

Introduction

La manière classique de synthétiser un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. La cristallisation d'un verre n'est pas une transformation qui se produit d'emblée dans tout le volume, elle débute et s'étend progressivement à partir de centres discrets disséminés dans la masse. Lorsqu'un verre tend à se dévitrifier, ses caractéristiques optiques et mécaniques sont fortement altérées. La connaissance des paramètres de dévitrification constitue donc un élément essentiel pour la prévention de ce phénomène lors de développements ultérieurs comme le fibrage ou la réalisation de pièces pour l'optique. Le but de cette étude est de savoir si l'introduction d'acétate, de chlorures a une répercussion sur le processus de dévitrification. Dans ce chapitre on déterminera par les méthodes usuelles: non isotherme, pseudo-isotherme et isotherme, les principaux paramètres de la dévitrification: l'énergie d'activation apparente et l'exposant d'Avrami.

1. Rappels théoriques

On obtient du verre si on empêche la cristallisation du liquide au refroidissement. Cette cristallisation se développe à partir de germes dont certains viennent de l'extérieur du système : à partir de la surface, des impuretés, des variations de composition, on parle alors de nucléation hétérogène. D'autres germes se forment spontanément dans le verre de façon aléatoire au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation thermique, c'est la nucléation homogène. Aux températures plus élevées, ces germes vont croître et conduire à la formation de particules cristallines qui serviront de points de départ à l'édification d'une nouvelle phase (cristalline). La fraction cristallisée résultant de ces deux phénomènes (germination et croissance cristalline), après un temps t , a été modélisée par Kolmogoroff [1] puis remaniée par Johnson-Mehl-Avrami [2-5] et s'écrit :

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_v \int_{\tau}^{\tau'} (U d\tau)^m dt \right] \quad (1)$$

Avec x : fraction cristallisée

g : facteur dépendant de la forme de la croissance cristalline

I_v : taux de nucléation

U: taux de croissance cristalline

m: entier ou demi-entier dépendant du mécanisme de croissance

L'équation de Kolmogoroff, Johnson-Mehl et Avrami(1) se simplifie : les taux de nucléation (I_V) et de croissance(U) sont indépendants du temps. L'équation(1) devient :

$$X = 1 - \exp \left[- (K \cdot t)^n \right] \quad (2)$$

Elle définit la cristallisation du verre en fonction du temps à une température

Donnée avec:

X: fraction cristallisée (sans dimension)

t: temps(s)

n: coefficient d'Avrami qui dépend du mécanisme de cristallisation

K: facteur global qui tient compte des vitesses de nucléation et de croissance (s^{-1})

Dans un domaine de température restreint, K dépend de la température suivant une loi de type Arrhenius:

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (3)$$

avec

K_0 : facteur de fréquence (s^{-1})

E_a : énergie d'activation apparente décrivant l'ensemble du processus de recristallisation (KJ /mol)

R: constante des gaz parfaits (J/K.mol)

T: température absolue (K)

Divers auteurs ont élaboré des relations pour interpréter les phénomènes de dévitrification dans le cas d'études non isothermes. Toutes ces relations dérivent des équations (2) et (3).

Les calculs de Piloyan [6] et Borchardt [7] aboutissent à la formule suivante :

$$\ln \Delta T = \ln [f(x)] + \ln (K_0 n) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Avec : $f(x) = (1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{(n-1)}{n}}$

Avec comme hypothèse : 1) x est proportionnel à ΔT .

ΔT : la différence de température entre l'échantillon et la référence de l'ATD.

2) $\ln(f(x)) = \text{constante}$ pour $0,25 \leq x \leq 0,5$ et pour $n = 2, 3$ et 4

Kissinger [8], Ozawa [9], Chen [10], Takhor [11], Augis et Bennett [12] ont proposé, par des approches diverses, différentes relations entre la température de cristallisation maximale, T_p , et la vitesse de chauffe α . Les équations établies à partir de leurs études sont présentées ci dessous :

Kissinger
$$\ln \frac{\alpha}{T_p} = \ln K_0 + \ln \left(-\ln(1-x) \right)^{\frac{(n-1)}{n}} - \ln \frac{E_a}{R} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (5)$$

Ozawa
$$\ln \alpha = \ln K_0 \frac{E_a}{R} - \frac{1}{\ln(-\ln(1-x))} - 2 \ln \frac{E_a}{RT_p} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (6)$$

Chen
$$\ln \frac{T_p^2}{\alpha} = \frac{E_a}{RT_p} + \frac{1}{n \ln[-\ln(1-x)]} - \ln \frac{K_0}{2} \quad (7)$$

Tkhor
$$n \ln \alpha - n \ln(T_p - T_0) = \ln \left(\frac{nK_0}{n-1} \right) - n \frac{E_a}{RT_p} \quad (8)$$

Augis-Bennett
$$\ln \left(\frac{(T_p - T_0)}{\alpha} \right) = \ln K_0 \quad (9)$$

Avec : T_0 : température initiale(K)

Yinnon et Uhlmann [13] ont fait l'inventaire de ces différentes approches en insistant tout particulièrement sur leur degré de validité.

2. Caractérisation thermique de la matrice vitreuse

Pour cette étude on a choisi de travailler sur des verres de KHSO_4 et NaPO_3 . Notre but est de savoir si l'introduction d'acétates et de chlorures, a une répercussion sur le processus de

dévitrification de ces verres. Dans cette étude on s'est intéressé aux phénomènes de nucléation et de cristallisation.

Dans un premier temps, une analyse thermique a été effectuée sur ces verres afin de déterminer leurs températures de début de cristallisation. Le principe de l'analyse thermique différentielle est détaillé dans le chapitre 1. Les températures caractéristiques des verres sélectionnés pour l'étude de la dévitrification sont regroupées dans le tableau 4. 1.

Tableau 4. 1 Compositions et températures caractéristiques des verres pour l'étude de la dévitrification.

Composition (%mol)	Acronyme	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)
50NaPO ₃ -40KHSO ₄ -10NaBr	50N40K10NaBr	179	235	255	56
50NaPO ₃ -30KHSO ₄ -20C ₂ H ₃ O ₂ Li	50N30K20C	175	241	259	66
65NaPO ₃ -10KHSO ₄ -25NaCl	65N10K25NaCl	225	295	324	70
70NaPO ₃ -20KHSO ₄ -10CdCl ₂	70N20K10Cd	244	335	391	91

T_g : température de transition vitreuse

T_x : température de début de cristallisation

T_p : température au sommet du pic de cristallisation

T_x-T_g : facteur de stabilité thermique

3. Etude non isotherme

3.1. Détermination de l'énergie d'activation E_a apparente à la recristallisation par les méthodes non isothermes de CHEN et OZAWA

Ces deux méthodes, utilisées pour déterminer E_a, repose sur l'étude de l'évolution de la position du sommet du pic de cristallisation T_p pour différentes lois de chauffe α. Les relations utilisées sont les suivantes :

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{T_p^2}{\alpha} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = \frac{E_a}{R} \quad (\text{CHEN}) \quad (10)$$

$$\frac{d[\ln(\alpha)]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (\text{OZAWA}) \quad (11)$$

avec T_p : température du sommet du pic de cristallisation (K)

α : loi de chauffe ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)

E_a : énergie d'activation apparente décrivant l'ensemble du processus de recristallisation ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits.

Nous avons donc enregistré le flux thermique en fonction de la température, $dH/dT=f(T)$, pour différentes lois de chauffes α , avec α compris entre 2 et 10 K/min, et noté la température du sommet du pic de cristallisation T_p . Ensuite, il suffit de tracer les droites :

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\alpha} \right) = f \left(\frac{1}{T_p} \right) \quad (\text{CHEN})$$

$$\ln(\alpha) = f \left(\frac{1}{T_p} \right) \quad (\text{OZAWA})$$

Les pentes nous permettent de calculer E_a .

3. 2. Résultats expérimentaux

Pour pouvoir utiliser les équations servant à déterminer l'énergie d'activation, il faut que l'hypothèse suivante soit valide : la fraction cristallisée au sommet du pic de cristallisation pour les différentes vitesses de chauffe doit être constante. Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau 4. 2.

Tableau 4. 2 Valeurs numériques de la fraction cristallisée X_p au sommet du pic de cristallisation pour différentes vitesse de chauffe.

α (K/min)	50N30K20C X_p	50N40K10NaBr X_p	65N10K25NaCl X_p	70N20K10Cd X_p
2	0.4516		0.6884	0.5845
4	0.4512	0.4051		
6	0.5023	0.4235	0.6636	0.6371
8	0.4980	0.4039	0.6751	0.6190
10	0.4905	0.4127	0.6676	0.6283

Les tableaux 4. 3, 4. 4, 4. 5 et 4. 6 et les figures 4. 1, 4. 2, 4. 3 et 4. 4 regroupent les résultats expérimentaux relatifs aux verres étudiés pour chacune des deux méthodes citées précédemment.

**Tableau 4. 3 Etude du verre 50N30K20C :
Valeurs numériques pour déterminer E_a par les méthodes non isothermes**

α (K/min)	T_P (K)	$10^3/T_P$ (K ⁻¹)	$\ln(T_P^2/\alpha)$	$\ln\alpha$
2	521	1.9202	11.8174	0.6931
4	530	1.8858	11.1604	1.3862
6	536	1.8637	10.7785	1.7917
8	540	1.8509	10.5046	2.0794
10	543	1.8406	10.2927	2.3025

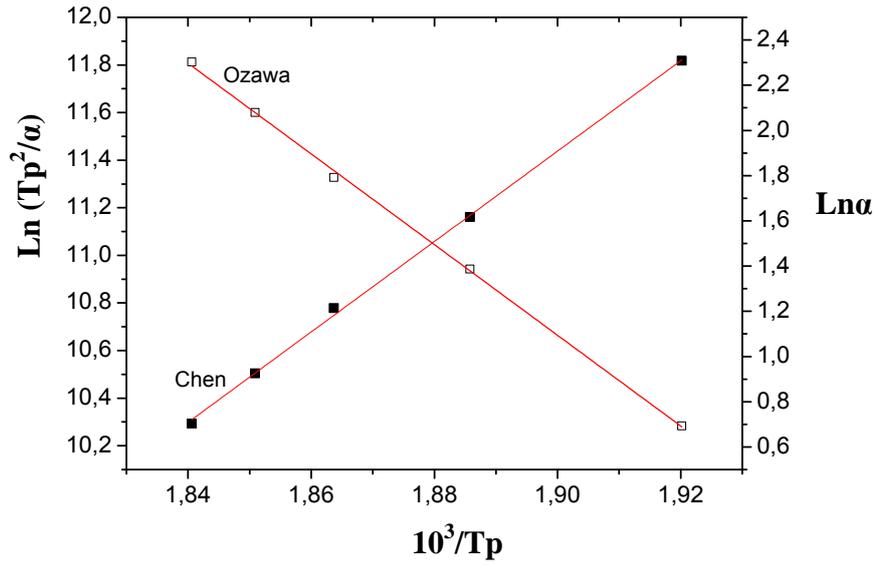


Figure 4. 1 Détermination de E_a par la méthode de Chen et d'Ozawa du verre 50N30K20C

Tableau 4. 4 Etude du verre 65N10K25NaCl :

Valeurs numériques pour déterminer E_a par les méthodes non isothermes

α (K/min)	T_P (K)	$10^3/T_P$ (K^{-1})	$\ln(T_P^2/\alpha)$	$\ln\alpha$
2	579	1.7270	12.0295	0.6931
4	593	1.6855	11.3850	1.3862
6	600	1.6661	11.0027	1.7917
8	603	1.6574	10.7254	2.0794
10	606	1.6500	10.5113	2.3025

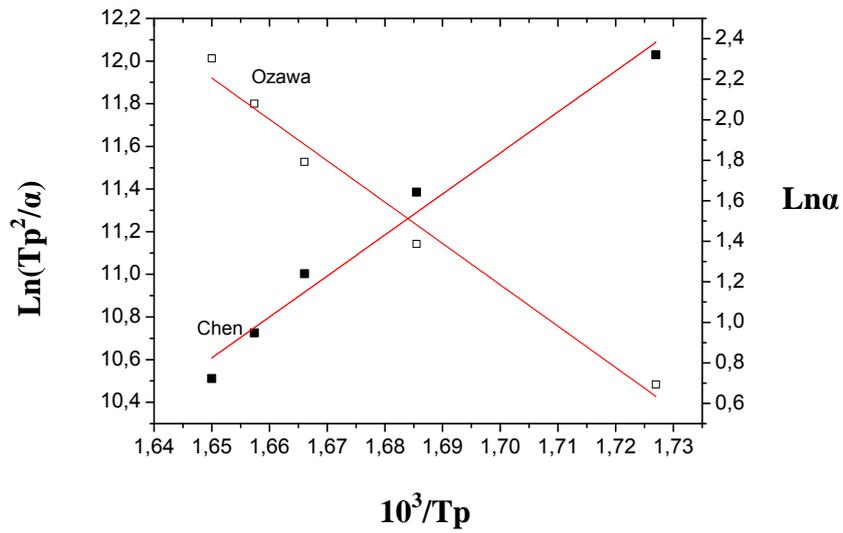


Figure 4. 2. Détermination de E_a par la méthode de Chen et d'Ozawa du verre 65N10K25NaCl

Tableau 4. 5 Etude du verre 50N40K10NaBr :

Valeurs numériques pour déterminer E_a par les méthodes non isothermes

α (K/min)	T_P (K)	$10^3/T_P$ (K^{-1})	$\ln(T_P^2/\alpha)$	\ln
2	508.88	1.9650	11.7712	0.6931
4	513.62	1.9469	11.0966	1.3862
6	518.58	1.9283	10.7103	1.7917
8	522.48	1.9139	10.4377	2.0794
10	527.85	1.8944	10.2350	2.3025

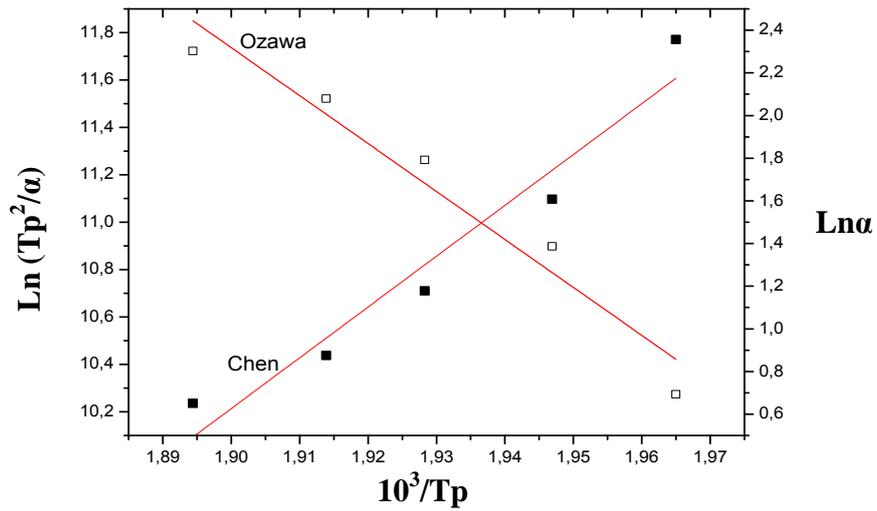


Figure 4. 3 Détermination de E_a par la méthode de Chen et d'Ozawa du verre 50N40K10NaBr

Tableau 4. 6 Etude du verre 70N20K10Cd :

Valeurs numériques pour déterminer E_a par les méthodes non isothermes

α (K/min)	T_P (K)	$10^3/T_P$ (K ⁻¹)	$\ln(T_P^2/\alpha)$	$\ln \alpha$
2	625.73	1.5981	12.1846	0.6931
4	635	1.5748	11.5209	1.3862
6	645.89	1.5482	11.1494	1.7917
8	656.32	1.5236	10.8938	2.0794
10	663.84	1.5063	10.6934	2.3025

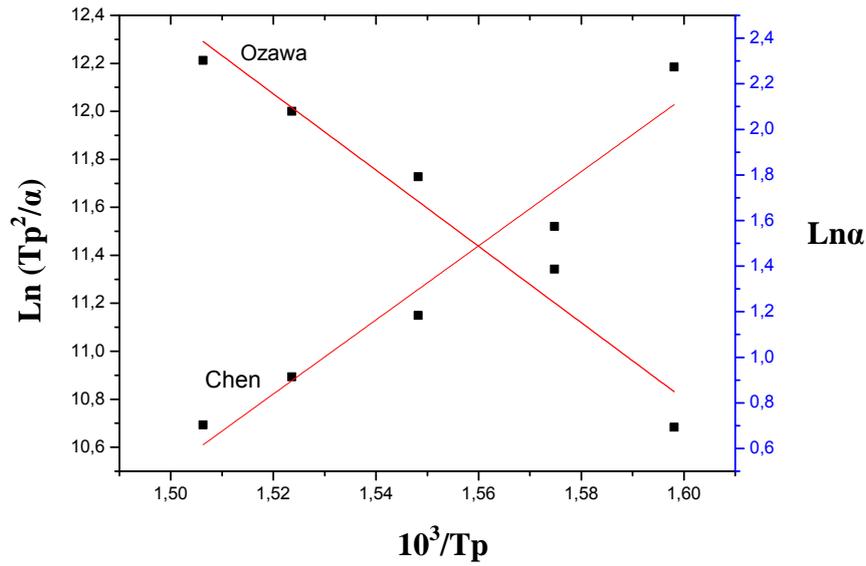


Figure 4. 4 Détermination de E_a par la méthode de Chen et d'Ozawa du verre 70N20K10Cd

Le tableau 4. 7 rassemble les différentes valeurs de E_a obtenues à partir des graphes précédents.

Tableau 4. 7 Energie d'activation apparente à la recristallisation des verres étudiés

Verre	$E_{\text{Chen}} (\text{KJ.mol}^{-1})$	$E_{\text{Ozawa}} (\text{KJ.mol}^{-1})$
50N40K10NaBr	178	187
65N10K25NaCl	160	170
50N30K20C	157	167
70N20K10Cd	128	139

Au vu des coefficients de corrélation, la dispersion des points expérimentaux n'est pas importante. Aux incertitudes de mesures près, les méthodes de Chen et d'Ozawa sont en bon

accord. Pour ces verres étudiés, l'énergie d'activation se situe entre 125 à 190 KJ/mol. Cette étude montre que la valeur de l'énergie d'activation à la cristallisation est sensiblement abaissée par l'incorporation du chlorure de cadmium dans la matrice de base. Ceci peut traduire un accroissement de la stabilité des verres : on observe en effet que les verres dévitrifient moins vite lorsque l'énergie d'activation est plus faible.

4. Etude pseudo isotherme

4. 1. Détermination du coefficient d'AVRAMI par la méthode pseudo-isotherme d'OZAWA

Pour déterminer le coefficient d'AVRAMI n , nous avons utilisé la méthode proposée par OZAWA appliquée aux études non isothermes. Dans cette méthode, on étudie l'évolution du pic de cristallisation d'un verre selon différentes lois de chauffe. Le taux de cristallisation à une température donnée est à chaque fois déterminé.

OZAWA prend :
$$T = T_0 + \alpha t \quad (12)$$

avec: T_0 : température initiale à partir de laquelle on applique à l'échantillon vitreux la loi de chauffe. On prend généralement T_0 proche de T_g .

α : loi de chauffe

A partir de (6), on écrit :

$$t = \left(\frac{T - T_0}{\alpha} \right) \quad (13)$$

En reportant t dans l'équation (2) d'AVRAMI, on obtient :

$$X = 1 - \exp \left[- \left(K \cdot \frac{(T - T_0)}{\alpha} \right)^n \right]$$

On en déduit alors en prenant deux fois le logarithme népérien :

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln[K(T-T_0)] - n \ln \alpha$$

Il suffit ensuite d'enregistrer plusieurs thermogrammes $dH/dT=f(T)$ pour différentes lois de chauffe α

La figure 4. 5 présente schématiquement le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe α . x_i ($i= 1, 2,3$) est la fraction cristallisée à la température T pour la loi de chauffe i ($i= 1, 2,3$) avec $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$.

On représente ensuite $\text{Ln} [-\text{Ln} (1-x)]$ en fonction de $\text{Ln}\alpha$. La pente de cette droite nous donne la valeur du coefficient d'Avrami n .

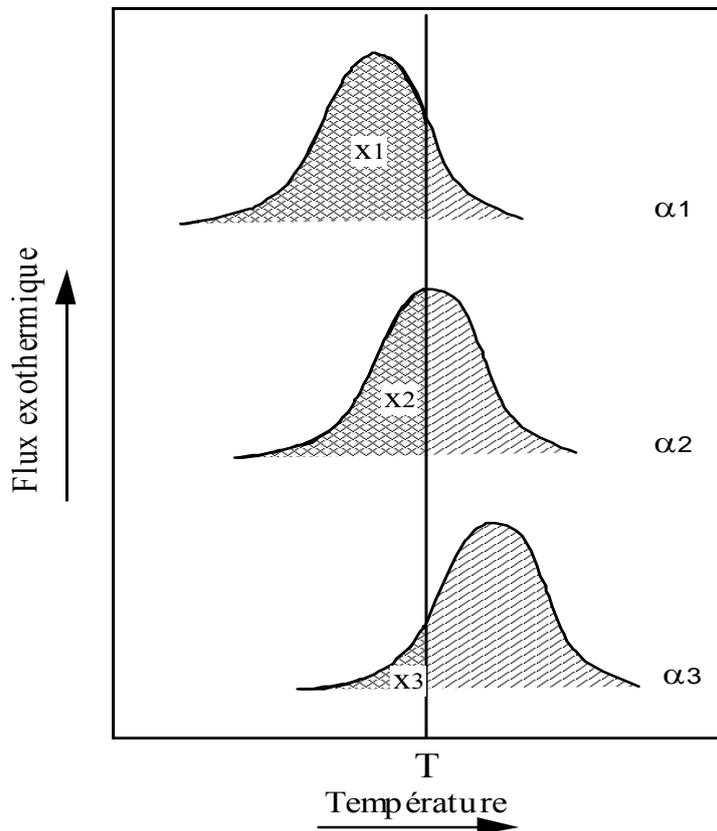


Figure 4. 5. Déplacement du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffe.

$\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$. x_1, x_2, x_3 : fraction de verre cristallisée à la température T .

Le déplacement du pic de cristallisation est classique et s'explique simplement par le fait que l'échantillon, lors d'une montée lente en température, passe plus de temps en chauffe pour atteindre la température demandée que lors d'une montée rapide. Si l'on assimile la loi de

chauffe à une succession de petits paliers isothermes, la relation d'Avrami énoncée plus haut, nous indique qu'à température égale, le taux de cristallisation est plus élevé aux petites vitesses de chauffe qu'aux grandes vitesses. Le maximum du pic de cristallisation, T_p , qui correspond sensiblement au même taux de cristallisation, se trouve ainsi déplacé vers les faibles températures. Ce déplacement est utilisé pour accéder à l'énergie d'activation par les méthodes non isothermes.

4. 2. Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus par le recouvrement partiel des pics de cristallisation pour chaque composition sont représentés dans les tableaux 4. 8 -11. Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures 4. 6 -9. Les valeurs numériques du coefficient d'Avrami et du facteur de corrélation obtenues sont rassemblées dans les tableaux 4. 12 -15.

Tableau 4. 8. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre 50N30K20C

α (K/mn)	$\text{Ln}\alpha$	T=257°C		T=260°C		T=263°C	
		x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$
2	0.6932	0.792	0.4503	0.899	0.8321	0.930	0.9735
4	1.3863	0.375	-0.7536	0.548	-0.2317	0.633	0.0024
6	1.7918	0.176	-1.6446	0.295	-1.0520	0.397	-0.6808
8	2.0795	0.085	-2.4230	0.189	-1.5620	0.301	-1.0270
10	2.3026			0.139	-1.8986	0.241	-1.2868

Tableau 4. 9. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre 50N40K10NaBr

α (K/mn)	$\text{Ln}\alpha$	T=245°C		T=247°C		T=250°C	
		x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$
4	1.3863	0.563	-0.1884	0.668	0.0988	0.841	0.6095
6	1.7918	0.332	-0.9069	0.402	-0.6658	0.526	-0.2014
8	2.0795	0.196	-1.5197	0.290	-1.0711	0.427	-0.5835
10	2.3026	0.124	-2.0220	0.203	-1.4827	0.351	-0.8393

Tableau 4. 10. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre 65N10K25NaCl

α (K/mn)	$\text{Ln}\alpha$	T=312°C		T=315°C		T=318°C	
		x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$
2	0.6932	0.735	0.2845	0.813	0.5171	0.897	0.8224
6	1.7918	0.128	-1.9857	0.202	-1.4892	0.332	-0.9087
8	2.0795	0.079	-2.4915	0.108	-2.1783	0.204	-1.4815
10	2.3026	0.046	-3.0652	0.081	-2.4752	0.140	-1.8893

Tableau 4. 11. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre 70N20K10Cd

α (K/mn)	$\text{Ln}\alpha$	T=364°C		T=367°C		T=370°C	
		x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$	x	$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$
2	0.6932	0.742	0.3045	0.830	0.5724	0.889	0.7888
6	1.7918	0.129	-1.9780	0.208	-1.4542	0.322	-0.9470
8	2.0795	0.082	-2.4585	0.105	-2.1978	0.208	-1.4553
10	2.3026	0.048	-3.0120	0.078	-2.5067	0.139	-1.8932

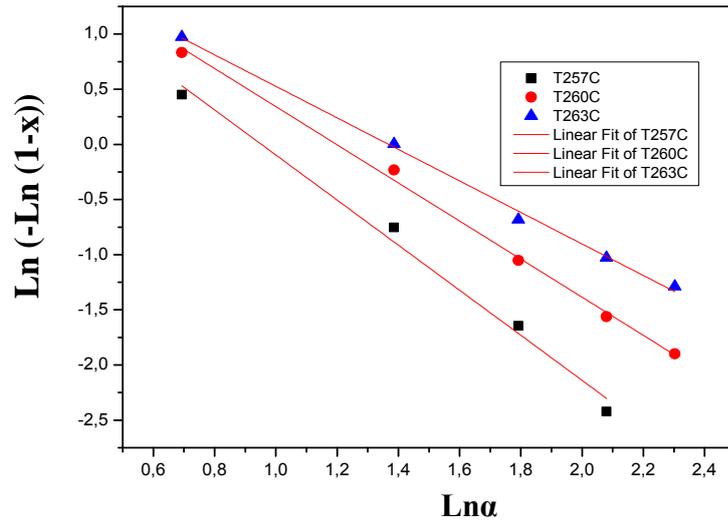


Figure 4.6. Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verre 50N30K20C

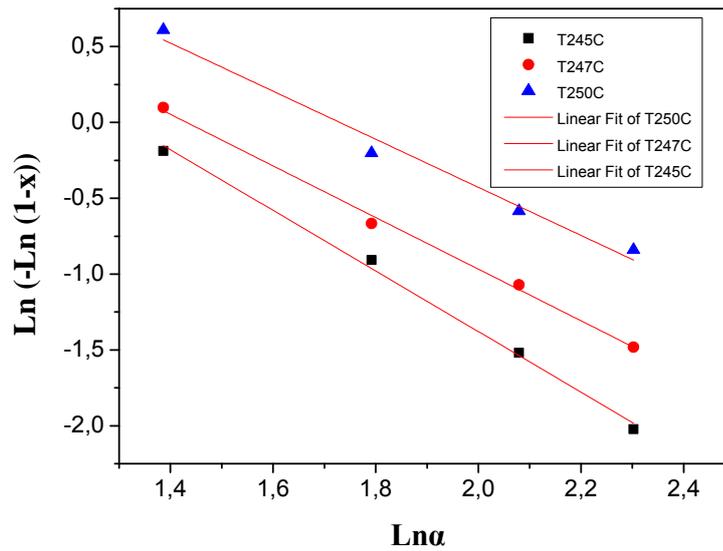


Figure 4.7. Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verre 50N40K10NaBr

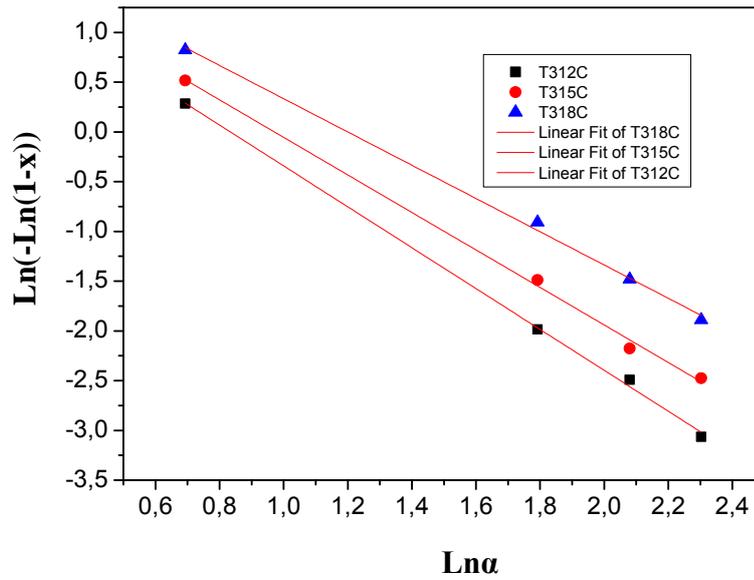


Figure 4. 8. Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudoisotherme du verre 65N10K25NaCl

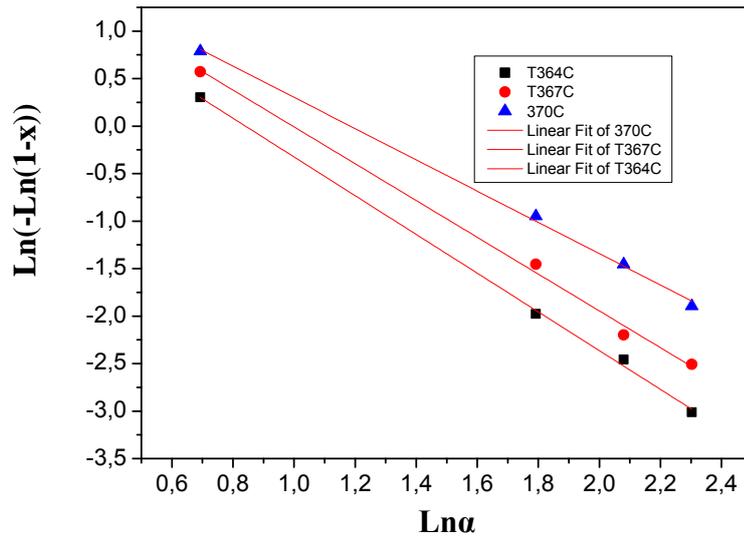


Figure 4. 9. Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudoisotherme du verre 70N20K10Cd

Tableau 4. 12. Coefficient d'Avrami déterminé par la méthode pseudoisotherme pour le verre 50N30K20C

T (°C)	257	260	263
n	2.04 ± 0.14	1.64 ± 0.16	1.43 ± 0.04
r	0.995	0.986	0.998

Tableau 4. 13. Coefficient d'Avrami déterminé par la méthode pseudoisotherme pour le verre 50N40K10NaBr

T (°C)	245	247	250
n	1.99 ± 0.08	1.70 ± 0.07	1.56 ± 0.22
r	0.995	0.995	0.974

Tableau 4. 14 Coefficient d'Avrami déterminé par la méthode pseudoisotherme pour le verre 65N10K25NaCl

T (°C)	312	315	318
n	2 ± 0.05	1.88 ± 0.06	1.67 ± 0.05
r	0.998	0.996	0.996

Tableau 4. 15. Coefficient d'Avrami déterminé par la méthode pseudoisotherme pour le verre 70N20K10Cd

T (°C)	364	367	370
n	2.04 ± 0.05	1.93 ± 0.08	1.64 ± 0.04
r	0.998	0.995	0.997

L'exposant d'Avrami n est lié aux mécanismes de croissance cristalline et de nucléation. On distingue habituellement deux situations pour le mécanisme de croissance selon qu'elle est contrôlée par la diffusion (C.C.D) ou contrôlée par l'interface (C.C.I). La valeur numérique de

l'exposant n dépend alors de cette situation, et aussi du type de croissance (mono, bi, ou tridimensionnelle) et enfin de la vitesse de formation des germes. Le tableau 4. 16 recueille les valeurs que peut prendre n dans le cas d'une croissance cristalline tridimensionnelle contrôlée soit par l'interface (C.C.I), soit par la diffusion, ainsi que la signification physique de ces valeurs.

Tableau 4. 16. Relation entre le coefficient d'Avrami et le taux de nucléation

n (C.C.I)	n (C.C.D)	Taux de nucléation
> 4	$> 2,5$	croissant
4	2,5	constant
$3 < n < 4$	$1,5 < n < 2,5$	décroissant
3	1,5	nul

C.C.I : Croissance cristalline contrôlée par l'interface liquide/cristal.

C.C.D : Croissance cristalline contrôlée par la diffusion.

Les valeurs de n déterminées pour les quatre verres étudiés sont comprises entre 1,5 et 2,5. On se situe donc dans un schéma de croissance cristalline tridimensionnelle contrôlée par la diffusion. Pour un verre, la cristallisation s'accompagne de changements importants de composition autour du germe, la croissance cristalline dépendra alors de la vitesse avec laquelle les atomes requis pour former le cristal diffuseront vers la surface du nucléi.

Dans notre cas, les valeurs de n décroissent de 2 à 1,5 pour des températures allant de 257 à 263°C pour le verre 50N30K20C, de 245 à 250°C pour le verre 50N40K10NaBr, de 312 à 318°C pour le verre 65N10K25NaCl et de 364 à 370°C pour le verre 70N20K10Cd. Le taux de nucléation est alors décroissant. La signification physique d'un taux de nucléation décroissant peut être trouvée dans le phénomène de murissement d'Oswald. [15].

Pour des températures supérieures à 245°C, certains germes présents vont grossir pour devenir des centres effectifs de croissance cristalline pendant que d'autres nucléi vont disparaître, provoquant alors la diminution générale du taux de nucléation.

On notera cependant que, pour une valeur donnée de l'exposant d'Avrami, on peut avoir plusieurs combinaisons des paramètres régissant le mode de croissance (CCI ou CCD), la dimensionnalité de la croissance (1D, 2D, 3D) et le type de nucléation (taux constant, croissant, décroissant ou nul). D'une manière générale, les valeurs de n sont assez faibles. L'expérience du fibrage de verres spéciaux amène à constater que les verres caractérisés par

un n élevé (>4) sont très difficiles à fibrer. Il apparaît donc que ces verres devraient plus facilement que d'autres supporter le fibrage avec un minimum de dévitrification induite.

5. Etude isotherme

5. 1. Présentation de la méthode

Pour le traitement isotherme, on utilise généralement la forme logarithmique des équations (2) et (3) :

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln K + n \ln t \quad (a)$$

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (b)$$

La pente de la droite obtenue à partir de l'équation (a) permet d'accéder au coefficient d'Avrami n , et par exploration à l'axe des ordonnées, au paramètre K . Avec plusieurs isothermes et donc différentes valeurs de K , il est possible d'accéder à l'énergie d'activation à partir de l'équation (b).

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un analyseur différentiel de flux thermique : DSC 220 SEIKO. L'échantillon est porté de façon quasi instantanée (100K/min) à la température isotherme souhaitée. Le verre évolue alors, sans apport d'énergie, en fonction du temps. Le flux de chaleur dégagé pendant un temps t , à la température T , correspond à la dévitrification de l'échantillon [14]. On enregistre le thermogramme $dH/dT = f(t)$ ce qui permet de déterminer le taux de produit cristallisé au temps t_x : c'est le rapport de l'aire partielle comprise entre t_0 et t_x sur l'aire totale du pic de cristallisation (figure 4. 10).

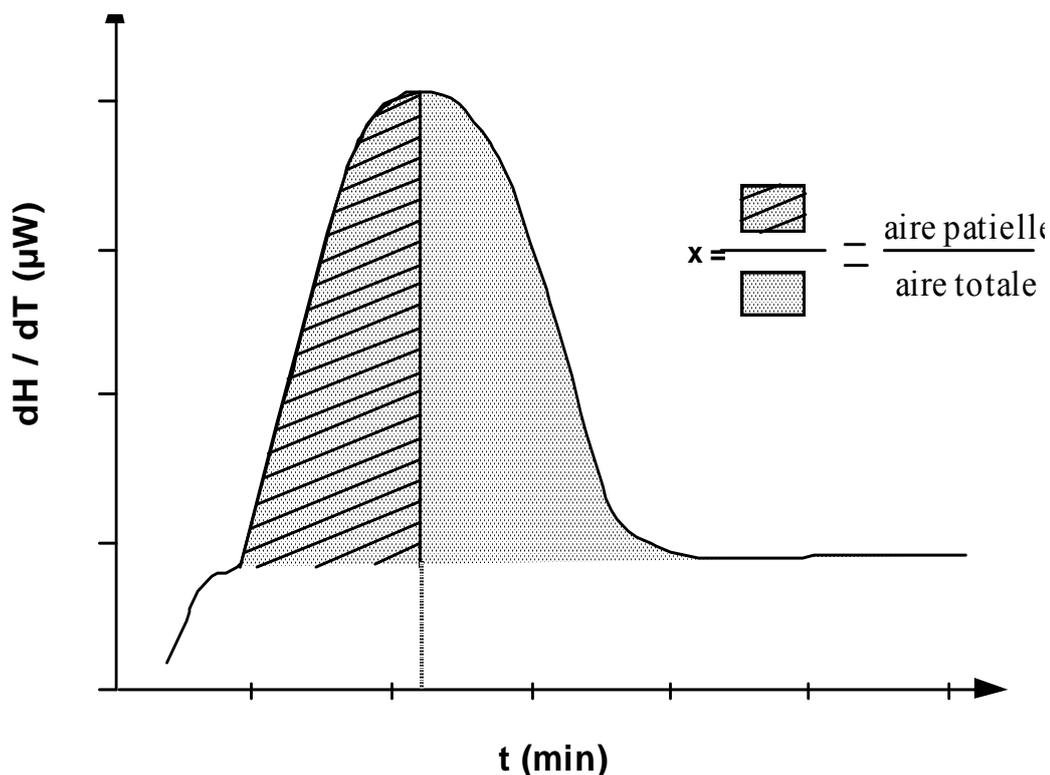


Figure 4. 10. Graphe permettant de déterminer la fraction cristallisée, x, en fonction du temps

Le principal problème lié à la méthode isotherme est d'ordre expérimental. L'inertie du four de la DSC empêche une montée en température instantanée et une stabilisation immédiate au palier souhaité. La fraction cristallisée du verre peut être supérieure à la valeur attendue, ce qui entraînerait une incertitude non négligeable dans la détermination des paramètres étudiés.

5. 2. Résultats expérimentaux

5. 2. 1. Détermination de l'exposant d'avrami

Les données numériques pour les isothermes $T = 240^{\circ}\text{C}$, $T = 250^{\circ}\text{C}$, $T = 260^{\circ}\text{C}$ et $T = 270^{\circ}\text{C}$ du verre 50N30K20C sont reportées dans les tableaux 4. 17 -20. Les courbes $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln t)$ pour les quatre isothermes sélectionnés sont représentées sur la figure 4. 11. Les pentes de ces droites donnent la valeur du coefficient d'Avrami, n, (tableau 4. 21). Les coefficients de corrélation de ces fonctions, r, sont supérieurs à 0.98.

Tableau 4. 17. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami à partir de l'isotherme T = 240°C

t (min)	t (s)	Ln(t)	x	Ln (-ln (1-x))
9.16	549.6	6.31	0.0089	-4.71
12.75	765	6.64	0.0196	-3.92
20.81	1248.87	7.13	0.0722	-2.59
27.81	1669	7.42	0.1363	-1.92
37.17	2230	7.71	0.2807	- 1.11
50.18	3010.9	8.01	0.4850	-0.41
52.75	3165.3	8.06	0.5021	-0.36
67.06	4023.87	8.30	0.7948	0.46

Tableau 4. 18. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami à partir de l'isotherme T = 250°C

t (min)	t (s)	Ln(t)	x	Ln (-ln (1-x))
3.44	206.43	5.33	0.0142	-4.25
4.93	295.89	5.69	0.0392	-3.22
7.97	478.18	6.17	0.1468	-1.84
11.89	713.37	6.57	0.2879	-1.08
15.42	925.19	6.83	0.4580	-0.49
20.82	1248.87	7.13	0.8263	0.56
26.73	1603.59	7.38	0.9812	1.38

Tableau 4. 19. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami à partir de l'isotherme T = 260°C

t (min)	t (s)	Ln(t)	x	Ln (-ln (1-x))
2.99	179.47	5.19	0.0365	-3.29
4.33	259.82	5.56	0.0729	-2.58
6.65	399.42	5.99	0.1862	-1.58
10.33	620.17	6.43	0.3677	-0.78
13.54	812.40	6.70	0.6339	0.005
17.21	1032.77	6.94	0.8744	0.73
22.55	1352.89	7.21	0.9918	1.57

Tableau 4. 20. Données numériques servant à déterminer le coefficient d'Avrami à partir de l'isotherme $T = 270^{\circ}$

t (min)	t (s)	Ln(t)	x	Ln (-ln (1-x))
2.93	175.91	5.17	0.0795	-2.49
4.04	242.26	5.49	0.1242	-2.02
6.33	379.93	5.94	0.2705	-1.13
8.72	523.32	6.26	0.5127	-0.33
12.13	727.78	6.59	0.7916	0.45
16.21	972.62	6.88	0.9442	1.06
20.2	1211.96	7.10	0.9975	1.79

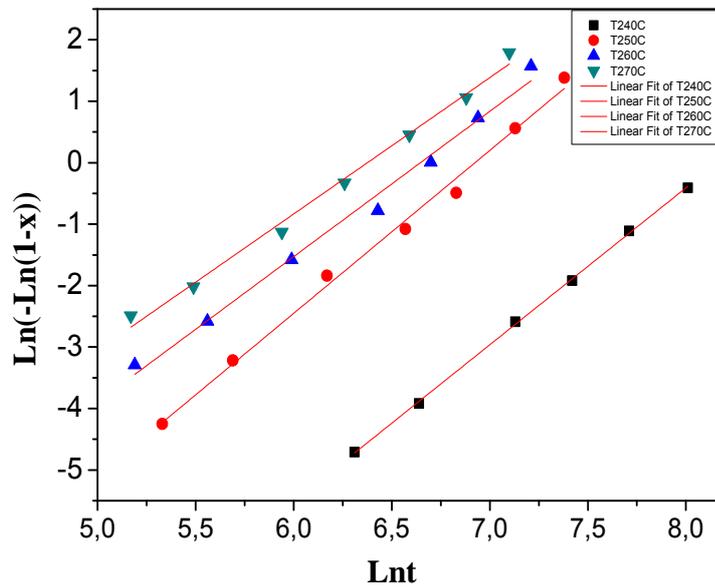


Figure 4. 11. Représentation graphique permettant d'accéder à la valeur du coefficient d'Avrami par la méthode isotherme pour le verre 50N30K20C

Tableau 4. 21 Valeurs du coefficient d'Avrami du verre 50N30K20C obtenues par la méthode isotherme

Isotherme	240°C	250°C	260°C	270°C
n	2,55 ± 0,03	2,65 ± 0,09	2,36 ± 0,10	2,22 ± 0,08
r	0.999	0.993	0.989	0.992

r: coefficient de corrélation

La valeur moyenne de n est : $2,44 \pm 0,07$

On obtient un ensemble de droites quasi parallèles. Les points expérimentaux se trouvent dans la même région. On peut remarquer aussi comme dans l'étude pseudo isotherme que la valeur de n décroît quand la température augmente. La valeur moyenne de n est comprise entre 1,5 et 2,5, ce qui est cohérent avec une croissance cristalline contrôlée par la diffusion. Cette valeur de n est compatible avec un mécanisme de croissance cristalline tridimensionnelle associée à un taux de nucléation en décroissance.

La diminution du coefficient d'Avrami pour des températures isothermes élevées, indique un ralentissement du taux de nucléation. Ce même phénomène a été également observé lors de l'étude pseudo isotherme. Le murissement d'Oswald [15] est probablement responsable de cette évolution. Certains germes présents vont grossir pour devenir des centres effectifs de croissance cristalline pendant que d'autres nucléi vont disparaître au profit des germes qui grossissent, provoquant alors la diminution générale du taux de nucléation.

5. 2. 2. Détermination de l'énergie d'activation

Les valeurs de K obtenues sont déduites de l'expérience précédente et sont rassemblées dans le tableau 4. 22. On représente $\ln K$ en fonction de $1/T$. La pente de cette droite nous donne la valeur de l'énergie d'activation E_a (figure 4. 12).

Tableau 4. 22. Valeurs de K permettant de déterminer l'énergie d'activation par la méthode isotherme pour le verre 50N30K20C.

T_{iso} (°C)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	Ln K
240	1.95	-7.95
250	1.91	-7.24
260	1.87	-6.65
270	1.84	-6.18

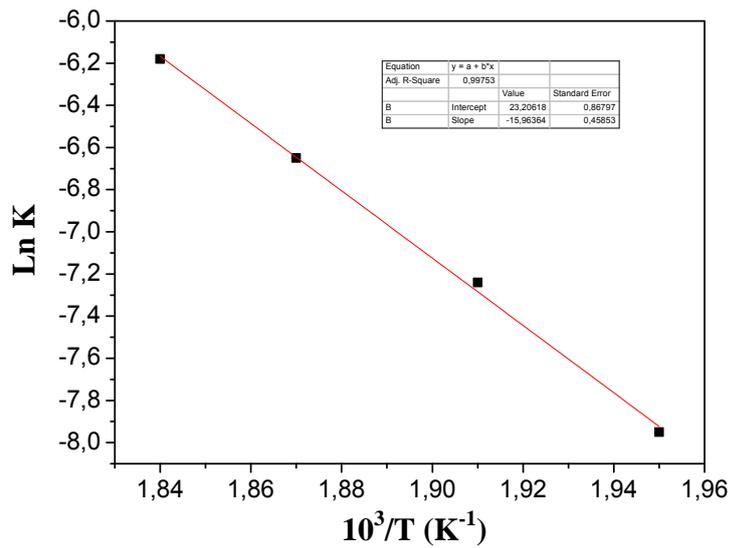


Figure 4. 12. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode isotherme du verre 50N30K20C

La valeur de l'énergie d'activation du verre étudié par la méthode isotherme est de 133KJ/mol. Cette valeur est un peu inférieure à celles déterminées par les méthodes de Chen (157KJ/mol) et d'Ozawa (167KJ/mol).

6. Comparaison et commentaires

Les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont rassemblées dans le tableau 4.23.

Tableau 4. 23. Coefficient d'Avrami et énergie d'activation obtenue selon les différentes méthodes.

Méthode	Isotherme	Pseudo isotherme	Chen	Ozawa
Domaine de Température (°C)	240-270	245-370	255-391	255-391
Ea (KJ/mol)				
50N30K20C	133		157	167
50N40K10NaBr			178	187
65N10K25NaCl			160	170
70N20K10Cd			128	139
n moyen				
50N30K20C	2,44 ± 0,07	1,70 ± 0,11		
50N40K10NaBr		1,75 ± 0,12		
65N10K25NaCl		1,85 ± 0,05		
70N20K10Cd		1,87 ± 0,14		

Les méthodes isothermes, pseudo isothermes et non isotherme conduisent, aux approximations thermiques et aux incertitudes expérimentales près, à des résultats voisins pour le coefficient d'Avrami et pour l'énergie d'activation.

Le traitement isotherme, qui constitue une application directe de l'équation d'Avrami, est en principe le plus rigoureux. Il conduit à un coefficient d'Avrami moyen de 2,44. La méthode pseudo isotherme nous donne un n égal à 1,7. Comme l'indique le tableau 4. 23, la valeur du coefficient d'Avrami n est corrélée au mécanisme de croissance cristalline. Si nous admettons que la croissance est tridimensionnelle, ce qui est le cas général, les deux valeurs de n sont comprises entre 1,5 et 2,5, ce qui correspond à taux de nucléation décroissant. En d'autres termes, il ya un ralentissement de nucléation avec le temps et à mesure que la cristallisation progresse. On peut dire que les deux principes de mesure : isothermes et non isothermes sont en accord. Par ailleurs on peut remarquer une légère différence de comportement du verre entre les deux méthodes de mesures : pseudo isotherme et isotherme concernant l'énergie d'activation.

Bien qu'il n'existe pas de règle absolue, on observe fréquemment que les verres les plus stables présentent un coefficient d'Avrami faible. C'est le cas de nos verres qui présentent une énergie d'activation et un coefficient n faible qui leurs permettent d'être très stable vis-à-vis de la dévitrification et sont donc aptes au fibrage.

D'une manière générale on peut dire que l'incorporation d'acétates et de chlorures dans les verres de KHSO_4 et NaPO_3 confère une grande stabilité thermique à la matrice vitreuse.

7. Conclusion

Cette étude confirme la nécessité d'une grande prudence dans l'analyse des phénomènes de dévitrification dans les verres spéciaux. En se limitant à une seule approche expérimentale- fut-elle réputée rigoureuse comme la méthode isotherme- on peut aboutir à des conclusions approximatives, voire erronées sur la base des valeurs calculées du coefficient d'Avrami ou de l'énergie d'activation. Il apparait clairement que les relations régissant la dévitrification dans les systèmes complexes doivent être approfondies.

L'énergie d'activation de nos verres, 133KJ/mol ou moins, est assez basse comparée, par exemple au ZBLAN 200KJ/mol [16-20] et au BIGAZYr 160KJ/mol [21-24]. Cette faible énergie laisse entrevoir une bonne stabilité de nos verres envers la dévitrification.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] A. N. Kolomogoroff, *Izestiya Akad. Nauk URSS, Ser. Math.* 1 (1937) 355.
- [2] W. A. Johnson and R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Mining Met.*, 135 (1939) 416.
- [3] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103.
- [4] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 212.
- [5] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 177.
- [6] G. O. Piloyan, I. D. Rybachikov and O. S. Novikov, *Nature* 212 (1966) 1229.
- [7] H. J. Borchardt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12 (1960) 252.
- [8] H. E. Kissinger, *Analytical Chem.* 29 (1957) 1702.
- [9] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 38 (1965) 1881.
- [10] H. S. Chen., *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 257.
- [11] R. L. Takhor, *Am. Ceram. Soc., Columbus*, (1972) 166.
- [12] J. A. Augis et J. E. Bennett, *J. Thermal Anal.* 13 (1978) 283.
- [13] H. Yinnon et D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 253.
- [14] M. P. Glénot, thèse de l'Université de Rennes 1, (1999).
- [15] S. C. Jain et A. E. Hughes, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1611.
- [16] R. Lebullenger, thèse de l'Université de Rennes 1, (1994).
- [17] A. Boutarfaia, thèse de l'Université de Constantine, (1997).
- [18] Y. Messadeq, thèse de l'Université de Rennes 1, (1990).
- [19] M. Poulain, M. Poulain, Y. Messadeq et A. Soufiane, *Ceramic Transactions, Fluoroindate glasses*, ed. A. J. Bruce et B. V. Hiremath, *Am. Ceram. Society, Westerville, USA* 28 (1992) 381.
- [20] J. Zhu, Z. Bo et D. Dong, *J. Non-Cryst. Solids* 201 (1996) 47
- [21] R. W. A. Franco and al, *J. Chem. Phys.* 23 (1998) 108.
- [22] T. Kemeny et J. Sestak, *Thermochimica Acta* 110 (1987) 113
- [23] S. Kurajilca, A. Bezak, E. Tkalcec, *Thermochim. Acta* 288 (1996) 123
- [24] P. Melnikov, G. De Carvalho, M. Nalin, Y. Messadeq, S. J. L. Ribeiro, *SPIE-Infrared Glass Optical Fibres and Their Applications*, Québec, Canada 3416 (1998) 209.