6-Zn-0 à 12 traités à 10 °C.min<sup>-1</sup>, dans cette figure nous observons une grande différence dans la morphologie des phases cristallines de scheelite CaWO4, où nous remarquons l'absence des phases cristallines sous forme de flèche, pyramide et bipyramide dans le cas des glaçures EGW6-Zn0-10 et EGW6-Zn4-10 (figure III.32-a, b, c, d), et nous observons que les morphologies des phases cristallines sont changées à des différentes formes comme il est montré ci-dessous. Ces changements sont pratiquement causés par le cycle de chauffage lent qui donne suffisamment de temps aux cristaux pour se développer et croître. Les morphologies

de forme de flèche sont observées dans la glaçure EGW6-Zn12-10, mais ils ne sont pas observés de la même façon dans la première étude expérimentale, et dans la plupart des cas se trouvent sous forme de flèche déformé comme montre la figure III.32-e. L'effet de ce changement de morphologie des phases cristalline provoqué par le traitement thermique est très intéressant, et dans la section suivante nous allons analyser cet effet sur les propriétés optiques des glaçures.

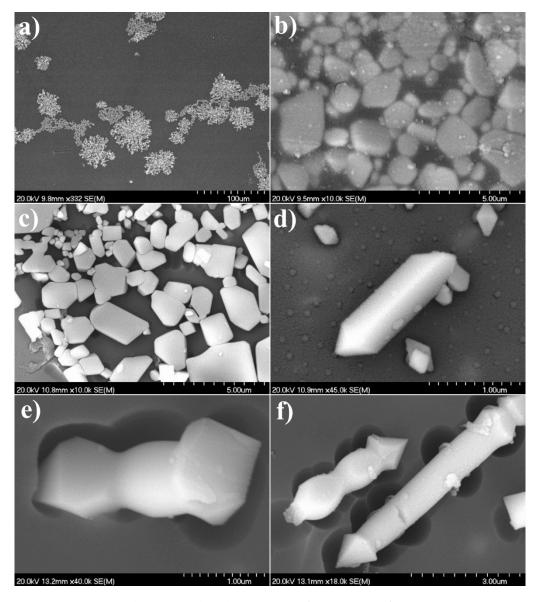


Figure III-32 Micrographies MEB des glaçures EGW6-Zn0 à EGW6-Zn12 traités à 10 °C.min<sup>-1</sup>.

De plus, l'analyse EDX a été effectué pour tous les échantillons de cette étude, sur les cristaux et sur la matrice de verre, La Figure III.33 présente l'analyse EDX de la glaçure EGW6-Zn0 pour une phase cristalline de forme de flèche déformé et a confirmé aussi que les cristaux présentaient toujours CaO et WO<sub>3</sub> dans leur composition, et dans la matrice de verre tous les oxydes apparaissaient, des résultats similaires ont été obtenus dans la première étude de l'effet de WO<sub>3</sub>.

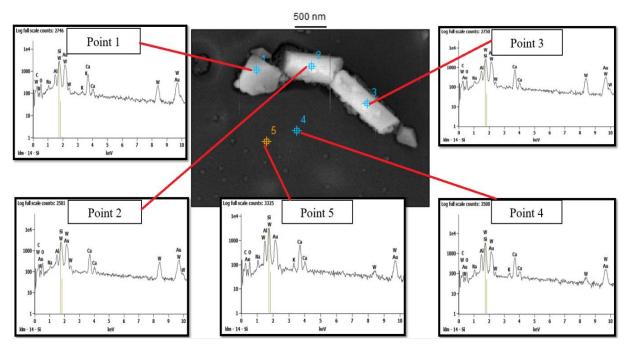


Figure III-33 EDX de la glaçure EGW6-Zn0.

## III.3.3 Analyse optique des glaçures contenant des différentes concentrations de ZnO

Dans cette partie nous discutons la réflectance UV-Vis-IR, la couleur à travers les facteurs chromatiques L\*a\*b\* et la réflectance solaire  $\rho(SW)$  des glaçures traitées afin d'analyser la différence entre l'effet des deux types de traitement thermique sur les propriétés optiques des glaçures, une comparaison a été également faite entre l'effet du type de traitement thermique et celui de WO<sub>3</sub> que nous avons déjà présenté précédemment.

#### III.3.3.1 La réflectance UV-Vis-IR

La figure III.34 illustre les spectres de réflectance dans la gamme de longueur d'onde 280-2500 nm de toutes les glaçures contenant différentes quantités de ZnO et traitées par les deux types de chauffage. Dans la partie visible du spectre de réflectance 400-750nm, le spectre de réflectance atteint des valeurs proches entre 79% et 85%, ces résultats ne peuvent pas être attribué à la concentration de ZnO dans les glaçures, car nous n'observons pas une relation monotone entre la concentration de ZnO dans les glaçures et les valeurs de réflectance dans la gamme de longueur d'onde du visible, la valeur maximale est trouvée pour EGW6-Zn4-55 d'environ 85 % de réflectance et la valeur minimale été pour EGW6-Zn12-55 (proche à 80%), ces résultats peuvent être causés par les points noirs qui sont apparus dans les glaçures traitées avec une vitesse de 55°C.min<sup>-1</sup>, aussi dans le cas des glaçures traitées avec 10°C.min<sup>-1</sup> ou le problème des point noirs est largement minimisé, les résultats de réflectance de ces derniers peut être attribué à la déformation des phase cristallines de scheelite comme il est montré au-

dessus dans les image MEB. Dans cette figure III.34, et dans la gamme d'onde de l'infrarouge il est autrement observé que l'addition de 4 % de ZnO conduit à une augmentation légère de la réflectance IR. Les valeurs minimales de réflectance ont été trouvées pour la glaçures EGW6-Zn0-10 (71%) et avec 4% de ZnO la réflectance augmente à une valeurs moyenne d'environ 73%. Du même dans cette gamme de longueur d'onde IR, l'addition de 12% de ZnO augmente la réflectance IR à des valeurs proches de 76%, où la valeur maximale été trouvée pour la glaçure EGW6-Zn12-55. Il est aussi notable dans la figure III.34 que toutes les glaçures traitées avec 55 °C.min<sup>-1</sup> ayant des valeurs de réflectance IR légèrement supérieurs à celles traitées avec une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>, même s'ils contiennent le problème des points noirs, ce qui est concédé un résultat important et qui peut être corrélé avec les morphologies des phases cristallines comme il est présenté précédemment dans la section III.1.7 et sur les figures de III.4 à III.10.

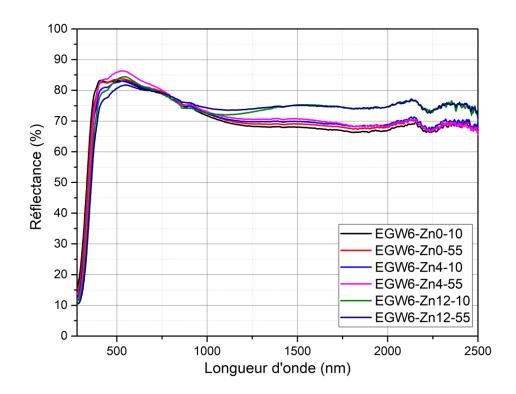


Figure III-34 Spectres de réflectance des glaçures contenant différentes quantités de ZnO et traitées par deux types de traitement thermique.

# III.3.3.2 Facteurs chromatiques L\*a\*b\* et l'indice de blancheur W\*

Les résultats du tableau III.14 montrent que le facteur chromatique L\* prend des valeurs entre 96 et 98 pour les glaçures traitées avec une vitesse de 55°C.min<sup>-1</sup>. Ici, également comme déjà discuté dans la section précédente (de réflectance dans la gamme d'onde du visible) les valeurs de L\* varie indépendamment de la teneur de ZnO dans les glaçures, cet effet peut être

causé par le grand nombre de points noirs qui affecte la couleur blanche des glaçures, ce qui se traduit sur la valeur de L\*.

Par contre, pour les glaçures traitées avec une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> dans lesquelles le problème des points noirs est largement minimisé, l'ajout de ZnO dans les glaçures a pu augmenter les valeurs de L\* de 94.23, aussi des valeurs de l'ordre de 94.75 et 95.07, respectivement pour les glaçures EGW6-Zn0-10 et EGW6-Zn4-10 ont été obtenus. Par comparaison de ces valeurs de L\* obtenus avec la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> avec les valeurs de L\* obtenus avec 55°C.min<sup>-1</sup>, on trouve que les glaçures obtenues par cycle de chauffage rapide ayant toujours des valeurs les plus élevés de L\* bien que ces glaçures ayant plus des taches noirs reparties sur toute la surface des glaçures, ce résultat peut être également attribué à la morphologie cristalline comme il a été déjà discuté précédemment.

Les résultats de l'indice de blancheur  $W^*$  (Tableau III.14) sont en accords avec les valeurs de L\*, i.e. les glaçures obtenues par cycle de chauffage rapide ayant toujours les valeurs les plus élevés de  $W^*$ , avec une valeurs maximale obtenus de 97.62 pour la glaçure EGW6-Zn4-55.

D'autre part, les valeurs de a\* et b\* des glaçures préparées avec une vitesse de chauffage rapide (55°C.min<sup>-1</sup>) présentent des valeurs variables et ne peuvent pas corréler avec la concentration de ZnO à cause de problème des taches noirs, par contre les valeurs de a\* et b\* des glaçures préparées avec une vitesse de chauffage lente (10°C.min<sup>-1</sup>) sont en accord avec la concentration de ZnO dans les glaçures, L'augmentation continue des valeurs de a\* et b\* indique que l'intensité de la couleur dépend de la concentration des défauts d'oxygène dans la structure des échantillons, la même chose qui a été constaté également lors de l'étude du l'effet de la concentration de WO<sub>3</sub> sur les facteurs chromatiques.

### III.3.3.3 Indice de réflectance solaire $\rho(SW)$

L'indice de réflectance solaire(SW) a été calculé à partir des spectres de réflectance des glaçures (équation I.19), appliquée sur la gamme de longueur d'onde 280-2500 nm. Les résultats ont été illustrés sur le Tableau III.14. Dans ce cas, les valeurs de  $\rho(SW)$  ont montré une augmentation en fonction de la concentration de ZnO dans les glaçures préparées avec les deux vitesses adoptées pour les traitements thermiques. D'autre part, on constate de plus que les valeurs de  $\rho(SW)$  augmentent légèrement lorsque ZnO est ajouté aux glaçures traitées avec une vitesse lente ( $10^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>) et prend des valeurs entre 74% à 75%. Cependant, dans le cas des glaçures traitées avec une vitesse rapide ( $10^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>),  $\rho(SW)$  présente des valeurs plus élevées comprise entre 75.97% et 80.52% avec la valeur maximale pour l'échantillons EGW6-Zn12-

55, qui présente des morphologies sous forme de flèche d'extrémité pyramidale et des pyramides dans sa matrice vitreuse.

Par comparaison des résultats de réflectance solaire pondéré  $\rho(SW)$  de ces glaçures préparées avec 6% de WO3et différentes concentrations de ZnO avec les résultats de la première étude (8% de ZnO) et différentes concentrations de WO3, nous notons ici que les glaçures EGW6-Zn4 (4% de ZnO) et EGW6-Zn12 (12% de ZnO) présente des valeurs de  $\rho(SW)$  plus élevée que celle de la glaçure EGW12-55 (12% de WO3 et 8% de ZnO), et dépasse 80% pour la glaçure qui contient 12% de ZnO.

Tableau III-14 Facteurs chromatiques, Réflectance solaire  $\rho(SW)$ . Énergie du gap  $(Eg_{opt})$  et indice de blancheur  $(W^*)$ .

Glaçures	L*	a*	b*	ρ(SW)	$Eg_{opt}(eV) (n_g=2)$	<i>W</i> *
EGW6-Zn0-55	96,72	-1.11	-0.45	75.97	4.06	96.50
EGW6-Zn4-55	98,55	-1.87	0.22	79.45	3.88	97.62
EGW6-Zn12-55	96,58	-1.63	1.34	80.52	3.85	95.98
EGW6-Zn0-10	94,23	-0.71	-1.92	74.22	4.02	93.87
EGW6-Zn4-10	94,75	-0.40	-1.13	75.01	3.87	94.61
EGW6-Zn12-10	95,07	-0.08	-0.26	75.34	3.82	95.06

### III.3.3.4 Analyse d'énergie du gap Egopt

Dans le tableau III.14 présente les valeurs du gap ( $Eg_{opt}$ ) en fonction de la concentration de ZnO dans les glaçures. Les énergies de gap optiques ont été calculées à partir des spectres de réflectance des glaçures pour les transitions indirectes ( $n_g$ =2), et il a été constaté que le gap optique ( $Eg_{opt}$ ) diminuait de 4,06 à 3,85 eV lorsque la concentration en ZnO augmentait, cette diminution peut être causé par une augmentation du nombre des liaisons de l'oxygène nonpontant dans la matrice de verre, des résultats similaires ont été trouvées par Mohd *et al.*[117] et Wahab *et al.*[118], où il a été constaté que l'addition de ZnO au verre de silice (SLS) a fait diminuer l'énergie du gap par une augmentation de nombre de liaison de l'oxygène non-pontant dans la matrice du verre.

Les modifications de ces liaisons de l'oxygène dans le réseau du verre vont modifier les caractéristiques d'absorption des glaçures. Lorsque le matériau absorbe un photon de lumière incidente, un électron est excité vers un niveau d'énergie plus élevé. Cette transition de l'électron peut être directe (sans mécanisme assisté par les phonons) ou indirecte.[118]

Dans la transition directe, un électron produit par la différence d'énergie sous forme de photon de lumière est transféré de la bande de conduction à l'état vide de la bande de valence.

Pour la transition indirecte, un électron de la bande de conduction est indirectement transféré vers la bande de valence et subit un changement de quantité de mouvement et un changement d'énergie. Cette différence entre la structure de bande directe et indirecte est très importante pour choisir le matériau à utiliser dans un dispositif en fonction des besoins en énergie lumineuse.[118]

## III.3.4 Synthèse 3

L'effet de l'ajout de ZnO sur les propriétés des glaçures à base de silice a été analysé dans cette étude, deux types de cycles de chauffage ont été utilisés pour la préparation des glaçures, l'influence des deux types de traitement thermique sur les propriétés optiques a également été étudiée.

Les résultats montrent que l'énergie du gap diminue lorsque le ZnO est ajouté aux glaçures. Par contre, la réflectance dans la gamme des longueurs d'onde du proche infrarouge et l'indice de réflectance solaire augmentent avec la teneur en ZnO, ainsi qu'avec la vitesse de chauffage utilisée lors de l'élaboration des glaçures. D'autre part, des valeurs proches et supérieures à 80% ont été atteintes pour la réflectance solaire.

Les valeurs du facteur chromatique L\* et de l'indice de blancheur W\* ont été trouvés inférieur par rapport à celles obtenues dans la première étude (effet de la teneur en WO<sub>3</sub>), ces résultats de couleur sont affectés par le problème des points noirs.

Le traitement thermique lent donne suffisamment de temps aux phases cristallines de scheelite pour se développer et croître et ensuite changer les morphologies en différentes formes, et ceci résulte en une diminution de la couleur blanche et de la réflectance par rapport aux glaçures à cycle de cuisson rapide.

# Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, des verres à base de silice ont été développés afin de produire des glaçures de haute réflectance solaire et de haute blancheur avec de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, en vue d'une application pour atténuer le problème mondial du réchauffement climatique de la planète, ou plus particulièrement pour contrer l'effet d'ilot de chaleur (ICU) dans les grandes villes par réflexion de la chaleur venant du soleil. La bonne connaissance des caractéristiques intrinsèques des verres comme la réflectance, transmittance, absorbance et l'indice de réfraction permet de contrôler précisément ces caractéristiques par des ajouts très appropriés des éléments chimiques tels que le trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub>.

Dans cette recherche, nous avons étudié les effets des différentes concentrations de l'oxyde de tungstène  $WO_3$  ajoutés à la composition du verre aluminoborosilicate sur la réflectance UV-Vis-IR, l'indice de blancheur ( $W^*$ ) et l'opacité. Cette étude expérimentale, a été accompagnée d'une analyse structurale et microstructurale ainsi que des caractérisations : optiques, mécaniques, thermique, structurale et morphologique des verres et des revêtements vitreux développés au laboratoire de l'Institut des Céramiques et Verres (ICV-Madrid).

Dans la première partie expérimentale, l'ajout de WO<sub>3</sub> au verre de départ aluminoborosilicate jusqu'à 12 % en poids a produit une opacité (dans le visible) et une augmentation de la blancheur et de la réflectance solaire à des valeurs très élevés, provoquées par la formation de scheelite CaWO<sub>4</sub>, Même tendance a été constatée lors de l'étude de l'effet du traitement thermique lors de l'élaboration d'une glaçure contenant 6% de WO<sub>3</sub>. L'absence de transparence est due à la formation des phases cristallines de la scheelite de structure tétragonale centrée, ces cristaux qui ont montrés de différentes morphologies qui n'ont jamais été vus dans la littérature avec des formes de double flèche. À des concentrations de WO<sub>3</sub> inférieures à 6 % en poids, les glaçures sont transparentes pour 0 et 1% de WO<sub>3</sub>. Par contre, elles sont translucides pour les nuances à 3% de WO<sub>3</sub>, présentent une réflectance solaire moyenne de 50%, on note également une absence complète de la scheelite CaWO<sub>4</sub>.

Pour la deuxième partie expérimentale, un faible pourcentage de WO<sub>3</sub> est ajouté dans le verre parent, afin d'étudier l'effet de ce dernier sur la bande du gap optique des verres préparés, les résultats ont montré que la bande du gap diminue lorsque WO<sub>3</sub> est ajouté dans le verre, ce qui nous a permis de conclure que WO<sub>3</sub> agit dans la matrice du verre comme modificateur de réseau vitreux, ce qui augmente le nombre des ions de l'oxygène non pontant dans le verre. D'autre part, la transmission, l'absorption et la réflexion des verres élaborés ont été analysées,

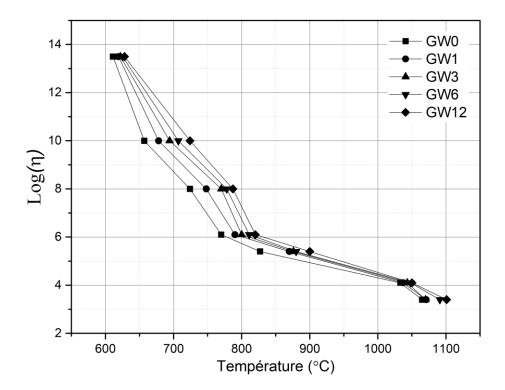
les résultats trouvés sont en corrélation avec les résultats de la première partie expérimentale. L'effet du cycle de traitement thermique sur le gap optique et sur les autres propriétés optiques a été également étudié, ou nous avons trouvé que le traitement thermique peut augmenter légèrement le gap optique en affectant de plus les autres caractéristiques du verre.

Ainsi, on peut affirmer sur la base de cette étude que l'ajout seul de WO<sub>3</sub> et sa combinaison avec le verre aluminoborosilicate a un grand effet positif sur l'augmentation de la réflectance solaire et la luminosité des nuances étudiées (couleur blanche). En principe, tous les mécanismes d'amélioration de la réflectance et de la couleur (blanche) peuvent être appliqués à l'amélioration des revêtements en céramiques, le véritable défi résidera, sans doute, dans la mise en œuvre.

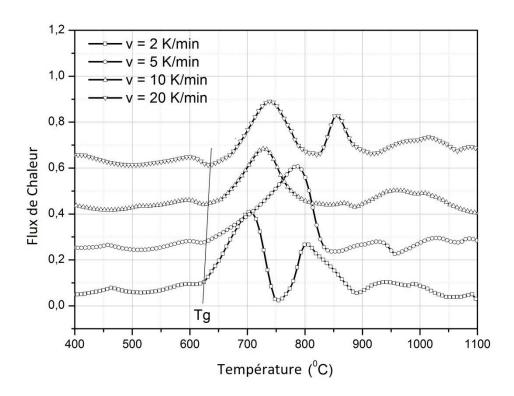
Finalement, nous projetons dans l'avenir proche de développer des revêtements céramiques avec faible coût de production, dans le but d'industrialiser le produit. Nous focaliserons notre recherche sur l'effet des différents oxydes modificateurs sur les propriétés des verres et des revêtements, de plus, l'effet de la morphologie des cristaux de scheelite sur les propriétés et les caractéristiques des revêtements sera entrepris.

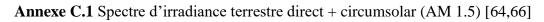
# **Liste des Annexes**

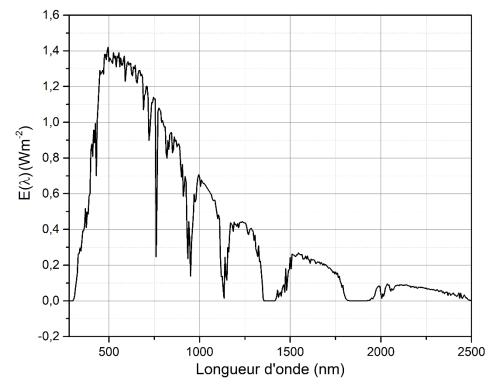
Annexe A Courbes de viscosité des verres préparés, les valeurs des viscosités ont été déterminées à partir des analyse HSM.



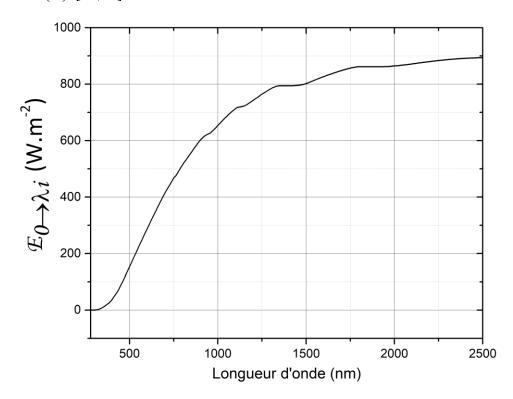
**Annexe B** Analyses DSC du verre GW12 à différentes vitesses de chauffage, 2, 5, 10 et 20 K/min, utilisées pour le calcul de l'indice de fragilité.



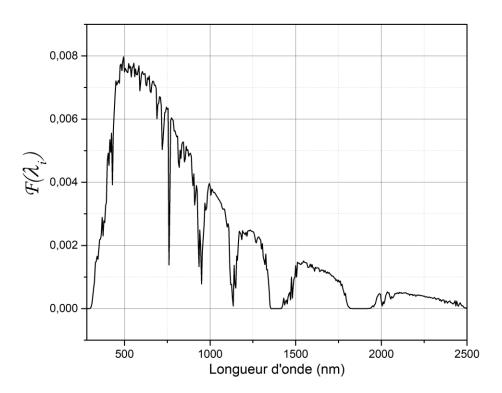




**Annexe C.2** Courbe d'irradiance intégrée  $(E_{0\to\lambda i})$  utilisés pour déterminer les facteurs de pondération  $F(\lambda i)$ . [64,66]



**Annexe C.3** Fonction du facteurs de pondération  $F(\lambda i)$  utilisés pour déterminer la réflectance solaire  $\rho(SW)$ . [64,66]



### Références

- [1] H. Akbari, M. Pomerantz, H. Taha, Cool surfaces and shade trees to reduce energy use and improve air quality in urban areas, Sol. Energy. 70 (2001) 295–310. https://doi.org/10.1016/S0038-092X(00)00089-X.
- [2] O. Aleksandrowicz, M. Vuckovic, K. Kiesel, A. Mahdavi, Current trends in urban heat island mitigation research: Observations based on a comprehensive research repository, Urban Clim. 21 (2017) 1–26. https://doi.org/10.1016/j.uclim.2017.04.002.
- [3] S.W. Kim, R.D. Brown, Urban heat island (UHI) variations within a city boundary: A systematic literature review, Renew. Sustain. Energy Rev. 148 (2021) 111256. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111256.
- [4] Z. Li, M. Zhao, J. Zeng, C. Peng, J. Wu, High-solar-reflectance building ceramic tiles based on titanite (CaTiSiO5) glaze, Sol. Energy. 153 (2017) 623–627. https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.04.033.
- [5] H.L. Macintyre, C. Heaviside, X. Cai, R. Phalkey, Comparing temperature-related mortality impacts of cool roofs in winter and summer in a highly urbanized European region for present and future climate, Environ. Int. 154 (2021) 106606. https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106606.
- [6] Achour-Bouakkaz Nawel, La Relation entre l'ilot de chaleur urbain, phénomène du changement climatique et la densité du plan bati : cas de la ville d'Alger, Thèse de doctorat, Université Des Frères Mentouri Constantine 1, 2006.
- [7] Thermal Comfort Conditions in Outdoor Urban Spaces: Hot Dry Climate -Ghardaia-Algeria | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.10.025.
- [8] F. Bourbia, F. Boucheriba, Impact of street design on urban microclimate for semi arid climate (Constantine), Renew. Energy. 35 (2010) 343–347. https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.07.017.
- [9] K. Mehaoued, B. Lartigue, Influence of a reflective glass façade on surrounding microclimate and building cooling load: Case of an office building in Algiers, Sustain. Cities Soc. 46 (2019) 101443. https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101443.
- [10] M. Hendel, K. Azos-Diaz, B. Tremeac, Behavioral adaptation to heat-related health risks in cities, Energy Build. 152 (2017) 823–829. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.11.063.
- [11] P. Lin, S.S.Y. Lau, H. Qin, Z. Gou, Effects of urban planning indicators on urban heat island: a case study of pocket parks in high-rise high-density environment, Landsc. Urban Plan. 168 (2017) 48–60. https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2017.09.024.
- [12] D. Lai, W. Liu, T. Gan, K. Liu, Q. Chen, A review of mitigating strategies to improve the thermal environment and thermal comfort in urban outdoor spaces, Sci. Total Environ. 661 (2019) 337–353. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.062.
- [13] B.-J. He, Towards the next generation of green building for urban heat island mitigation: Zero UHI impact building, Sustain. Cities Soc. 50 (2019) 101647. https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101647.
- [14] C. Ferrari, A. Muscio, C. Siligardi, T. Manfredini, Design of a cool color glaze for solar reflective tile application, Ceram. Int. 41 (2015) 11106–11116. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.058.
- [15] A.K.V. Raj, P. Prabhakar Rao, S. Sameera, S. Divya, Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications, Dyes Pigments. 122 (2015) 116–125. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.021.
- [16] E.S. Cozza, M. Alloisio, A. Comite, G. Di Tanna, S. Vicini, NIR-reflecting properties of new paints for energy-efficient buildings, Sol. Energy. 116 (2015) 108–116. https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.004.

- [17] M. Gajek, J. Partyka, M. Leśniak, A. Rapacz-Kmita, Ł. Wójcik, Gahnite white colour glazes in ZnO–R2O–RO–Al2O3–SiO2 system, Ceram. Int. 44 (2018) 15845–15850. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.265.
- [18] Y. Yu, H. Su, C. Peng, J. Wu, Submicro-zirconia crystal-intergrown zircon opaque glaze, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 652–659. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.044.
- [19] R. Li, M. Lv, J. Cai, K. Guan, F. He, W. Li, C. Peng, P. Rao, J. Wu, Development of sapphirine opaque glazes for ceramic tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 5632–5636. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.015.
- [20] S. Sun, H. Ding, W. Ao, Y. Liu, L. Chang, J. Zhang, Preparation of a CaCO3-TiO2 composite based opaque glaze: Insight into the mechanism of opacification and glaze yellowing inhibition, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 6171–6180. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.063.
- [21] Z. Li, Y. Yang, C. Peng, J. Wu, Effects of added ZnO on the crystallization and solar reflectance of titanium-based glaze, Ceram. Int. 43 (2017) 6597–6602. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.137.
- [22] M. Gajek, J. Partyka, A. Rapacz-Kmita, K. Gasek, Development of anorthite based white porcelain glaze without ZrSiO4 content, Ceram. Int. 43 (2017) 1703–1709. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.140.
- [23] J. Cai, M. Lv, K. Guan, Q. Sun, C. Peng, J. Wu, Y. Liu, Development of spinel opaque glazes for ceramic tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 297–302. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.037.
- [24] B. Tarhan, M. Tarhan, T. Aydin, Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production, Ceram. Int. 43 (2017) 3107–3112. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.123.
- [25] S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, Advanced electrochromic devices based on WO3 thin films, Electrochimica Acta. 46 (2001) 2145–2150. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00393-0.
- [26] M. Ataalla, A.S. Afify, M. Hassan, M. Abdallah, M. Milanova, H.Y. Aboul-Enein, A. Mohamed, Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review, J. Non-Cryst. Solids. 491 (2018) 43–54. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.050.
- [27] H. Fares, I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Férid, Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO3 adding, J. Non-Cryst. Solids. 396–397 (2014) 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.012.
- [28] H. Zheng, Y. Tachibana, K. Kalantar-zadeh, Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO3, Langmuir. 26 (2010) 19148–19152. https://doi.org/10.1021/la103692y.
- [29] L. Bih, M. Azrour, B. Manoun, M.P.F. Graça, M.A. Valente, Raman Spectroscopy, X-Ray, SEM, and DTA Analysis of Alkali-Phosphate Glasses Containing WO 3 and Nb 2 O 5, J. Spectrosc. 2013 (2013) 1–10. https://doi.org/10.1155/2013/123519.
- [30] G. Li, S. Zhang, C. Guo, S. Liu, Absorption and electrochromic modulation of near-infrared light: realized by tungsten suboxide, Nanoscale. 8 (2016) 9861–9868. https://doi.org/10.1039/C5NR09147K.
- [31] G. Tammann, Der glaszustand, (1933).
- [32] J. Wong, C.A. Angell, Glass: structure by spectroscopy, n.d.
- [33] J. Zarzycki, Les Verres et l'état vitreux Masson, Paris, 1982.
- [34] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, J. Non-Cryst. Solids. 471 (2017) 490–495. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- [35] J. Barton, C. Guillemet, Le verre, science et technologie, EDP sciences, Les Ulis, 2005.
- [36] W.-E. Matthes, A. Avon, Emaux et glaçures céramiques: Plus de 1100 formules, Editions Eyrolles, 2011.

- [37] I. Gutzow, J. Schmelzer, The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization, 1995. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-03187-2 (accessed June 11, 2019).
- [38] W. Höland, G.H. Beall, Glass-ceramic technology, Second edition, Wiley; The American Ceramic Society, Hoboken, New Jersey: [Westerville, Ohio], 2012.
- [39] Updated definition of glass-ceramics | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.
- [40] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou, Updated definition of glass-ceramics, J. Non-Cryst. Solids. 501 (2018) 3–10. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.
- [41] R.C. da Silva, S.A. Pianaro, S.M. Tebcherani, Preparation and characterization of glazes from combinations of different industrial wastes, Ceram. Int. 38 (2012) 2725–2731. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.041.
- [42] D.W. Richerson, The magic of ceramics, American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [43] B. Karasu, G. Yüksel, N. Uysal, THE RECENT DEVELOPMENTS IN CERAMIC GLAZES, Sci. Artic. (2020) 14.
- [44] Priddy, B, The History of Glazing, Our Pastimes. (2017). https://ourpastimes.com/the-history-of-glazing-12311173.html (accessed August 29, 2021).
- [45] N. Baheiraei, F. Moztarzadeh, M. Hedayati, Preparation and antibacterial activity of Ag/SiO2 thin film on glazed ceramic tiles by sol–gel method, Ceram. Int. 38 (2012) 2921–2925. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.068.
- [46] Y. Qi, B. Xiang, J. Zhang, Effect of titanium dioxide (TiO2) with different crystal forms and surface modifications on cooling property and surface wettability of cool roofing materials, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 172 (2017) 34–43. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.017.
- [47] S. Wang, C. Peng, Z. Huang, J. Zhou, M. Lü, J. Wu, Clustering of zircon in raw glaze and its influence on optical properties of opaque glaze, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 541–547. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.018.
- [48] S. Teixeira, A.M. Bernardin, Development of TiO2 white glazes for ceramic tiles, Dyes Pigments. 80 (2009) 292–296. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.07.017.
- [49] M. elikbilek, A. Erin, S. Ayd, Crystallization Kinetics of Amorphous Materials, in: Y. Mastai (Ed.), Adv. Cryst. Process., InTech, 2012. https://doi.org/10.5772/35347.
- [50] P.F. James, Y. Iqbal, U.S. Jais, S. Jordery, W.E. Lee, Crystallisation of silicate and phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids. 219 (1997) 17–29. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00247-0.
- [51] E.A. Marseglia, Kinetic theory of crystallization of amorphous materials, J. Non-Cryst. Solids. 41 (1980) 31–36. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90188-X.
- [52] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045.
- [53] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, Polymer. 12 (1971) 150–158. https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90041-3.
- [54] J.A. Augis, J.E. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method, J. Therm. Anal. 13 (1978) 283–292. https://doi.org/10.1007/BF01912301.
- [55] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot, J. Non-Cryst. Solids. 38–39 (1980) 741–746. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90525-6.
- [56] K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis, J. Mater. Sci. 10 (1975) 961–966. https://doi.org/10.1007/BF00823212.

- [57] Z.-Z. Yuan, S.-L. Bao, Y. Lu, D.-P. Zhang, L. Yao, A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys, J. Alloys Compd. 459 (2008) 251–260. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.037.
- [58] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, Czechoslov. J. Phys. 22 (1972) 1187–1193. https://doi.org/10.1007/BF01690134.
- [59] A. Goel, E.R. Shaaban, F.C.L. Melo, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO–Al2O3–SiO2–TiO2 glass, J. Non-Cryst. Solids. 353 (2007) 2383–2391. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.008.
- [60] H. Bach, N. Neuroth, eds., The Properties of Optical Glass, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998. https://doi.org/10.1007/978-3-642-57769-7.
- [61] Soltani. M. T., Thèse de doctorat d'état, Université de Biskra, 2005.
- [62] M. Legouera, Thèse de doctorat d'état de l'Université D'Annaba, 2004.
- [63] S. Meyen, M. Montecchi, C. Kennedy, G. Zhu, J. Crawford, A. Heimsath, F. Ise, M. ONeill, S. Ziegler, S. Brändle, PARAMETERS AND METHOD TO EVALUATE THE SOLAR REFLECTANCE PROPERTIES OF REFLECTOR MATERIALS FOR CONCENTRATING SOLAR POWER TECHNOLOGY, (2013) 38.
- [64] ISO, "ISO 9488:1999 Solar Energy Vocabulary," 1999.
- [65] J.A. Duffie, W.A. Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, (1978) 928.
- [66] ASTM G173 03(2012) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, (n.d.). https://www.astm.org/Standards/G173.htm (accessed February 20, 2020).
- [67] I. Visoly-Fisher, S.R. Cohen, D. Cahen, C.S. Ferekides, Electronically active layers and interfaces in polycrystalline devices: Cross-section mapping of CdS/CdTe solar cells, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4924–4926. https://doi.org/10.1063/1.1632532.
- [68] P. Norouzzadeh, Kh. Mabhouti, M.M. Golzan, R. Naderali, Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: A Urbach energy and Kramers-Kronig study, Optik. 204 (2020) 164227. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164227.
- [69] M.F.S.M. Shofri, M.H.M. Zaid, R.A.A. Wahab, K.A. Matori, S.Hj.A. Aziz, Y.W. Fen, The effect of boron substitution on the glass-forming ability, phase transformation and optical performance of zinc-boro-soda-lime-silicate glasses, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 6987–6993. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.022.
- [70] A. Joiner, 14 Colorimetric evaluation of tooth colour, in: M.L. Gulrajani (Ed.), Colour Meas., Woodhead Publishing, 2010: pp. 343-e1. https://doi.org/10.1533/9780857090195.2.343.
- [71] W. Luo, S. Westland, R. Ellwood, I. Pretty, Evaluation of Whiteness Formulae for Teeth, Th Congr. Int. Colour Assoc. (n.d.) 5.
- [72] J.-P. Guin, Y. Gueguen, Mechanical Properties of Glass, in: J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez (Eds.), Springer Handb. Glass, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 227–271. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1 7.
- [73] R.A. Eppler, D.R. Eppler, Glazes and Glass Coatings, American Ceramic Society, 2000.
- [74] T. Kronberg, L. Hupa, The impact of wollastonite and dolomite on chemical durability of matter fast-fired raw glazes, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 3327–3337. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.033.
- [75] B. Beckhoff, ed., Handbook of practical X-ray fluorescence analysis, Springer, Berlin; New York, 2006.
- [76] J.M.F. Navarro, El vidrio, Editorial CSIC CSIC Press, 2003.
- [77] M. Garcia-Valles, H.S. Hafez, I. Cruz-Matías, E. Vergés, M.H. Aly, J. Nogués, D. Ayala, S. Martínez, Calculation of viscosity–temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt, J. Therm. Anal. Calorim. 111 (2013) 107–114. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2232-7.

- [78] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems, Springer, Heidelberg [Germany]; New York, 2011.
- [79] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, Introductory Raman spectroscopy, 2nd ed, Academic Press, Amsterdam; Boston, 2003.
- [80] R. Levinson, H. Akbari, P. Berdahl, Measuring solar reflectance—Part I: Defining a metric that accurately predicts solar heat gain, Sol. Energy. 84 (2010) 1717–1744. https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.04.018.
- [81] C. Ferrari, A. Libbra, A. Muscio, C. Siligardi, Influence of the irradiance spectrum on solar reflectance measurements, Adv. Build. Energy Res. 7 (2013) 244–253. https://doi.org/10.1080/17512549.2013.865563.
- [82] H. Scholze, Der Einfluß von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhitzungsmikroskopische Messungen an Gläsern, Berichte Dtsch. Keram. Ges. 39 (1962) 63–68
- [83] Ch.S. Rao, V. Ravikumar, T. Srikumar, Y. Gandhi, N. Veeraiah, The role of coordination and valance states of tungsten ions on some physical properties of Li2O–Al2O3–ZrO2–SiO2 glass system, J. Non-Cryst. Solids. 357 (2011) 3094–3102. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.018.
- [84] Z. Hou, C. Li, J. Yang, H. Lian, P. Yang, R. Chai, Z. Cheng, J. Lin, One-dimensional CaWO4 and CaWO4:Tb3+ nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2737. https://doi.org/10.1039/b818810f.
- [85] K. Sambasiva Rao, M.S. Reddy, V.R. Kumar, N. Veeraiah, Dielectric, magnetic and spectroscopic properties of Li2O–WO3–P2O5 glass system with Ag2O as additive, Mater. Chem. Phys. 111 (2008) 283–292. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.04.012.
- [86] A. Goldstein, V. Chiriac, D. Becherescu, On some d1 ions spectra in oxide glasses, J. Non-Cryst. Solids. 92 (1987) 271–277. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80044-3.
- [87] C. Lara, M.J. Pascual, A. Durán, Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO–BaO–SiO2 (R=Mg, Zn), J. Non-Cryst. Solids. 348 (2004) 149–155. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.140.
- [88] Q. Zheng, J.C. Mauro, Y. Yue, Reconciling calorimetric and kinetic fragilities of glass-forming liquids, J. Non-Cryst. Solids. 456 (2017) 95–100. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.014.
- [89] J.C. Mauro, Effect of fragility on relaxation of density fluctuations in glass, J. Non-Cryst. Solids. 357 (2011) 3520–3523. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.028.
- [90] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 (1965) 1881–1886.
- [91] J.A. Augis, J.E. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method, J. Therm. Anal. 13 (1978) 283–292. https://doi.org/10.1007/BF01912301.
- [92] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot, J. Non-Cryst. Solids. 38 (1980) 741–746.
- [93] I.W. Donald, The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC, J. Mater. Sci. 30 (1995) 904–915. https://doi.org/10.1007/BF01178424.
- [94] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, J. Res. Natl. Bur. Stand. 57 (1956) 217. https://doi.org/10.6028/jres.057.026.
- [95] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045.
- [96] A. Karamanov, G. Taglieri, M. Pelino, Sintering Behavior and Properties of Iron-Rich Glass-Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1571–1574. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01571.x.

- [97] I. Rösslerová, L. Koudelka, Z. Černošek, P. Mošner, L. Beneš, Study of crystallization of PbO–WO3–P2O5 glasses by thermoanalytical and spectroscopic methods, J. Non-Cryst. Solids. 384 (2014) 41–46. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.006.
- [98] A.F. Gualtieri, L. Canovi, A. Viani, P. Bertocchi, C. Corradini, M.L. Gualtieri, G.C. Gazzadi, M. Zapparoli, S. Berthier, Mechanism of lustre formation in scheelite-based glazes, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 2055–2064. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.018.
- [99] V.M. Longo, L. Gracia, D.G. Stroppa, L.S. Cavalcante, M. Orlandi, A.J. Ramirez, E.R. Leite, J. Andrés, A. Beltrán, J.A. Varela, E. Longo, A Joint Experimental and Theoretical Study on the Nanomorphology of CaWO 4 Crystals, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 20113–20119. https://doi.org/10.1021/jp205764s.
- [100] J.T. Kloprogge, M.L. Weier, L.V. Duong, R.L. Frost, Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite, Mater. Chem. Phys. 88 (2004) 438–443. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.013.
- [101] J.P. Russell, R. Loudon, The first-order Raman spectrum of calcium tungstate, Proc. Phys. Soc. 85 (1965) 1029–1033. https://doi.org/10.1088/0370-1328/85/5/321.
- [102] T.G. Cooper, N.H. de Leeuw, A combined ab initio and atomistic simulation study of the surface and interfacial structures and energies of hydrated scheelite: introducing a CaWO4 potential model, Surf. Sci. 531 (2003) 159–176. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00362-5.
- [103] J.C. Sczancoski, M.D.R. Bomio, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, M.S. Li, J.A. Andrés, Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO 4 Processed in Conventional Hydrothermal, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 5812–5822. https://doi.org/10.1021/jp810294q.
- [104] L.S. Cavalcante, V.M. Longo, J.C. Sczancoski, M.A.P. Almeida, A.A. Batista, J.A. Varela, M.O. Orlandi, E. Longo, M.S. Li, Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO 4 crystals, CrystEngComm. 14 (2012) 853–868. https://doi.org/10.1039/C1CE05977G.
- [105] B. Karasu, E. Dölekçekiç, B. Özdemir, Compositional modifications to floor tile glazes opacified with zircon, Br. Ceram. Trans. 100 (2001) 81–85. https://doi.org/10.1179/096797801681251.
- [106] F. Karimi, S. Baghshahi, M.N. Khezrabad, N. Riahi-Noori, Developing zircon-free opaque glossy frits special for double firing tiles in Na2O-MgO-CaO-Al2O3-ZnO-B2O3SiO2-K2O System, J. Ceram. Process. Res. 20 (2019) 357–362. http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE09245362 (accessed June 9, 2020).
- [107] A.A. Bahgat, M.M. El-Samanoudy, A.I. Sabry, Optical and electrical properties of binary WO3–Pb3O4 glasses, J. Phys. Chem. Solids. 60 (1999) 1921–1931. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00211-5.
- [108] C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, Scheelite-type MWO4 (M=Ca, Sr, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties, Mater. Res. Bull. 61 (2015) 422–432. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.096.
- [109] J.N. Ayuni, M.K. Halimah, Z.A. Talib, H.A.A. Sidek, W.M. Daud, A.W. Zaidan, A.M. Khamirul, Optical Properties of Ternary TeO2-B2O3-ZnO Glass System, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 17 (2011) 012027. https://doi.org/10.1088/1757-899X/17/1/012027.
- [110] K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials, 1st ed, Pergamon, Oxford; New York, 2002.
- [111] R. Youngman, NMR Spectroscopy in Glass Science: A Review of the Elements, Materials. 11 (2018) 476. https://doi.org/10.3390/ma11040476.

- [112] J.F. Stebbins, Anionic speciation in sodium and potassium silicate glasses near the metasilicate ([Na,K]2SiO3) composition: 29Si, 17O, and 23Na MAS NMR, J. Non-Cryst. Solids X. 6 (2020) 100049. https://doi.org/10.1016/j.nocx.2020.100049.
- [113] E.I. Morin, J.F. Stebbins, Multinuclear NMR investigation of temperature effects on structural reactions involving non-bridging oxygens in multicomponent oxide glasses, J. Non-Cryst. Solids. 471 (2017) 179–186. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.035.
- [114] J. Sułowska, I. Wacławska, M. Szumera, Comparative study of zinc addition effect on thermal properties of silicate and phosphate glasses, J. Therm. Anal. Calorim. 123 (2016) 1091–1098. https://doi.org/10.1007/s10973-015-5044-8.
- [115] K. Atamnia, S. Satha, H. Satha, M.F. Gonon, Synthesis, structural and thermal characterization of silica glasses containing BaO, SrO and ZnO oxides, Mater. Res. Express. 8 (2021) 015201. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abd33c.
- [116] M. Goswami, G.P. Kothiyal, L. Montagne, L. Delevoye, MAS-NMR study of lithium zinc silicate glasses and glass-ceramics with various ZnO content, J. Solid State Chem. 181 (2008) 269–275. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.023.
- [117] M.H. Mohd Zaid, K.A. Matori, S.Hj. Abdul Aziz, A. Zakaria, M.S. Mohd Ghazali, Effect of ZnO on the Physical Properties and Optical Band Gap of Soda Lime Silicate Glass, Int. J. Mol. Sci. 13 (2012) 7550–7558. https://doi.org/10.3390/ijms13067550.
- [118] S.A.A. Wahab, K.A. Matori, S.H.A. Aziz, M.H.M. Zaid, M.M.A. Kechik, A.Z.K. Azman, R.E.M. Khaidir, M.Z.A. Khiri, N. Effendy, Effect of ZnO on the phase transformation and optical properties of silicate glass frits using rice husk ash as a SiO2 source, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 11013–11021. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.005.

## Développement des verres à indices de réflexion élevés dans la gamme du Visible - Infrarouge

Résumé: Des glaçures de verre de couleur blanche et de haute réflectance solaire contenant différentes concentrations de WO<sub>3</sub> ont été préparés et caractérisés en tenant compte de leurs caractéristiques optiques, mécaniques et microstructurales, en vue d'une application pour atténuer le problème mondial du réchauffement climatique de la planète, ou plus particulièrement pour contrer l'effet d'ilot de chaleur urbain (ICU). Avec l'addition de WO<sub>3</sub> à un verre contenant SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO et ZnO, la cristallisation de la scheelite CaWO<sub>4</sub> suit un mécanisme de cristallisation de type massif où la scheelite croît en une seule dimension dans une morphologie à motifs dominée par la vitesse de chauffage et la concentration de WO<sub>3</sub>. Des bipyramides octaédriques et des cristaux en forme de flèche sont apparus dans les glaçures contenant une concentration de WO<sub>3</sub> supérieure à 6%. La présence de cristaux de scheelite avec des orientations différentes conduit également à de légères variations de la dureté et du module d'Young ; on obtient ainsi des valeurs de Hv entre 8 et 8,8 GPa et des valeurs de E entre 72 et 83 GPa. De même, les propriétés optiques telles que la blancheur et la réflectance solaire augmentent avec la présence de scheelite, et la réflectance solaire la plus élevée se produit pour la glaçure contenant des cristaux en forme de flèche et bipyramidaux. L'énergie du gap optique Egopt du verre diminue avec l'ajout de WO3 qui agit comme modificateur du réseau vitreux, ce qui se traduit par l'augmentation de la concentration des ions d'oxygène non pontant dans le verre. L'effet de l'ajout de WO<sub>3</sub> et de ZnO ainsi que l'effet du protocole thermique adopté pour la préparation des glaçures, sur les différentes propriétés ont également été étudiés.

Mots clés: Verre; Glaçure; Réflectance; Scheelite; Blancheur; Cristallisation.

### Development of high reflectance glasses in the Visible - Infrared range

**Abstract:** White colored glass glazes with high solar reflectance containing different concentrations of WO<sub>3</sub> were prepared and characterized with respect to their optical, mechanical and microstructural characteristics, for application in mitigating the global problem of global warming, or more specifically, in countering the urban heat island (UHI) effect. With the addition of WO<sub>3</sub> to a glass containing SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO and ZnO, the crystallization of CaWO<sub>4</sub> scheelite follows a bulk-type crystallization mechanism where the scheelite grows in one dimension in a patterned morphology dominated by the heating rate and WO<sub>3</sub> concentration. Octahedral bipyramids and arrow-shaped crystals appeared in glazes containing WO<sub>3</sub> concentration above 6%. The presence of scheelite crystals with different orientations also leads to slight variations in hardness and Young's modulus; Hv values between 8 and 8.8 GPa and E values between 72 and 83 GPa are obtained. Similarly, optical properties such as whiteness and solar reflectance increase with the presence of scheelite, and the highest solar reflectance occurs for the glaze containing arrow-shaped and bipyramidal crystals. The  $Eg_{opt}$  optical gap band of the glass decreases with the addition of WO<sub>3</sub>, which means that WO<sub>3</sub> enters the glass matrix as a glass network modifier and increases the concentration of non-bridging oxygen ions in the glass. The effects of the addition of WO<sub>3</sub> and ZnO and as well the effect of the adopted thermal protocol for the glaze's preparation on the different properties were also studied.

Keywords: Glass; Glaze; Reflectance; Whiteness; Scheelite; Crystallization.

# تطوير زجاج عالى الانعكاس في نطاق طيف الضوء المرئى و الأشعة تحت الحمراء

ملخص: تم تحضير طلاءات زجاجية بيضاء اللون ذات انعكاس شمسي عالٍ تحتوي على تركيزات مختلفة من  $WO_3$  مع مراعاة خصائصه البصرية والميكانيكية والبنيوية الدقيقة، للتطبيق في التخفيف من مشكلة الاحتباس الحراري العالمي، أو بشكل أكثر تحديدًا، في مواجهة تأثير جزر الحرارة الحضرية. مع إضافة  $WO_3$  إلى زجاج يحتوي على  $SiO_2$  و  $SiO_3$  المور تبلور الحرارة الحضرية. مع إضافة  $SiO_3$  إلى زجاج يحتوي على تكل أو معدل التسخين و تركيز  $SiO_3$  و تبلور الشيليت و تبلور الشيليت السطوح وبلورات على شكل أسهم في زجاج يحتوي على تركيز  $Sio_3$  أعلى من  $Sio_3$  المورد بلورات المختلفة إلى اختلافات طفيفة في الصلابة ومعامل يونغ؛ تم الحصول على قيم  $Sio_3$  و  $Sio_3$  و  $Sio_3$  الشيليت ذات التوجهات المختلفة إلى اختلافات طفيفة في الصلابة ومعامل يونغ؛ تم الحصول على قيم  $Sio_3$  المعالى المعملى أسهم وثنائية الهرم. يتناقص نطاق الفجوة الضوئية للزجاج  $Sio_3$  مع إضافة  $Sio_3$  مما يعني أن و  $Sio_3$  المحسفوفة الزجاجية كمعدِّل شبكة زجاجية ويزيد من تركيز أيونات الأكسجين غيرالجسري في الزجاج. كما تمت ايضا دراسة تأثير إضافة  $Sio_3$  المحسفوفة الزجاج و الطلاءات على المحسفوفة الزجاج و الطلاءات على الخصائص المختلفة للزجاج و الطلاءات.

كلمات مفتاحية: زجاج ؛ طلاءات زجاجية ؛ انعكاس؛ بياض؛ الشيليت؛ تبلور