



**HAL**  
open science

# Propriétés optiques de nouveaux matériaux composites pour la visualisation

Nicolas Nowak

► **To cite this version:**

Nicolas Nowak. Propriétés optiques de nouveaux matériaux composites pour la visualisation. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 2010. Français. NNT : 2010BOR14004 . tel-01121212

**HAL Id: tel-01121212**

**<https://theses.hal.science/tel-01121212>**

Submitted on 27 Feb 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0  
International License

N° d'ordre : 4004

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

**Nicolas Nowak**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

\*\*\*\*\*

Propriétés optiques de nouveaux matériaux composites  
pour la visualisation

\*\*\*\*\*

Soutenue le 12 Mars 2010

Devant la Commission d'examen formée de :

G. MATZEN	Directeur de Recherche	<b>Rapporteur</b>
B. BUREAU	Professeur	<b>Rapporteur</b>
C. DELMAS	Directeur de recherche	<b>Président</b>
T. CARDINAL	Chargé de Recherche	
V. RODRIGUEZ	Professeur	
E. FARGIN	Professeur	
L. DURIVAUT-REYMOND	Ingénieur de recherche	
J.-E. POIRIER	Directeur Scientifique	



## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux I, dans le cadre d'un contrat de financement CIFRE avec la société COLAS S.A.

Je tiens à remercier Monsieur Claude Delmas, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour l'accueil qui m'y a été réservé et pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs les rapporteurs, Monsieur Bruno Bureau, professeur, du Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes, et Monsieur Guy Matzen, directeur de recherche, du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation d'Orléans, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite également remercier Mesdames Laurence Durivault-Reymond et Christine Deneuvilliers de la société COLAS, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir choisi pour effectuer cette thèse. J'espère les avoir confortées dans leur choix. Je les remercie aussi pour avoir activement participé aux diverses réunions et avoir soulevé des points importants pour la réussite de ce travail. Au même titre, je ne peux oublier Messieurs Xavier Bricout, Antoine Perriot et Jean-Eric Poirier, pour faire partie du comité de pilotage de COLAS et pour avoir suivi avec intérêt les avancées effectuées au cours de ces trois années.

Une pensée particulière est dirigée vers Thierry Cardinal et Vincent Rodriguez, qui ont encadré ce travail, pour m'avoir guidé et m'avoir appris ce qu'il fallait savoir pour mener à bien cette recherche. Je les remercie pour m'avoir transmis avec tant de passion une partie de leur culture scientifique dans des domaines aussi différents, mais reliés pour l'occasion, que sont la chimie et l'optique. Je les remercie également d'avoir cru en moi et de m'avoir laissé une grande liberté concernant les actions à effectuer pendant ce travail. Merci à vous.

Je tiens à remercier les personnes de l'ICMCB et de l'ISM m'ayant permis d'avancer au mieux mon travail grâce à leur précieuse aide, en particulier Michel Lahaye, pour les looongues journées passées dans le noir à essayer de déterminer certaines compositions de verres, Jean-Pierre Manaud pour m'avoir laissé utiliser les appareils de caractérisations des traitements de surface, Lionel Teule-Gay pour sa bonne humeur et pour avoir résolu quelques problèmes de microscopie électronique, et aussi Stéphane Toulon, avec qui la recherche bibliographique devient un jeu d'enfant ! Je remercie également Frédéric Adamietz pour le temps qu'il a passé sur la mise au point du montage expérimental de rétro réflexion, une étape primordiale de mon travail de thèse, pour m'avoir appris à utiliser la manip de mesure d'indices de réfraction et pour les nombreuses discussions à propos de ski, surf, voyage ou autre. Merci aussi à Marc Dussauze pour les mesures de spectroscopie Raman et Infrarouge et pour sa gentillesse (quand il n'est pas sur un terrain de foot ! ;).

Je remercie bien sur les personnes du Groupe 3 « Matériaux pour l'Optique », pour leur bonne humeur et les très bons moments que l'on a passés ensemble. Je remercie Evelyne Fargin pour m'avoir de nouveau accueilli dans son groupe et pour avoir participé à quelques réunions de travail. Je remercie Jean-Jacques Videau, pour avoir été le premier à me faire découvrir les verres et leur chimie au cours de mes études, et pour avoir suivi avec intérêt ma progression au cours de ces années. Je n'oublie pas Alain, Véronique, Benoît et François, dont la sympathie a beaucoup joué pour se sentir bien dans ce groupe. Comment oublier Gilles Le Flem, personnage emblématique qui a su nous faire partager son incroyable culture scientifique et sa toujours très grande soif d'apprendre avec la traditionnelle question de la pause café du matin, du style : « Alain, vous qui êtes un bon spectroscopiste, que savez-vous à propos des niveaux hyperfins de l'ytterbium trivalent avec la configuration  $4f^{13}$  ? », ou bien : « Alors, docteur secret, comment vont les routes ce matin ? », qui aboutissait forcément sur une discussion intéressante et enrichissante, merci à lui. Je remercie aussi tous les étudiants, post-doc, stagiaires croisés dans ce groupe, je pense à Eric, mon premier co-bureau, à Aurélien et ses blagues qui font (presque) toujours mouche (d'ailleurs « mouche », si tu changes une lettre ça fait...), à Alex le « Managueur », à Kevin, nième co-bureau et adversaire le plus dangereux à Qpuc et Tlmvpsp, à Julien, le « bullshit goldenboy », et à tous les autres ; Arnaud, Grigoris, Jessica, Clément, Marie, Hélène, Morgane, etc...

Je remercie enfin toutes les personnes que j'ai plus ou moins côtoyées durant ces trois années, par l'intermédiaire de l'ADoC ou autre. Je commence par Julie, parce que c'est rare de trouver une personne avec qui on peut partager autant, avec autant d'aisance, Iona ensuite, pour me laisser gagner au squash, tu peux jouer ton jeu maintenant, ça ne va pas me perturber ;), Manu « Pimousse » TOD, parce qu'il a toujours été là, c'est mon point de repère, what else ?, Etienne, parce qu'au poker et à Mario Kart, c'est lui le boss ! Je n'oublie pas Fabrice, Romain E., les Cécile, David, Elsa, Jérémy, l'autre Manu, Sabine, Sam, Julien K., Fanny, Lionel, Alice, Hector et les Erasmus qui se sont succédé pour les soirées/sorties/discussions/apéros/squash ou simplement les bons moments que l'on aura pu passer ensemble.

Je pense également aux autres, à ceux qui étaient là avant et qui ont toujours été là pendant ces trois ans; les amis d'enfance de Poitiers et des environs ; Laure, Diane, Guillaume, Julien, Marion, Alex, Yann et les autres, les IUPotes, maintenant éparpillés un peu partout en France ; Bem, RG, Carine, Kéline, les Mupettes, Fabien, Bibi, DD, etc., et bien sur ma famille et surtout mes parents, qui ont toujours fait de leur mieux, malgré les années difficiles, pour me permettre de faire ce qu'il me plaisait et me permettre de faire de longues études, et d'arriver là où je suis aujourd'hui...



# *Sommaire*

## **INTRODUCTION GENERALE**

**1**

### **CHAPITRE I : PRINCIPES OPTIQUES MIS EN JEU LORS DE LA RETROREFLEXION**

I.1.	RAPPELS D'OPTIQUE.....	5
I.1.1.	Polarisation, indice de réfraction d'un milieu .....	5
I.1.2.	Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu.....	7
I.1.3.	Onde lumineuse arrivant à une interface.....	9
I.1.4.	Réflexion selon la nature de l'interface .....	11
I.1.4.1.	Réflexion spéculaire .....	12
I.1.4.2.	Réflexion diffuse .....	15
I.2.	LES MECANISMES DE LA RETROREFLEXION POUR LE MARQUAGE ROUTIER.....	18
I.2.1.	La rétroréflexion des billes de verre.....	18
I.2.1.1.	La rétroréflexion par temps sec .....	18
I.2.1.2.	Par temps de pluie .....	22
I.3.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	23

### **CHAPITRE II : ETAT DE L'ART DES SYSTEMES RETROREFLECTEURS**

II.1.	REGLEMENTATION CONCERNANT LES PRODUITS DE MARQUAGE ROUTIER.....	25
II.1.1.	Présentation de l'ASQUER.....	25
II.1.2.	Spécifications de la norme NF EN 1436.....	26
II.1.2.1.	Conformité spectrale de l'équipement de mesure .....	26
II.1.2.2.	Conditions de mesurage .....	28
II.1.2.3.	Conditions d'humidité.....	29

II.2.	LA DIFFUSION DES PEINTURES POUR LA RETROREFLEXION .....	30
II.3.	LES BILLES POUR LA RETROREFLEXION .....	30
II.3.1.	Compositions des billes .....	31
II.3.1.1.	Billes à faible indice de réfraction .....	31
II.3.1.2.	Billes à haut indice de réfraction .....	32
II.3.1.3.	Billes de couleur .....	33
II.3.1.4.	Billes fluorescentes .....	34
II.3.1.5.	Céramiques transparentes .....	34
II.3.1.6.	Billes de polymère .....	36
II.3.2.	Les revêtements appliqués sur les billes .....	36
II.3.2.1.	Traitements pour propriétés de surface.....	36
II.3.2.2.	Traitements pour propriétés optiques.....	38
II.3.3.	Propriétés des billes : Synthèse.....	39
II.4.	LES MARQUAGES STRUCTURES POUR LA RETROREFLEXION .....	40
II.4.1.	Bandes préfabriquées .....	41
II.4.2.	Mise en forme des produits de marquage .....	42
II.4.3.	Les autres systèmes proposés.....	43
II.5.	CONCLUSION.....	46
II.6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47

## **CHAPITRE III : MODELISATION DES PRINCIPES OPTIQUES ET DETERMINATION DES SYSTEMES IDEAUX**

III.1.	INTRODUCTION .....	53
III.2.	MODELISATION AVEC LE LOGICIEL ZEMAX.....	53
III.2.1.	Description du système modélisé.....	53
III.2.2.	Résultats.....	57
III.2.2.1.	Modélisation du système par temps sec, sans revêtement .....	58
III.2.2.2.	Modélisation du système par temps sec, avec revêtement.....	60
III.2.2.3.	Modélisation du système par temps de pluie, sans revêtement .....	62
III.2.2.4.	Modélisation du système par temps de pluie, avec revêtement .....	64

III.2.2.5. Modélisation du système par temps de pluie, sur plan incliné.....	66
III.3. CONCLUSION PARTIELLE .....	68
III.4. MODELISATION A L'AIDE D'UN MONTAGE EXPERIMENTAL.....	70
III.4.1. Description du montage .....	70
III.4.2. Résultats .....	72
III.5. CONCLUSION SUR LA MODELISATION .....	74

## **CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LA RETROREFLEXION**

IV.1. ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA REFLEXION DIFFUSE DES PEINTURES .....	75
IV.2. ENJEUX DE LA SYNTHÈSE DE NOUVEAUX MATERIAUX.....	77
IV.2.1. Propriétés des verres recherchés .....	77
IV.2.2. Propriétés des oxydes .....	79
IV.3. NOUVEAUX VERRES POUR LA RETROREFLEXION PAR TEMPS SEC.....	81
IV.3.1. Les verres actuellement utilisés.....	82
IV.3.2. Synthèse de nouveaux verres .....	83
IV.3.2.1. Partie 1- Effets de matrice.....	83
IV.3.2.2. Partie 2 – Etude d'une composition particulière .....	86
IV.3.2.3. Partie 3 – Nouveaux matériaux à partir de verre de récupération.....	98
IV.4. NOUVEAUX VERRES POUR LA RETROREFLEXION PAR TEMPS HUMIDE .....	102
IV.4.1. Les vitrocéramiques .....	102
IV.4.2. Cristallisation partielle de verres à forts indices pour l'optique.....	103
IV.5. CONCLUSION SUR LA SYNTHÈSE DE NOUVEAUX MATERIAUX .....	107
IV.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	108

## **CHAPITRE V : TRAITEMENTS DE SURFACE - AMELIORATION DES PROPRIETES OPTIQUES -**

V.1. INTRODUCTION .....	111
V.2. SYNTHES ET DEPOTS PAR VOIE SOL-GEL .....	112
V.2.1. Principe de la synthèse par voie sol-gel.....	112
V.2.2. Synthèse des sols de silice .....	114
V.2.2.1. Expérimentations .....	114
V.2.2.2. Observations .....	115
V.2.3. Dépôts par dip-coating.....	116
V.2.3.1. Principe et méthode de dépôt.....	116
V.2.3.2. Observations .....	117
V.2.3.3. Résultats et Discussions.....	119
V.2.4. Dépôts sur des billes commerciales .....	129
V.2.4.1. Méthodes de dépôt .....	130
V.2.4.2. Résultats et Discussion .....	131
V.3. CONCLUSION SUR LES TRAITEMENTS DE SURFACE .....	139
V.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	141
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>148</b>

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau III.1 Dénomination et indices de réfraction des matériaux utilisés pour la modélisation .....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau III.2 Dénomination et indices de réfraction de nouveaux matériaux à hauts indices utilisés pour la modélisation.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau III.3 Pertes à une interface air-eau pour différents angles d'incidence .....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau III.4 Dénomination, indices de réfraction et diamètres disponibles des billes utilisées pour les mesures expérimentales de rétro réflexion .....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau IV.1 Propriétés des oxydes les plus souvent utilisés lors de la synthèse de verres.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau IV.2 Compositions, températures de coulée, indices de réfraction et duretés Knoop des billes commerciales utilisées comme référence .....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau IV.3 Pourcentages molaires des oxydes dans les verres de la série (1) .....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau IV.4 Pourcentages molaires des oxydes dans les verres de la série (2) .....</i>	<i>87</i>
<i>Tableau IV.5 Caractéristiques optiques et physiques obtenues pour les verres de composition (1) et (2).....</i>	<i>88</i>
<i>Tableau IV.6 Pourcentages molaires des constituants des verres .....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau IV.7 Températures de coulée du verre, indices de réfraction et duretés Knoop des verres synthétisés à partir de verre de récupération .....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau V.1 Volumes introduits, rapports molaires et références associées des trois types de sols étudiés. ....</i>	<i>115</i>
<i>Tableau V.2 Indice de réfraction et épaisseur des dépôts obtenus avec les trois sols</i>	<i>119</i>
<i>Tableau V.3 Epaisseurs, indices de réfraction et duretés des échantillons après traitements thermiques .....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau V.4 Valeurs moyennes de rétro réflexion mesurées sur des billes d'indice <math>n=1,85</math> recouvertes par deux sols aux temps de condensation <math>t_1=50h</math> et <math>t_2=120h</math>.....</i>	<i>136</i>

## Liste des figures

<i>Fig. I.1 : Représentation du champ électrique d'une onde et de sa polarisation.....</i>	<i>8</i>
<i>Fig. I.2 : Schéma représentant la réflexion-transmission d'une onde plane électromagnétique lors d'un changement de milieu.....</i>	<i>9</i>
<i>Fig. I.3 : Les 2 types de réflexion ; (a) spéculaire, (b) diffuse.....</i>	<i>12</i>
<i>Fig. I.4 : Variation des coefficients de réflexion dans le cas : (a) d'une réflexion air-verre <math>n_1=1, n_2=1,5</math>, (b) d'une réflexion verre-air .....</i>	<i>14</i>
<i>Fig. I.5 : Représentation du phénomène de réflexion totale. Exemple pour une interface verre-air ; si <math>\theta_i &gt; 41,1^\circ</math> le rayon est entièrement réfléchi par la surface du verre.....</i>	<i>14</i>
<i>Fig. I.6 : Représentation des multiples réflexions subies par un rayon lumineux lors du phénomène de réflexion diffuse.....</i>	<i>15</i>
<i>Fig. I.7 : Représentation (a) de la répartition de l'intensité lumineuse pour une réflexion diffuse, (b) de la luminance engendrée.....</i>	<i>16</i>
<i>Fig. I.8 : (a) Représentation d'une réflexion intermédiaire entre spéculaire et diffuse; (b) Variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'angle <math>\phi</math>, pour différentes valeurs du coefficient <math>n</math>, selon le modèle de Phong.....</i>	<i>17</i>
<i>Fig. I.9 : Schémas du phénomène de rétro réflexion .....</i>	<i>18</i>
<i>Fig. I.10 : Evolution du coefficient de réflexion entre l'air et 4 milieux d'indices <math>n_2</math>...</i>	<i>19</i>
<i>Fig. I.11 : Représentation de la surface frappée à l'arrière d'un bille pour une bille (a) d'indice <math>n=1,5</math>, (b) d'indice <math>n=2,1</math> .....</i>	<i>20</i>
<i>Fig. I.12 : Représentation de la rétro réflexion en fonction du support.....</i>	<i>21</i>
<i>Fig. I.13 : Schéma du phénomène de réflexion spéculaire sur route mouillée.....</i>	<i>22</i>
<i>Fig. II.1 : Représentation de la sensibilité de l'œil en fonction de la longueur d'onde</i>	<i>27</i>
<i>Fig. II.2 : Densité spectrale d'énergie normalisée pour trois types d'illuminants standards selon la norme ISO/CIE 10526 .....</i>	<i>28</i>
<i>Fig. II.3: Représentation des angles de mesurage de la rétro réflexion selon la norme NF EN 1436 .....</i>	<i>29</i>
<i>Fig. II.4 : Vue en coupe du marquage selon [64].....</i>	<i>39</i>
<i>Fig. II.5 : Bande préfabriquée rétro réfléchissante 3M Stamark® .....</i>	<i>41</i>
<i>Fig. II.6 : Exemples de marquages structurés utilisés pour une VNTP. Produits par: (a) Leigh Paints, (b) Linetech, (c) Cleanosol, (d) The RainLine Corporation. ....</i>	<i>42</i>

<i>Fig. II.7 : (a) Vue en coupe du marquage selon [24], (b) Disposition des protubérances selon [71] .....</i>	<i>44</i>
<i>Fig. II.8 : Représentation : (a) d'un tétraèdre selon [80], (b) d'un amas selon [81] ..</i>	<i>45</i>
<i>Fig. III.1 : Représentation de profil du système de base source-bille-support.....</i>	<i>54</i>
<i>Fig. III.2 : Système modélisé avec le logiciel Zemax.....</i>	<i>54</i>
<i>Fig. III.3 : Trajet d'un rayon lumineux arrivant sur une surface à réflexion (a) spéculaire, (b) mi-spéculaire, mi-diffusante, (c) diffusante .....</i>	<i>55</i>
<i>Fig. III.4 : Système complet modélisé avec le logiciel Zemax .....</i>	<i>56</i>
<i>Fig. III.5 : Représentation du modèle avec une pellicule d'eau recouvrant le marquage et la bille.....</i>	<i>57</i>
<i>Fig. III.6 : Influence de la fraction diffusante du support sur la rétro réflexion .....</i>	<i>58</i>
<i>Fig. III.8 : Influence d'un revêtement à la surface d'une bille en fonction des indices de réfraction de la bille et de la couche .....</i>	<i>60</i>
<i>Fig. III.9 : Schémas représentant la transmission d'un verre (a) sans et (b) avec un revêtement de faible indice à sa surface. Avec <math>n_1=1,00</math> ; <math>n_2=1,80</math> et <math>n_3=1,50</math>. .....</i>	<i>61</i>
<i>Fig. III.10 : Pourcentage rétrofléchi en fonction de l'indice de réfraction de la bille pour un système sous eau, et pour différentes fractions diffusantes du support (SC)....</i>	<i>64</i>
<i>Fig. III.11 : Pourcentage rétrofléchi en fonction de l'indice de réfraction de la bille pour un système sous eau, pour différents revêtements appliqués à la surface de la bille .....</i>	<i>65</i>
<i>Fig. III.12 : Représentation d'un marquage présentant un plan incliné recouvert d'une pellicule d'eau.....</i>	<i>67</i>
<i>Fig. III.13 : Influence de l'inclinaison du support sur la rétro réflexion ; (a) pour une bille d'indice <math>n=2,00</math> et différentes fractions diffusantes (SC) du support, et (b) pour une réflexion diffuse totale et trois billes d'indice différents. ....</i>	<i>68</i>
<i>Fig. III.14 : Comparaison de courbes de rétro réflexion pour différents systèmes .....</i>	<i>69</i>
<i>Fig. III.15 : Photo du montage expérimental de rétro réflexion.....</i>	<i>71</i>
<i>Fig. III.16 : Mesures de rétro réflexion obtenues pour les 5 billes commerciales pour 2 types de dispersions de poudres dans l'eau. ....</i>	<i>72</i>
<i>Fig. III.17 : Comparaison des mesures de rétro réflexion normalisées obtenues pour les 5 billes commerciales pour 2 types de dispersions de poudres dans l'eau avec celles obtenues avec le logiciel Zemax.....</i>	<i>73</i>
<i>Fig. III.18 : Comparaison entre les photos prises par la caméra sur le montage expérimental et la répartition des rayons sur l'écran de la modélisation avec le logiciel .....</i>	<i>74</i>

<i>Fig. IV.1 : Courbes de réflexion diffuse pour trois types de charges et différentes épaisseurs – (d) Comparaison entre les échantillons les plus diffusants .....</i>	<i>76</i>
<i>Fig. IV.2 : Diagramme de phase du système BaTiO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>84</i>
<i>Fig. IV.3: Evolution de la masse volumique des verres en fonction du nombre d'ions (Nb + Ti) par centimètre cube .....</i>	<i>89</i>
<i>Fig. IV.4: Evolution de la dureté Knoop des verres en fonction du nombre d'ions (Nb + Ti) par centimètre cube .....</i>	<i>90</i>
<i>Fig. IV.5: Spectres de transmission des verres a) de la série (1) et b) de la série (2)...</i>	<i>92</i>
<i>Fig. IV.6: Spectres Raman en polarisés (VV) des verres faisant varier le taux d'oxyde de niobium.....</i>	<i>94</i>
<i>Fig. IV.7: Spectres Raman en polarisés (VV) des verres faisant varier le taux d'oxyde de titane.....</i>	<i>94</i>
<i>Fig. IV.8: Spectres infrarouge des verres faisant varier le taux d'oxyde de niobium... </i>	<i>96</i>
<i>Fig. IV.9: Spectres infrarouge des verres faisant varier le taux d'oxyde de titane.....</i>	<i>96</i>
<i>Fig. IV.10 : Spectres de transmission des verres à base de verre de récupération.....</i>	<i>101</i>
<i>Fig. IV.11 : Thermogramme caractéristique des verres - Cas de l'échantillon N23 ..</i>	<i>103</i>
<i>Fig. IV.12 : variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la vitesse U<sub>x</sub> de refroidissement (U<sub>3</sub>&gt;U<sub>2</sub>&gt;U<sub>1</sub>).....</i>	<i>104</i>
<i>Fig. IV.13 : Diffractogramme du verre de composition 43,4% TiO<sub>2</sub> ; 28,2% BaO et 28,4% SiO<sub>2</sub> après cristallisation partielle .....</i>	<i>105</i>
<i>Fig. IV.14 : Diffractogramme de surface du verre T30 après cristallisation partielle</i>	<i>106</i>
<i>Fig. V.1 : Représentation du séchage non uniforme dans une couche poreuse .....</i>	<i>113</i>
<i>Fig. V.2: Représentation des étapes d'enchainements des tétraèdres de SiO<sub>4</sub> lors de la synthèse de gels de silice.....</i>	<i>114</i>
<i>Fig. V.3 : Principe de la technique de dépôt « dip-coating ».....</i>	<i>116</i>
<i>Fig. V.4 : Appareillage utilisé pour effectuer les couches de silice par dip-coating ..</i>	<i>117</i>
<i>Fig. V.5 : Photographie d'un échantillon recouvert d'une couche de silice (SG27) séchée pendant 24h à l'air.....</i>	<i>118</i>
<i>Fig. V.6 : Photographies en microscopie optique sur l'échantillon SG27. (a) Partie haute de la couche : séparation verre/couche, (b) Partie central du dépôt .....</i>	<i>118</i>
<i>Fig. V.7 : Courbes de transmission des films SG1, SG4 et SG27.....</i>	<i>121</i>
<i>Fig. V.8 : Courbes de transmission des films SG1 et SG27 déposés sur un verre d'indice n=1,92.....</i>	<i>122</i>
<i>Fig. V.9 : Représentation schématique des interférences lumineuses responsables des oscillations sur les spectres de transmission. ....</i>	<i>123</i>
<i>Fig. V.10 : Interférences calculées avec la formule (V.5) pour deux revêtements déposés sur un substrat d'indice n=1,53. ....</i>	<i>125</i>

<i>Fig. V.11 : Interférences calculées avec la formule (V.5) pour 4 épaisseurs de revêtements d'indice <math>n_1=1,37</math> déposés sur un substrat d'indice <math>n_2=1,88</math>.</i>	126
<i>Fig. V.12 : Photos de microscopie optique en grossissement <math>x5</math> (sauf <math>f</math>) grossissement <math>x50</math> des billes d'indice <math>n=1,85</math> recouvertes par (a) SG27 à <math>t_1</math>, (b) SG27 à <math>t_2</math>, (c) et (d) SG4 à <math>t_1</math>, (e) et (f) SG4 à <math>t_2</math>.</i>	132
<i>Fig. V.13: Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus en (a) électrons secondaires, et (b) électrons rétrodiffusés.</i>	133
<i>Fig. V.14: Spectre EDS de la bille L185 d'indice <math>n=1,85</math>.</i>	134
<i>Fig. V.15 : Spectre EDS de la couche de silice de l'échantillon SG4 déposé à <math>t_2</math>.</i>	135
<i>Fig. V.16 : Représentation schématique du trajet optique d'un rayon rétroréfléchi...</i>	137
<i>Fig. V.17 : Comparaison des interférences engendrées par un revêtement d'indice <math>n=1,40</math> ayant une épaisseur de 1500 nm sur une plaque de verre d'indice 1,85 selon la formule V.5 et selon la formule V.6.</i>	138



# Introduction

En 2008, près de 77000 accidents ont été dénombrés sur les routes de France, engendrant 97000 blessés et environ 4440 morts. Les causes de ces accidents sont multiples ; comportement, état de forme du conducteur, état du véhicule, etc. Mais il existe des facteurs aggravants comme les conditions climatiques ou le manque de repères, notamment la nuit. En effet, la nuit ne représente que 10% du trafic total, mais 35% des accidents se produisent pendant cette période, engendrant près de la moitié des victimes. La gravité des accidents de nuit, exprimée en nombre de tués pour 100 accidents corporels, est 1,8 fois plus élevée que le jour<sup>1-2</sup>. Malgré le fait que de mauvaises conditions météorologiques produisent une baisse de trafic, 14,0 % des accidents se sont produits en 2008 par temps de pluie, et 84 morts (1,9% des tués) ont été à déplorer par temps de brouillard. Il apparaît à la vue de ces chiffres que de mauvaises conditions climatiques, de part les changements de repères qu'elles entraînent (mauvaise visibilité, "aquaplaning") engendrent des risques plus grands pour les usagers.

D'après ces constats, il apparaît que la nuit, à fortiori lorsque les conditions climatiques sont mauvaises, est un moment clé pendant lequel la sécurité des usagers de la route semble plus compromise. L'amélioration de cette sécurité passe, entre autres, par une amélioration des différents systèmes mis en place pour aider les conducteurs et qui constituent la signalisation routière.

**La signalisation** joue un rôle important dans la sécurité des itinéraires et du trafic par ses fonctions de guidage, de prévention et d'information. Elle **constitue l'interface de communication principale entre le conducteur et son environnement**. Pour être efficace, elle doit être visible, lisible et compréhensible. En effet le conducteur est

---

<sup>1</sup> Sécurité Routière : **Les grandes données de l'accidentologie 2008**, disponible à l'adresse suivante : [http://www.securiteroutiere.gouv.fr/IMG/Synthese/dep\\_accidentologie.pdf](http://www.securiteroutiere.gouv.fr/IMG/Synthese/dep_accidentologie.pdf)

<sup>2</sup> Sécurité Routière : **Accidents de jour et de nuit**, disponible à l'adresse suivante : [www.securite-routiere.gouv.fr/IMG/Synthese/Jour-nuit.pdf](http://www.securite-routiere.gouv.fr/IMG/Synthese/Jour-nuit.pdf)

confronté à un environnement visuel complexe, duquel il doit extraire et sélectionner les informations nécessaires à la réalisation de sa tâche de conduite. Le traitement des informations recueillies va s'opérer sur la base de nombreux critères dépendant d'une part du conducteur (performances visuelles, capacité d'interprétation, attention...) et d'autre part des caractéristiques optiques des objets de l'environnement. Deux catégories d'objets sont mises en place pour aider le conducteur à se repérer ; la signalisation verticale et la signalisation horizontale.

- **La signalisation verticale** aide et guide les conducteurs sur la route, avec un message intelligible par tous, pour assurer le confort et la sécurité des usagers. Appliqués dans une forme appropriée à chaque situation, les instruments de la signalisation verticale sont des signaux lumineux (feux tricolores, Panneaux à Messages Variables...) ou des surfaces réfléchissantes (panneaux, délinéateurs...).

- **La signalisation horizontale**, dont le principal but est de fournir sans ambiguïté des éléments de guidage ou d'information à l'automobiliste pour lui permettre d'adapter son comportement et sa trajectoire avec un temps d'anticipation suffisant pour sa sécurité et celle des autres. Les produits de marquage routier appliqués sur la chaussée constituent l'élément essentiel de ce balisage. Ces produits ont la particularité de devoir assurer une performance à long terme pour une bonne visibilité de jour comme de nuit, et éventuellement en condition de pluie, alors qu'ils sont soumis à de fortes contraintes au cours du temps (trafic, climat).

**L'objectif de ce travail est de trouver un système permettant d'améliorer les performances de rétro réflexion des produits de marquage routier, notamment de nuit par temps de pluie.**

De jour, les automobilistes sont guidés principalement par les repères que forment les marques blanches ou jaunes qui contrastent avec le revêtement de la chaussée, mais aussi par d'autres informations visuelles nombreuses, telles que les trottoirs, les accotements, les bâtiments. La nuit, les automobilistes perdent ces informations

visuelles et perdraient aussi la visibilité des marquages routiers, si ceux-ci ne contenaient pas de **systèmes rétroréfecteurs**, qui permettent de renvoyer la lumière des phares d'un véhicule vers son conducteur.

Les produits de marquage routier sont des matériaux dits "composites" car ils sont composés d'un mélange de matériaux organiques et inorganiques; un liant organique (peinture ou enduit) incluant des charges minérales pigmentées blanc ou jaune constitue le produit de marquage en lui-même, des produits minéraux déposés à sa surface (billes de verre) constituent les éléments rétroréfecteurs. L'ensemble est un système rétroréfecteur.

Ce travail s'inscrit dans une recherche ayant pour objectif la synthèse de nouveaux matériaux applicables sur les produits de marquage routier et permettant une bonne visibilité de ceux-ci en toutes conditions climatiques. Il résulte de la signature d'une convention CIFRE entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), la société COLAS et moi-même. Les études menées doivent permettre à la société COLAS de se situer sur le marché des éléments rétroréfecteurs, qu'elle utilise pour le moment sans en assurer la production ou l'amélioration. L'objectif est pour COLAS de se diversifier en s'engageant sur ce marché, s'il s'avère que de nouveaux systèmes plus performants et compétitifs que les autres sont découverts.

Ce mémoire se décompose en 5 chapitres :

- ✓ Le premier chapitre rappelle les notions d'optique linéaire de base puis applique ces principes optiques au phénomène de rétroréflexion.
- ✓ Le deuxième chapitre présente un état de l'art des divers systèmes rétroréfecteurs utilisés actuellement et ceux envisagés pour l'amélioration des propriétés optiques de ces systèmes par temps de pluie.
- ✓ Les intérêts de la modélisation du système optique à l'aide du logiciel Zemax, ainsi que les résultats servant de base aux chapitres expérimentaux suivants seront exposés dans le troisième chapitre.

✓ Le quatrième chapitre présente tout d'abord des résultats concernant la diffusion des produits de marquage. Puis, les enjeux de la synthèse de nouveaux verres et les propriétés recherchées sont exposées. Enfin les résultats des caractérisations physico-chimiques et optiques réalisées sur les verres synthétisés sont présentés.

✓ Les résultats concernant l'amélioration des propriétés optiques des verres par l'application d'un revêtement de surface est exposée dans le cinquième chapitre. Un parallèle avec les résultats de la modélisation présentée dans le chapitre III est régulièrement effectué dans ces deux derniers chapitres.

*Charbon, fougère et sable fin,  
La forêt donne tout, pour faire  
Ce clair et frêle abri du vin :  
Le verre.*

A. Theuriet, *La Chanson de la Bouteille*, Le Livre de la Payse.  
Lemerre, 1896

## Chapitre I :

# Principes optiques mis en jeu lors de la rétroréflexion



La diffusion d'une feuille de papier, notre reflet dans le miroir, les arcs-en-ciel, etc., sans y penser nous sommes tous les jours confrontés à des phénomènes optiques, du plus basique au plus complexe. La rétro réflexion des produits de marquage routier en fait partie, et pour comprendre l'ensemble du phénomène, les notions de base de l'optique doivent être maîtrisées : elles sont tout d'abord rappelées dans ce chapitre. Puis ces notions sont appliquées aux mécanismes de la rétro réflexion pour comprendre les raisons de son efficacité, et ses limites, notamment par temps de pluie.

## **I.1. Rappels d'optique**

### **I.1.1. Polarisation, indice de réfraction d'un milieu**

La matière se polarise sous l'excitation d'un champ électrique, que celui-ci soit statique ou oscillant. A l'échelle microscopique et pour une entité de symétrie sphérique, la polarisation induite  $\vec{p}$  par le champ s'exprime par la formule :

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (\text{I.1}) \quad \text{Avec } \alpha : \text{polarisabilité microscopique}$$

$\vec{E} : \text{champ électrique}$

Cette relation traduit le déplacement en sens inverse des charges positives et négatives d'un atome ou d'une molécule de symétrie sphérique sous l'action d'un champ électrique, entraînant l'apparition d'un moment dipolaire induit.

Un milieu condensé contient un grand nombre de molécules, il est décrit comme une distribution volumique d'entités microscopiques tel que :

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i \quad (\text{I.2})$$

Ainsi, à l'échelle macroscopique, la polarisation induite dans un milieu traversé par une onde est définie comme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (\text{I.3}) \quad \text{Avec } \begin{array}{l} \varepsilon_0 : \text{permittivité du vide} \\ \chi^{(1)} : \text{susceptibilité diélectrique d'ordre 1} \\ \vec{E} : \text{champ électrique} \end{array}$$

Elle correspond à la réponse globale du milieu sous l'influence du champ électrique  $\vec{E}$ .

L'induction électrique  $\vec{D}$  d'un milieu, également appelée vecteur déplacement électrique, est reliée au champ électrique par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I.4}) \quad \text{Soit : } \begin{array}{l} \vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \\ \vec{D} = \varepsilon_0 \cdot (1 + \chi^{(1)}) \cdot \vec{E} \\ \vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} = \varepsilon \cdot \vec{E} \end{array}$$

Avec  $\varepsilon_r$  la permittivité diélectrique relative ( $\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$ ) et  $\varepsilon$  la permittivité absolue ( $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ ) du milieu.

L'indice de réfraction  $n$  d'un milieu est relié à la vitesse de la propagation de l'onde lumineuse dans ce milieu par rapport à la célérité de la lumière dans le vide. Cette vitesse est influencée par la composition chimique et les propriétés intrinsèques du matériau. D'après les relations de Maxwell [1-2] et pour un milieu transparent, il peut être relié aux paramètres précédents avec la formule suivante :

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} = \varepsilon_r \quad \longrightarrow \quad n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{I.5})$$

Cette relation révèle la relation implicite entre le battement temporel de l'onde et sa propagation dans l'espace.

### I.1.2. Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu

La lumière visible, comme les autres rayonnements (rayons X, Infrarouge, rayons  $\gamma$ , etc.), est une onde électromagnétique. Une onde électromagnétique est la résultante de l'oscillation en phase d'un champ électrique et d'un champ magnétique sur des plans perpendiculaires. Les différents types de rayonnements ne se différencient que par la fréquence d'oscillation de ces deux champs. Leur longueur d'onde  $\lambda$  est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur leur fréquence d'oscillation  $\lambda = c/\nu$ . Le champ magnétique, très inférieur au champ électrique en intensité et calculable à partir de celui-ci, ne sera pas pris en compte par la suite.

L'amplitude du champ électrique, associé à l'onde lumineuse (onde plane) se propageant dans un milieu d'indice  $n$ , est donnée par la relation :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.6}) \quad \text{Avec : } E_0 : \text{amplitude du champ}$$

$\omega$  : pulsation du champ ( $\omega = 2\pi\nu$ )  
 $t$  : temps  
 $\vec{k}$  : vecteur d'onde ( $k = \omega/c = 2\pi n/\lambda$ )  
 $\vec{r}$  : coordonnée spatiale

Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  définit la direction de propagation de l'onde lumineuse. Dans un milieu isotrope, le champ  $\vec{E}$  résultant est toujours perpendiculaire à ce vecteur, et donc au sens de propagation de l'onde (*Fig. I.1*). Autrement dit, dans un repère orthonormé  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ , si l'onde se propage selon  $\vec{z}$ , le vecteur d'onde est colinéaire à  $\vec{z}$  et le champ pourra s'exprimer en fonction de  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

Par convention, la polarisation correspond à la direction et à l'amplitude du champ électrique  $\vec{E}$ . Pour une onde non polarisée, ou naturelle,  $\vec{E}$  est statistiquement distribué sur le front d'onde perpendiculaire à  $\vec{k}$ . Polariser une onde correspond à donner une direction définie d'oscillation du champ électrique. Les trois différents types de polarisations résultent d'une différence de phase entre les composantes perpendiculaire et parallèle :

- Polarisation linéaire : les deux composantes sont en phase et le champ  $\vec{E}$  reste toujours dans un même plan, formé par lui-même et le vecteur d'onde  $\vec{k}$ .
- Polarisation circulaire : les deux composantes ont un décalage de phase d'un quart de période (le vecteur électrique d'une onde atteint son amplitude maximale lorsque le vecteur de l'autre onde est nul), le champ résultant reste constant mais tourne autour de son axe en formant un cercle (Fig. I.1).
- Polarisation elliptique, les composantes ont un déphasage quelconque ; le champ tourne autour de son axe et change d'amplitude pour former une ellipse.

Pour une polarisation circulaire ou elliptique, on parle de polarisation gauche ou droite selon le sens de rotation du champ.

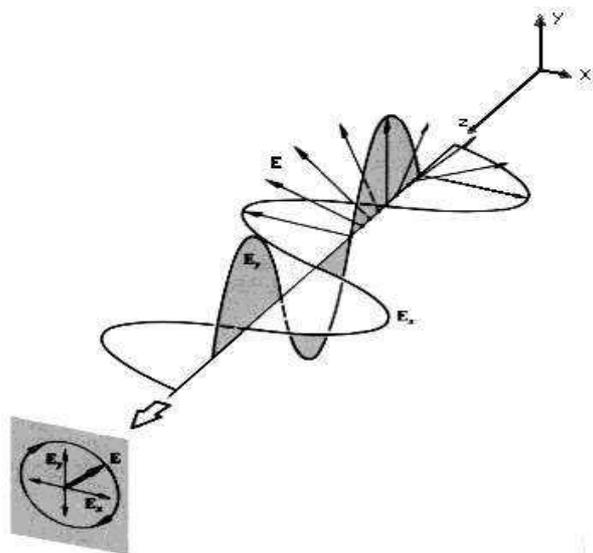


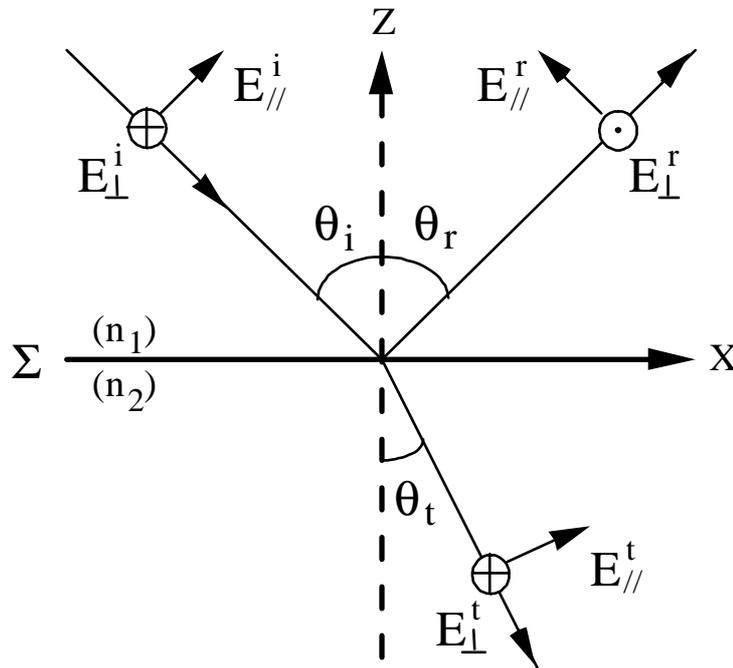
Fig. I.1 : Représentation du champ électrique d'une onde et de sa polarisation  
- Cas particulier d'une polarisation circulaire -

L'intensité  $I$  d'un champ  $\vec{E}$  dans un milieu se calcule, d'une façon simplifiée, en faisant le produit avec le complexe conjugué de ce champ :

$$I_1 \propto E_1 \cdot E_1^* = |E_1|^2 \quad (\text{I.7})$$

### I.1.3. Onde lumineuse arrivant à une interface

A une interface spéculaire, les lois de la réflexion s'appliquent. Sur la *Fig. I.2* sont différenciées les composantes perpendiculaire ( $E_{\perp}$ ) et parallèle ( $E_{//}$ ) au plan d'incidence (XZ) de la polarisation d'un rayonnement arrivant à l'interface  $\Sigma$  entre deux milieux d'indices différents  $n_1$  et  $n_2$ . Dans ce cas, le rayonnement est en partie réfléchi et en partie transmis. Le plan d'incidence est celui comprenant le rayon incident et la perpendiculaire à la surface au point d'incidence du rayon, appelée normale. L'angle d'incidence  $\theta_i$  est l'angle formé par le rayon incident et la normale. Les angles de réflexion  $\theta_r$  et de réfraction  $\theta_t$  sont les angles entre la normale et, respectivement, les rayons réfléchis et réfractés. Ces notations seront celles utilisées dans la suite de ce manuscrit.



*Fig. I.2* : Schéma représentant la réflexion-transmission d'une onde plane électromagnétique lors d'un changement de milieu

La conservation des transferts de moment du vecteur d'onde donne les lois de Snell-Descartes pour la réfraction et la réflexion :

- Les rayons incidents, réfléchis et réfractés sont dans le plan d'incidence
- L'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence, soit  $\theta_i = \theta_r$
- Les angles d'incidence et de réfraction, mesurés par rapport à la normale, sont tels que :

$$n_1 \cdot \sin(\theta_i) = n_2 \cdot \sin(\theta_t) \quad (\text{I.8})$$

La conservation de l'énergie à l'interface  $\Sigma$  conduit à définir les coefficients de Fresnel qui expriment les liens entre les amplitudes des ondes réfléchies et transmises par rapport à l'amplitude de l'onde incidente. Pour cela on introduit le coefficient de réflexion en amplitude  $r$  et le coefficient de transmission en amplitude  $t$  du champ électrique tels que :

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_t}{E_i} \quad (\text{I.9})$$

où  $E_i$ ,  $E_r$  et  $E_t$  sont les amplitudes associées respectivement au champ électrique incident, réfléchi et transmis (réfracté).

Pour ce qui est de l'intensité des ondes réfléchie et transmise, elle est égale au carré du coefficient correspondant :

$$R = r^2 \quad \text{et} \quad T = t^2 \quad (\text{I.10})$$

Une interface plane nécessite de différencier les polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Pour une polarisation perpendiculaire, appelée également  $R_s$  ou TE (Transverse Electrique), on obtient les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude :

$$r_{(\perp)} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_i - n_2 \cdot \cos \theta_t}{n_1 \cdot \cos \theta_i + n_2 \cdot \cos \theta_t} \quad (\text{I.11})$$

$$t_{(\perp)} = \frac{2n_1 \cdot \cos \theta_i}{n_1 \cdot \cos \theta_i + n_2 \cdot \cos \theta_t} \quad (\text{I.12})$$

Pour une polarisation parallèle, appelée également  $R_p$  ou TM (Transverse Magnétique), les coefficients de Fresnel sont :

$$r_{(\parallel)} = \frac{n_2 \cdot \cos \theta_i - n_1 \cdot \cos \theta_t}{n_2 \cdot \cos \theta_i + n_1 \cdot \cos \theta_t} \quad (\text{I.13})$$

$$t_{(\parallel)} = \frac{2n_1 \cdot \cos \theta_i}{n_1 \cdot \cos \theta_i + n_2 \cdot \cos \theta_t} \quad (\text{I.14})$$

En résumé, les coefficients de Fresnel donnent les informations sur les amplitudes et intensités des ondes réfléchies et transmises. Quant aux lois de Snell-Descartes, elles permettent de déterminer la direction des ondes réfléchies et transmises.

#### I.1.4. Réflexion selon la nature de l'interface

La réflexion de la lumière peut être soit spéculaire (*Fig. I.3a*) soit diffuse (*Fig. I.3b*) suivant la nature de l'interface. Ce terme ne renvoie pas à la composition chimique de la surface réfléchissante, mais à sa morphologie, envisagée à une échelle comparable à la longueur d'onde d'observation. La surface peut ainsi être lisse (spéculaire) ou rugueuse (diffusante).

Réflexions spéculaire et diffuse sont deux phénomènes séparés par une règle empirique définissant les conditions morphologiques de la transition surface lisse  $\rightarrow$  surface rugueuse. Cette règle, couramment appelée critère de Rayleigh, s'écrit comme suit :

$$d = \frac{\lambda}{8 \cdot \cos \theta_i} \quad (\text{I.15})$$

Dans cette relation,  $d$  est le diamètre moyen des particules constituant le matériau, ou celui de ses irrégularités de surface,  $\lambda$  la longueur d'onde de lumière, et  $\theta_i$  l'angle d'incidence.

Il a été observé que lorsque  $d$  est inférieur à  $\frac{\lambda}{8 \cdot \cos \theta_i}$ , la surface réfléchit de façon spéculaire, s'il est supérieur, la réflexion est diffuse [3].

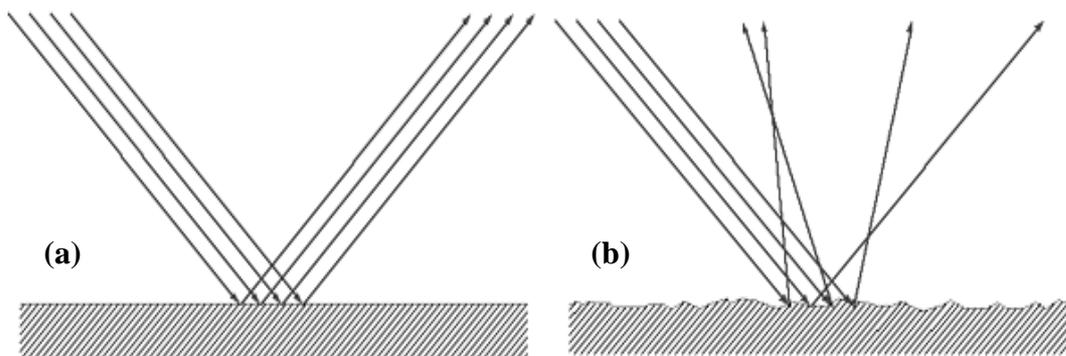


Fig. I.3 : Les 2 types de réflexion ; (a) spéculaire, (b) diffuse

#### I.1.4.1. Réflexion spéculaire

La réflexion est dite spéculaire lorsque le rayon incident donne naissance à un **rayon réfléchi unique**. Idéalement, sur une surface totalement réfléchissante, l'énergie du rayon incident est entièrement convertie dans le rayon réfléchi. En pratique, une partie de l'énergie peut être absorbée ou diffusée au niveau de l'interface.

Le comportement d'un rayon lumineux arrivant à une interface va dépendre de la différence d'indice entre les deux milieux concernés et du sens de propagation du rayon ; du milieu le moins réfringent vers le plus réfringent ( $n_1 < n_2$ ) ou inversement ( $n_1 > n_2$ ). La Fig. I.4 différencie ces deux cas pour les deux polarisations du coefficient

de réflexion R. Ces courbes ont été calculées à partir des formules (I.10), (I.11) et (I.13) données précédemment.

#### ➤ Incidence normale

Le coefficient  $R_0$  à incidence normale ( $\theta_i = 0^\circ$ ) s'exprime simplement:

$$R_0 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{I.16})$$

Exemple : Pour une interface air ( $n_1=1$ ) – verre ( $n_2=1,5$ ),  $R_0 = 4\%$ . Ce résultat indique que 4% de la lumière est réfléchi et 96% est transmise.

#### ➤ Incidence quelconque

Deux cas doivent être distingués :

⇒  **$n_1 < n_2$  : réflexion externe** (Fig. I.4a) : L'onde lumineuse se propage d'un milieu d'indice faible vers un milieu d'indice plus élevé. L'angle d'incidence  $\theta_i=0^\circ$  correspond à une incidence normale et l'angle  $\theta_i=90^\circ$  correspond à une incidence rasante.

⇒  **$n_1 > n_2$  : réflexion interne** (Fig. I.4b): L'onde lumineuse se propage d'un milieu d'indice élevé (ex : verre  $n_1=1,5$ ) vers un milieu d'indice moins élevé (ex : air  $n_2=1$ ). Dans ces conditions, le phénomène de l'*angle critique* a lieu: pour tout  $\theta_i$  dépassant un angle critique (ou angle limite)  $\theta_{\text{lim}}$ , il n'y a plus de rayon réfracté : il y a **réflexion totale interne** (Fig. I.5). Cet angle critique est tel que :

$$\sin(\theta_{\text{lim}}) = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{I.17})$$

On se sert de la réflexion interne totale pour réaliser de la propagation guidée dans les fibres optiques par exemple.

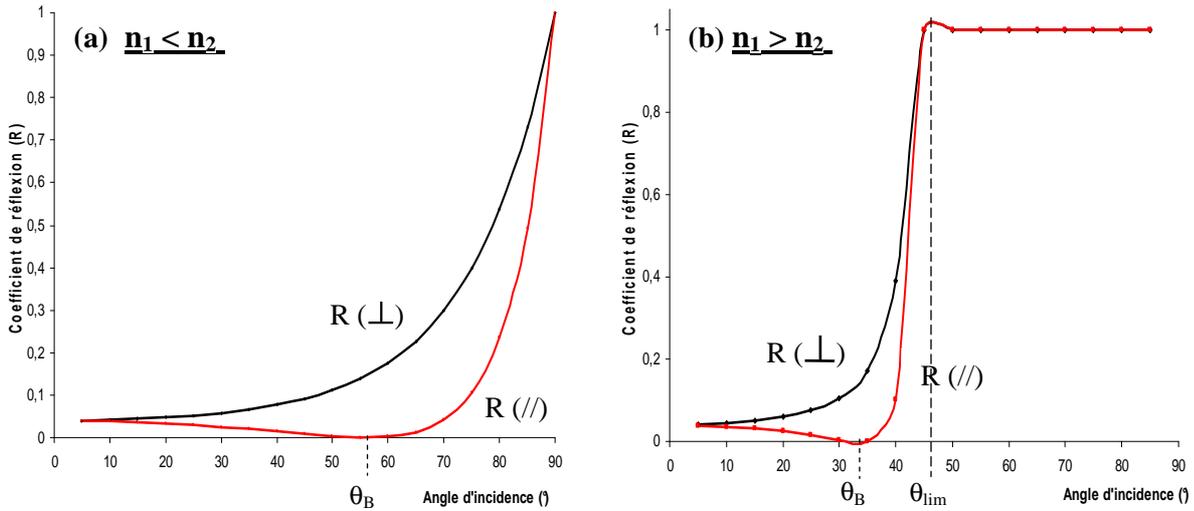


Fig. I.4 : Variation des coefficients de réflexion dans le cas : (a) d'une réflexion air-verre  $n_1=1$ ,  $n_2=1,5$ , (b) d'une réflexion verre-air

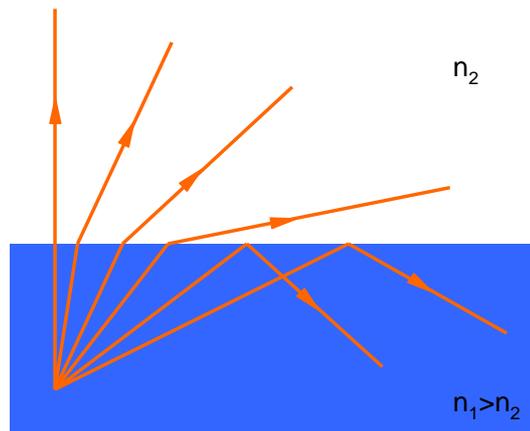


Fig. I.5 : Représentation du phénomène de réflexion totale. Exemple pour une interface verre-air ; si  $\theta_i > 41,1^\circ$  le rayon est entièrement réfléchi par la surface du verre.

Un angle remarquable est observable sur les deux graphiques de la Fig. I.4; l'angle pour lequel la composante parallèle de la polarisation s'annule. Cet angle est appelé « angle de Brewster »  $\theta_B$ . La valeur de cet angle dépend directement des indices de réfraction des deux milieux. Il peut se calculer avec la formule suivante :

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{I.18})$$

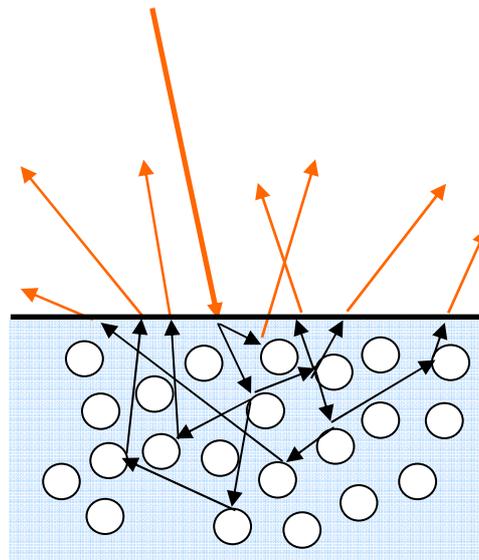
### I.1.4.2. Réflexion diffuse

A l'échelle macroscopique, la réflexion diffuse apparaît pour des interfaces irrégulières ; la radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, absorption et diffusion sur des « micro-miroirs » distribués aléatoirement, puis elle est réémise statistiquement dans toutes les directions (*Fig. I.6*). L'énergie du rayon incident est redistribuée dans une multitude de rayons réfléchis dont les directions occupent le volume d'une demi-sphère.

Kubelka et Munk [4-6] ont formulé une théorie de la diffusion multiple de la lumière par les milieux pigmentés. Elle fait partie de la famille des théories à deux composantes, qui sont dans notre cas : K et s, caractérisant respectivement l'absorption et la diffusion par unité de longueur dans le matériau. Le phénomène d'absorption peut être traduit par la fonction  $f(R_\infty)$ , appelée fonction de réémission ou de Kubelka-Munk, elle permet le calcul du rapport K/s.

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{s} \quad (\text{I.19}) \quad \text{Avec : } R_\infty : \text{réflectance relative}$$

K : coefficient d'absorption  
s : coefficient de diffusion



*Fig. I.6* : Représentation des multiples réflexions subies par un rayon lumineux lors du phénomène de réflexion diffuse.

En pratique, la réflexion diffuse "absolue" d'un échantillon est rarement déterminée: la mesure se fait toujours par comparaison avec un échantillon standard constitué d'une poudre très peu absorbante dans le domaine spectral envisagé ( $K \approx 0$  et  $R_\infty \approx 1$ ), telle que MgO ou BaSO<sub>4</sub> pour le domaine visible. La réflectance relative est le rapport entre la réflectance de l'échantillon et celle de l'échantillon standard.

La loi du cosinus de Lambert dit que l'intensité lumineuse observée depuis une surface "lambertienne" (parfaitement diffusante) est directement proportionnelle au cosinus de l'angle  $\theta$  entre l'œil de l'observateur et la normale. Cette intensité lumineuse dépend également du coefficient de réflexion  $A$  de la lumière diffuse par la surface ( $0 < A < 1$ ), selon la formule :

$$I = A \cdot I_0 \cdot \cos \theta \quad (\text{I.20})$$

Une conséquence importante de cette loi est que quand une surface d'un élément est observée avec un certain angle, la luminance (l'intensité lumineuse par unité de surface, exprimée en candela par mètre carré (cd/m<sup>2</sup>)) est la même, quel que soit cet angle. L'illustration de ce phénomène se trouve en Fig. I.7.

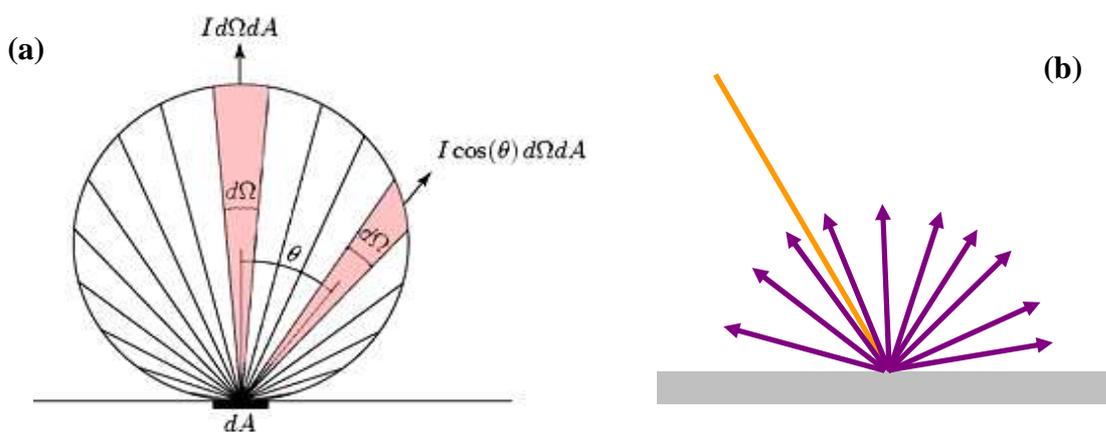


Fig. I.7 : Représentation (a) de la répartition de l'intensité lumineuse pour une réflexion diffuse, (b) de la luminance engendrée

Les espaces colorés sur cette figure représentent un angle égal  $d\Omega$  et, pour une surface diffusante, le nombre de photon émis par seconde dans chaque espace est proportionnel à l'aire de cet espace. A la normale, l'intensité lumineuse est  $I.d\Omega.dA$ , alors qu'à un angle  $\theta$ , cette intensité devient  $I.\cos(\theta).d\Omega.dA$ . La surface d'observation à un angle  $\theta$  étant diminuée du facteur  $\cos(\theta)$ , il apparaît bien que la luminance observée est la même à n'importe quel angle. C'est la définition d'une surface dite "lambertienne". Cette notion est importante pour nous car **la mesure de rétro réflexion est une mesure de luminance**.

Si la surface n'est ni parfaitement réfléchissante ni "lambertienne", alors un type de réflexion intermédiaire peut avoir lieu. Le modèle empirique créé par Phong [7] permet une bonne approximation de ce phénomène. Pour une réflexion comme le montre la Fig. 1.8a, une observation à un angle  $\phi$  mesuré par rapport au rayon réfléchi, engendre une intensité lumineuse qui est proportionnelle à :  $\{\cos^n(\phi)\}$ . Le coefficient  $n$ , dépend du type de surface impliquée; il représente la "brillance" de cette surface. Plus celle-ci engendre une réflexion spéculaire, plus  $n$  est grand. La Fig. 1.8b illustre la variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'angle  $\phi$ , pour différentes valeurs du coefficient  $n$ .

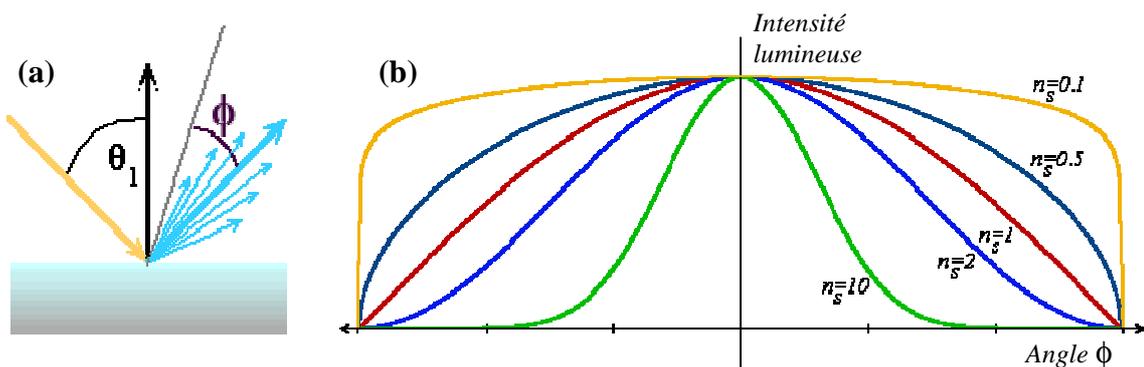


Fig. 1.8 : (a) Représentation d'une réflexion intermédiaire entre spéculaire et diffuse;  
 (b) Variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'angle  $\phi$ , pour différentes valeurs du coefficient  $n$ , selon le modèle de Phong

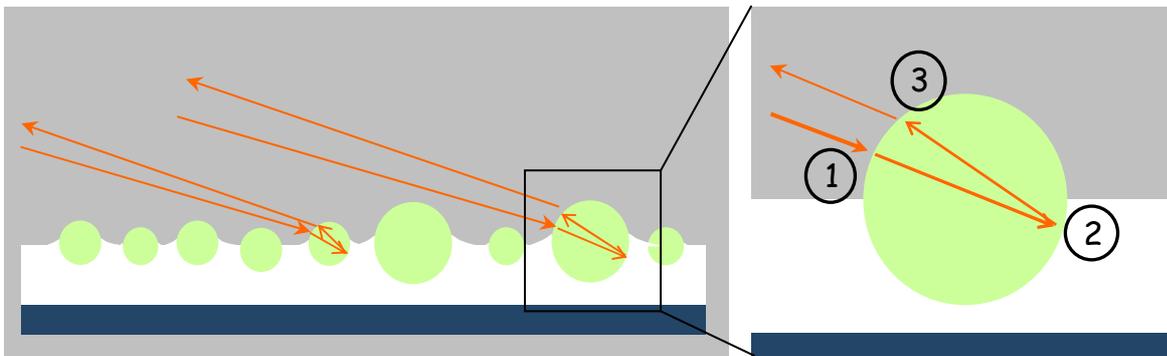
## I.2. Les mécanismes de la rétro réflexion pour le marquage routier

### I.2.1. La rétro réflexion des billes de verre

L'utilisation de billes de verre est la solution la plus répandue pour les systèmes rétro réflecteurs. Leur géométrie sphérique est mise à profit pour rétro réfléchir la lumière des phares vers les conducteurs. Les phénomènes optiques responsables de cette rétro réflexion sont décrits dans ce paragraphe.

#### I.2.1.1. *La rétro réflexion par temps sec*

Les phénomènes aux différentes interfaces sont ceux qui régissent la quantité de lumière rétro réfléchi. La *Fig. I.9* représente un cas idéal de rétro réflexion. En réalité, tous les rayons entrant dans la bille ne sont pas rétro réfléchis dans la bonne direction, et ceux qui le sont ont subi des pertes d'énergie lumineuse au cours des différents phénomènes. Les schémas qui suivent représentent les billes (en vert) enfoncées de 50% dans la peinture (en blanc), elle-même déposée sur la chaussée (en bleu).



*Fig. I.9* : Schémas du phénomène de rétro réflexion

Idéalement, chaque rayon lumineux arrivant à la surface de la bille subit une réfraction à l'interface air-bille ①, puis une réflexion à l'arrière de la bille ②, et enfin une autre réfraction ③ pour ressortir et revenir vers le conducteur. Mais nous avons vu que chaque réfraction est accompagnée d'une réflexion, et inversement. Comme les règles

d'optique nous le disent, les pertes d'énergie lumineuse dépendent de la différence d'indices entre les deux milieux pour les deux réfractions, et de la qualité de la surface du support pour la réflexion.

Nous détaillons dans la suite les phénomènes se produisant à chaque interface.

### ① Interface air-bille :

La bille est enfoncée de 50% dans le marquage, environ un quart de sa surface (la partie avant supérieure) est donc exposée aux phares d'une voiture. Les rayons arrivant à la première interface air-bille sont supposés parallèles entre eux, faisant un angle de  $1,24^\circ$  avec l'axe de la route (voir § II.1.2). L'angle d'un rayon lumineux avec la normale à la surface de la bille va dépendre de son point d'impact sur celle-ci. Ceux formant un très grand angle avec la normale (partie supérieure de la bille,  $\theta_i > 80^\circ$ ) sont en majorité réfléchis. Les autres rayons rentrent dans la bille avec un pourcentage de réflexion qui dépend de la différence d'indice et de l'angle d'incidence. Plus la différence d'indice entre les 2 milieux est grande, plus le coefficient de réflexion à incidence normale  $R_0$  est grand. Le graphe de la Fig. 1.10 montre l'évolution du coefficient de réflexion R pour une onde polarisée circulairement (quasiment équivalente à une onde dépolarisée dans ce cas), arrivant à une interface entre l'air et quatre verres de différents indices  $n_2$ .

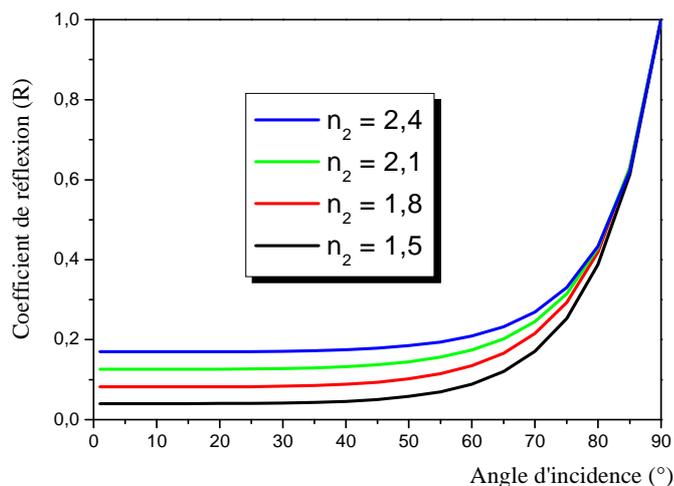


Fig. 1.10 : Evolution du coefficient de réflexion entre l'air et 4 milieux d'indices  $n_2$

Ce graphique montre que pour une bille d'indice  $n=1,5$ ,  $R_0$  est faible et d'environ 4%, alors que pour une bille d'indice  $n=2,4$ , ce coefficient augmente à 17%.

L'indice de réfraction de la bille va également influencer sur la surface frappée par les rayons à l'intérieur de la bille. Les rayons sont plus déviés par une bille à fort indice que par une bille à faible indice. La Fig. 1.11 donne une représentation de ce phénomène pour deux billes d'indices 1,5 et 2,1.

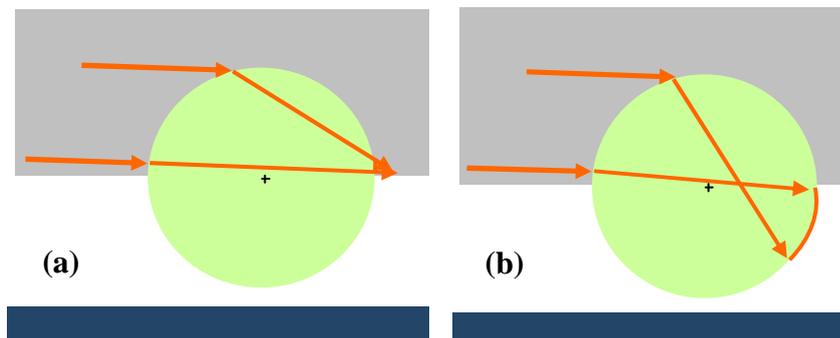


Fig. 1.11 : Représentation de la surface frappée à l'arrière d'une bille pour une bille (a) d'indice  $n=1,5$ , (b) d'indice  $n=2,1$

Les trajectoires de deux rayons extrêmes ont été tracées, les angles de réfraction ont été calculés à l'aide de la formule de Snell-Descartes (I.8). Pour une bille à faible indice, le point de focalisation des rayons est situé à l'extérieur de la bille alors que pour une bille haut indice, celui-ci est situé bien à l'intérieur. Le point de focalisation est situé sur l'interface bille – support pour un indice d'environ 1,85. La meilleure situation reste à déterminer par la modélisation, qui prendra de plus en compte l'augmentation du pouvoir réfléchissant à la surface de la bille qui diminue l'intensité injectée dans celle-ci.

### ② Interface bille-support :

Lorsqu'un rayon arrive à l'interface bille – support, il subit l'un des deux types de réflexion décrits précédemment; spéculaire ou diffuse. Ces types de réflexion appliqués aux billes sont montrés en Fig. 1.12.

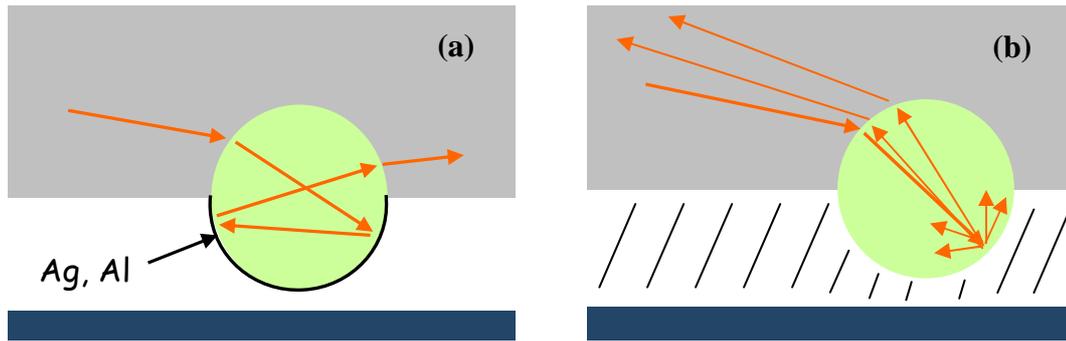


Fig. I.12 : Représentation de la rétro réflexion en fonction du support.

(a) réflexion spéculaire, (b) réflexion diffuse.

Dans un premier temps, il faut signaler que le support doit renvoyer le plus de lumière possible, il doit donc absorber un minimum de rayonnement dans le visible ; c'est-à-dire être le plus blanc possible (réflexion diffuse), ou alors avoir un indice de réfraction très élevé ( $n \gg 10$ , comme les métaux), de manière à occasionner une réflexion spéculaire.

Une réflexion totalement spéculaire (Fig. I.12a), qui peut être occasionnée par un revêtement d'argent ou d'aluminium, est trop directionnelle et très peu de faisceaux peuvent être renvoyés dans la bonne direction. La Fig. I.12b montre le phénomène avec un support diffusant ; une multitude de rayons sont générés par la surface, et certains d'entre eux ressortent de la bille avec l'angle voulu. Il est à ajouter que le désaccord d'indice entre la bille et le support joue un rôle important sur la largeur de distribution angulaire du faisceau rétrodiffusé qui modifie la relation (I.19) (modèle Lambertien).

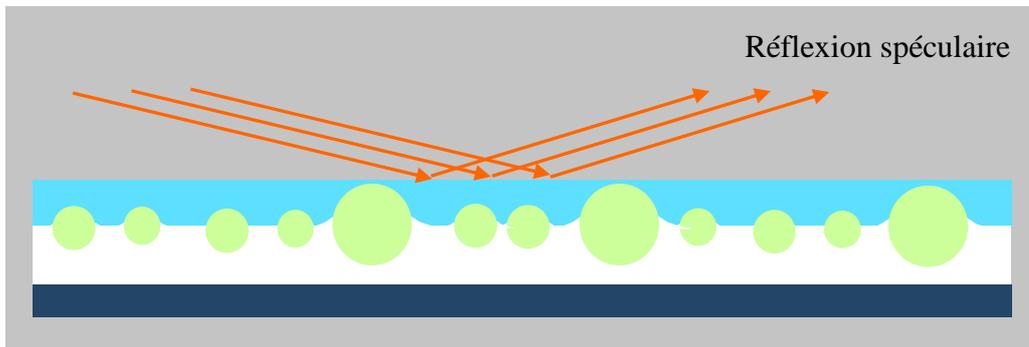
### ③ Interface bille-air

Les rayons réfléchis arrivent ensuite à l'interface bille-air. Ceux qui pourront être perçus par le conducteur doivent sortir de la bille en faisant un angle de  $2,29^\circ \pm 0,165^\circ$  par rapport à la route. L'indice de réfraction de la bille est encore le paramètre influent pour cela. Les règles sont les mêmes que pour le cas ① mis à part le fait que cette fois, les rayons se dirigent vers un milieu moins réfringent ; l'air.

Pour ces trois étapes, il apparaît donc que la **nature du support et l'indice de réfraction de la bille** sont les paramètres importants à prendre en considération. Lorsque ces conditions sont réunies, le pouvoir rétro réfléchissant des billes par temps sec est avéré. Par contre, par temps de pluie, l'efficacité de ces billes se trouve fortement limitée par la formation d'une pellicule d'eau qui les recouvre totalement, les raisons sont exposées ci-après.

#### 1.2.1.2. Par temps de pluie

Lorsqu'une pellicule d'eau est formée au-dessus du produit de marquage, la lumière des phares subit une réflexion spéculaire sur la surface de l'eau, entraînant un effet miroir ; les billes ne peuvent plus jouer leur rôle (*Fig. I.13*), les lignes blanches ne sont plus visibles.



*Fig. I.13* : Schéma du phénomène de réflexion spéculaire sur route mouillée

En effet, dans ce cas, le rayon arrive avec une incidence rasante sur le plan formé par la pellicule d'eau ; l'angle d'incidence  $\theta_i$  est donc très grand, et comme le montre la *Fig. I.4a*, la réflexion est très importante aux grands angles ( $\theta_i \geq 80^\circ$ ). Le calcul du coefficient de réflexion pour un angle d'incidence de  $88,76^\circ$  (soit  $1,24^\circ$  avec l'horizontale) donne une réflexion d'environ 87% dans le cas d'une interface air – eau (avec  $n_1=1,00$  et  $n_2=1,33$ ). Nous en déduisons que **seuls 13% des rayons lumineux atteignent les billes** et sont donc susceptibles d'être renvoyés puis perçus par le

conducteur. On comprend ainsi pourquoi les produits de marquage sont beaucoup moins visibles la nuit par temps de pluie.

Cette problématique est au cœur de ce travail ; l'objectif est donc d'améliorer les systèmes rétro réflecteurs existants, en particulier ceux préconisés pour une utilisation par temps de pluie. En gardant en tête les notions rappelées et introduites dans ce chapitre, l'ensemble des systèmes existants et les principes optiques sur lesquels ils s'appuient, ainsi que les améliorations déjà envisagées pour répondre à la problématique sont détaillés dans le chapitre suivant.

### **I.3. Références bibliographiques**

- [1] James C. Maxwell, **A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field**, (1894) ISBN-13: 978-1579100155
- [2] E. Hecht, **Optics**, Addison Wesley Publishing Company (August 1997), ISBN-13: 978-0201838879
- [3] B. Cervelle, **Réflexion de la lumière solaire par les matériaux minéraux : quelques éléments**, Cartographie des états de surface, disponible à l'adresse suivante : [http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/pleins\\_textes\\_4/colloques/30001.pdf](http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_4/colloques/30001.pdf)
- [4] P. Kubelka and F. Munk, **Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche**, Z. Tech. Phys., 11a (1931), p. 593-601
- [5] P. Kubelka, **New Contributions to the Optics Of intensively Light-Scattering Materials. Part I**, J. Opt. Soc. Am. 38 (1948), p. 448-457
- [6] P. Kubelka, **New Contributions to the Optics Of intensively Light-Scattering Materials. Part II**, J. Opt. Soc. Am. 44 (1954), p. 330-335
- [7] B. T. Phong, **Illumination for computer generated pictures**, Communications of the ACM, Vol. 18, 6 (1975) 311-317



Chapitre II :  
Etat de l'art des systèmes  
rétroreflecteurs



Un système rétroreflecteur est composé d'un mélange de matériaux organiques et inorganiques; un liant organique (peinture ou enduit) incluant des charges minérales pigmentées blanc ou jaune constitue le produit de marquage en lui-même, et des produits minéraux déposés à sa surface (billes de verre) constituent les éléments rétroreflecteurs. L'adéquation entre les propriétés de chacun de ces éléments donne à l'ensemble son efficacité de rétroflexion. Il convient d'optimiser au mieux ces paramètres pour améliorer cette efficacité, une connaissance des systèmes existants nous permet d'aller dans ce sens.

Ce chapitre reprend l'essentiel des connaissances concernant la rétroflexion ; les organismes et documents la régissant y sont tout d'abord présentés. Puis les méthodes de fabrication, les différentes compositions possibles et les propriétés des billes pour leur application sur les produits de marquage, ainsi que les traitements pouvant être appliqués à la surface des billes y sont décrits. Les principales solutions visant à améliorer la visibilité de nuit par temps de pluie sont également évoquées.

## **II.1. Réglementation concernant les produits de marquage routier**

### **II.1.1. Présentation de l'ASQUER**

En France, c'est l'**Association pour la Qualification des Equipements de la Route** (ASQUER) qui traite les dossiers des produits de marquages et donne les droits d'usage aux fabricants. Cette association loi 1901, mandatée par l'état, contribue « au développement et à la mise en œuvre des procédures d'évaluation et d'attestation de conformité pour assurer la qualité des produits en relation avec leur fabrication, leur utilisation et leur mise en place ». Elle est la seule à pouvoir délivrer la certification « NF Equipements de la route » sous mandat d'AFNOR Certification. Son champ d'action concerne les produits de balisage (délinéateurs, feux de balisage et d'alerte),

les barrières de sécurité (éléments constitutifs des glissières de sécurité), la signalisation verticale (panneaux de signalisation permanente et temporaire, revêtements rétrofléchissants, portiques) et la signalisation horizontale (produits de marquage de chaussées permanents et temporaires, produits de marquage visibles de nuit par temps de pluie).

Pour ces derniers, les caractéristiques mesurées sont la rétroflexion (par temps sec ou sous pluie, par temps humide), la glissance (désignée SRT, quantifie le pouvoir adhérent ou non du marquage), la luminance (abrégée Qd, détermine le pouvoir diffusant du marquage et le contraste qu'il offre avec la chaussée pour une vision de jour), et la chromaticité (désignée par le couple de facteurs (x,y), quantifie la couleur du marquage). Seul le premier de ces paramètres sera étudié et discuté dans ce manuscrit.

Les matériaux pour la rétroflexion doivent satisfaire à de nombreuses exigences, définies par la norme NF EN 1436+A1 de Mars 2009, intitulée « Produits de marquage routier - Performances des marquages routiers pour les usagers de la route » [1].

### II.1.2. Spécifications de la norme NF EN 1436

Intitulée « Performances des marquages routiers pour les usagers de la route », cette norme définit « les performances, pour les usagers de la route, des marquages routiers quant à [...] leur rétroflexion lorsque éclairés par des projecteurs automobiles, à leurs couleurs et à leur adhérence ». Cette norme met principalement l'accent sur les **caractéristiques photométriques** et la **durabilité** des produits de marquage.

#### II.1.2.1. *Conformité spectrale de l'équipement de mesure*

La norme stipule que l'appareil de mesure « doit avoir une réponse spectrale conforme à la distribution  $V(\lambda)$  et l'éclairage doit avoir une émission spectrale conforme à l'illuminant normalisé A ».

La distribution  $V(\lambda)$  correspond à la sensibilité de l'œil en fonction de la longueur d'onde observée (Fig. II.1). De jour, ou sous fort éclairage, le maximum de sensibilité se situe pour une longueur d'onde de 555 nanomètres ; c'est la vision photopique<sup>3</sup>. Mais la sensibilité de l'œil humain n'est pas constante ; l'œil s'adapte à la vision de nuit. La sensibilité se décale vers les faibles longueurs d'onde jusqu'à atteindre son maximum à 507 nm pour une obscurité totale ; c'est la vision scotopique. Entre les deux, l'œil s'adapte constamment ; nous parlons de vision mésopique.

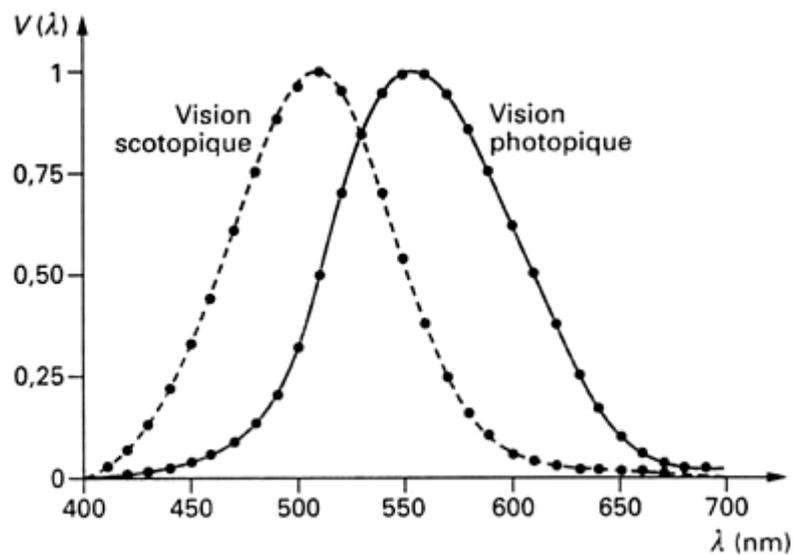


Fig. II.1 : Représentation de la sensibilité de l'œil en fonction de la longueur d'onde

Sous éclairage supérieur à 3 candela par mètre carré ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), comme dans le cas de la rétro réflexion, nous sommes dans le cas d'une vision photopique, donc l'appareil de mesure doit avoir une sensibilité maximum pour une longueur d'onde de 555 nm.

L'illuminant A est représentatif de sources à incandescence, à atmosphère gazeuse et filament de tungstène. Il est défini comme « le rayonnement dont la répartition

<sup>3</sup> Il est intéressant de noter que la longueur d'onde principale émise par le soleil et perçue au niveau du sol se situe autour de 555 nm; nous avons ici le résultat de la théorie de Darwin; nos yeux ont évolué pour utiliser le plus efficacement les ressources lumineuses disponibles !

spectrale relative d'énergie dans le domaine visible est donnée par la loi de Planck<sup>4</sup> à une température de 2855,5 K ». Les valeurs relatives de cette répartition ont été calculées en adoptant une valeur spectrale égale à 100 pour la longueur d'onde de 560 nm. La Fig. II.2 montre les densités spectrales d'énergies normalisées pour trois illuminants standards selon la norme ISO/CIE 10526.

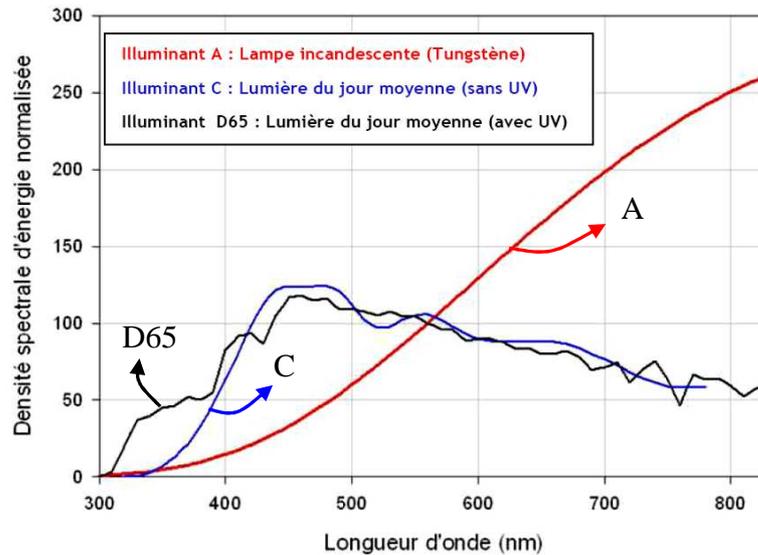


Fig. II.2 : Densité spectrale d'énergie normalisée pour trois types d'illuminants standards selon la norme ISO/CIE 10526

### II.1.2.2. Conditions de mesure

La rétro réflexion se mesure pour une incidence rasante par rapport à l'horizontale ( $\theta_i = 1,24^\circ$ ), le rayon rétro réfléchi est capté à  $\theta_r = 2,29^\circ$  par rapport à l'horizontale, soit

<sup>4</sup> La loi de Planck donne la luminance monochromatique en fonction de la longueur d'onde selon la relation :

$$L_\lambda = \frac{2hc_\lambda^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc_\lambda}{k\lambda T}\right) - 1}$$

- avec :
- $c_\lambda = c / n_\lambda$
  - $n_\lambda$  : indice de réfraction du milieu pour la longueur d'onde  $\lambda$
  - $c = 299\,792\,458$  m/s (vitesse de la lumière dans le vide)
  - $h = 6,626\,17 \times 10^{-34}$  J.s (constante de Planck)
  - $k = 1,380\,66 \times 10^{-23}$  J/K (constante de Boltzmann)
  - $T$  : température de la surface du corps en kelvin

un angle d'observation  $\theta_{\text{obs}} = \theta_i - \theta_r = 1,05^\circ$ . L'ouverture angulaire totale des directions de mesurage ne doit pas dépasser  $0,33^\circ$ . Ces conditions sont destinées à simuler une distance d'observation de 30 mètres pour le conducteur d'une voiture de tourisme dont les yeux se situent à une hauteur de 1,20 m au-dessus de la route, les projecteurs du véhicule étant situés à une hauteur de 0,65 m au-dessus de la route (Fig. II.3).

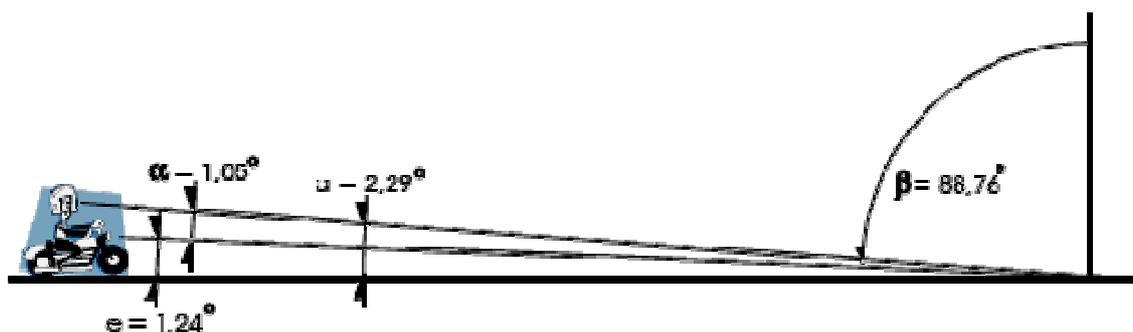


Fig. II.3: Représentation des angles de mesure de la rétro réflexion selon la norme NF EN 1436

La valeur obtenue s'exprime en millicandela par mètre carré par lux ( $\text{mcd}/\text{m}^2/\text{lux}$ ). Pour rappel, le lux représente une mesure de luminance (ou flux lumineux par unité de surface). La quantité correspondante est l'irradiance, ou Watt par mètre carré. A opposer à une unité radiométrique, le lux est une unité photométrique, c'est-à-dire qu'elle prend en compte les bases de la physique des radiations et la physique de l'œil humain.

### II.1.2.3. Conditions d'humidité

Les quantités d'eau et les méthodes à utiliser lors des mesures de rétro réflexion en conditions humides et en conditions de pluviosité sont également décrites. Pour remplir les premières, au moins 3 litres d'eau propre doivent être versés, à l'aide d'un seau, d'une hauteur d'environ 0,3 m, uniformément sur la surface d'essai. La rétro réflexion

est alors mesurée ( $60 \pm 5$ ) secondes après avoir versé l'eau. Pour les conditions de pluviosité, une pluie sans brume ni brouillard, d'intensité moyenne de ( $20 \pm 2$ ) mm/h doit être simulée. La rétroflexion doit être mesurée après 5 minutes de pluie continue et pendant que la « pluie » tombe. A noter que ces conditions d'essai ne sont pas applicables aux marquages récents car leur surface est hydrophobe, avec pour conséquence la formation de flaques à la surface. Cette propriété disparaît au bout de quelques semaines.

Nous voyons que le cadre normatif est restreint, mais il est important de respecter toutes ces conditions pour permettre une comparaison objective entre les systèmes rentrant dans le cadre de cette norme. La connaissance de cette norme va également nous permettre d'effectuer la modélisation des trajets optiques (cf. Chapitre III) en respectant au mieux ces exigences.

## **II.2. La diffusion des peintures pour la rétroflexion**

La diffusion de la peinture est un paramètre très important en rétroflexion. Selon les équations de Kubelka-Munk évoquées précédemment, des paramètres comme la profondeur de diffusion mais aussi le type de charge, et donc son indice de réfraction sont à prendre en compte.

Une étude de peintures commerciales, contenant différentes charges (dispersions de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{CaCO}_3$  ou lithopone dans le liant), et de différentes épaisseurs a été entreprise pour évaluer l'influence de ces paramètres sur la rétroflexion. Les résultats sont présentés au début du *chapitre IV*.

## **II.3. Les billes pour la rétroflexion**

Depuis les premiers brevets de Rodli et de Palmquist au début des années 40 [2-5], l'emploi de billes de verre a largement été plébiscité de part leur simplicité et leur efficacité pour rétrofléchir la lumière. Au cours des années qui suivirent, les billes de

verres ont donc suscité beaucoup d'intérêt, et des dizaines de compositions, revêtements, etc. ont été testés pour améliorer leurs propriétés pour ces applications.

### II.3.1. Compositions des billes

Cette recherche a dévoilé plusieurs techniques de fabrication des billes pour la rétro réflexion. Ces différentes techniques seront évoquées par la suite. Les propriétés spéciales qu'elles engendrent ainsi que les utilisations préconisées de part leurs propriétés seront également exposées. Plusieurs types de billes ont ainsi été rencontrés, ils sont détaillés dans les paragraphes suivants.

#### *II.3.1.1. Billes à faible indice de réfraction*

Ces billes, les plus utilisées, sont produites à partir de verre de récupération ; l'indice de réfraction résultant est faible et compris entre 1,50 et 1,55. Leur diamètre est d'ordinaire compris entre 100 et 600 micromètres et leur principal avantage est leur très faible prix de revient, combiné à une efficacité reconnue pour la rétro réflexion.

Une méthode de fabrication de ces billes consiste à faire fondre du calcin (petits bouts de verre concassé) dans un four, et faire subir aux morceaux de verre en fusion un mouvement de translation de manière à leur donner une forme sphérique tout en les refroidissant très rapidement pour obtenir le caractère amorphe du verre. Le calcin introduit provient en majorité de verre de récupération mais un verre fait spécialement peut être utilisé.

Des dispositifs d'aide à la conduite sont donc proposés dès 1942 [2-5]. Les compositions de ces « sphères » ne sont pas données mais il est parfois spécifié qu'elles ont un indice de réfraction d'environ 1,53. Ces billes à faibles indices, de compositions chimiques « classiques », à base de silice donc, ont ensuite largement été utilisées [6-10], les principales raisons étant que ces billes sont plus résistantes que les billes à plus fort indice et qu'elles sont moins chères à produire.

### II.3.1.2. Billes à haut indice de réfraction

Très tôt déjà, en 1945, l'utilisation de billes à haut indice pour accroître la rétro réflexion est mentionnée [4]. Peu de temps après, la société 3M mentionne la plus grande efficacité des billes à hauts indices (entre 1,7 et 2,0) pour la rétro réflexion [11-12]. S'en suivent plusieurs brevets pour différentes compositions de billes à fort, voire très fort indice ; composées des oxydes suivants :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  et/ou  $\text{BaO}$ , pour des indices compris entre 2,1 et 2,7 [13-16]. Le problème de ces billes vient du fait qu'elles contiennent des éléments toxiques comme le bismuth ou le plomb.

Au début des années 60, *Flex-O-Lite* dépose à son tour des brevets revendiquant la fabrication de billes de verre à haut indice à base d'oxydes de baryum et titane [17-18]. Depuis, de nombreux autres brevets sont apparus sur le même sujet. De part son très haut indice ( $n=2,5$ ), l'oxyde de titane est le composé commun à toutes ces compositions. Il se retrouve associé, en plus des compositions évoquées auparavant, aux oxydes de bismuth [19-20], de baryum [21-23], de zirconium et lanthane [24], ou à un mélange alumine-zircone-silice [25]. Ces billes sont décrites comme possédant une phase amorphe majoritaire mais pouvant présenter quelques pics de cristallisation.

Des compositions plus complexes sont présentées dans les brevets [26-29]. Dans ceux-ci, les oxydes de titane et baryum sont toujours présents et associés à divers oxydes comme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , voire  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$ . Les indices de réfraction revendiqués vont de 1,85 à 2,25. L'insertion d'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  à des taux de 15-20% est remarquable pour la fabrication de billes à faible température de fusion ( $T_f \leq 1250^\circ\text{C}$ ) [27].

La fabrication de billes présentant une importante durabilité et un indice de réfraction assez élevé (entre 1,6 et 1,9), et selon certaines compositions, une résistance chimique élevée a été présentée [30]. La durabilité est quantifiée par la mesure de la résistance à l'écrasement qui peut devenir très élevée en fonction des oxydes suivants :  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Une autre technique de synthèse des billes, utilisant une torche à plasma à haute température, peut être employée. Le principe de mouvement pour obtenir une forme sphérique est le même. Mais la température plus élevée du plasma (jusqu'à 10000°C) engendre une trempe beaucoup plus rapide qui permet la mise en forme de billes de compositions spéciales ; des billes contenant 95% de  $\text{TiO}_2$  [31], des billes de verres contenant une majorité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou des céramiques (ou vitrocéramiques) à base d'alumine et de zircon [32] ont été revendiquées. Déposé par 3M, le dernier brevet propose un appareillage complet très détaillé. *Tung et al.* [33] présente la fabrication de billes contenant en majorité les oxydes de titane et de calcium. Comme le montre la référence [34], l'utilisation d'une torche à plasma permet la production de verres de haute qualité optique, homogènes et sans défauts, ce qui est intéressant pour notre application.

Par ailleurs, il apparaît dans certains des brevets cités [11-12, 17-18, 21-22] et une publication [35] que **l'indice de réfraction optimal de billes de verre pour la rétro réflexion se situe entre 1,85 et 2,0**. La valeur de 1,93 est retrouvée dans plusieurs de ces documents.

### II.3.1.3. Billes de couleur

Les peintures de couleur jaune sont utilisées principalement aux Etats-Unis pour des marquages permanents et en Europe pour signaler un marquage temporaire. Pour éviter d'utiliser les oxydes de chrome, de cadmium ou de plomb qui permettent de donner à la peinture cette couleur jaune, certains brevets revendiquent la fabrication de billes ayant une légère coloration jaune et renvoyant de la lumière jaune lorsqu'elles sont éclairées par de la lumière blanche [36-38]. Une trentaine de verres est présentée dans le premier brevet. Leurs indices de réfraction vont de 1,68 à 1,95, et les densités de 3,1 à 4,7 en fonction de la quantité des oxydes suivants :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnO}$ . La coloration jaune des ces verres peut être expliquée par la présence d'ions  $\text{Ti}^{3+}$  dans le réseau. Dans les deux autres références, de faibles pourcentages d'un oxyde de métal de transition, choisi parmi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{MnO}_2$  sont incorporés dans les verres. Ces oxydes, absorbant dans l'UV et le bleu du spectre visible, vont permettre une légère coloration jaune des billes et donc de la lumière

rétrofléchi. Il est à signaler que le dopage des billes de verre par de l'oxyde de chrome présente bien moins d'effets néfastes sur l'environnement que lors de l'incorporation, généralement constatée de 5 à 10% massique, de ce même oxyde dans des peintures.

La couleur jaune peut aussi provenir d'un revêtement déposé à la surface des billes [39]. Les billes de verre peuvent être recouvertes d'une résine contenant un pigment organique de couleur jaune, permettant aux marquages d'être perçus de la même couleur de jour comme de nuit.

#### *II.3.1.4. Billes fluorescentes*

Des billes fluorescentes ont également été synthétisées [40-41]. Ces billes sont constituées de  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{B}_2\text{O}_3$ , de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et contiennent en plus petites quantités des ions de terres de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Ces ions de terres rares doivent engendrer une fluorescence sous l'excitation du rayonnement ultraviolet provenant des phares des voitures.

Recouvrir une bille de verre d'une résine transparente contenant un colorant fluorescent est également possible [42]. Dans ce cas, c'est la couche entourant la bille qui a les propriétés fluorescentes et permet une vision de nuit sous excitation ultraviolette.

Le problème de ces inventions est que non seulement les phares halogènes des voitures n'émettent que très peu dans l'UV, mais les phares à diodes qui tendent à se démocratiser de nos jours n'émettent pas en dessous de 400 nm, l'avenir de ce type de système paraît donc incertain.

#### *II.3.1.5. Céramiques transparentes*

La méthode sol gel peut également être employée pour la production de billes de verre mais surtout de billes de céramique. La réaction qui a lieu lors d'une synthèse par voie sol-gel permet d'enchaîner progressivement des unités monomères de  $[\text{SiO}_4]$ , de manière à retrouver le réseau tridimensionnel de tétraèdres des verres de silice. Cette

méthode conduit à la formation d'un verre dont les caractéristiques sont semblables à celles d'un verre classique. Son avantage principal est le faible besoin en énergie ; seule une étape de séchage nécessite un chauffage à quelques centaines de degrés. L'inconvénient vient du prix très élevé des précurseurs utilisés, en général des alcoxydes de silicium  $\text{Si}(\text{OR})_4$ . [43-44]

Ce procédé est plus souvent rencontré pour la production de céramiques ou vitrocéramiques que de billes de verre pour les applications qui nous intéressent [45-50]. Les microsphères produites par cette méthode contiennent généralement une phase amorphe de silice, et une ou plusieurs phases cristallisées autour des différents cations métalliques. Cette structure est voulue car elle rend les **billes plus solides et plus résistantes à la fracture**. De plus, malgré cette cristallisation partielle, ces billes sont transparentes avec un indice élevé ce qui leur confère de très bonnes propriétés de rétro réflexion. Tous les brevets cités dans cette partie ont été déposés par la société 3M.

Dans cette méthode de fabrication, une fois le gel formé à partir des précurseurs de départ, des gouttes de celui-ci sont laissées tomber dans une solution d'huile de faible densité. Les gouttes tombent dans l'huile et prennent une forme sphérique. Une étape de séchage permet l'évaporation des solvants puis un traitement thermique est parfois effectué pour densification. L'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$ , et en proportions moindres la silice, sont retrouvés dans la plupart des compositions.

Des billes d'alumine transparentes contenant de faibles pourcentages d'oxydes  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont également présentées [50]. Le sol est formé à partir d'isopropoxyde d'aluminium. Les billes sont formées en dispersant ce sol dans un fluide non miscible à l'eau et en mouvement, puis elles sont séchées et subissent différents traitements thermiques sous différentes atmosphères. Ces billes apparaissent avoir « le même pouvoir réfléchissant que des billes d'indice 1,5 », elles sont moins dures que les billes en zircone-silice, mais elles montrent selon les auteurs, une perte de rétro réflexion négligeable, comparée aux autres types de billes, après 20 passages d'un puissant jet de sable sur les billes. Ces billes auraient donc une durabilité plus importante que celle des billes utilisées actuellement.

### *II.3.1.6. Billes de polymère*

Plus récemment sont apparues des publications sur la synthèse de billes en polymère à appliquer sur les produits de marquage. Le département des transports du New Hampshire (Etats-Unis) étudie actuellement la fonctionnalisation de billes en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) avec des groupements amine pour améliorer l'adhésion des billes à la peinture. Ces groupements amine réagissent avec des groupements acétoacétate du liant pour former des énamines et ainsi créer une liaison covalente entre les billes et la peinture. Quatre rapports ont été édités entre Mars 2002 et Mai 2003 [51].

Un brevet récent propose une méthode de production de billes en polymères transparentes, dont l'indice de réfraction « n'est pas inférieur à 1,5 » et qui ne jaunissent pas, comme le font les billes à haut indice à base de polymères, utilisées notamment en cosmétique [52]. La question de la durabilité de ces billes n'est en revanche pas évoquée.

## II.3.2. Les revêtements appliqués sur les billes

### *II.3.2.1. Traitements pour propriétés de surface*

Malgré leur faible surface spécifique, l'humidité influence de façon non négligeable les propriétés physico-chimiques des billes. De plus, l'adhésion entre un polymère et un verre est drastiquement affaiblie lorsque ce verre est conditionné à des taux d'humidité élevés [53].

Pour palier à cela, la société Potters commercialise une gamme de billes de verre comportant différents traitements de surface, des brevets ont été déposés pour l'utilisation sur les produits de marquage [54-55]. Par exemple, un traitement spécifique d'hydrofugation permet de faciliter la fluidité des billes dans les équipements et lutter contre l'humidité afin d'empêcher le phénomène de « mottage » des billes entre elles lors du stockage. Les composés préconisés dans ce cas sont des

polymères hydrophobes fluoro- ou chloro-carbonés. Des traitements d'adhésion à base de silanes peuvent être appliqués pour augmenter et maintenir une forte adhésion avec le liant (la peinture) et pour prolonger non seulement l'efficacité de la rétroflexion mais aussi la durabilité du marquage. Enfin, d'autres traitements peuvent être utilisés pour contrôler le niveau d'enfoncement des billes afin d'assurer une rétroflexion optimale après application. Une gamme de traitements de surface qui offre une combinaison des avantages ci-dessus a également été développée.

Des traitements pour modifier la mouillabilité des billes, c'est-à-dire leur aptitude à être mouillée par une matière donnée (ici le produit de marquage ou l'eau), ont été proposés pour les applications qui nous intéressent. Le brevet [56] de Glaverbel propose pour cela le mélange d'un silane, qui favorise l'adhésion entre les billes et les polymères contenus dans les peintures, et d'un composé fluorocarboné qui permet de contrôler la mouillabilité des billes par les peintures. Grâce à ce mélange, les billes sont solidement accrochées au marquage sans perdre leurs propriétés optiques. Tout comme le brevet [54], celui-ci préconise l'application sur le marquage d'un mélange de **deux types de billes** ayant des **traitements et des propriétés de surface différents**.

La société 3M propose aussi plusieurs brevets revendiquant le dépôt de couches de composés fluorocarbonés pour maîtriser l'enfoncement des billes dans la peinture [57-60]. Dans le brevet [61], l'alternance entre des régions hydrophiles et hydrophobes est préconisée pour les produits de marquage. Ainsi par temps humide, l'eau présente sur les régions hydrophobes migre vers les régions hydrophiles, ce qui permettrait à une partie du système rétroreflecteur d'être efficace dans ces conditions.

La notion de tension de surface est au cœur du brevet [62]. Le verre à l'état nu et fraîchement formé possède une tension superficielle voisine de 300 millinewton par centimètre (mN/cm). Cette valeur décroît rapidement par le fait que sa surface absorbe de l'humidité. L'eau à 20°C a une tension de surface de 72,8mN/cm. Ce brevet propose un traitement des billes de verre de manière à ce qu'elles aient une tension de surface inférieure à 70mN/cm, mais supérieure à celle des produits de marquage. En effet il est dit que dans ces conditions, les billes de verre s'incrusteront aisément dans une large variété de résines fluides non durcies, comme les matrices polymères synthétiques dont

les peintures sont constituées. L'enfoncement des billes avec ce revêtement est de 40 à 60%. Idéalement, le revêtement doit être composé d'un « réducteur de tension », qui réduit la tension superficielle de la bille, et d'un « modérateur de tension », qui modère cette réduction de tension de surface. Le mélange des deux composés fournit des perles de verre ayant une tension superficielle réglable de manière reproductible. Dans le même registre, les auteurs du brevet [6] insèrent dans le produit de marquage des billes traitées avec un produit ayant une tension de surface plus proche de celle de la peinture que de celle des billes. Ce produit, choisi parmi les composés polyvinyliques, permet aux billes de mieux adhérer à la peinture.

Pour éviter l'agglomération et pour avoir un meilleur comportement des billes lors des diverses manipulations, il est possible de déposer à la surface des billes une poudre d'oxyde de zinc ZnO dont le diamètre des particules est inférieur à 10% du diamètre de la bille [63]. Appliquée à un pourcentage massique de 0,01-1% massique, cette poudre joue un rôle de lubrifiant. Lors de mise en forme des billes, le dioxyde de zinc est introduit, il se sublime alors puis se solidifie à la surface des billes, améliorant la fluidité et permettant une dispersion uniforme. L'influence sur les propriétés optiques des billes possédant ce traitement de surface n'est pas spécifiée.

### II.3.2.2. Traitements pour propriétés optiques

Jusqu'à présent les revêtements proposés concernent principalement les propriétés de surface et rhéologiques des billes, mais il est possible d'améliorer leurs propriétés de rétro réflexion en leur appliquant un revêtement minéral ou métallique. Il est par exemple proposé de recouvrir totalement la surface d'une bille à fort indice ( $1,9 < n < 2,6$ ) par un matériau transparent d'indice inférieur [64]. Les matériaux ne sont pas donnés, le seul dessin apparaissant est donné sur la *Fig. II.4*.

Le brevet [65] propose quant à lui d'entourer par un revêtement transparent à très fort indice ( $n \geq 2,6$ ) une bille de verre de faible indice ( $n \leq 1,6$ ). Ces billes à faible indice sont composées de silice et possède un diamètre de 20 à 400 micromètres. Du dioxyde de titane de type rutil est préféré pour le matériau à fort indice recouvrant la bille. L'épaisseur du revêtement peut être de 50 à 500 nm.

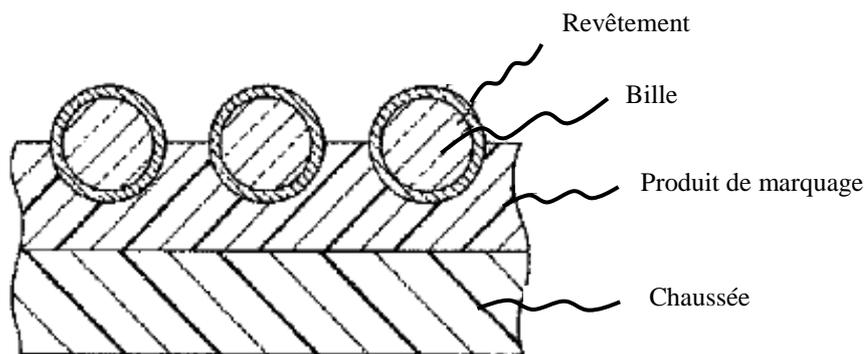


Fig. II.4 : Vue en coupe du marquage selon [64]

Les deux brevets précédents présentent deux solutions totalement opposées, les explications de leurs choix ne sont pas disponibles mais d'après les auteurs de chacun des brevets, leur système engendre une amélioration de la rétroreflexion. La modélisation présentée dans le chapitre suivant devra nous permettre de trancher et de déterminer si cela est effectivement le cas pour ces deux systèmes.

La fabrication d'un produit de marquage rétroreflectif et autonettoyant est présentée [66]. Les billes de verre et le marquage sont recouverts d'une couche d'un composé photocatalytique non précisé. Quand ce composé est exposé au soleil, excité par sa lumière, il devient extra hydrophile. Quand il pleut sur l'ensemble, les saletés accrochées au marquage sont éliminées ; la surface se nettoie toute seule, permettant une plus longue durée de vie du système.

### II.3.3. Propriétés des billes : Synthèse

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que beaucoup de compositions différentes ont été testées et brevetées pour améliorer la rétroreflexion. Dans le tableau de l'Annexe 1, sont regroupées les données essentielles sur les propriétés des billes rencontrées aux cours de cette recherche : les principaux oxydes entrant dans la

composition des billes sont listés, puis les indices de réfraction correspondants, les rétroreflexions, duretés, résistances à la fracture et températures de fusion sont présentées (lorsqu'elles sont mentionnées), ainsi que la référence associée.

Ce tableau montre une large prédominance de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  pour augmenter l'indice de réfraction des billes. L'oxyde de zirconium permet d'en augmenter la dureté, mais engendre une plus haute température de fusion et donc des coûts de fabrication plus importants.

Comme nous venons de le voir, de nombreux traitements de surface ont également été appliqués sur les billes pour en améliorer les propriétés rhéologiques ou optiques. Les traitements organiques prédominent pour la première application et des dépôts minéraux sont préconisés pour la deuxième, mais ces derniers ont été peu étudiés.

#### **II.4. Les marquages structurés pour la rétroreflexion**

Depuis quelques années, des éléments plus complexes sont inventés pour améliorer la rétroreflexion, notamment en cas de temps humide ou pluvieux. En effet dans ce cas, l'eau recouvre les billes qui reçoivent alors très peu de lumière, et ne remplissent plus efficacement leur rôle rétroreflecteur.

L'emploi de billes de grands diamètres (supérieurs à 1 mm) qui émergent de l'eau et rendent de nouveau possible la rétroreflexion est une solution déjà utilisée. Une autre solution consiste à modifier la structure du support de la bille de manière à lui donner un relief permettant à l'eau de s'évacuer plus facilement et de ne pas gêner l'entrée de la lumière dans les billes. Ceci peut se faire de deux manières ; donner une forme à la peinture elle-même (marquage structuré) ou mettre au point des éléments rétroreflecteurs tridimensionnels qui viendront se poser sur la peinture.

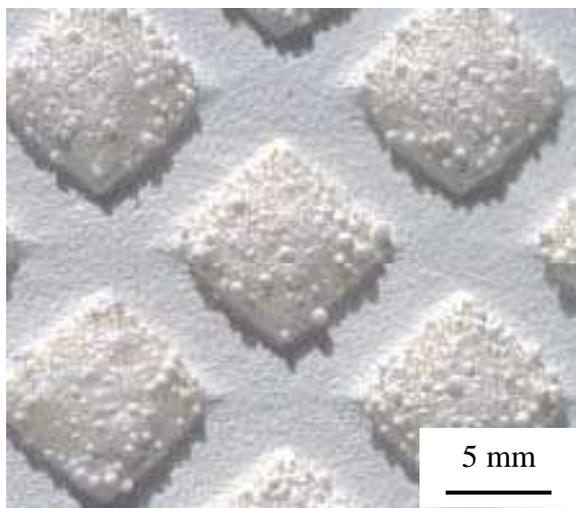
La partie précédente traitait des billes pour la rétroreflexion et dans les documents rencontrés, très peu préconisaient leur utilisation par temps de pluie. Dans celle qui suit, les marquages structurés et les éléments tridimensionnels présentés ont tous pour

vocation l'amélioration de la rétroflexion par temps de pluie. L'appellation VNTP (Visible/Vision de Nuit par Temps de Pluie) sera parfois reprise dans ce manuscrit.

#### II.4.1. Bandes préfabriquées

Plutôt que de modifier les billes de verre pour améliorer la rétroflexion, certaines sociétés ont préféré étudier et mettre au point des mises en forme du support de ces billes, pour permettre un meilleur écoulement de l'eau et une efficacité plus constante des billes.

Les bandes préfabriquées (ou préformées) sont un de ces exemples de mise en forme du marquage. Elles sont le plus souvent à base de résine méthacrylique et sont fabriquées en usine selon un processus maîtrisé qui permet une grande variété de reliefs. La *Fig. II.5* en montre un exemple [67].



*Fig. II.5* : Bande préfabriquée rétroreflectissante 3M Stamark®

Elles ont l'avantage d'être immédiatement circulaire (pas de temps de séchage) et de combiner d'importantes propriétés ; antiglissance, grande résistance et surtout une rétroflexion accrue. Mais à cause de leur **prix très élevé**, ces bandes ne sont

appliquées que dans les endroits où ces propriétés sont nécessaires (passages piétons, zones urbaines, zones à forte pluviométrie, etc.). Elles permettent de plus, de part leur forme solide, d'effectuer aisément des marquages au sol à l'aide de dessins (cycliste) ou de lettres (parking payant, livraisons...).

#### II.4.2. Mise en forme des produits de marquage

Une autre possibilité pour l'amélioration des matériaux composites est de jouer sur la forme donnée à l'enduit lors de son application. Plusieurs mises en forme sont déjà à l'emploi sur quelques routes.

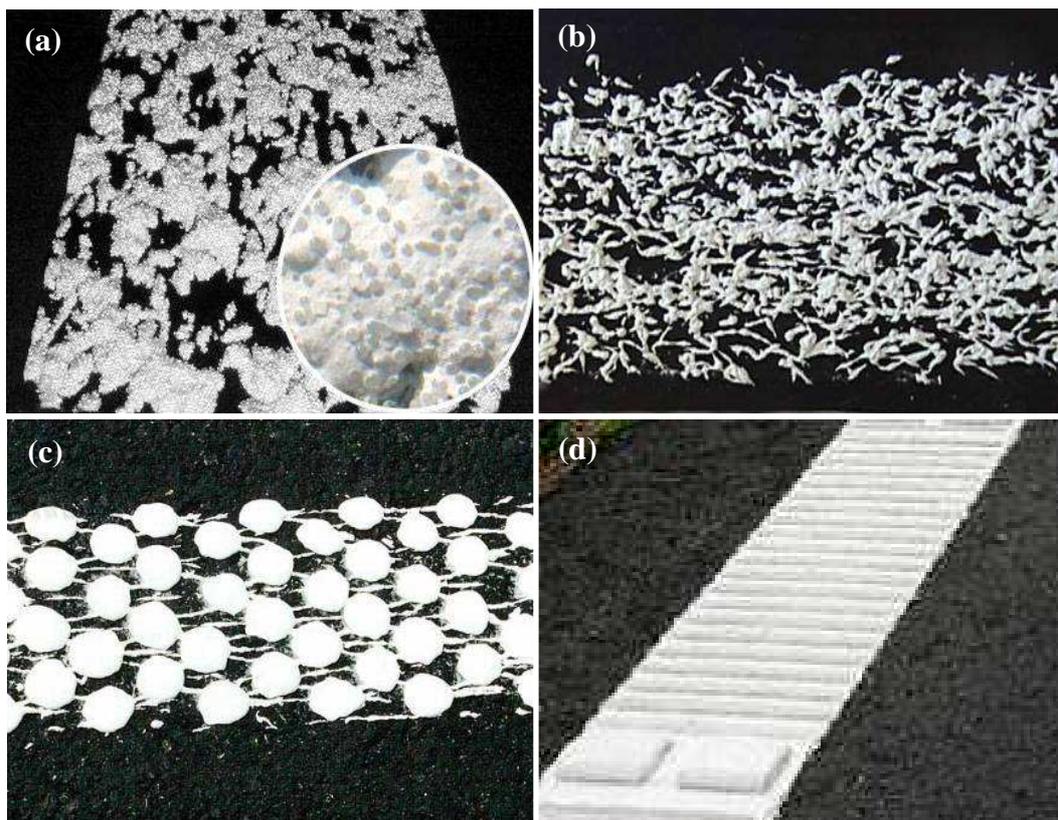


Fig. II.6 : Exemples de marquages structurés utilisés pour une VNTP. Produits par: (a) Leigh Paints, (b) Linetech, (c) Cleanosol, (d) The RainLine Corporation.

Une première méthode consiste à pulvériser le produit de manière à obtenir une structure plus aléatoire et hétérogène que pour un marquage standard, comme le montrent les *Fig. II.6a* à *II.6c*. Ces structures permettent à l'eau de s'écouler plus facilement entre les « protubérances » et d'éviter un recouvrement total des billes par l'eau.

La deuxième méthode consiste à appliquer normalement le produit en ajoutant à l'appareil une tête d'extrusion qui permet de mettre en forme le marquage en façonnant à espacements réguliers des barrettes de peinture créant ainsi un relief sur le marquage (*Fig. II.6d*). Lorsqu'il pleut, les bandes de reliefs créées peuvent émerger de la pellicule d'eau, et les billes situées au-dessus peuvent jouer leur rôle. Un autre avantage de ce système est qu'il génère une onde sonore à l'intérieur du véhicule qui peut permettre de dissiper un assoupissement passager du conducteur.

#### II.4.3. Les autres systèmes proposés

Les références qui vont suivre proposent soit des produits de marquage plus élaborés (associant peinture, liant, billes, etc.), soit des systèmes rétrorélecteurs, constitués d'amas de billes dans une matrice. Ces systèmes plus complexes combinent plusieurs avantages cités auparavant, comme notamment la mise en forme des peintures et l'utilisation de billes à haut indice.

Certains brevets revendiquent la fabrication de produits de marquage particulièrement adaptés à la VNTP [68-76]. Les produits présentés dans ces brevets combinent avantageusement une mise en forme particulière du marquage associée aux billes de verres. Les compositions spécifiques des peintures, également citées dans ces brevets, ne seront pas mentionnées ci-dessous.

Par exemple, il est proposé une application non uniforme du marquage, créant ainsi des protubérances et des creux dans lesquels viennent se loger deux types de billes ; des billes de faible indice (entre 1,5 et 1,9) d'un diamètre moyen de 350 $\mu$ m, et des plus petites billes, diamètre moyen de 70  $\mu$ m, et d'indice compris entre 2,0 et 2,4, appliquées à intervalles réguliers sur le marquage [68]. Ce système doit permettre une

bonne rétroreflectivité de nuit par temps et sec et humide, tout en gardant des coups relativement bas.

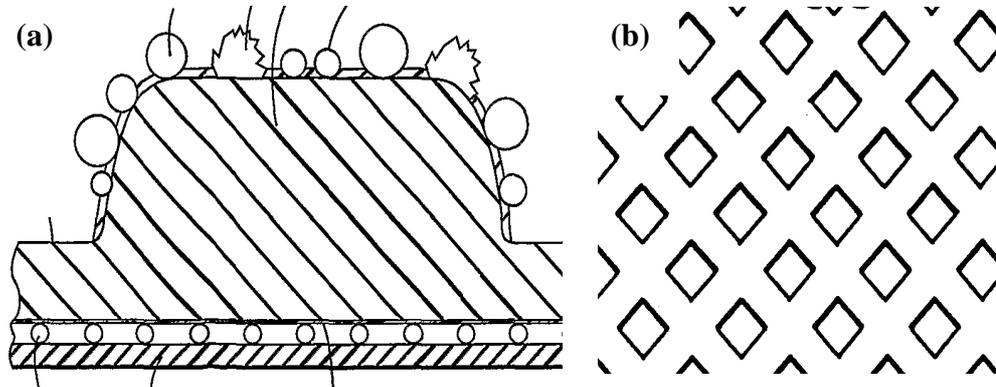


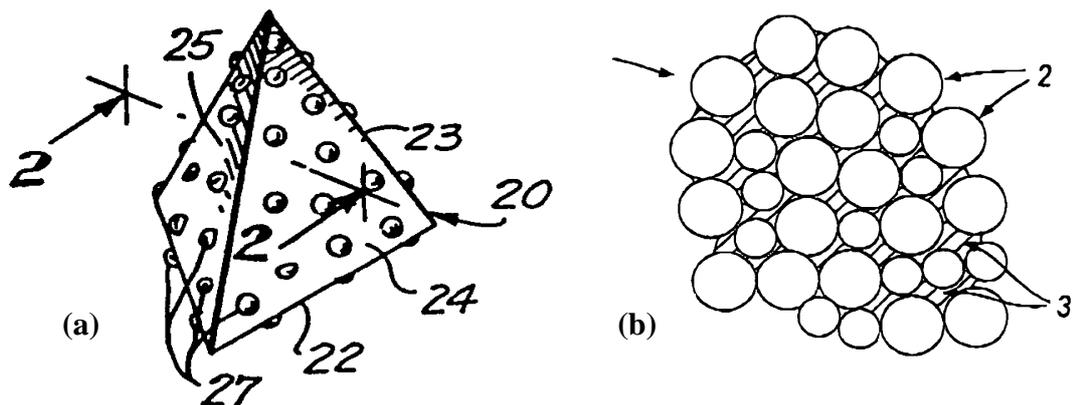
Fig. II.7 : (a) Vue en coupe du marquage selon [24],

(b) Disposition des protubérances selon [71]

Dans de multiples brevets, la compagnie 3M propose la fabrication de marquages présentant des protubérances à intervalles réguliers, sur lesquelles et sur les côtés desquelles sont déposées des billes de différents indices et parfois des grains augmentant l'antiglossance du marquage [24, 71-76]. Un exemple de représentation est illustré en Fig. II.7a. Les protubérances sont recouvertes d'un liant pigmenté blanc, et les billes peuvent être recouvertes d'une couche réfléchissante (c'est-à-dire métallique), de préférence seulement à l'interface entre la bille et le liant. La Fig. II.7b montre une disposition possible des protubérances. La similitude avec le marquage Stamark® présenté en Fig. II.5 est évidente.

Avec les mêmes avantages et inconvénients que les billes fluorescentes présentées avant, plusieurs brevets proposent d'incorporer au marquage un pigment qui fluoresce lorsqu'il est excité par lumière ultraviolette [77-79].

La fabrication d'éléments structurés à incorporer à la peinture est souvent décrite ; quelques exemples sont repris ci-dessous. Des tétraèdres en résine thermoplastique (MMA, polypropylène, etc.) contenant des billes de verre à fort indice (environ 1,9) pour une application sur les produits de marquage routier sont proposés en 1985 par Potters Industries Inc. [80] (*Fig. II.8-a*). L'avantage indéniable de ce système est la présence de faces possédant un fort angle avec l'horizontale, ce qui augmente fortement le pourcentage de lumière rétrofléchi par les billes. De plus, de part la géométrie de l'ensemble, les billes émergeant de la surface du tétraèdre ne seront pas recouvertes d'eau, elles pourront donc toujours jouer leur rôle par temps de pluie, ce qui est l'un des objectifs recherchés. Rien n'est spécifié cependant quant à la dureté ou la résistance de ces structures.



*Fig. II.8* : Représentation : (a) d'un tétraèdre selon [80], (b) d'un amas selon [81]

Une autre solution, proposée dans un brevet récent [81], indique la fabrication d'amas de billes à l'aide d'un matériau adhésif (résine époxy, acrylique, PU, etc.). Les billes ont un indice de réfraction allant de 1,5 à 2,3. De préférence, l'amas contient deux types de billes d'indices différents, l'un supérieur à 2,0 et l'autre inférieur. La taille des amas est comprise entre 1 et 2 mm (*Fig. II.8b*).

La société 3M propose une solution originale qui consiste en petites billes de verre ou vitrocéramique à fort indice recouvrant un cœur en verre, céramique ou vitrocéramique de grande taille (entre 0,5 et 2 millimètres) [82-84]. Le second brevet propose également l'insertion lors de la fabrication du cœur de petites particules qui le renforcent sans altérer ses propriétés optiques. Ces particules peuvent être en alumine ou zircone et elles peuvent permettre une jusqu'à une augmentation de 75% de la résistance à la fracture.

## **II.5. Conclusion**

La rétro réflexion est le principe optique utilisé pour la vision de nuit des produits de marquage routier. L'utilisation de billes de verre est reconnue pour satisfaire la plupart des exigences par temps sec, mais par temps de pluie, leur efficacité est amoindrie par la formation d'une couche d'eau qui les recouvre totalement. Notre objectif est l'étude des phénomènes responsables de cette baisse de visibilité et le développement de nouveaux produits et matériaux pour palier à ce problème, c'est donc un **enjeu majeur** pour augmenter la **sécurité des usagers de la route**.

Il est apparu au cours de cette recherche que les indices de réfraction allant de 1,50 à 2,60 pour les billes sont réalisables avec les ressources et les moyens appropriés. L'indice de réfraction optimal pour les billes utilisées par temps sec semble se trouver entre 1,85 et 2,0. Les billes en céramique paraissent bien adaptées à ces applications ; leurs indices de réfraction se trouvent souvent dans cet intervalle et elles présentent des duretés très supérieures aux billes de verre. Mais elles sont plus chères à fabriquer, à cause des précurseurs à utiliser, et surtout aucune méthode de production à grande échelle, permettant de réduire les coûts, n'a été rencontrée.

La possibilité de mise en forme du marquage pour permettre à l'eau de s'écouler est une proposition à étudier, tout comme la possibilité de créer des éléments structurés comprenant un cœur de gros diamètre entouré de petites billes. Mais ces éléments devront être plus résistants que ceux présentés et la réflexion de la lumière sur le support des billes sera un élément important.

Dans ce chapitre, plusieurs points importants ont été portés à notre attention. Un système rétroreflecteur est un système complexe, dont les propriétés doivent être optimisées pour remplir pleinement sa tâche. Nous pouvons penser d'après certaines références présentées qu'**il n'existe pas de système unique peinture-bille permettant une rétroflexion optimale en toutes conditions climatiques**. Un système plus complexe associant plusieurs types de billes et des structures en 3D semble être plus adapté ; les éléments structurés présentent ainsi de nombreux avantages ; une taille importante qui leur permet d'émerger de l'éventuel filet d'eau, l'incorporation de billes de différents indices pour une efficacité accrue en toutes conditions, et le changement de l'angle d'incidence, qui permet de diminuer les pertes lors de la pénétration de la lumière dans l'eau, puis dans la bille. La modélisation optique présentée dans le chapitre suivant doit nous aider à confirmer ces hypothèses.

Dans le cadre de cette thèse, seuls certains des paramètres évoqués dans cette recherche bibliographique pourront être traités :

- La valeur de l'indice de réfraction des billes est le paramètre principal, ce sujet sera étudié plus profondément dans le chapitre IV
- La dureté des verres sera également étudiée avec attention
- Autant que possible, la composition des billes ne contiendra pas d'éléments toxiques ou pouvant représenter un danger pour l'environnement.
- La diffusion du support des billes (la peinture) tiendra également une place importante
- Des traitements de surface vont être testés pour étudier leur influence sur la rétroflexion.

## **II.6. Références bibliographiques**

[1] Norme NF EN 1436/A1 : **Produits de marquage routier – Performances des marques appliquées sur la route**, Décembre 2003

[2] US 2275597: **Marker**, G. Rodli (1942)

[3] US 2330843: **Marker and method**, G. Rodli et al. (1943)

[4] US 2294930: **Reflex light retroreflector**, P. V. Palmquist (1942)

- [5] US 2379741: **Reflex light retroreflector**, P. V. Palmquist (1945)
- [6] WO 01/42349 A1: **A reflective road marking and a method of producing and applying a reflective road marking composition**, (2001)
- [7] GB 1132401: **Glass bead compositions**, (1967)
- [8] GB 2255099: **Road marking compositions**, (1992)
- [9] GB 2235928: **Road marking composition**, (1989)
- [10] US 2005/0245642: **High refractive index glass beads for high retroreflectivity surfaces**, (2005)
- [11] US 2592882: **Reflex light reflector**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1952)
- [12] US 2555715: **Colored reflex light reflector**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1951)
- [13] US 2726161: **High-Index glass elements**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1955)
- [14] US 2842446: **High-Index glass elements**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1958)
- [15] US 2853393: **High-Index glass elements**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1958)
- [16] US 2870030: **High-Index glass elements**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1959)
- [17] US 2980547: **High refractive index glass beads**, Flex-O-Lite (1961)
- [18] US 3041191: **Large diameter high refractive index glass beads**, Flex-O-Lite (1962)
- [19] WO 2005/000756: **Microspheres comprising titania and bismuth oxide**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (2005)
- [20] US 4192576: **Ultra-High-Index glass microspheres and products made therefrom**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1980)
- [21] US 3946130: **Transparent glass microspheres and product made therefrom**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1976)
- [22] US 3468681: **Glass composition**, Glaverbel (1969)
- [23] US 2005/0143248: **Microspheres having a high index of refraction**, 3M Innovative Properties Company, (2005)

- [24] WO 2007/059175: **Pavement marking, reflective elements, and methods of making microspheres**, 3M Innovative Properties Company, (2007)
- [25] US 6245700: **Transparent Microspheres**, 3M Innovative Properties Company, (2001)
- [26] JP 55003352: **High refractive index glass for glass bead** (1980)
- [27] JP 56059643: **Low melting type high refractive index white glass bead**, (1981)
- [28] KR 0046565: **Glass composition and glass bead having high refractive index**, (2003)
- [29] JP 9059039: **Glass beads having high refractive index**, (1997)
- [30] US 4367919: **Durable glass elements**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1983)
- [31] US 3560074: **95% titanium dioxide glass spheroids**, (1964)
- [32] US 2007/0084244: **Plasma spraying**, 3M Innovative Properties Company (2007)
- [33] US 3493403: **High titania glass articles and process**, (1968)
- [34] EP 1308423: **A method of producing glass of optical quality**, (2002)
- [35] T. Nashimura, Y Hino, Y. Shirotaki, H. Nakamura, **Experimental study on the reflection properties of some road marking paints with glass beads**, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. Vol. 27, p.229-235 (1986)
- [36] GB 1002688: **Yellow glass bead compositions**, (1964)
- [37] US 2002/0013207: **Glass-ceramic microspheres that impart yellow color to retroreflected light**, 3M innovative Properties Company (2002)
- [38] US 5286682: **Yellow tinted pavement marking**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1994)
- [39] JP 01101381: **Yellow road marking material for surface of road**, (1989)
- [40] US 5516227: **Spherodized fluorescent beads for improved roadway pavement marker visibility**, (1996)
- [41] US 5660497: **Spherodized fluorescent beads for improved roadway pavement marker visibility**, (1997)
- [42] JP 6228321: **Fluorescent bead and its production**, (1994)
- [43] J. Livage, **Les procédés sol-gel**, Verre, Vol.6, n°5 (2000), disponible à l'adresse suivante : <http://www.institutduverre.fr/vol%206-5/livage.pdf>
- [44] T. Woignier, J Phalippou, **Glasses: Sol-gel methods**, Encyclopedia of Materials: Science and technology, ISBN: 0-08-0431526, p. 3581-3586

- [45] US 4166147, **Shaped and fired articles of TiO<sub>2</sub>**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1979)
- [46] US4772511: **Transparent Non-vitreous zirconia microspheres**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1988)
- [47] US 4758469: **Pavement Marking containing non-vitreous ceramic microspheres**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1988)
- [48] US 4564556: **Transparent non-vitreous ceramic particulate**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1986)
- [49] US 6514892: **Transparent beads and their production method**, 3M innovative Properties Company (2003)
- [50] EP 0274416: **Transparent alumina microspheres**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1988)
- [51] Y. G. Durant, W. Guo, T. McCaffery, **Next generation retro-reflective beads for traffic paints**, Reports prepared for State of New Hampshire, Department of Transportation, Bureau of Materials and Research, <http://www.unh.edu/apl/RR-traffic-coating.htm>
- [52] WO 2006/046803: **Method of preparing non-yellowing and high refractive bead**, (2006)
- [53] Sébastien COMTE, **Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité – Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique**, Université de Toulouse (2004)
- [54] US 4609587: **Retroreflective material and use**, Potters Industries Inc. (1986)
- [55] FR 2574 084 : **Particules rétro réfléchissantes revêtues de composés de silicium, leur procédé de fabrication et leur mode d'utilisation**, Potters Industries (1986)
- [56] US 4713295: **Method of modifying the wettability of glass beads, glass beads polymeric material incorporating such glass beads, and method of applying reflective markings to a surface**, Glaverbel (1987)
- [57] US 3222204: **Process of making beaded coating and films from glass beads treated with oleophobic sizing agent**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1965)
- [58] US 2003/0091794 A1: **Optical elements comprising a fluoropolymer surface treatment**, 3M Innovative Properties Company (2003)

- [59] US 2003/0203186 A1: **Optical elements comprising a fluorochemical surface treatment**, 3M Innovative Properties Company (2003)
- [60] US 2003/0211287 A1: **Optical elements comprising a polyfluoropolyether surface treatment**, 3M Innovative Properties Company (2003)
- [61] US 6352758 B1: **Patterned article having alternating hydrophilic and hydrophobic surface regions**, 3M Innovative Properties Company (2002)
- [62] FR 2627482: **Marquage à l'aide de perle de verre dans une matrice**, Glaverbel (1988)
- [63] JP 2000/007378: **Glass bead for retroreflection** (2000)
- [64] JP 2003/206513: **Retroreflection member and road marking body**, (2003)
- [65] JP 2001/048586: **Light reflective glass bead and its production**, (2001)
- [66] JP 9310318: **Visible road surface marking, its construction method and self-cleaning method**, (1997)
- [67] US 2003/0139107: **One-piece reflective marking sheet and method of making**, (2003)
- [68] EP 0237315: **All-weather type pavement marking sheet material**, (1986)
- [69] US 5268789: **Retroreflective assembly and process for making same**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1993)
- [70] US 4072403: **Retro-reflecting assembly**, (1978)
- [71] US 5227221: **Patterned skid preventative sheet**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1993)
- [72] WO 98/23818: **Wet reflective pavement marking article**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1998)
- [73] WO 9904099: **Pavement marking having raised protuberances and method of making**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1999)
- [74] WO 9904097: **Direction-indicating pavement marking having raised protuberances and method of making**, Minnesota Mining and Manufacturing Company, (1999)
- [75] WO 2000/023655: **Pavement marking articles having enhanced retroreflectivity under dry or wet conditions and method for making same**, 3M Innovative Properties Company (2000)

- [76] US 2002/0146538: **Pavement marking articles having enhanced retroreflectivity under dry or wet conditions and method for making same**, 3M Innovative Properties Company (2002)
- [77] WO 90/02226: **Fluorescent road surfacing material**, (1990)
- [78] GB 2043673, **Luminescent composition**, (1980)
- [79] WO 93/18237: (fluorescent) **Road making**, (1993)
- [80] GB 2164762: **Retroreflective particles and method of making the same**, Potters Industries Inc. (1985)
- [81] US 2006/0062965: **Retroreflective device and method of manufacture thereof**, (2006)
- [82] US 5774265: **Durable Retroreflective elements**, Minnesota Mining And Manufacturing Company, (1998)
- [83] WO 03/038191: **Reflective elements comprising reinforcement particles dispersed within a core**, 3M Innovative Properties Company (2003)
- [84] WO 2005/071448: **Methods of making reflective elements**, 3M Innovative Properties Company (2005)

## Chapitre III :

Modélisation des principes optiques  
et détermination des systèmes idéaux



### **III.1. Introduction**

Zemax est un logiciel de modélisation d'optique géométrique. Il doit nous permettre de mieux comprendre les phénomènes optiques mis en jeu lors de la rétro réflexion et nous aider à déterminer les systèmes les plus adaptés pour ces applications.

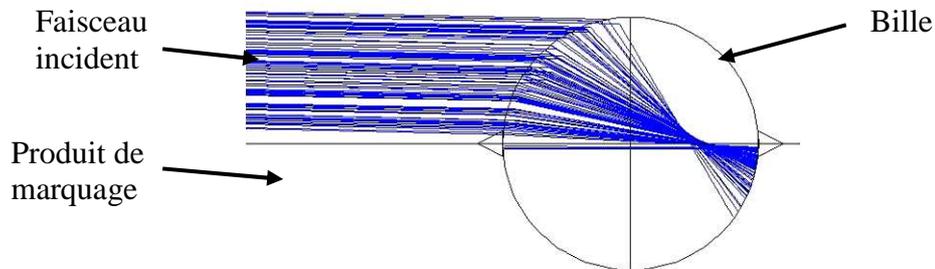
De simples tests de vérifications ont tout d'abord été effectués pour s'assurer que le logiciel est maîtrisé et que les principes optiques décrits dans le chapitre I sont respectés. Puis le système rétro réflecteur qu'est la bille enfoncée dans la peinture a été modélisé. La quantité de lumière émise par ce système aux angles définis par la norme est enregistrée en fonction de différents paramètres, comme l'indice de réfraction de la bille et la diffusion du support (= peinture). L'application d'un revêtement de surface et la présence d'eau sont également testés. Les résultats sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### **III.2. Modélisation avec le logiciel Zemax**

#### **III.2.1. Description du système modélisé**

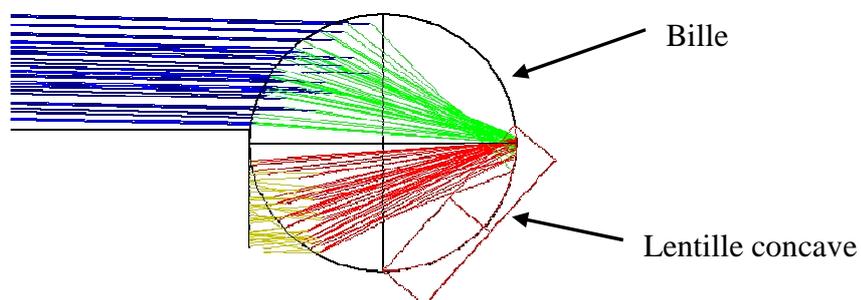
Une source de type « elliptique » de lumière blanche envoie un faisceau de lumière dense et compact sur une bille, enfoncée à 50% dans un support qui joue le rôle du produit de marquage. Le diamètre de la bille est de 1 mm. La puissance de cette source est de 100 Watts, distribués entre  $5 \cdot 10^4$  et  $1 \cdot 10^6$  rayons émis par celle-ci. Le nombre de rayons est choisi en fonction du test effectué car il faut noter que plus le nombre de rayons est grand, plus la statistique de distribution est proche de la réalité mais plus les calculs sont longs. La source est inclinée de  $1,24^\circ$  par rapport à l'horizontale, placée et dimensionnée de façon à ce que toute la lumière émise entre dans la bille à la première

interface. Des ajouts représentant les remontées de peinture sur celle-ci sont insérés. Une représentation du système à ce stade est présentée en *Fig. III.1*.



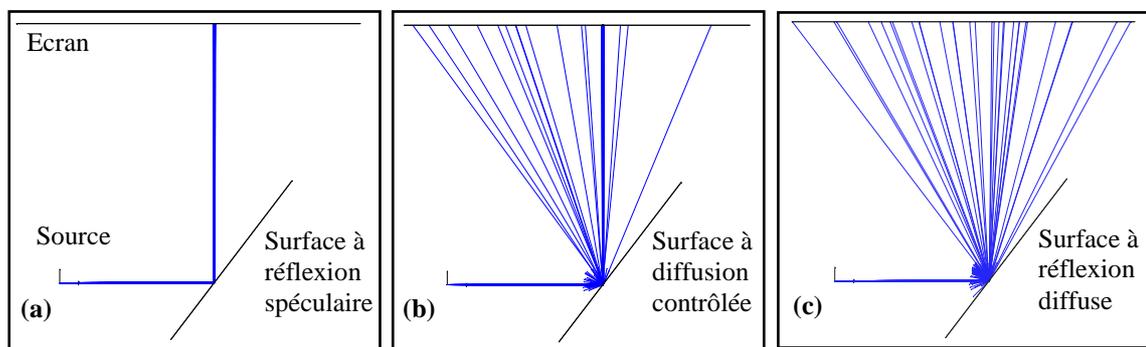
*Fig. III.1* : Représentation de profil du système de base source-bille-support

Une lentille concave dont le rayon de courbure est égal au rayon de la bille est accolée à l'arrière de celle-ci et représente le support. La face extérieure de cette lentille peut avoir une réflexion diffuse contrôlable. La lentille possède une surface parfaitement sphérique qui s'adapte aux contours de la bille. Ce système est très proche de la réalité si l'on considère que les particules diffusantes contenues dans la peinture sont réparties uniformément dans celle-ci et donc à l'arrière de la bille (*Fig. III.2*).



*Fig. III.2* : Système modélisé avec le logiciel Zemax

Le principe de réflexion diffuse contrôlable est illustré par la *Fig. III.3*. Y sont montrées trois images d'une même source éclairant une même plaque possédant une diffusion paramétrée différemment. A noter que pour des raisons de lisibilité, le logiciel ne trace entièrement les rayons que s'ils atteignent un écran ou une surface. C'est pour cette raison que certains rayons ne sont que partiellement tracés. Notons également que tous les rayons arrivant sur une surface définie comme totalement réfléchissante (de manière spéculaire ou diffusante) sont réfléchis ; le logiciel ne prend pas en compte l'éventuelle absorption de ce matériau.



*Fig. III.3* : Trajet d'un rayon lumineux arrivant sur une surface à réflexion  
(a) spéculaire, (b) mi-spéculaire, mi-diffusante, (c) diffusante

Il est clair qu'avec ce type d'objet, il est possible d'influer sur son type de diffusion. Dans le premier cas, la réflexion est spéculaire, le rayon est totalement réfléchi en un seul et même rayon. Dans le deuxième, pour une réflexion diffuse de 50%, la réflexion spéculaire est toujours visible, mais plusieurs rayons réfléchis aléatoirement sont apparus. Dans le dernier, la réflexion est totalement diffuse et la totalité des rayons réfléchis ont une direction aléatoire depuis la surface. La réflexion de la face concave de la lentille est paramétrable de la même façon.

Pour reproduire au mieux la géométrie des rétroreflectomètres utilisés pour les mesures de rétroréflexion (Cf. Annexe 2), une lentille est placée à  $2,29^\circ$  avec un diamètre permettant de récupérer les rayons situés à  $\pm 0,165^\circ$  (comme l'impose la norme EN NF 1436). Elle focalise les rayons, après une réflexion à environ  $44^\circ$  à l'aide d'un miroir,

sur un écran situé perpendiculairement au système (Fig. III.4). Cet écran donne des renseignements sur la puissance globale qu'il reçoit, la puissance du rayon le plus intense, le nombre de rayons qui l'atteignent et aussi sur la répartition de ceux-ci sur sa surface. C'est la puissance globale qu'il reçoit, exprimée en Watt, qui nous donne des indications sur la quantité de lumière rétro-réfléchi.

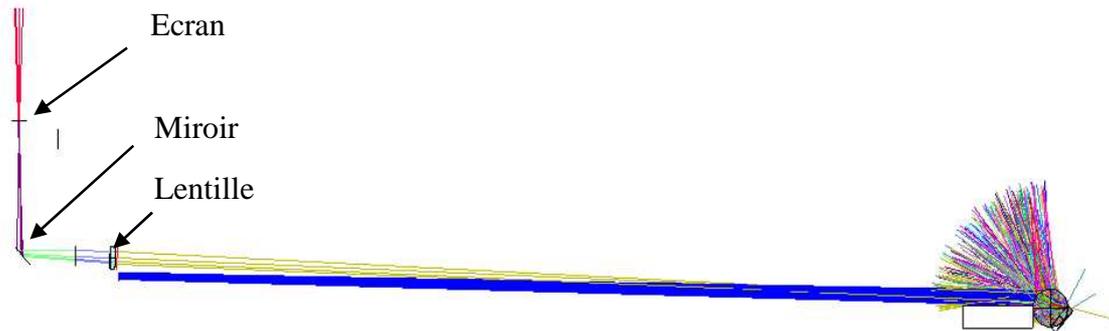


Fig. III.4 : Système complet modélisé avec le logiciel Zemax

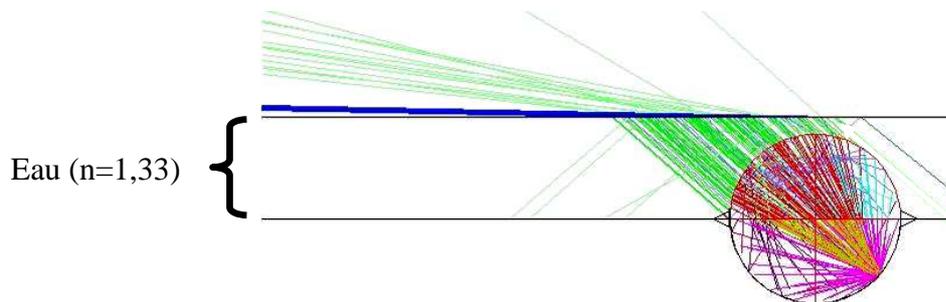
Tableau III.1

Dénomination et indices de réfraction des matériaux utilisés pour la modélisation

Dénomination du matériau	Indice de réfraction	Dénomination du matériau	Indice de réfraction
<b>BK7</b>	1,52	<b>LASFN9</b>	1,85
<b>ZF1</b>	1,65	<b>TAFD17</b>	1,88
<b>SF8</b>	1,69	<b>TAFD20</b>	1,90
<b>LAF2</b>	1,74	<b>TAFD21</b>	1,93
<b>SAPPHIRE</b>	1,77	<b>S-LAH79</b>	2,00
<b>PBH11</b>	1,78	<b>ALN-E</b>	2,20
<b>TAF5</b>	1,82	<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	2,43

L'influence de l'indice de réfraction de plusieurs matériaux différents a été testée aux cours de ces modélisations. Leurs dénominations et indices de réfraction correspondant sont regroupés dans le *Tableau III.1*. Des revêtements d'une épaisseur de 500 nm de quelques uns de ces matériaux ont également été appliqués autour des billes, pour étudier l'influence d'un revêtement de surface.

Une couche d'eau (d'indice 1,33) recouvrant la bille peut également être modélisée. Celle-ci engendre quelques modifications dans le placement et la taille de la source, mais la puissance envoyée reste la même. Encore une fois, les objets sont placés de sorte que tous les rayons de la source frappent la bille, comme le montre la *Fig. III.5*. La modélisation d'un liquide comme l'eau n'étant pas aisée, nous avons dû nous limiter à un cas bien précis, en effectuant le postulat que dans les conditions de mesure de la rétro-réflexion par temps humide selon la norme NF EN 1436, l'eau qui recouvre le marquage est parallèle à celui-ci.



*Fig. III.5* : Représentation du modèle avec une pellicule d'eau recouvrant le marquage et la bille

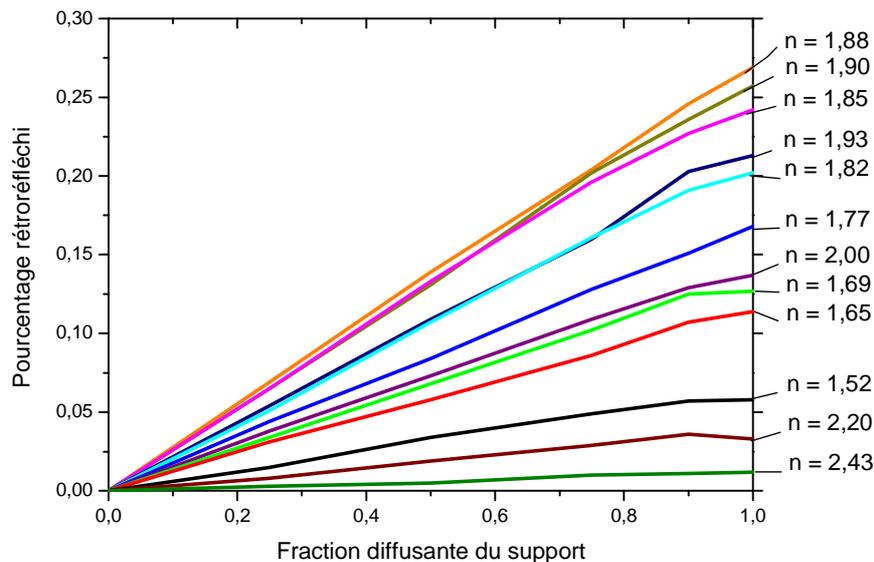
### III.2.2. Résultats

Pour un souci de clarté, nous distingueront les résultats en 5 catégories, selon si la modélisation a été effectuée ou non avec une couche d'eau par-dessus la bille, ou avec un revêtement à sa surface, ou avec un plan incliné comme support.

### III.2.2.1. Modélisation du système par temps sec, sans revêtement

Le premier paramètre à avoir été étudié est la réflexion du support. La *Fig. III.6* montre le pourcentage de lumière rétrofléchée en fonction de la fraction diffusante du support (0=Réflexion spéculaire ; 1=réflexion totalement diffuse) pour quelques billes présentées dans le *Tableau III.1*.

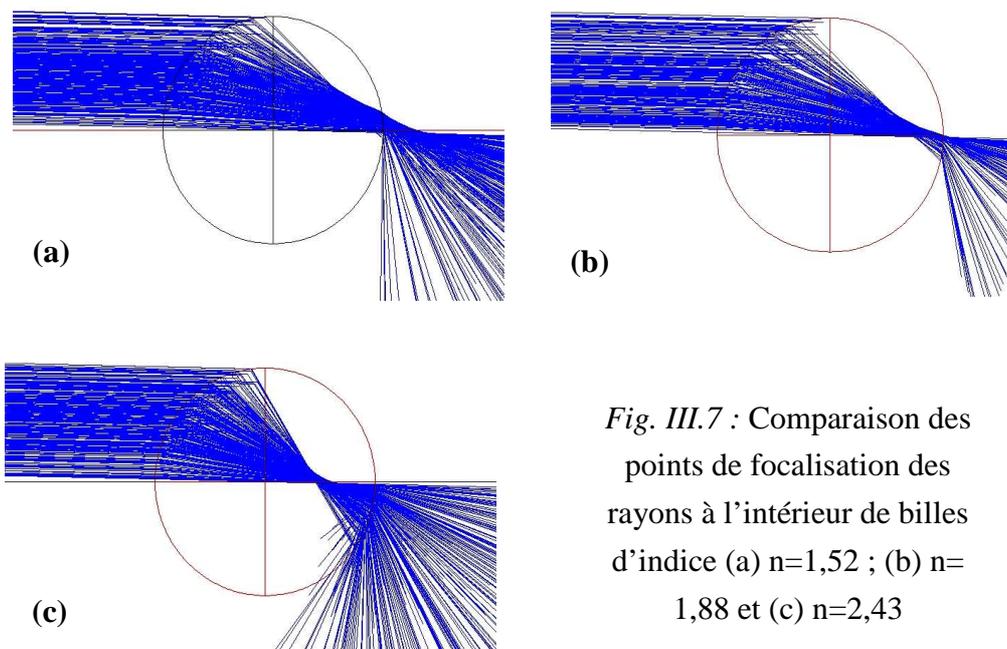
Nous observons une augmentation linéaire de la rétro réflexion avec la fraction diffusante du support. Une **réflexion spéculaire n'engendre aucune rétro réflexion**, ce type de réflexion est trop directionnel comme expliqué dans le 1<sup>er</sup> chapitre. Le type de réflexion du support est donc un paramètre prépondérant dans la rétro réflexion par temps sec ; la **peinture** devra être la **plus diffusante possible** pour engendrer une meilleure rétro réflexion.



*Fig. III.6* : Influence de la fraction diffusante du support sur la rétro réflexion

Nous remarquons par ailleurs que les verres présentant les meilleurs rétro réflexions sont ceux dont l'indice de réfraction est situé entre 1,85 et 1,90. Ces matériaux présentent en effet des valeurs comparables entre elles, qui atteignent 0,25% de la puissance lumineuse envoyée pour le verre d'indice  $n=1,88$  et une diffusion totale, soit 5 fois plus qu'une bille faible indice ( $n=1,52$ ), qui ne renvoie que 0,05% de la lumière

qu'elle reçoit dans les mêmes conditions. Une hypothèse expliquant cette exaltation de la rétro réflexion de réfraction est proposée ; pour ces indices, il apparaît que le point de focalisation de l'ensemble des rayons est très proche de l'interface bille – support (il est à l'extérieur de la bille pour des indices inférieurs et à l'intérieur pour des indices supérieurs), comme le montre la *Fig. III.7*. Cette configuration doit améliorer la diffusion et engendrer une meilleure statistique de distribution des rayons pouvant être rétro réfléchis. Ceci peut également être corrélé avec des pertes aux interfaces (d'environ 9,5% sur une grande partie de l'interface) relativement faible ; la conjonction de ces deux propriétés produit une exaltation de la rétro réflexion bénéfique pour nos applications.



*Fig. III.7* : Comparaison des points de focalisation des rayons à l'intérieur de billes d'indice (a)  $n=1,52$  ; (b)  $n=1,88$  et (c)  $n=2,43$

En résumé, plus le support est diffusant, plus la quantité de lumière rétro réfléchie est élevée, et ce, quelque soit l'indice de la bille. Une bille d'indice 1,88 renvoie plus de lumière que n'importe quelle autre bille d'indice différent. Pour une réflexion diffuse totale du support, cette bille renvoie environ 0,25% de la lumière arrivant à sa surface.

### III.2.2.2. Modélisation du système par temps sec, avec revêtement

L'application d'un revêtement (ou couche) autour de la bille modifie de façon non négligeable la puissance reçue par l'écran. Comme précédemment, pour une bille donnée le maximum de rétro réflexion est obtenu pour une réflexion diffuse maximale du support, les résultats présentés seront donc ceux effectués avec ce paramètre.

Le graphique de la Fig. III.8 montre la différence de rétro réflexion engendrée par le dépôt ou non d'un revêtement sur une bille en fonction de l'indice de celle-ci. Les courbes pour cinq types de revêtements sont présentées, ainsi que celle pour une bille sans revêtement.

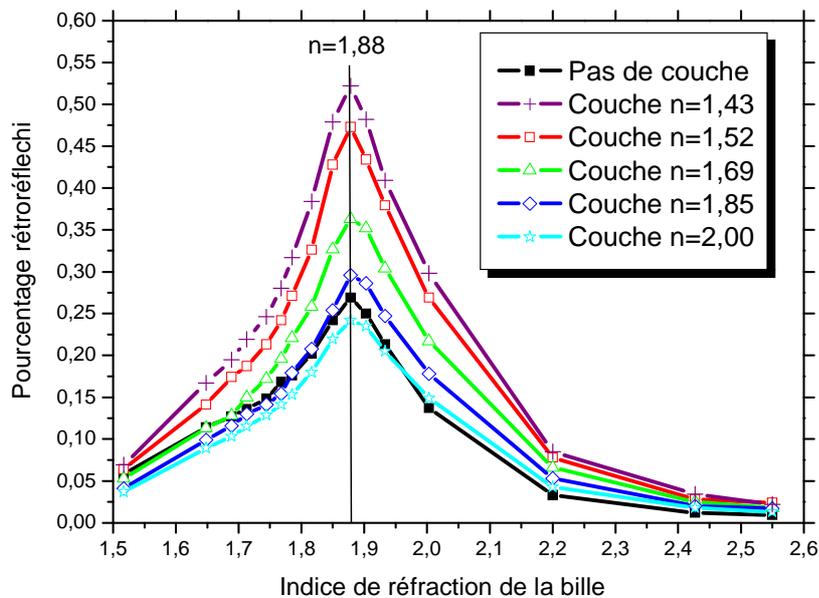


Fig. III.8 : Influence d'un revêtement à la surface d'une bille en fonction des indices de réfraction de la bille et de la couche

Remarquons dans un premier temps que toutes les courbes possèdent un même maximum pour la bille d'indice  $n=1,88$  comme relevé précédemment. Dans un deuxième temps, nous observons qu'une couche de faible indice améliore les performances des verres d'indices supérieurs. Nous remarquons par ailleurs qu'il suffit que l'indice de réfraction du revêtement soit inférieur à celui du verre pour qu'un gain

de rétro réflexion ait lieu. Un revêtement haut indice déposé sur une bille à faible indice, comme préconisé dans le brevet [65] du chapitre précédent, n'est donc pas la bonne solution, les raisons sont développées dans le paragraphe suivant.

Le fait d'apposer un revêtement de faible indice sur un verre d'indice plus fort permet une **'adaptation d'indice'** qui minimise les pertes de signal lumineux dues aux réflexions qui ont lieu à chaque interface. Ce phénomène, très important pour notre étude, est schématisé sur la Fig. III.9. La Fig. III.9a représente l'intensité d'un rayon lumineux traversant un verre d'indice  $n_2=1,80$  ; dans ce cas, l'intensité lumineuse est diminuée d'environ 16% par pertes aux interfaces (calculé avec la formule I.16), si l'absorption du verre est considérée comme nulle. Dans le deuxième cas (Fig. III.9b), le même verre est recouvert d'une couche d'indice  $n_3=1,50$ . Les pertes totales sont désormais de 10% ; avec un revêtement de faible indice, la somme des pertes aux différentes interfaces est inférieure aux pertes engendrées par les interfaces du verre sans revêtement. Au contraire, déposer sur un substrat un revêtement de plus haut indice que celui-ci augmente les pertes à chaque interface ; avec un revêtement d'indice  $n_3=2,4$  déposé sur un verre d'indice  $n_2=1,5$ , les pertes totales dans les mêmes conditions sont d'environ 40%.

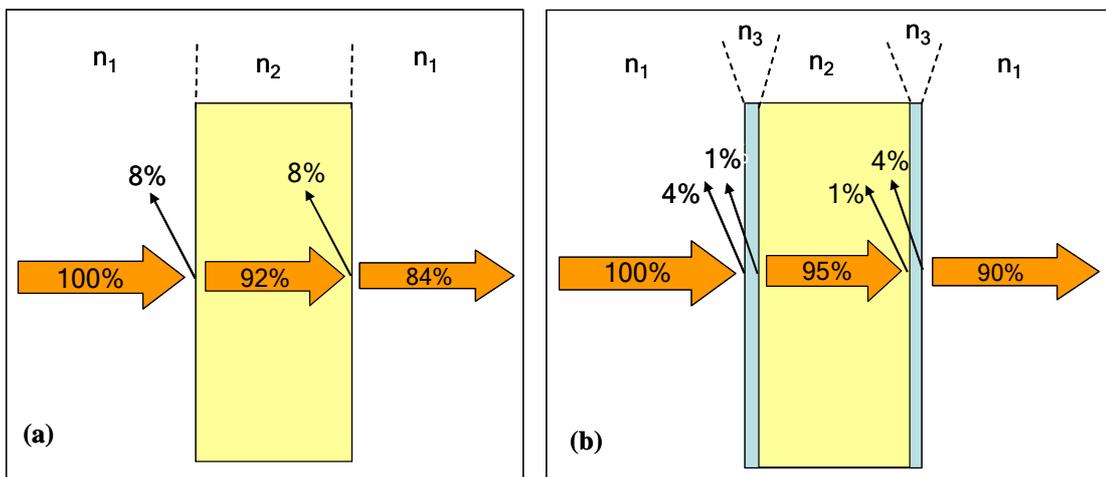


Fig. III.9 : Schémas représentant la transmission d'un verre (a) sans et (b) avec un revêtement de faible indice à sa surface. Avec  $n_1=1,00$  ;  $n_2=1,80$  et  $n_3=1,50$ .

Ces résultats ont déjà été démontrés ; selon *Yoldas et al.*, pour minimiser la réflexion aux interfaces, il faut déposer sur le substrat un matériau dont l'indice de réfraction est égal à la racine carrée de celui du substrat<sup>5</sup>. Des essais avec une couche d'indice  $n = \sqrt{1,88} = 1,37$  ont été effectués et nous y observons effectivement un gain par rapport à une couche d'indice  $n=1,52$ . Les calculs avec la formule I.16 vont dans le même sens.

D'après la modélisation avec le logiciel Zemax, pour une meilleure rétro réflexion par temps sec, le système idéal serait **une bille d'indice  $n=1,88$  recouverte un revêtement d'indice  $n=1,37$  posée sur un support totalement diffusant.**

### III.2.2.3. Modélisation du système par temps de pluie, sans revêtement

Il faut tout d'abord signaler que la présence d'un deuxième écran situé en face de la source et recevant la lumière se réfléchissant à la surface de l'eau confirme les calculs effectués dans le chapitre I ; celui-ci reçoit comme nous l'avons calculé 87,3% de la lumière envoyée. Ceci nous amène à la première conclusion que, dans un système idéalisé comme le notre, même en optimisant le système, **seulement 12,7% de la lumière peut entrer dans la bille** recouverte d'eau pour être rétro réfléchie.

Les premiers résultats ont montrés que seules les billes à fort indice ( $n>2,2$ ) renvoient une proportion de lumière non négligeable. A partir de ces premiers résultats, d'autres verres ayant des indices de réfraction élevés ont donc été testés avec le logiciel. Ces nouveaux matériaux sont présentés dans le *Tableau III.2*.

La *Fig. III.10* montre les résultats de mesure, pour des billes à hauts indices et pour différentes fractions diffusantes du support. D'après ce graphe, il apparaît que dans

---

<sup>5</sup> B. E. Yoldas and D. P. Partlow, **Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses**, Applied Optics, Vol. 23, 9 (1984) 1418-1424

cette configuration **la fraction diffusante du support doit être la plus faible possible** ; c'est-à-dire que la réflexion à l'arrière de la bille soit être spéculaire, contrairement au système modélisé antérieurement. Ceci peut être expliqué ; nous voyons sur la *Fig. III.5* que les rayons pénétrant dans l'eau ont une forte inclinaison avec l'horizontale. Ces rayons viennent en majorité frapper la bille avec un faible angle d'incidence ; ils sont très peu déviés en entrant dans la bille et les rayons réfléchis par le support spéculaire restent dans le cône de rayons engendré à l'intérieur de la bille et empruntent au retour le même trajet que les rayons incidents. Dans ces conditions l'efficacité est meilleure que si les rayons sont diffusés dans toutes les directions à l'intérieur de la bille.

Tableau III.2

Dénomination et indices de réfraction de nouveaux matériaux à hauts indices utilisés pour la modélisation

Dénomination du matériau	Indice de réfraction
LiNbO3	2,30
ZNS_VIS	2,37
N25	2,50
N255	2,55
N26	2,60
N265	2,65
N27	2,70

Nous voyons également avec ces courbes que l'indice de la bille doit être très élevé pour obtenir une rétro réflexion non négligeable; dans le meilleur des cas, c'est-à-dire avec une réflexion spéculaire et une bille d'indice  $n=2,65$ , les valeurs sont de 0,052% (comparable à celle d'une bille faible indice sur marquage sec).

Mais des valeurs d'indices de 2,65 sont très difficiles à obtenir avec des verres transparents et durs, sans utiliser d'éléments toxiques tels que le bismuth ou l'antimoine. Si l'on se réfère aux valeurs obtenues pour des verres réalisables, avec le matériel technique adapté, nous atteignons à peine  $1,2 \cdot 10^{-3}$  % de lumière rétro réfléchée par une bille d'indice  $n=2,30$ , comme montré dans l'insert de la Fig. III.10.

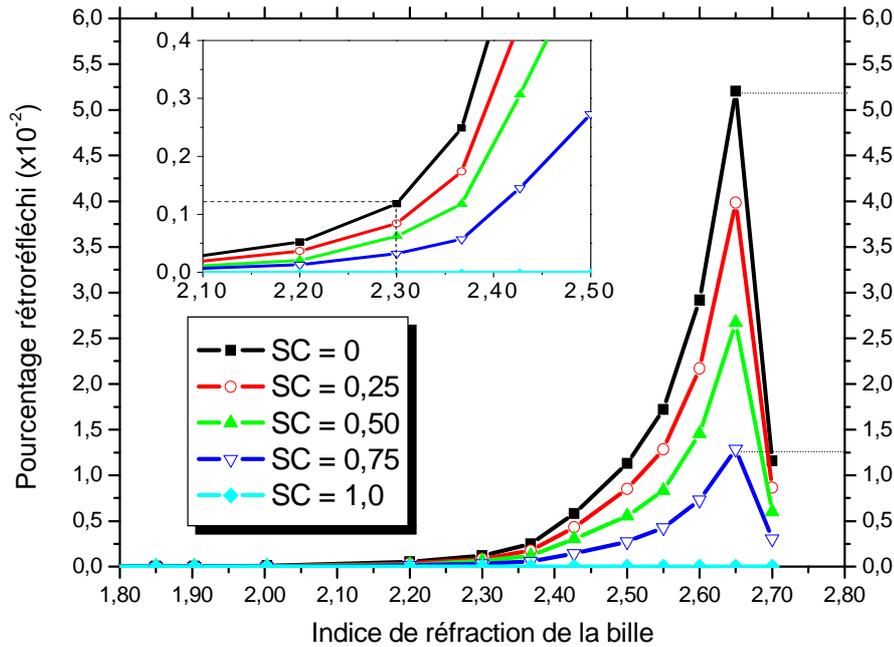


Fig. III.10 : Pourcentage rétro réfléché en fonction de l'indice de réfraction de la bille pour un système sous eau, et pour différentes fractions diffusantes du support (SC)

#### III.2.2.4. Modélisation du système par temps de pluie, avec revêtement

L'application d'un revêtement dans ces conditions engendre une faible augmentation de la rétro réflexion pour les billes d'indice supérieur à 2,2. En effet pour ces billes la courbe de rétro réflexion sans revêtement est toujours située en-dessous des autres courbes (Fig. III.11). L'efficacité de la couche est la meilleure pour les revêtements d'indices allant de 1,65 à 2,00, quel que soit l'indice de la bille. Un maximum de 0,057 % de lumière rétro réfléchée est obtenu pour une bille d'indice 2,65 et un revêtement d'indice 1,85.

Le phénomène d'adaptation d'indice est encore présent ; en effet l'indice idéal pour minimiser les pertes entre un milieu d'indice 1,33 (l'eau) et un milieu d'indice 2,65 est bien de  $n=1,88$  d'après les calculs avec la formule (I.16) redonnée ci-après. Avec la couche d'indice  $n=1,85$  modélisée, le gain engendré dans cette configuration est d'environ 9%.

$$R_0 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

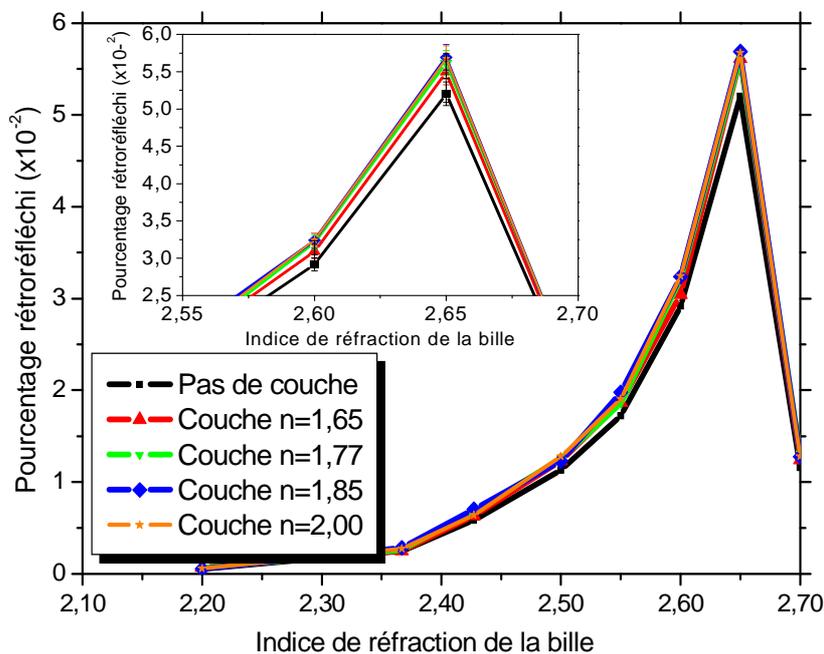


Fig. III.11 : Pourcentage rétrofléchi en fonction de l'indice de réfraction de la bille pour un système sous eau, pour différents revêtements appliqués à la surface de la bille

D'après la modélisation avec le logiciel Zemax, pour une meilleure rétroflexion par temps humide ou pluvieux, le meilleur système serait **une bille d'indice  $n=2,65$  recouverte un revêtement d'indice  $n=1,88$  posée sur un support totalement spéculaire.**

### III.2.2.5. Modélisation du système par temps de pluie, sur plan incliné

Nous avons vu dans l'état de l'art, qu'une des solutions apportées pour améliorer la rétro réflexion par temps humide est la réalisation de structures permettant au marquage, et donc aux billes, d'émerger de la couche d'eau alors créée, ou au moins de diminuer l'angle d'incidence des rayons sur l'eau et de diminuer en conséquence les pertes par réflexion à la première interface. Pour déterminer l'influence de l'angle de ces structures, des essais ont été réalisés avec le logiciel.

Le *Tableau III.3* montre l'intérêt de changer l'angle d'inclinaison du support ; les pertes à une interface air-eau ont été calculées à l'aide des formules (I.11) à (I.14) pour quelques angles d'incidence. Comme mentionné plus tôt, ces pertes sont d'environ 87% pour un angle d'incidence de  $88,76^\circ$  (comme préconisé par la norme), et nous voyons qu'elles chutent très rapidement à 58% pour une incidence de  $85^\circ$  et ne sont plus que de 8,6% avec un angle de  $65^\circ$ . La rétro réflexion doit se trouver augmentée en conséquence.

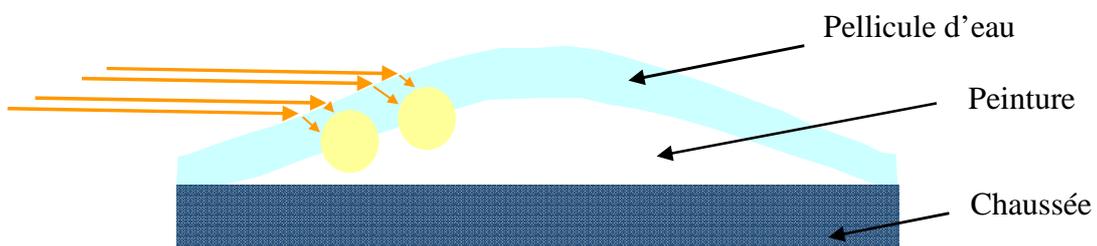
Comme précédemment, nous avons dû nous limiter à un cas bien précis pour la modélisation de la couche d'eau, en postulant une nouvelle fois que la surface de l'eau qui recouvre le marquage est parallèle à celui-ci, comme le montre la *Fig. III.12*.

Tableau III.3

Pertes à une interface air-eau ( $n_2=1,33$ ) pour différents angles d'incidence

Angle d'incidence ( $^\circ$ )	88,76	85	80	75	70	65
Pertes par réflexion (%)	87,3	58,3	34,7	21,1	13,3	8,6

Comme pour les essais précédents, il est fait en sorte que tous les rayons provenant de la source entrent dans la bille. Les résultats pour différents indices de réfraction de la bille et différents angles du produit de marquage sont présentés ci-après. A noter que les rayons incidents ont toujours un angle de  $1,24^\circ$  avec l'horizontale, une inclinaison du support de  $10^\circ$  signifie donc un angle d'incidence de  $10^\circ + 1,24^\circ = 11,24^\circ$ . Les essais ont également été effectués pour différentes fractions diffusantes du support.



*Fig. III.12* : Représentation d'un marquage présentant un plan incliné recouvert d'une pellicule d'eau

Nous avons vu précédemment que sous eau et sans inclinaison, un support spéculaire est préférable pour engendrer les meilleures rétroréflexions. Nous remarquons ici que pour l'indice de réfraction représenté sur le graphe de la *Fig. III.13a* ( $n=2,00$ ), que cela ne se vérifie que si l'inclinaison du support est inférieure à  $5^\circ$ . Au-dessus de cette valeur, il apparaît qu'une forte diffusion est de nouveau intéressante, et l'augmentation de la rétroréflexion obtenue pour les angles d'inclinaison supérieurs est systématique. Il est cependant à noter que pour les forts indices ( $n \geq 2,4$ ), une réflexion spéculaire est préférable, et qu'en y associant une forte inclinaison, de très fortes rétroréflexions (de l'ordre du pourcent !) sont observées.

Sur le second graphe de la *Fig. III.13*, sont comparées les trois courbes obtenues pour trois billes d'indices 1,88 ; 2,00 et 2,20, correspondant à des compositions vitreuses possibles à obtenir avec des moyens conventionnels. Alors que les rétroréflexions sont inférieures à  $5,0 \cdot 10^{-4} \%$  de la lumière envoyée pour ces trois billes lorsque le support

n'est pas incliné, une inclinaison de  $10^\circ$  augmente ce pourcentage à  $2,8.10^{-2} \%$  pour la bille de plus fort indice, à  $1,3.10^{-2} \%$  pour la bille d'indice intermédiaire et à  $0,7.10^{-2} \%$  pour une bille d'indice  $n=1,88$ , et ces valeurs augmentent toujours pour des inclinaisons supérieures.

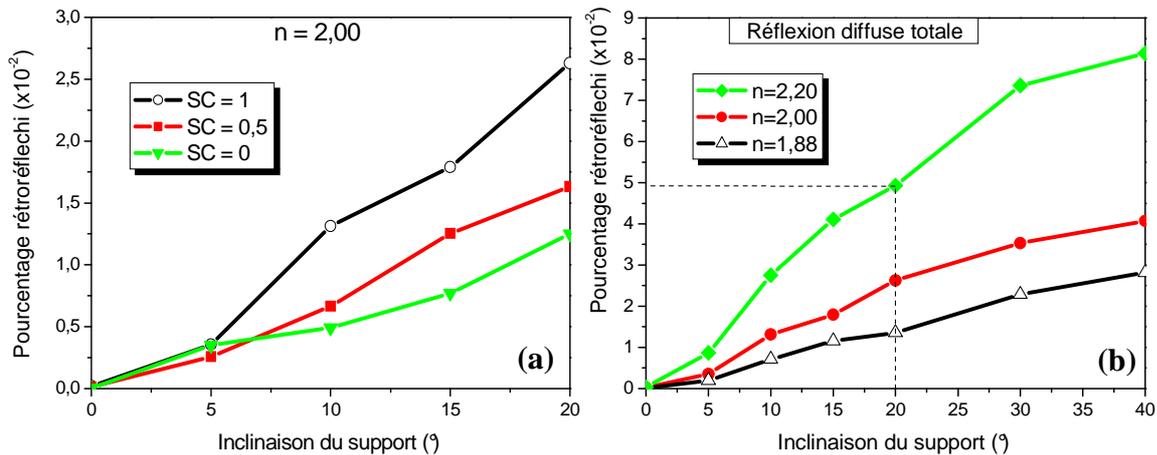


Fig. III.13 : Influence de l'inclinaison du support sur la rétro réflexion ; (a) pour une bille d'indice  $n=2,00$  et différentes fractions diffusantes (SC) du support, et (b) pour une réflexion diffuse totale et trois billes d'indice différents.

Nous observons donc que dans un système idéalisé de support incliné recouvert d'une pellicule d'eau, la rétro réflexion augmente de manière importante avec l'angle d'inclinaison. A titre de comparaison, la rétro réflexion d'une bille d'indice  $n=2,20$  posée sur un support diffusant incliné à  $20^\circ$  et recouvert d'une pellicule d'eau est la même que celle engendrée par une bille d'indice 1,50 posée sur un support plat totalement diffusant par temps sec ( $R_L \sim 0,05\%$  de la lumière envoyée) (Fig. III.8 et III.13).

### III.3. Conclusion partielle

Le graphique de la Fig. III.14 va servir de support à la conclusion sur cette partie de modélisation. Ce graphique reprend avec la même échelle 4 courbes déjà présentées de

rétroreflexion en fonction de l'indice de réfraction de la bille, pour  $1,52 \leq n \leq 2,42$ . Ces quatre courbes correspondent à une rétroreflexion par temps sec, par temps humide, et par temps humide avec un plan incliné à  $10^\circ$  et  $30^\circ$ . Tous les résultats présentés le sont pour une diffusion totale du support et sans revêtement.

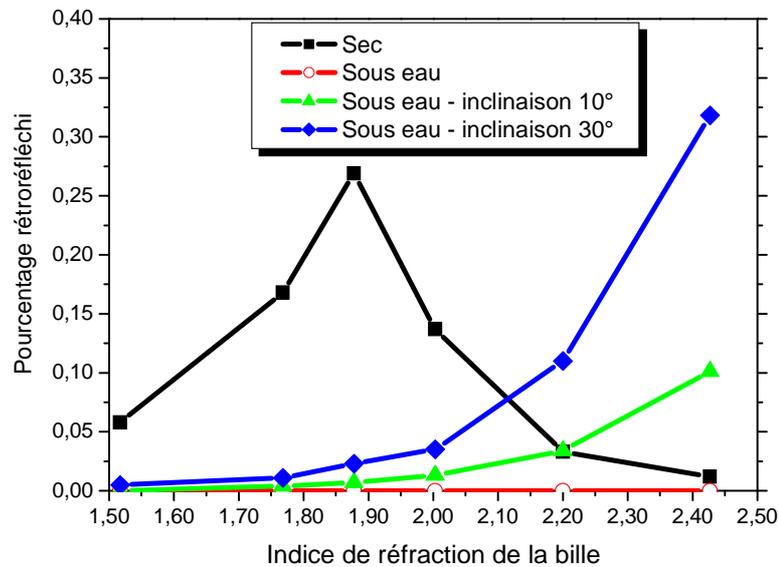


Fig. III.14 : Comparaison de courbes de rétroreflexion pour différents systèmes

Nous voyons avec cette échelle **l'importance qu'une structuration** apporte à l'amélioration des propriétés rétroreflechissantes. Avec une inclinaison du support, la totale inefficacité sous eau des billes jusqu'à  $n=2,20$  n'a plus lieu d'être et celles-ci renvoient une proportion non négligeable de la lumière, et l'on peut atteindre dans certaines conditions les valeurs obtenues par temps sec des billes faibles indices actuellement utilisées.

Cette première partie de modélisation nous a permis de déterminer les **meilleurs systèmes théoriques pour la rétroreflexion**, le travail expérimental de synthèse de matériaux présenté dans les chapitres IV et V est basé sur ces résultats, et sur ceux obtenus lors d'une modélisation expérimentale, présentée ci-après.

### **III.4. Modélisation à l'aide d'un montage expérimental**

Un montage expérimental de mesures de rétro réflexion a été réalisé pour **valider les résultats de la modélisation avec le logiciel**. Ce montage reprend toutes les caractéristiques exigées pour les réflectomètres par la norme EN NF 1436 « Performances des marquages routiers pour les usagers de la route ».

#### **III.4.1. Description du montage**

Ce montage comprend une alimentation qui fournit une puissance réglable à une lampe de type A (halogène) de 50W. Le faisceau de cette lampe, qui peut être modulé de différentes manières par une lentille et un iris, est incliné à  $1,24^\circ$  et éclaire l'échantillon situé à 55 cm de la source. Un miroir parfait réfléchit la lumière rétro réfléchi par les billes en direction d'une caméra CMOS, placée perpendiculairement au sol. Un diaphragme placé entre le miroir et la caméra permet de régler le champ observé. La caméra est reliée au logiciel Labview dont l'interface a été modifiée pour permettre nos mesures spécifiques. Une image de la bille est faite et l'intensité lumineuse totale est calculée de manière relative à un échantillon de référence. Le logiciel donne également une valeur correspondant à la moyenne de l'intensité lumineuse de chaque pixel éclairé. Le bruit de fond de l'image est toujours pris en compte dans ces mesures. Une photo de ce montage est montrée en *Fig. III.15*.

Il est ainsi possible avec ce montage de comparer des échantillons entre eux, pour savoir quel système engendre la meilleure rétro réflexion. Le travail est effectué en testant des billes de verre de qualité optique (utilisées comme lentilles) achetées chez le fournisseur Edmund Optics®. Les dénomination et caractéristiques de ces billes sont données dans le *Tableau III.4*.

Des peintures ou des dispersions de poudres de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  dans de l'eau, ont été utilisées comme support diffusant. Les billes y sont déposées de manière à ce qu'elles soient enfoncées d'environ 50%. Le tout est introduit dans un support en polycarbonate que l'on vient ensuite placer dans le faisceau de la lampe.

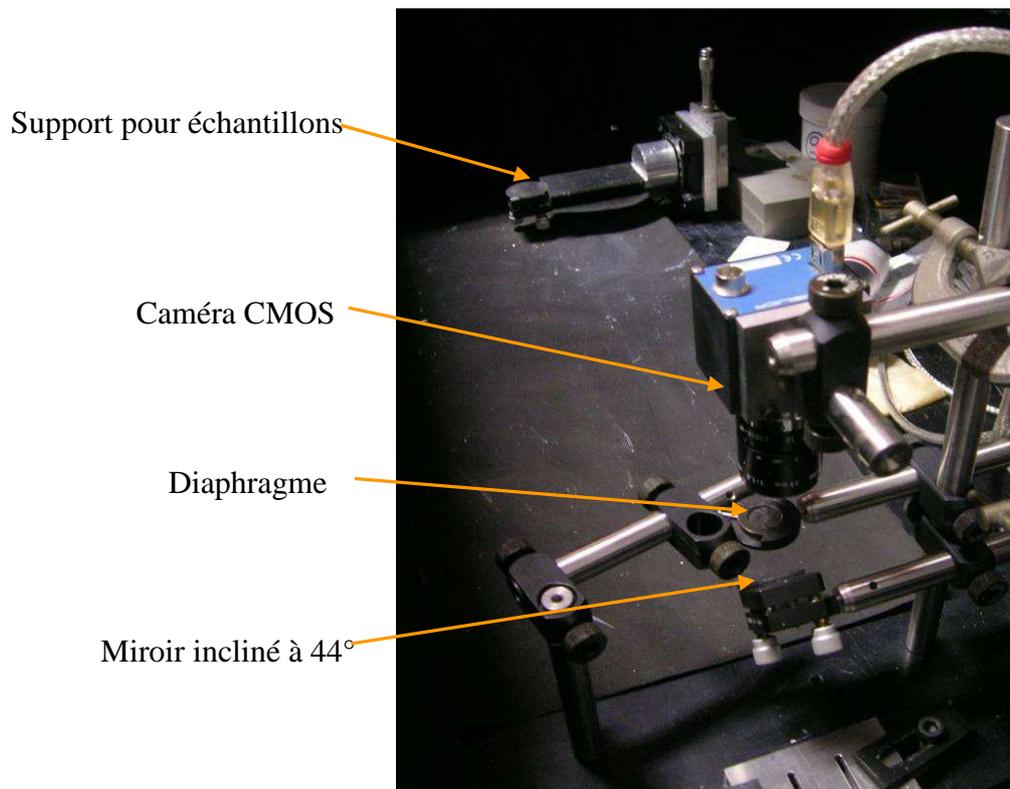


Fig. III.15 : Photo du montage expérimental de rétro réflexion

Tableau III.4

Dénomination, indices de réfraction et diamètres disponibles des billes utilisées pour les mesures expérimentales de rétro réflexion

Dénomination	Indice de réfraction	Diamètre disponibles
<b>BK7</b>	1,52	3, 4 et 5 mm
<b>SF8</b>	1,69	3 et 4 mm
<b>SAPPHIRE</b>	1,77	3, 4 et 5 mm
<b>LASFN9</b>	1,85	3 et 5 mm
<b>S-LAH79</b>	2,00	4 et 5 mm

### III.4.2. Résultats

Les premiers essais ont montré que le diamètre des billes n'a aucune incidence sur la rétro réflexion relative de celles-ci. La Fig. III.16 montre les résultats obtenus avec des dispersions de poudres de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  dans de l'eau, après normalisation par rapport à la valeur obtenue avec la bille d'indice  $n=1,85$ . Chaque valeur est obtenue en faisant la moyenne de huit mesures sur chaque système bille-diffuseur.

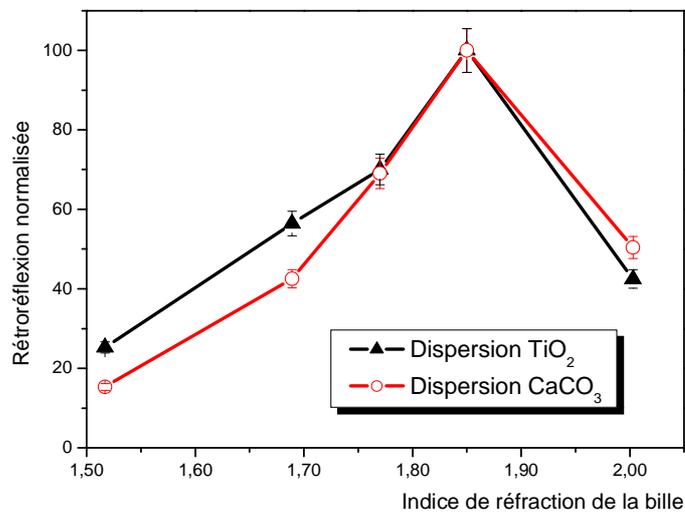
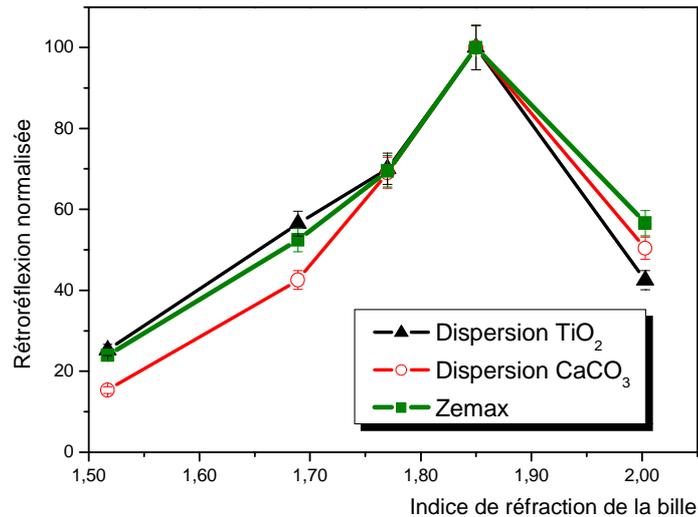


Fig. III.16 : Mesures de rétro réflexion obtenues pour les 5 billes commerciales pour 2 types de dispersions de poudres dans l'eau.

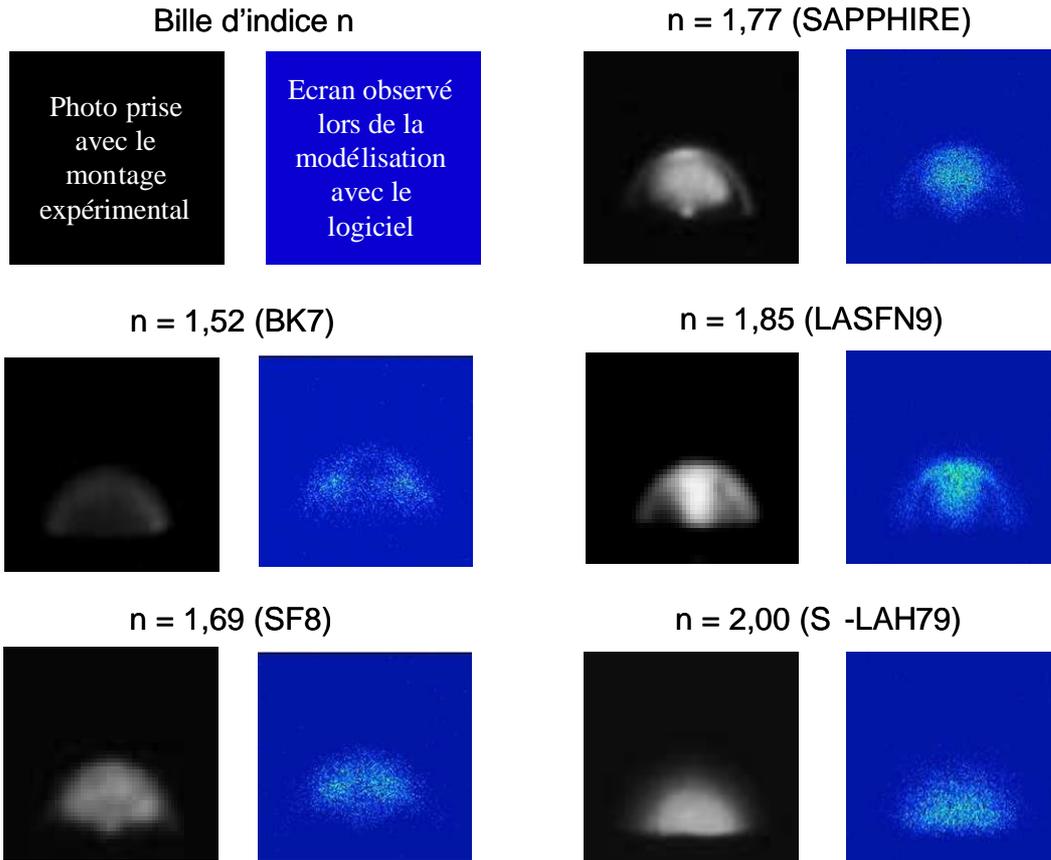
Les courbes atteignent un maximum pour la bille d'indice 1,85, puis amorcent une baisse importante pour l'indice supérieur. Les rétro réflexions obtenues pour la bille d'indice 1,85 sont environ 5 fois supérieures à celles d'une bille faible indice ; ce résultat est le même qu'avec le logiciel. Nous constatons également que la charge de  $\text{CaCO}_3$  est moins efficace que la charge de  $\text{TiO}_2$  pour la rétro réflexion des billes à faible indice.



*Fig. III.17* : Comparaison des mesures de rétro-réflexion normalisées obtenues pour les 5 billes commerciales pour 2 types de dispersions de poudres dans l'eau avec celles obtenues avec le logiciel Zemax

La *Fig. III.17* montre le même graphique sur lequel est ajoutée la courbe obtenue avec le logiciel Zemax correspondante, avec des valeurs normalisées par rapport à la bille d'indice 1,850. Nous voyons que la concordance est très bonne notamment avec la courbe utilisant  $\text{TiO}_2$  comme charge diffusante; les rapports des rétro-réflexions obtenues avec le logiciel et le montage sont les mêmes.

D'autres concordances sont remarquables si l'on observe la répartition de la lumière rétro-réfléchi par la bille. La *Fig. III.18* montre, pour les 5 billes commerciales, une comparaison entre l'image faite par la caméra du montage et la répartition des rayons sur l'écran de la modélisation avec le logiciel dans les mêmes conditions. La similitude entre les images correspondantes pour chaque bille est bien visible. Des rayons de faibles intensités et majoritairement situés sur les contours sont remarquables pour la bille d'indice  $n=1,52$ . Une zone centrale, plus ou moins grande est observée pour les billes d'indice 1,69, 1,77 et 1,85. Pour cette dernière, la zone est assez restreinte mais les rayons y sont beaucoup plus intenses, ce qui explique la forte rétro-réflexion pour cet indice. Enfin pour la bille d'indice 2,00, nous observons une répartition relativement homogène à l'intérieur de la bille avec des contours assez diffus (dus à la forte réflexion des rayons).



*Fig. III.18* : Comparaison entre les photos prises par la caméra sur le montage expérimental et la répartition des rayons sur l'écran de la modélisation avec le logiciel

### **III.5. Conclusion sur la modélisation**

Il est primordial de prendre en compte ces résultats pour la suite des expérimentations. Les grandes différences observées entre les systèmes les plus performants sous eau et par temps sec doivent nous orienter vers la mise au point de **deux systèmes différents à utiliser conjointement**.

Il est apparu dans un premier temps qu'une réflexion diffuse du support améliore la rétro réflexion par temps sec. Des tests présentés au début du chapitre IV ont permis de déterminer les paramètres optimaux à partir de peintures commerciales. Comme rencontré dans l'état de l'art, la modélisation a montré qu'une bille ayant un indice

proche de 1,90 donne les meilleurs résultats de rétro réflexion par temps sec, atteignant 0,25% de la lumière envoyée pour un support totalement diffus. La modélisation a également montré que le dépôt d'une couche de faible indice sur la surface de la bille permet un gain important de rétro réflexion (~90%).

En ce qui concerne les systèmes par temps de pluie, la modélisation montre qu'une bille seule se doit d'avoir un très fort indice pour rétro réfléchir la lumière dans ces conditions. Avec l'indice optimal de 2,65 (très difficile à réaliser), 0,05% de la lumière peut être rétro réfléchi. Une couche d'indice moyen ( $n=1,70$  à  $1,85$ ) permet une augmentation très relative de ce pourcentage (~9%). Il est apparu qu'une inclinaison même faible du support permet une augmentation importante de la rétro réflexion, et des valeurs comparables à celles obtenues avec les billes faible indice utilisées aujourd'hui paraissent atteignables avec des billes d'indice  $n=2,20$  lorsqu'elle sont recouvertes d'eau.



Chapitre IV :  
Synthèse de nouveaux matériaux  
pour la rétro réflexion



## **IV.1. Etude préliminaire sur la réflexion diffuse des peintures**

Nous avons vu que la diffusion de la peinture joue un rôle important dans l'efficacité de rétro réflexion. Aussi, avant de se focaliser sur la synthèse de nouveaux matériaux, effectuons une étude pour poser quelques règles préliminaires concernant la réflexion diffuse des peintures.

Pour déterminer les paramètres influents sur leur diffusion, une étude d'échantillons de peintures sèches, contenant différentes charges (dispersions de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{CaCO}_3$  ou lithopone (30%  $\text{ZnS}$ , 70%  $\text{BaSO}_4$ ) dans le liant), et de différentes épaisseurs a été entreprise. L'évolution de la réflexion diffuse ( $R_d$ ) de ces échantillons a été évaluée. Le principe de la technique est présenté en Annexe 8.

Les types de charges minérales étudiés pour un pourcentage massique constant dispersé dans le liant sont :

- PP01: Charge  $\text{TiO}_2$  (50% massique)
- PP02: Charge  $\text{CaCO}_3$  (50% massique)
- PP03: Charge lithopone (50% massique)

La granulométrie de ces poudres est comprise entre 400 nm et 1  $\mu\text{m}$ . L'influence du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  dispersé dans le liant a également été étudiée.

Les courbes obtenues pour douze épaisseurs allant de 75  $\mu\text{m}$  à 400  $\mu\text{m}$  ont été enregistrées pour chaque type de charge. Pour des soucis de clarté, seules trois courbes sont présentées en *Fig. IV.1*. Pour chaque charge, la **réflexion diffuse entre 400 nm et 800 nm augmente avec l'épaisseur**. Le front d'absorption caractéristique de la présence de  $\text{TiO}_2$  est observable en dessous de 400 nm sur la *Fig. IV.1a*. Pour ce type de charge, une épaisseur supérieure à 250  $\mu\text{m}$  n'engendre plus de hausse significative de la réflexion diffuse, elle atteint 93% en moyenne pour ces épaisseurs. La peinture chargée en carbonates de calcium (*Fig. IV.1b*) présente un front d'absorption décalé vers les faibles longueurs d'onde ( $\approx 350$  nm), une bande d'absorption entre 650 nm et

750 nm, et une légère diffusion aux longueurs d'onde élevées (Rd plus faible à 800 nm qu'à 400 nm) ; la coloration beige de cette peinture peut être due à l'action combinée des deux derniers phénomènes. La réflexion diffuse augmente avec l'épaisseur pour toute la gamme d'échantillons, pour atteindre au maximum 89% pour des longueurs d'onde de 400 nm à 650 nm et une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$ . La charge à base de sulfure de zinc et de sulfate de baryum appelée lithopone présente des valeurs encore plus faible. La Rd atteint 80% en moyenne pour une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$ .

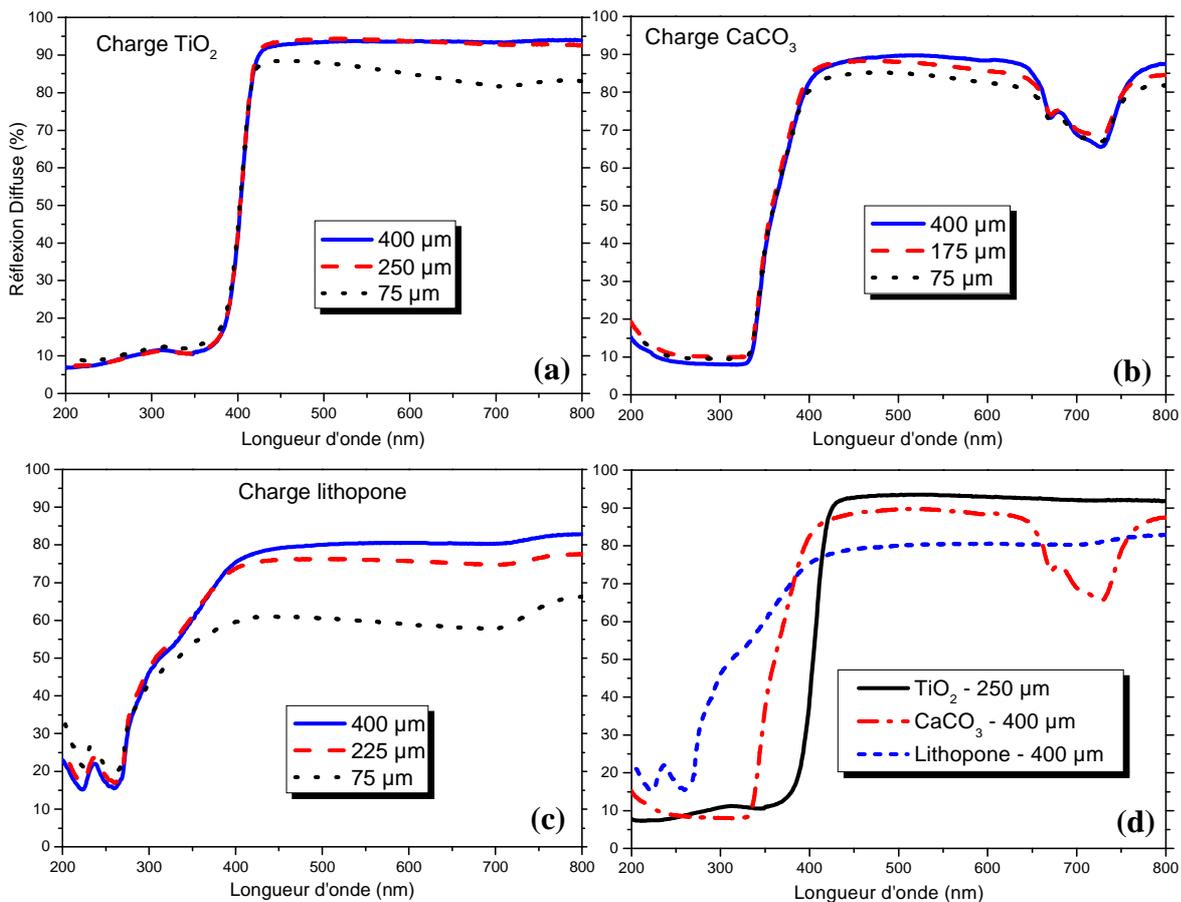


Fig. IV.1 : Courbes de réflexion diffuse pour trois types de charges et différentes épaisseurs – (d) Comparaison entre les échantillons les plus diffusants

Nous voyons que les peintures ayant  $\text{TiO}_2$  pour charge présentent les meilleures réflexions diffuses, de l'ordre de 94% pour une épaisseur optimale de 250  $\mu\text{m}$ . Des épaisseurs plus élevées avec les autres types de charges atteignent difficilement 90 % de réflexion, de surcroît sur une gamme de longueur d'onde plus restreinte.

L'influence du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  également a été étudiée ; trois pourcentages massiques différents (9,6% ; 18% et 50% de charge dans la peinture) ont été analysés en réflexion diffuse pour une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$ . Il apparaît que l'échantillon avec 9,6% de  $\text{TiO}_2$  présente une réflexion diffuse moyenne de 86% alors que les deux autres échantillons atteignent 93% pour la même épaisseur. Nous en déduisons qu'il existe également un phénomène de saturation de la Rd en fonction du taux de charge ; cela est relié au pouvoir couvrant d'une peinture. Le pouvoir couvrant est défini comme la capacité d'une peinture à masquer, à cacher la surface sur laquelle elle est appliquée. Il dépend principalement du type de charge, du taux de cette charge et de l'épaisseur de peinture appliquée. Un pourcentage massique de 18% de  $\text{TiO}_2$  est suffisant pour obtenir un très bon pouvoir couvrant pour une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$ , le pourcentage optimal, entre 9,6% et 18%, reste à déterminer.

En définitive, les réflexions diffuses les plus élevées sont obtenues avec une couche 250  $\mu\text{m}$  minimum, contenant environ 18% (massique) de  $\text{TiO}_2$ .

## **IV.2. Enjeux de la synthèse de nouveaux matériaux**

### **IV.2.1. Propriétés des verres recherchés ( $\equiv$ cahier des charges)**

Comme nous l'avons vu, pour nos applications les billes de verre doivent combiner plusieurs propriétés pour satisfaire les exigences. Certaines dépendent d'un caractère mesurable ou maîtrisable pour nous, celles-ci sont rappelées ci-après :

- Les propriétés optiques doivent être idéales ; la coloration doit être la plus faible possible, la transmission la plus élevée possible. Certains traitements de surface peuvent aider à améliorer ce dernier paramètre (voir Chapitre V).
- L'indice de réfraction doit être optimal ; d'après la modélisation, un indice de réfraction de 1,88 est idéal par temps sec et un indice de 2,65 par temps humide.
- La dureté doit être la plus élevée possible ; l'usure due au passage des voitures, aux intempéries, etc. est importante et une dureté élevée permet de réduire l'influence de ces paramètres sur la sphéricité des billes et d'augmenter la durée de vie du système.

- Dans un souci de préservation des énergies et de facilité de mise en forme, il faut que la température de fusion<sup>6</sup> soit la plus basse possible et permette une coulée aisée.
- Aucun élément toxique ne doit être présent. Les billes sont insérées dans l'environnement, des éléments toxiques susceptibles de se retrouver dans la nature sont à proscrire. Les oxydes des éléments tels que le plomb, le bismuth, le tellure engendrent de forts indices de réfraction et abaissent fortement la température de fusion du verre (cf. Tableau V.1), mais ils sont à éviter.

Mais d'autres propriétés inhérentes au verre doivent être gardées à l'esprit, même si celles-ci ne font pas l'objet de mesures :

- La mise en forme doit être aisée ; nos verres seront éventuellement utilisés pour la rétro réflexion, c'est-à-dire que des billes de ce matériau seront formées. Les verres seront donc coulés à des températures auxquelles ils sont peu visqueux, permettant une coulée plus facile. Dans la suite, les températures de coulée et de fusion (telle que définie précédemment) des verres seront considérées égales.
- L'aspect économique est à prendre en compte ; les billes à faible indice utilisées actuellement sont fabriquées en très grande quantité avec du verre de récupération, leur cout de production est faible. Insérer des éléments dont les matières premières sont couteuses ne peut être effectué que si cela engendre de réelles améliorations au niveau efficacité et/ou durée de vie du système rétro réflecteur et que l'investissement dans de tels éléments est valable en terme de rentabilité.

Un dernier point est l'objet d'études lorsqu'il s'agit de verres pour la rétro réflexion, mais celui-ci ne sera pas discuté dans ce chapitre :

- L'accroche des billes avec la peinture doit être forte. Le passage des voitures et les intempéries cités précédemment usent les billes en elles-mêmes mais peuvent également les arracher au support, diminuant en conséquence la rétro réflexion et l'efficacité du produit de marquage routier. Des produits

---

<sup>6</sup> On entend ici par fusion toute réaction ou ensemble de réactions chimiques permettant d'obtenir une masse de verre fondu à partir des matières premières à l'état solide. Il ne s'agit pas d'une fusion au sens physique du terme, même si des réactions de fusion proprement dite peuvent intervenir dans le processus global.

organiques sont déjà connus pour améliorer ce paramètre (cf. § *Les revêtements appliqués sur les billes*).

Toutes ces contraintes ont été gardées à l'esprit lors de la synthèse de ces nouveaux matériaux. Pour nous y aider, dans le paragraphe ci-après sont détaillés les avantages et inconvénients de quelques oxydes susceptibles d'y être introduits.

#### IV.2.2. Propriétés des oxydes

Le *Tableau IV.1* regroupe quelques caractéristiques d'une quinzaine d'oxydes que l'on peut retrouver dans les verres, des compositions « classiques » aux verres plus spéciaux. Ces oxydes sont classés par ordre croissant d'indice de réfraction. La dureté Mohs est le type de dureté le plus souvent rencontré ; cette échelle de 10 classes de dureté relative est basée sur la résistance à la rayure par rapport aux matériaux des autres classes, le talc et le diamant étant les extrêmes. Pour les valeurs relevées, elle peut être reliée à la microdureté Knoop (nommée HK, dont le principe est rappelé en Annexe 3) avec un assez bon accord.

Les oxydes possédant les plus hauts indices contiennent soit des ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) ou des « métalloïdes » ( $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ ), voire des « non-métaux » ( $\text{Te}^{4+}$ ). Mais parmi ces oxydes, la plupart de ceux contenant des métaux absorbent beaucoup les rayonnements du visible et colorent le verre d'une façon non négligeable. Citons le cas de  $\text{Zr}^{4+}$ , qui ne colore pas le verre mais est connu pour favoriser la nucléation de cristallites dans les verres ce qui a pour conséquence d'engendrer une diffusion de la lumière, caractéristique à éviter dans notre cas. Les oxydes de métalloïde sont toxiques ou encore trop méconnus pour les utiliser sans craintes (de nos jours, trop peu d'études sont disponibles concernant les impacts chimiques et écologiques du bismuth). Selon nous, seuls les oxydes de niobium, de titane et de tantale sont utilisables ; ces oxydes sont des oxydes intermédiaires, connus pour participer à la formation du réseau vitreux lorsqu'ils sont incorporés en présence d'oxydes formateurs comme la silice.

Tableau IV.1

Propriétés des oxydes les plus souvent utilisés lors de la synthèse de verres

Oxyde	Indice de réfraction	Dureté Mohs	MicroDureté (kg/mm <sup>2</sup> )	Point de fusion (°C)	Densité
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,46			450	2,6
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,48	7	1170	1710	2,2
<b>GeO<sub>2</sub></b>	1,72	7,5		1100	
<b>WO<sub>3</sub></b>	1,69 - 1,78		150	1473 - 2130	7,2
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,76 - 1,79	9	2140	2050	4
<b>CaO</b>	1,84	4	610	2600 - 2700	3,3
<b>SrO</b>	1,87	3,5		2430	5,1
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,87 - 1,95			2300	6,5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,91	5,5	740	2700	5,0
<b>BaO</b>	1,98	3		1920	5,7
<b>SnO<sub>2</sub></b>	2,0 - 2,1	6,0 - 7,0	1220	1630 - 1927	6,9
<b>ZnO</b>	2,00 - 2,10	4	200	1975	5,6
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,1-2,3	2,0-3,0		655	
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2,1-2,3	6	1060	1880	8,2
<b>MnO</b>	2,16		(5727 Mpa)	1785	
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2,19	6,5 - 8	1000	2900	5,4 - 6,6
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2,2 - 2,35	6,5	750	1600	4,6
<b>TeO<sub>2</sub></b>	2,35			733	5,7
<b>PbO</b>	2,2			890	9,5
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,4 - 2,7	6	610	1870	4,1 - 4,7
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,63	4,5		817	8,9
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,77		(10983 Mpa)	1350	
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,81	5,5-7		1347	

Nous l'avons vu dans le chapitre II, l'oxyde de titane, et dans une moindre mesure l'oxyde de tantale, ont déjà été utilisés pour la synthèse de verres à hauts indices. Mais l'oxyde de niobium pentavalent ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), de part ses propriétés, paraît également un bon candidat pour obtenir les caractéristiques recherchées pour nos verres. En effet cet oxyde possède un indice de réfraction élevé ( $n \sim 2,30$ ), une dureté supérieure à celle de beaucoup d'autres oxydes, et surtout, son incorporation dans un réseau vitreux est facilitée dans la mesure où il participe à la formation du réseau vitreux. L'idée de cette partie est d'étudier de **nouveaux verres pour la rétroflexion associant les oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$**  de manière à combiner leurs propriétés pour obtenir des verres ayant des propriétés proches de celles désirées.

### **IV.3. Nouveaux verres pour la rétroflexion par temps sec**

Le but premier de cette étude a été la recherche de nouvelles compositions vitreuses pour la définition d'un **verre d'indice de réfraction  $n=1,88$**  et de dureté supérieure à celle des verres actuellement utilisés, soit **HK > 600 km/mm<sup>2</sup>** (voir paragraphe suivant). Les indices de réfraction des verres et donc les compositions à tester sont directement déduits des résultats de la modélisation. Les formulations des verres sont étudiées sous forme de lames de 10x10x1mm afin de faciliter la mesure des différentes grandeurs physiques.

Les verres actuellement utilisés sur les routes sont tout d'abord présentés, ils seront utilisés à titre de comparaison par la suite. Dans un second temps, une partie résumant plusieurs matrices vitreuses testées, ainsi que leurs propriétés et les enseignements tirés de ces synthèses est exposée. La partie suivante propose une étude approfondie des compositions les plus intéressantes et de leurs propriétés. Cette partie consiste plus particulièrement à étudier l'évolution des propriétés physiques des verres en fonction des concentrations en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{TiO}_2$ . Une attention particulière sera portée sur l'influence de ces oxydes sur l'indice de réfraction et la dureté des verres. Dans une dernière partie, la synthèse de verres incorporant du verre de récupération a été explorée.

### IV.3.1. Les verres actuellement utilisés

Des échantillons de billes commercialisées, fondues puis mises en forme de plaques ont été analysés et sont utilisés comme référence. Ces échantillons sont de trois types; deux types de billes faibles indices et un type de bille d'indice moyen. Ils seront respectivement dénommés comme suit dans la suite de cette étude: IF1 (IF pour Indice Faible), IF2 et IM (Indice Moyen). Les compositions (% molaires) déterminées par microsonde, températures de coulée, indices de réfraction  $n$  (mesurés selon la méthode présentée en Annexe 5) et duretés Knoop (HK) de ces billes sont regroupées dans le *Tableau IV.2*.

Tableau IV.2

Compositions, températures de coulée, indices de réfraction et duretés Knoop des billes commerciales utilisées comme référence

	<b>IF1</b>	<b>IF2</b>	<b>IM</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	79,1	67,2	6,63
<b>NaO<sub>1/2</sub></b>	11,0	19,1	
<b>CaO</b>	8,1	10,6	2,71
<b>BaO</b>			54,8
<b>TiO<sub>2</sub></b>			35,9
<b>AlO<sub>3/2</sub></b>	1,2	3,2	
<b>Autres</b>	0,6		
<b>Tf (°C)</b>	1550	1550	1250
<b>n ± 0,01</b>	1,54	1,54	1,92
<b>HK (kg.mm<sup>-2</sup>) ± 5%</b>	605	597	561

Les billes à faible indice ont du être coulées à très haute température, et le liquide était très visqueux et difficile à couler pour ces deux échantillons. Les verres sont totalement

transparents avec de légers reflets bleutés. Leur indice est d'environ 1,54 et la dureté Knoop est d'environ 600 kg/mm<sup>2</sup>. Les billes d'indice moyen (~1,92) ont pu être coulées à 1250°C et le mélange était bien liquide à cette température. La dureté en revanche est plus faible que les billes faible indice (560 kg/mm<sup>2</sup>). Le verre présente une coloration jaune pale.

#### IV.3.2. Synthèse de nouveaux verres

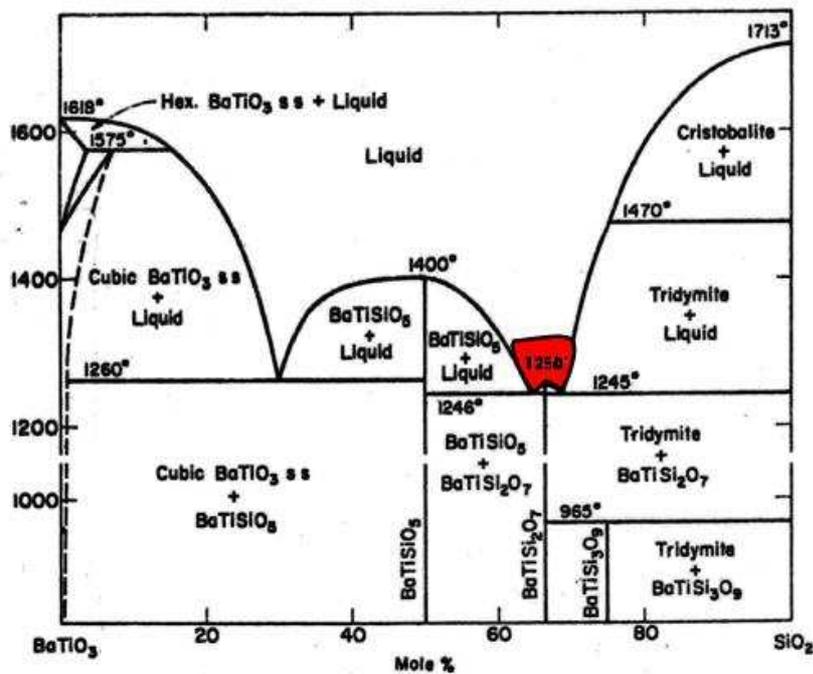
Les verres ont été synthétisés à partir de réactifs purs ; TiO<sub>2</sub> (98% Prolabo), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,9985% Alfa Aesar), SiO<sub>2</sub> (99,8% Alfa Aesar), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydre (≥ 99,8% Roth), CaCO<sub>3</sub> (+99% Aldrich), BaCO<sub>3</sub> (99,8% Alfa Aesar), GeO<sub>2</sub> (+99,99% Aldrich). Le mélange stœchiométrique des poudres est broyé et homogénéisé puis introduit dans un creuset en platine et porté à haute température, entre 1200 et 1550°C selon la composition, pendant au moins 30 minutes. Une fois liquide, le verre est trempé rapidement sur une plaque de laiton, puis recuit à une température inférieure de 40°C à la température de transition vitreuse. Des échantillons sont découpés dans le verre puis polis optiquement sur une ou deux faces.

##### IV.3.2.1. *Partie 1- Effets de matrice*

Les premiers verres ont été synthétisés sur la base des verres rencontrés dans les brevets des références [11-12] du *chapitre II*. L'idée était ensuite de modifier légèrement cette composition pour étudier l'effet des changements apportés. Les différentes étapes et enseignements tirés des premières synthèses, menant à la composition étudiée dans la partie 2, sont résumés ci-après.

La matrice de base est donc la suivante : 43,4% TiO<sub>2</sub> ; 28,2% BaO et 28,4% SiO<sub>2</sub> (pourcentages molaires). Ces verres ont pu être coulés à 1400°C, mais le mélange très visqueux ne facilite pas cette étape. Leur indice de réfraction est de 1,91, la dureté Knoop de 650 kg/mm<sup>2</sup> (billes commerciales : 600 kg/mm<sup>2</sup>), et ils présentent après recuit une légère coloration brune.

Pour cette composition, la raison pour laquelle la température de fusion est relativement basse compte tenu des températures de fusion des oxydes présents (cf. *Tableau IV.1*), est illustrée par le diagramme de phase du couple  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  présenté en *Fig. IV.2*. Nous remarquons que lorsque les oxydes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{SiO}_2$  sont utilisés conjointement, la température de fusion du mélange est toujours inférieure à la température de fusion des deux composés chauffés séparément. Il existe en particulier deux eutectiques pour lesquels la température de fusion est inférieure à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Ces propriétés sont très intéressantes pour abaisser la température de coulée du verre et faciliter sa mise en forme.



*Fig. IV.2* : Diagramme de phase du système  $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$

Le remplacement de l'oxyde de titane par de l'oxyde de niobium dans ces verres donne des matériaux de plus faible indice ( $n \sim 1,85$ ) et possédant une dureté Knoop également plus faible. L'effet de l'oxyde de niobium utilisé seul dans la matrice baryum-silice ne paraît pas être avantageux.

L'ajout d'alcalin ou d'alcalino-terreux a donné les résultats suivants ; l'oxyde de calcium en remplacement de BaO dans les verres accentue la tendance à la cristallisation surtout pour les plus fortes proportions de CaO. Dans ces verres, il apparaît que le calcium réagit préférentiellement avec l'oxyde de silicium pour former l'oxyde mixte  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  observé en Diffraction des rayons X. Des verres de bonne qualité ont malgré cela été obtenus avec CaO mais leurs indices de réfraction ne dépassent pas 1,82. Une forte tendance à cristalliser a également été observée lors de l'incorporation d'oxyde de potassium ; une trempe dans de l'eau est nécessaire pour obtenir une amorphisation totale du verre lors de la coulée. L'oxyde de sodium en revanche a permis d'obtenir des verres de bonne qualité, à température de fusion relativement basse ( $T_f < 1300^\circ\text{C}$ ), sans trop pénaliser l'indice de réfraction, dont les valeurs se trouvent aux alentours de 1,85. Il permet de plus de fluidifier le mélange à haute température, ce qui facilite la coulée du verre.

Le remplacement de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{GeO}_2$  dans plusieurs de ces matrices a montré que le germanium déstabilise totalement le système vitreux et engendre systématiquement, dans les proportions concernées, une cristallisation totale et l'apparition de phases telles que  $\text{CaGeO}_3$  ou celle de type fresnoite :  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ .

A partir de ces différents résultats et toujours avec les verres  $\text{TiO}_2$ -BaO- $\text{SiO}_2$  comme base, des verres incorporant de l'oxyde niobium et de l'oxyde de sodium ont été synthétisés. Les premiers verres ont pu être coulés à  $1280^\circ\text{C}$  et de manière aisée de part leur faible viscosité. Les mesures **d'indice de réfraction** ont donné des valeurs **aux alentours de 1,90** et la **dureté** de ces verres est **supérieure ou égale à  $650 \text{ kg/mm}^2$** . Ils présentent de plus une grande transparence et une très faible coloration jaunâtre.

A la vue de ces conclusions, il nous est apparu intéressant d'étudier cette composition en essayant d'augmenter l'indice, donc les proportions de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , dans la perspective de la synthèse de verres très hauts indices. L'étude de cette composition est présentée dans la partie suivante.

## IV.3.2.2. Partie 2 – Etude d'une composition particulière

Les formules étudiées sont présentées ci-dessous. Dans la suite de ce manuscrit, les pourcentages des oxydes seront toujours exprimés de manière à avoir un seul atome métallique central.

$$(1 - x_1) [24,7\% \text{ TiO}_2 - 15,2\% \text{ BaO} - 30,5\% \text{ SiO}_2 - 29,6\% \text{ NaO}_{1/2}] - x_1[\text{NbO}_{5/2}] \quad (1)$$

$$(1 - x_2) [19,8\% \text{ NbO}_{5/2} - 16,1\% \text{ BaO} - 30,6\% \text{ SiO}_2 - 33,5\% \text{ NaO}_{1/2}] - x_2[\text{TiO}_2] \quad (2)$$

Avec  $x_1$  et  $x_2$  les pourcentages molaires d'oxyde de niobium et d'oxyde de titane, respectivement, introduits dans les verres.

Dans ces deux séries de verres, il est supposé que chaque oxyde apporte une propriété intéressante pour nous ; l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  est introduit car son rôle de formateur est très important et va permettre d'obtenir un réseau amorphe avec une bonne rigidité mécanique. L'oxyde de baryum  $\text{BaO}$  est introduit sous forme de carbonate pour, d'une part augmenter l'indice de réfraction du verre et, d'autre part, baisser sa température de fusion en jouant de rôle de modificateur de réseau. L'oxyde de sodium, également modificateur de réseau, sert de « fondant » pour abaisser la température de fusion et faciliter la coulée et la mise en forme du verre. Les oxydes de titane et niobium sont principalement introduits pour augmenter l'indice de réfraction, et aider à la formation du réseau vitreux. Les *tableaux IV.3* et *IV.4* présentent les compositions des verres des séries (1) et (2) respectivement.

Tableau IV.3

Pourcentages molaires des oxydes dans les verres de la série (1)

Echantillon	$x_1$ (% $\text{NbO}_{5/2}$ )	% $\text{TiO}_2$	% $\text{BaO}$	% $\text{SiO}_2$	% $\text{NaO}_{1/2}$
N19	18,5	20,1	12,4	24,9	24,1
N23	23	19,0	11,7	23,4	23,0
N26	26,1	18,3	11,2	22,5	21,9
N30	30,3	17,2	10,6	21,1	20,8
N35	34,7	16,2	9,9	19,9	19,3

Tableau IV.4

Pourcentages molaires des oxydes dans les verres de la série (2)

Echantillon	x <sub>2</sub> (% TiO <sub>2</sub> )	% NbO <sub>5/2</sub>	% BaO	% SiO <sub>2</sub>	% NaO <sub>1/2</sub>
T20	20,0	15,9	12,9	24,4	26,8
T25	25,0	14,9	12,1	22,9	25,1
T30	30,0	13,9	11,3	21,4	23,4
T35	35,0	12,9	10,5	19,9	21,8
T40	40,0	11,9	9,7	18,3	20,1

#### IV.3.2.2.1. Propriétés physiques et optiques

Les noms ainsi que les résultats d'analyse thermique Tx-Tg (cf. *Annexe 4*), d'indice de réfraction, de mesure de masse volumique<sup>7</sup> et de dureté Knoop de chaque échantillon sont compilés dans le *Tableau IV.5*.

Les deux verres avec x<sub>1</sub>=34,5% NbO<sub>5/2</sub> (N35) et x<sub>2</sub>=40% TiO<sub>2</sub> (T40) ont été coulés dans un support en laiton ayant une plus grande surface de contact que pour les autres verres, de manière à éviter leur cristallisation. Tous les échantillons sont amorphes en Diffraction des Rayons X et optiquement transparents. Ils présentent une coloration allant de la couleur jaune pâle au jaune-orangé en fonction du taux d'ions d<sup>0</sup>.

Nous observons que le paramètre Tx-Tg décroît lorsque le taux de niobium ou de titane augmente, alors que l'indice de réfraction, la dureté Knoop et la densité augmentent. Les valeurs d'indices de réfraction s'étalent entre 1,87 et 2,00, cet intervalle inclut la valeur théorique de l'indice de réfraction idéal pour la rétro réflexion par temps sec.

<sup>7</sup> Les densités ou masses volumiques des différents échantillons ont été mesurées par la méthode d'Archimède dans le diéthylphtalate (DEP) à température ambiante. La formule utilisée est la suivante :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \rho_{\text{diéthylphtalate}}(T) \cdot \frac{m_{\text{échantillon}}(\text{air})}{m_{\text{échantillon}}(\text{air}) - m_{\text{échantillon}}(\text{diéthylphtalate})}$$

L'augmentation du taux d'ions  $d^0$  a un effet négatif seulement sur la stabilité thermique, qui reste cependant convenable même avec les hauts taux de  $Nb_2O_5$  ou de  $TiO_2$ . De plus nous remarquons que ce paramètre diminue plus fortement lorsque le taux de titane augmente.

Tableau IV.5

Caractéristiques optiques et physiques obtenues pour les verres de composition

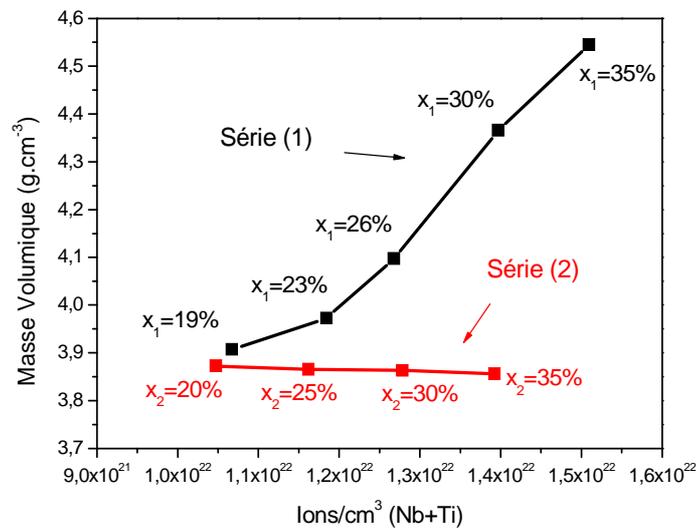
(1) et (2)

Echantillon	$NbO_{5/2}$ (mol. %) $\pm 0,5$	$TiO_2$ (mol. %) $\pm 0,5$	$T_x - T_g$ (°C) $\pm 3$	$n_{532}$ $\pm 0,01$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> ) $\pm 0,005$	HK (kg.mm <sup>-2</sup> ) $\pm 5\%$
	$x_1$					
<b>N35</b>	34,7	16,2	102	2,00	4,128	664
<b>N30</b>	30,3	17,2	123	1,96	4,064	640
<b>N26</b>	26,1	18,3	127	1,93	4,037	628
<b>N23</b>	23	19,0	127	1,90	3,975	606
<b>N19</b>	18,5	20,1	133	1,89	3,910	602
	$x_2$					
<b>T20</b>	15,9	20	126	1,87	3,872	591
<b>T25</b>	14,9	25	112	1,91	3,865	610
<b>T30</b>	13,9	30	115	1,95	3,863	631
<b>T35</b>	12,9	35	94	1,99	3,856	640
<b>T40</b>	11,9	40	50	2,00	N/A	(608)

Nous pouvons déduire de ces observations que l'introduction de  $Nb_2O_5$  ou  $TiO_2$  dans les verres en réduit la stabilité, comme l'indique la baisse du paramètre  $T_x-T_g$  et comme *Malakho et al.* l'avaient observé [1]. Ceci confirme la plus grande propension à cristalliser durant la trempe des verres contenant des taux élevés d'oxydes de métaux de transition. L'augmentation de l'indice de réfraction avec le taux d'oxyde de niobium et

de titane est directement relié à la polarisabilité et à l'indice de réfraction des oxydes introduits (cf. *Tableau IV.1* :  $n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 2,30$ ;  $n_{\text{TiO}_2} \sim 2,50$ ). L'augmentation de la densité est à relier aux densités et proportions de ces deux oxydes, comparées à celle des autres constituants du verre. L'oxyde BaO possède la densité la plus élevée mais la légère diminution de son pourcentage dans le verre est compensée par la plus forte augmentation du taux de l'un ou l'autre des oxydes d'ions de transition. Des indices de réfraction linéaires similaires sont obtenus pour les deux systèmes bien que la polarisabilité de Ti-O soit considérée supérieure à celle de la liaison Nb-O, ceci est dû au fait qu'un plus grand nombre d'ions de transition  $\text{Nb}^{5+}$  peut être introduit dans le premier système.

Les évolutions de la masse volumique et de la dureté Knoop des verres en fonction du nombre d'ions de transition par centimètre-cube ont été tracées et représentées sur les *Fig. IV.3* et *V.4*, respectivement.



*Fig. IV.3*: Evolution de la masse volumique des verres en fonction du nombre d'ions ( $\text{Nb}^{5+} + \text{Ti}^{4+}$ ) par centimètre cube

Les interprétations des courbes de densités ne seront basées que sur l'analyse des variations du nombre des atomes de baryum, niobium et titane, en supposant que les variations des taux de silicium et sodium n'ont que peu d'influence sur ce paramètre.

Sur le premier graphe, nous observons une nette augmentation de la densité avec le taux d'oxyde de niobium. Cette augmentation est directement liée au fait que le niobium est un atome lourd, et comme un grand nombre d'ions  $\text{Nb}^{5+}$  peut être introduit, ceux-ci compensent largement la diminution de la quantité d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  et imposent la variation de la densité ; elle augmente. L'évolution de ce paramètre avec la teneur en ions  $\text{d}^0$  peut être supposée due à la formation d'un réseau plus compact et plus dense.

En revanche, la densité diminue légèrement lorsque le taux de  $\text{TiO}_2$  augmente dans le cas de la seconde série. La situation est ici plus complexe car lorsque que la teneur en titane augmente, celles des ions plus lourds comme  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  diminuent dans une moindre mesure. La situation semble s'équilibrer au niveau de la densité et celle-ci diminue très légèrement avec l'augmentation du pourcentage de  $\text{TiO}_2$ .

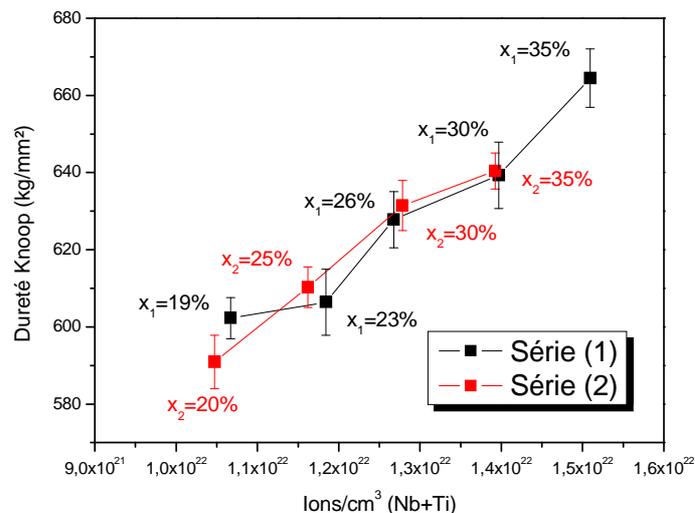


Fig. IV.4: Evolution de la dureté Knoop des verres en fonction du nombre d'ions ( $\text{Nb}^{5+} + \text{Ti}^{4+}$ ) par centimètre cube

La Fig. IV.4 montre les résultats des mesures de microduretés Knoop. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des dix résultats de mesure. Pour les deux systèmes, nous voyons que la microdureté augmente avec le nombre d'ions par unité de volume. L'évolution semble la même pour les deux types de verres, et seule la

concentration volumique en ions de transition semble être le paramètre influent. L'hypothèse de la formation d'un réseau plus compact avec l'augmentation du nombre d'ions de transition dans le verre serait en adéquation avec ces résultats. Comme le nombre d'ions  $d^0$  par unité de volume est le paramètre influent, la première série de verres paraît être plus appropriée pour engendrer une dureté élevée.

Les spectres de transmission des verres des séries (1) et (2), focalisés sur le front d'absorption entre 300 et 450 nanomètres, sont tracés sur la *Fig. IV.5*. Nous observons que le front d'absorption se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque le taux de niobium ou de titane augmente. Cet effet bathochrome peut être expliqué par le fait que l'introduction progressive d'ions de transition induit de nouvelles transitions électroniques entre les orbitales 2p des atomes d'oxygène et les orbitales 3d (Ti) ou 4d (Nb), qui ont lieu à des énergies plus basses que celles du réseau silicate. Sur l'intégralité des spectres (non montrée), aucune bande d'absorption n'est observée. La transmission est d'environ 80% pour les verres à plus faible indice et entre 70 et 75% pour ceux de plus fort indice (A titre de comparaison, la transmission des billes commerciales est de 89% sur tout le domaine visible). Le front d'absorption se trouve entre 340 nm et 360 nm. Le changement de couleur de jaune à jaune-orangé pour les hautes valeurs de  $x_1$  et  $x_2$  est expliqué par le décalage du front d'absorption vers le domaine visible et la traînée de l'absorption au-delà de 400 nm. De plus, nous observons une moins bonne transparence pour les verres à fort taux de titane ; le front d'absorption est moins abrupt que pour les verres à forts taux de niobium. Ceci peut être dû à plusieurs raisons : des inhomogénéités d'indice dans le verre, des défauts ou la présence d'ions  $Ti^{3+}$ , ou encore de la diffusion, due par exemple à un début de séparation de phase avec création de zones plus concentrées en ions  $Ti^{4+}$  au milieu de la matrice baryum-silice.

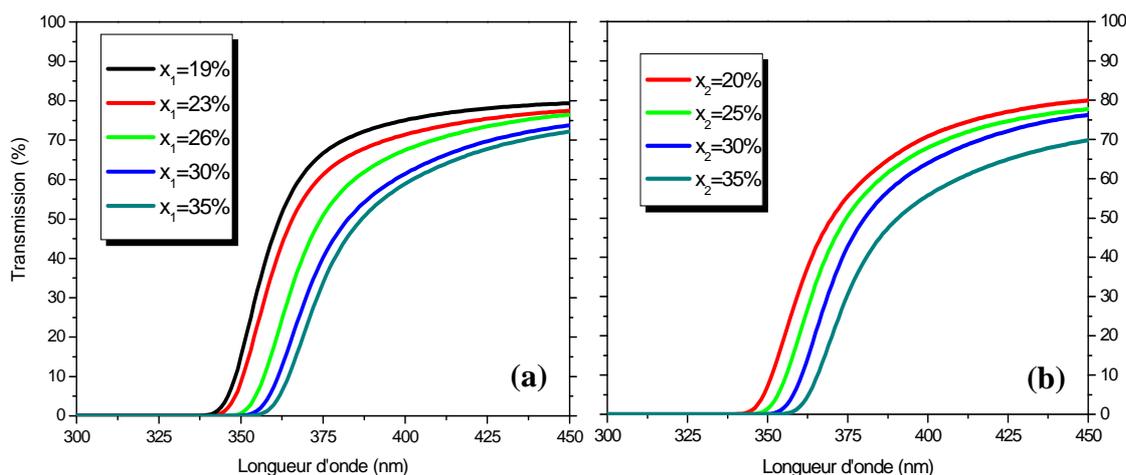


Fig. IV.5: Spectres de transmission des verres a) de la série (1) et b) de la série (2)

#### IV.3.2.2.2. Analyse structurale

*Analyse par spectroscopie Raman (voir Annexe 6):* Les spectres Raman obtenus en polarisation parallèle (VV) pour chacune des séries sont montrés en Fig. IV.6 et V.7, respectivement pour les séries (1) et (2). Deux bandes principales sont observables; la première à  $650\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité relative augmente avec le taux d'oxyde de niobium ou de titane, et la deuxième centrée autour de  $785\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité relative de cette bande diminue légèrement pour les deux séries de verres. Un décalage de cette bande vers les hautes énergies (de  $810\text{ cm}^{-1}$  à  $770\text{ cm}^{-1}$ ) est observé quand le taux d'oxyde de titane augmente dans le cas de la seconde série. Des bandes d'intensités plus faibles sont remarquables entre  $850\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

La spectroscopie Raman a largement été utilisée pour étudier la structure de verres contenant les ions  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  en matrices oxyde. Les contributions des polyèdres  $\text{TiO}_n$  or  $\text{NbO}_n$  sont dominantes dans les spectres car leurs polarisabilités sont plus importantes que celles des groupements silicates, phosphates, borates ou germanates [2]. Pour les verres contenant du niobium, une bande à  $655\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations des liaisons Nb-O présentes dans des octaèdres  $\text{NbO}_6$  peu distordus et avec des oxygènes pontants, c'est-à-dire reliant deux atomes M ( $M=\text{Ti}$  ou  $\text{Nb}$ ) comme dans

l'enchaînement M-O-M. Autrement dit ces octaèdres sont tous reliés entre eux et forment un réseau tridimensionnel [1; 3-5]. *Zhilin et al.* ont attribué cette bande au « motif cristallin » formé d'octaèdres  $\text{NbO}_6$ , localement similaire à une structure de type bronze de tungstène [6]. Une bande autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des enchaînements monodimensionnels d'octaèdres de mêmes types bien plus distordus et reliés par les sommets. Une bande vers  $900 \text{ cm}^{-1}$  est due à des octaèdres  $\text{NbO}_6$  isolés avec des distances Nb-O courtes. Les bandes de faibles intensités visibles entre  $850 \text{ cm}^{-1}$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$  peuvent aussi être attribuée aux vibrations de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [4]. Pour les verres au titane, des bandes situées entre  $780 \text{ cm}^{-1}$  and  $850 \text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées à la présence de polyèdres  $\text{TiO}_n$ . Dans des structures cristallines ayant une liaison courte Ti-O, les vibrations hautes fréquence ont été associées à la présence de sites pyramidaux  $\text{TiO}_5$ , comme dans la fresnoite  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  ( $825 \text{ cm}^{-1}$ ) [7] ou  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  ( $905 \text{ cm}^{-1}$ ) [8]. Une vibration à  $745 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de chaînes composées d'octaèdres distordus comme dans le composé  $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$  [9]. Dans les titanates, une bande à  $650 \text{ cm}^{-1}$  peut être observée dans le composé  $\text{BaTiO}_3$  de type pérovskite dans lequel les octaèdres  $\text{TiO}_6$  reliés par les sommets présentent une faible déformation.

En observant les spectres Raman de la série (1) présenté en *Fig. IV.6* et grâce à la recherche présentée ci-dessus, l'augmentation de l'intensité de la bande à  $650 \text{ cm}^{-1}$  indique que l'augmentation du taux d'oxyde de niobium peut être attribuée à la formation d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{NbO}_6$ . Mais l'intensité relative de cette même bande augmente également dans le cas de la seconde série (*Fig. IV.7*). Une telle évolution laisse présager que les polyèdres de titane peuvent aussi être impliqués dans ce mode de vibration. Une hypothèse est que cette bande correspond à **l'association d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  et  $\text{TiO}_6$**  très peu distordus. Ils forment ensemble un réseau 3D dense dans nos verres. La bande du premier système à  $785 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à des chaînes monodimensionnelles d'octaèdres liées par les sommets. L'intensité relative de cette contribution diminue lorsque le taux d'oxyde de niobium augmente, il est supposé que la proportion de ces chaînes diminue avec l'augmentation du taux d'ions  $\text{d}^0$  pour former le réseau tridimensionnel.

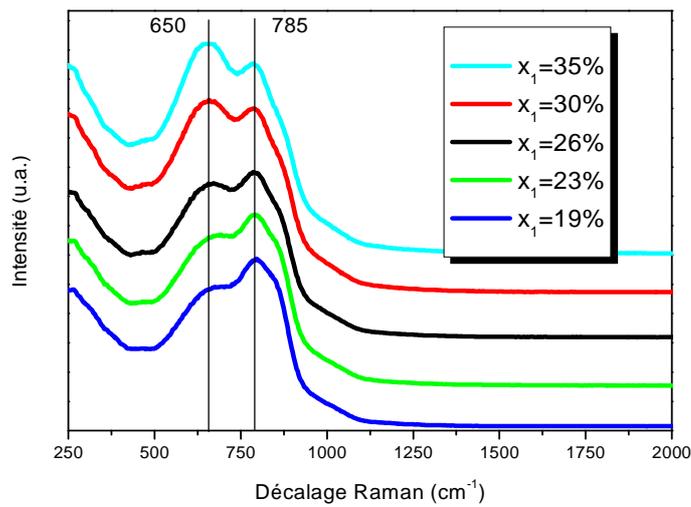


Fig. IV.6: Spectres Raman en polarisés (VV) des verres faisant varier le taux d'oxyde de niobium

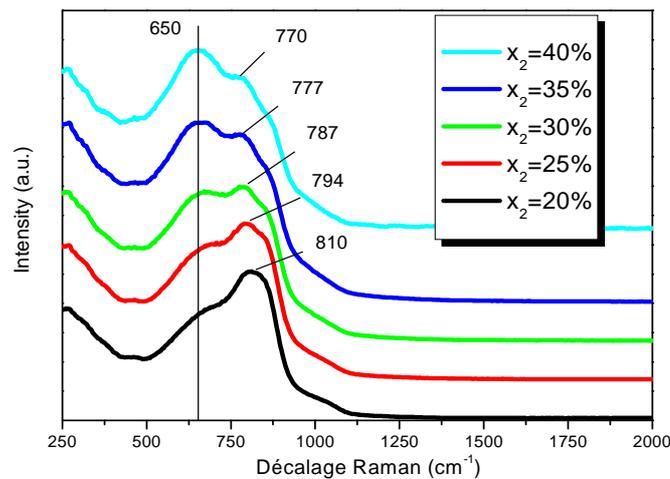


Fig. IV.7: Spectres Raman en polarisés (VV) des verres faisant varier le taux d'oxyde de titane

La bande située vers  $810 \text{ cm}^{-1}$  dans le second système se décale vers les faibles nombres d'onde lorsque le taux d'oxyde de titane augmente. Comme expliqué précédemment, la vibration autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la formation de pyramides à base carrées isolées. Nous avons vu que cette bande a été observée sur une

large gamme de longueurs d'onde en fonction de l'environnement des groupements impliqués. Dans notre cas, le décalage de  $810\text{ cm}^{-1}$  à  $770\text{ cm}^{-1}$  quand le taux de titane augmente peut être relié à la formation d'entités  $\text{TiO}_6$  à partir des groupements  $\text{TiO}_5$  puis à l'association de ces entités avec les octaèdres de niobium, formant de plus en plus de liaisons Ti-O-Ti ou Ti-O-Nb avec l'augmentation du ratio Ti/Nb.

En conclusion, les spectres de diffusion Raman des verres nous donnent de nombreuses informations sur l'évolution progressive de la structure locale lors de l'introduction croissante d'oxyde de niobium et de titane. L'augmentation de l'intensité relative de la bande à  $650\text{ cm}^{-1}$  comparée à celle vers  $780\text{ cm}^{-1}$  semble indiquer que cette introduction en grandes proportions crée un réseau avec de multiples associations entre les entités  $\text{MO}_6$  (M=Ti, Nb), engendrant un dense réseau 3D.

*Analyse par spectroscopie Infrarouge (dont le principe est rappelé en Annexe 7):* Les spectres obtenus pour les deux séries de verres sont présentés sur les Fig. IV.8 et V.9 pour une évolution du pourcentage de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et de  $\text{TiO}_2$ , respectivement.<sup>8</sup> Pour ces deux figures, nous remarquons les mêmes bandes et les mêmes évolutions de ces bandes avec l'augmentation des teneurs en oxydes de Nb et Ti. Les bandes observées à  $450\text{ cm}^{-1}$  et  $580\text{ cm}^{-1}$  voient leurs intensités augmenter avec le taux d'oxyde d'ions de transition, alors que l'intensité de la bande présente à  $910\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  décroît. Une bande à  $350\text{ cm}^{-1}$  est visible sur le graphe correspondant à la première série mais celle-ci est restée dans la forme générale dans le second spectre.

Quelques données sont disponibles concernant l'attribution des bandes en spectrométrie Infrarouge ; les bandes à  $910\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  et  $450\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées respectivement à l'étirement asymétrique et à la flexion des liaisons Si-O-Si des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , et la bande large centrée à  $580\text{ cm}^{-1}$  peut être reliée à l'étirement asymétrique des liaisons Nb-O-Nb, d'après Santos [3] et Aronne [10].

<sup>8</sup> La courbe correspondant à l'échantillon pour  $x_1 = 19\%$  n'est pas représentée car le spectre n'a pas pu être enregistré pour cet échantillon.

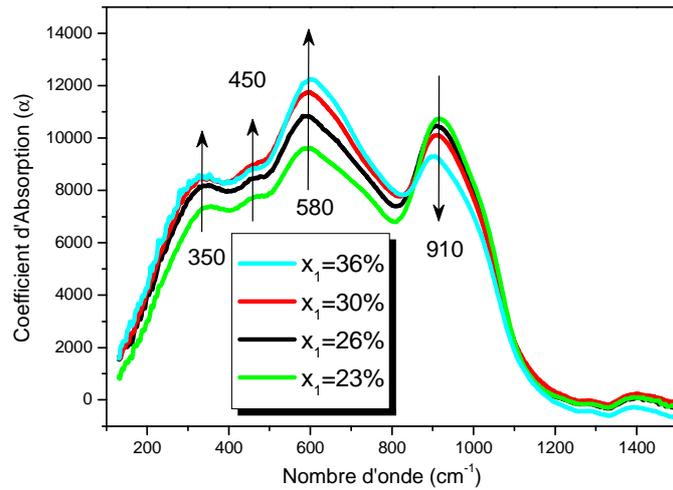


Fig. IV.8: Spectres infrarouge des verres faisant varier le taux d'oxyde de niobium

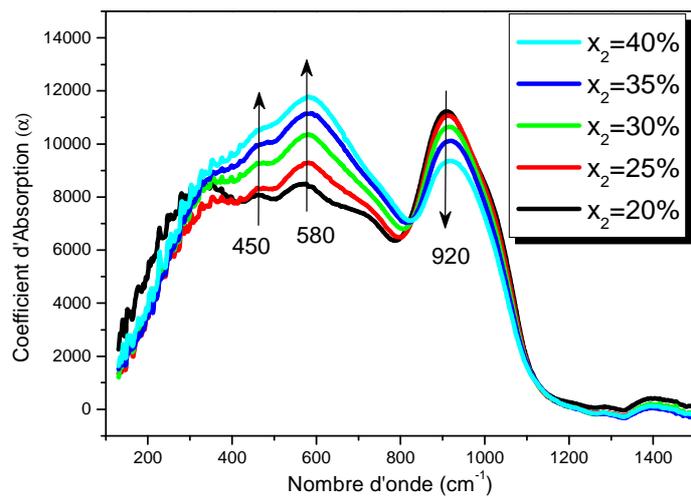


Fig. IV.9: Spectres infrarouge des verres faisant varier le taux d'oxyde de titane

L'augmentation de l'intensité de la bande à  $580 \text{ cm}^{-1}$  avec le taux d'oxyde de niobium dans ces verres indique la formation d'amas d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  reliés par les sommets ; les liaisons  $\text{Si-O-Si}$  sont progressivement remplacées par des liaisons  $\text{Si-O-Nb}$  puis  $\text{Nb-O-Nb}$ , ce qui corrobore les résultats obtenus en spectroscopie Raman [10-11].

Les rayons atomiques et électronégativités de Pauling de  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  sont très proches ; respectivement 0,68 Å et 0,70 Å pour le premier paramètre et 1,54 et 1,60 pour le second. Cette similitude entre les deux ions aux centres de nos investigations nous fait penser, qu'ils se placent dans les mêmes sites et donc que l'augmentation de la bande à  $580\text{ cm}^{-1}$  avec le taux de  $\text{TiO}_2$  dans le cas du graphe de la *Fig. IV.9* est due aux élongations asymétriques de liaisons Ti-O-Ti qui remplacent progressivement des liaisons Si-O-Ti et les liaisons Si-O-Si. La spectroscopie Raman est également en accord avec ces résultats.

Pour les deux systèmes, la baisse de l'intensité de la bande à  $910\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  est expliquée par le fait les liaisons Si-O-Si auxquelles elle est attribuée sont de moins en moins nombreuses de part l'insertion d'ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  et la formation de nouvelles liaisons. Dans le second graphe, l'augmentation de l'intensité de la bande à  $450\text{ cm}^{-1}$  (attribuée à la flexion des liaisons Si-O-Si) est due au fait qu'elle se trouve dans le pied de la bande à  $580\text{ cm}^{-1}$ , la forte augmentation de cette dernière engendrant cet effet sur le spectre, mais l'intensité relative de la bande à  $450\text{ cm}^{-1}$  diminue effectivement, comme la diminution du taux de  $\text{SiO}_2$  nous amène à penser. La bande à  $350\text{ cm}^{-1}$ , peu visible sur la *Fig. IV.9* à cause du bruit plus important dans cette partie du spectre, est attribuée aux vibrations des ions modificateurs et aux mouvements des atomes de niobium à l'intérieur des sites octaédriques

L'étude de cette composition vitreuse a montré beaucoup d'avantages pour leur utilisation en tant qu'éléments rétroreflecteurs par temps sec. En effet, tout d'abord l'indice de réfraction optimal est facilement atteignable à partir de nos résultats. Lorsque l'indice est autour de 1,88, la dureté de ces verres est comparable à celle des verres bas indice déjà utilisés, mais bien supérieure à celle des verres IM d'indice comparable. L'étude structurale a permis de montrer que l'association des deux oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  donne lieu à la formation d'un réseau compact d'octaèdres, probablement à l'origine de cette dureté importante. De plus, leur température de fusion est relativement basse, leur mise en forme est aisée et ils ne contiennent pas d'éléments toxiques ; ils remplissent les premières conditions posées au début de ce chapitre.

#### IV.3.2.3. *Partie 3 – Nouveaux matériaux à partir de verre de récupération*

##### IV.3.2.3.1. Intérêt de l'utilisation du verre de récupération

Le recyclage des rebuts de fabrication (appelé **calcin**) par les verriers est une pratique très ancienne qui génère quelques économies au niveau des matières premières et du combustible mais apporte aussi une **amélioration sensible** dans les mécanismes de **fusion de la composition vitrifiable**. De nos jours, le phénomène continue de progresser sous l'impulsion du développement durable : le recyclage du verre est désormais considéré comme un outil stratégique pour l'industrie du verre car il va permettre de mieux satisfaire aux contraintes environnementales des industries.

Les raisons de cet essor sont multiples ; l'introduction de verre traité à la place des matières premières habituelles présente un intérêt considérable tant sur le plan énergétique que sur le plan environnemental. L'engagement des verriers français à recycler 60% du verre fabriqué et utilisé en France engendre ainsi des effets positifs :

- une sauvegarde des matières premières naturelles**, sable, calcaire, feldspath, (équivalente à 1,8 millions de tonnes par an)
- une réduction des consommations d'énergie de 15%** : cette réduction correspond au gain sur les enthalpies de décomposition et de vitrification des matières premières remplacées par le verre recyclé. Par exemple, si pour l'élaboration de 1000 kg de verre à partir des matières premières la consommation énergétique est de 1200 kilowattheure (KWh), l'utilisation de 60% de calcin réduit cette consommation à 1020 KWh.

Nous voyons donc que pour une production industrielle comme pour celle des billes de verre, la récupération de calcin blanc doit apporter des bénéfices non négligeables. Le verre de récupération est actuellement utilisé pour produire les billes de verre à faibles indice utilisées sur la majeure partie des routes. L'idée du présent paragraphe est d'étudier les propriétés physiques et optiques de verres réalisés à partir de billes faibles indice et de poudres d'oxydes permettant notamment l'augmentation de la valeur d'indice de réfraction.

La seule contrainte à l'utilisation conjointe de poudres et de verres de récupération est technologique. Les techniques de formation des billes actuellement utilisées ne possèdent pas à proprement parler d'étape de fusion du verre ; le calcin est chauffé à température suffisante pour devenir assez liquide pour prendre une forme sphérique lors de la remontée dans le four. L'incorporation de poudres nécessiterait une étape préalable de fusion de l'ensemble des matières premières.

#### IV.3.2.3.2. Compositions des nouveaux verres

La synthèse de ces verres est effectuée selon la méthode utilisée pour les verres de la partie précédente. La formule générale des verres étudiés, déterminés à partir d'essais préalables, est donnée ci-dessous.

$$(1 - x) [40\% \text{ TiO}_2 - 40\% \text{ NbO}_{5/2} - 20\% \text{ BaO}] - x \text{ Billes IF2} \quad (3)$$

Avec  $x$  le pourcentage molaire des billes IF2 introduites (calculé à partir des pourcentages de chaque oxydes présent dans la composition et de la masse molaire résultante des billes). Les billes étant majoritairement à base de silice et d'oxyde de sodium (cf. *Tableau IV.2*), les poudres rajoutées sont les oxydes de titane, niobium et le carbonate de baryum. Les compositions correspondantes sont regroupées dans le *Tableau IV.6*.

Tableau IV.6

Pourcentages molaires des constituants des verres

	V43	V50	V59	V66
<b>Billes IF2</b>	42,7	50,1	59,1	66,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	23,0	20,0	16,2	13,6
<b>NbO<sub>5/2</sub></b>	23,0	20,0	16,2	13,6
<b>BaO</b>	11,3	9,9	8,4	6,8

IV.3.2.3.3. Résultats et Discussions

Les températures de coulée, indices de réfraction et duretés Knoop de ces verres sont présentés dans le *Tableau IV.7*. Ils ont tous une coulée inférieure à 1300°C, comparables aux verres des séries précédentes. La coulée fut aisée car ils sont très peu visqueux à ces températures. Ils présentent une très légère coloration verte-jaune pale.

Tableau IV.7

Températures de coulée du verre, indices de réfraction et duretés Knoop des verres synthétisés à partir de verre de récupération

	V43	V50	V59	V66
<b>Tf (°C)</b>	1260	1280	1300	1300
<b>n ± 0,01</b>	1,97	1,93	1,86	1,81
<b>HK (kg.mm<sup>-2</sup>) ± 5%</b>	680	700	715	728

L'effet de l'ajout conjoint de TiO<sub>2</sub> et BaO est remarquable lorsque l'on compare les températures de coulée de ces échantillons avec celle d'un autre verre, formé uniquement à partir de billes IF2, de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec les pourcentages molaires respectifs suivants ; 63%, 26%, 11%. Ce verre a du être coulé à 1450°C alors que l'échantillon V66, qui présente un pourcentage comparable de silice, mais associant les oxydes TiO<sub>2</sub> et BaO à celle-ci (mais sans toutefois se trouver dans les proportions nécessaires à l'eutectique) est faiblement visqueux aux alentours de 1300°C.

D'après ces premiers résultats, il apparaît que ces verres sont très intéressants pour des applications à la rétro réflexion par temps sec ; ils présentent en effet une température de coulée relativement basse, un indice de réfraction autour de l'indice idéal (celui-ci étant facilement accessible à partir de ces résultats) et enfin ils présentent une dureté Knoop supérieure à celle des billes commerciales. Ils sont de plus très faciles à couler

et présentent une grande transparence. Leurs spectres de transmission, présentés sur la Fig. IV.10, montrent que les valeurs de transmission sont comparables à celles des verres précédents, celles-ci étant de 75% pour le verre haut indice et d'environ 83% pour le verre à faible indice.

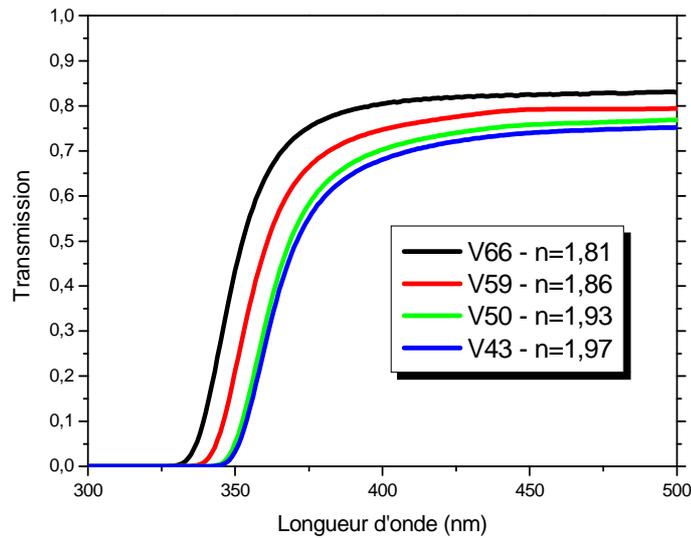


Fig. IV.10 : Spectres de transmission des verres à base de verre de récupération

À la vue de ces résultats, des verres synthétisés à partir de verre de récupération présentent les mêmes avantages que les autres verres dont l'indice se trouve autour de 1,88 pour la rétro réflexion par temps sec. Le problème de la contrainte technologique évoquée précédemment (actuellement pour la formation de billes, il n'y a pas d'étape de fusion de verres, mais simplement un ramollissement du calcin à partir duquel les billes sont formées) n'est pas inhérent à ce type de verre ; la synthèse de verres uniquement à base de poudres comme ceux de la seconde partie doit également comporter une étape de fusion ; l'amélioration des propriétés de rétro réflexion devra comporter une étape de fusion préalable s'il s'avère que l'investissement est rentable, mais ce point ne sera pas discuté ici.

#### **IV.4. Nouveaux verres pour la rétro réflexion par temps humide**

Lors des synthèses de verres au cours des parties précédentes, force a été de constater qu'avec les moyens à notre disposition au laboratoire, les indices les plus élevés que nous puissions obtenir sans utiliser d'éléments susceptibles d'être toxiques comme le bismuth ou l'antimoine sont de 2,00. Un indice de 2,65 comme il est idéalement nécessaire pour une utilisation pour la rétro réflexion par temps humide est donc peu envisageable. Cet indice correspond à l'indice de la forme rutil de  $TiO_2$  et des moyens très spéciaux doivent être mis en œuvre pour l'obtenir, comme déjà présenté dans le chapitre II avec l'utilisation d'une torche à plasma [12]. La **crystallisation partielle** de verres pour la **réalisation de vitrocéramiques** permettrait une augmentation d'indice non négligeable.

Après une rapide présentation des vitrocéramiques, l'étude de la cristallisation partielle de verres est présentée.

##### IV.4.1. Les vitrocéramiques

Depuis la fabrication par Stanley D. Stookey, chercheur chez Corning Glass, de la première vitrocéramique en 1954, beaucoup de recherches ont été effectuées sur ces matériaux qui occupent aujourd'hui une place importante dans notre quotidien. Elles sont par exemple utilisées en tant que plaques de cuisson, vitres de cheminées, de fours ou de fours micro-ondes, portes anti-feu, composants pour l'électronique ou bien en tant qu'implants et prothèses en médecine, odontologie, etc. [13-15].

Dans une vitrocéramique, des particules cristallisées, appelées cristallites, sont dispersées dans une phase vitreuse amorphe. La taille des cristallites peut varier en général de quelques nanomètres à la centaine de microns, et la fraction volumique cristallisée de quelques pourcents à plus de 90% du volume total.

Les propriétés mécaniques (dureté, ténacité,...) peuvent être modifiées et améliorées par la formation d'une phase cristalline dans la phase amorphe du verre, mais

également les propriétés thermiques (coefficient d'expansion thermique parfois très faible), électriques ou encore optiques.

Pour être formées à partir des verres, ceux-ci sont soumis à des traitements thermiques provoquant la nucléation puis la croissance de phases cristallines de diamètre généralement compris entre 10 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Ces matériaux peuvent devenir translucides ou opaques suivant la taille des zones cristallines. Afin de garantir la transparence, la taille des cristallites doit être inférieure à  $\lambda/10$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde. Le procédé est succinctement décrit dans le paragraphe suivant.

#### IV.4.2. Cristallisation partielle de verres à forts indices pour l'optique

La méthode utilisée pour obtenir la cristallisation partielle est la **dévitrication ou cristallisation contrôlée**. Un traitement thermique spécifique doit permettre d'augmenter l'indice de réfraction par **cristallisation partielle d'une phase à haut indice** dans le verre, de sorte que celui-ci garde sa totale transparence. [16-17].

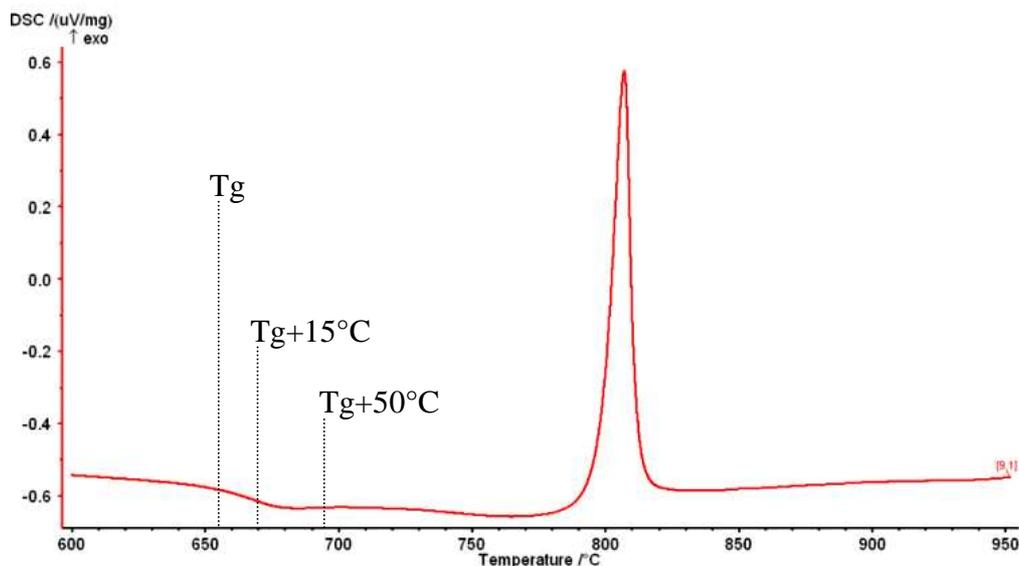
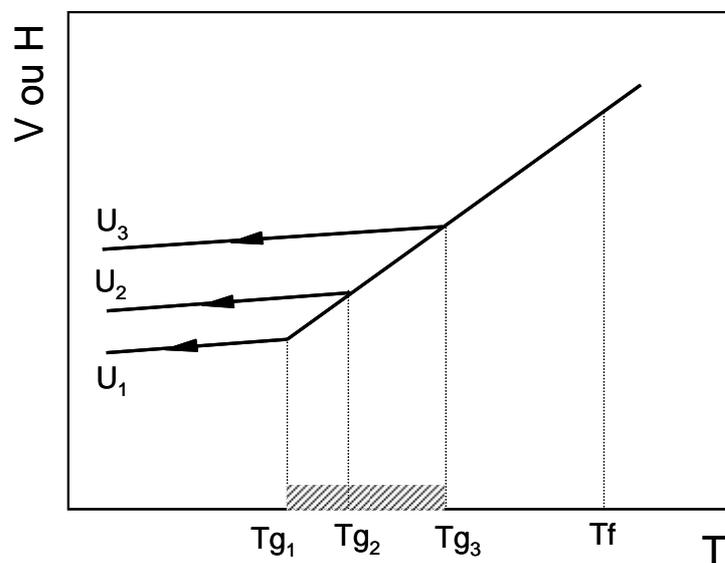


Fig. IV.11 : Thermogramme caractéristique des verres - Cas de l'échantillon N23

Les températures de traitement thermique sont déterminées à partir du thermogramme obtenu pour le verre (*Fig. IV.11*). Une étape de nucléation des cristallites est effectuée au-dessus de la température de transition vitreuse, puis la croissance de ces cristallites est réalisée pour une température plus élevée. [17]. Nous avons choisi dans notre cas un traitement de nucléation à  $15^\circ\text{C}$  au dessus du  $T_g$  et un traitement de croissance des cristallites à  $T_g+50^\circ\text{C}$ . Plusieurs verres ont subi ce type de cristallisation, et certains d'entre ont ensuite subi un traitement de recuit à  $40^\circ\text{C}$  en dessous du  $T_g$  pour réduire un effet de trempe possible lors de la sortie du four.

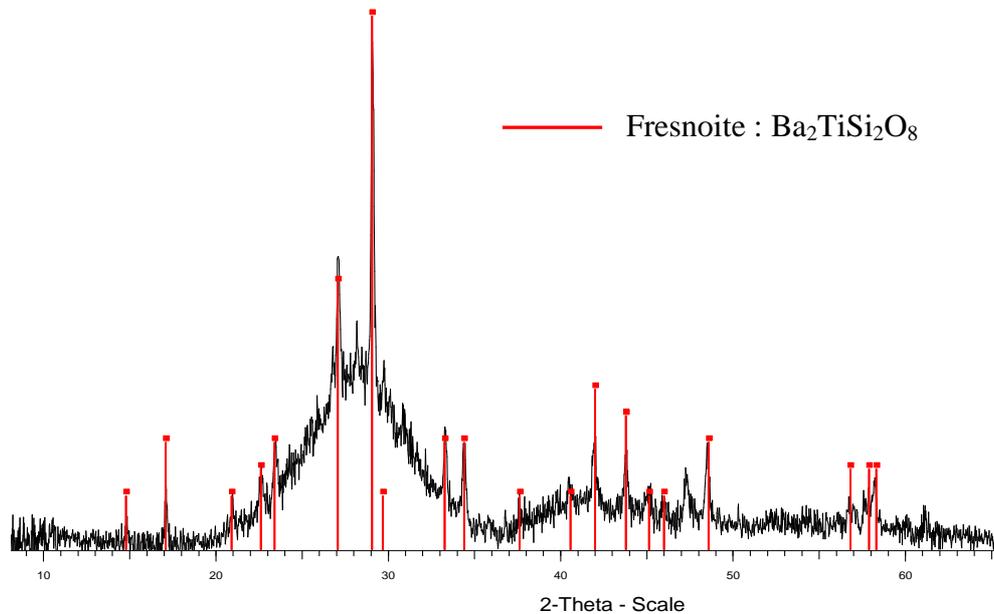
Une légère baisse de la densité ( $\sim 0,10 \text{ g.cm}^{-3}$ ) a été observée pour les verres n'ayant pas subi de recuit à  $T_g-40^\circ\text{C}$ . Ce phénomène est expliqué par le fait que si les verres sont déplacés d'un four chauffé à  $T > T_g$  puis exposés directement à l'air ambiant, ils subissent une trempe qui augmente le volume total (*Fig. IV.12*) avec pour conséquence une baisse de la densité. La valeur initiale est retrouvée après le recuit.



*Fig. IV.12* : variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la vitesse  $U_x$  de refroidissement ( $U_3 > U_2 > U_1$ )

La ou les phase(s) cristallisée(s) ont été déterminées par Diffraction des Rayons X. D'après les compositions de nos verres, une phase de type  $\text{BaTiO}_3$ , d'indice 2,4, est souhaitée afin d'accroître l'indice de réfraction. La cristallisation d'un verre de

composition 43,4%  $\text{TiO}_2$  ; 28,2%  $\text{BaO}$  et 28,4%  $\text{SiO}_2$  montre que la fresnoïte, de formule  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ , est la phase qui cristallise préférentiellement (*Fig. IV.13*). L'indice de réfraction de cette phase est de 1,73, ce qui n'est pas avantageux pour nos applications.



*Fig. IV.13* : Diffractogramme du verre de composition 43,4%  $\text{TiO}_2$  ; 28,2%  $\text{BaO}$  et 28,4%  $\text{SiO}_2$  après cristallisation partielle

Une phase d'indice indéterminé mais supposé haut de part les éléments qui la composent ( $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ ) apparaît pour les échantillons riches en titane de la série T20 à T40 (*Fig. IV.14*), et des phases homologues (de type  $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{Nb}_z\text{O}_m$ ) dans les verres de la série (1). Pour cette série, après un traitement d'une heure à  $T_g+15^\circ\text{C}$ , une phase permettant une augmentation d'indice avec une légère baisse de la transmission est observée. La baisse de la transmission est uniquement attribuée à la réflexion de Fresnel due à l'augmentation de l'indice de réfraction. La mesure de l'indice de réfraction montre pour le verre N35 ( $n=2,00$ ) une valeur de **2,07 après traitement thermique**, soit une augmentation de 0,07 unités.

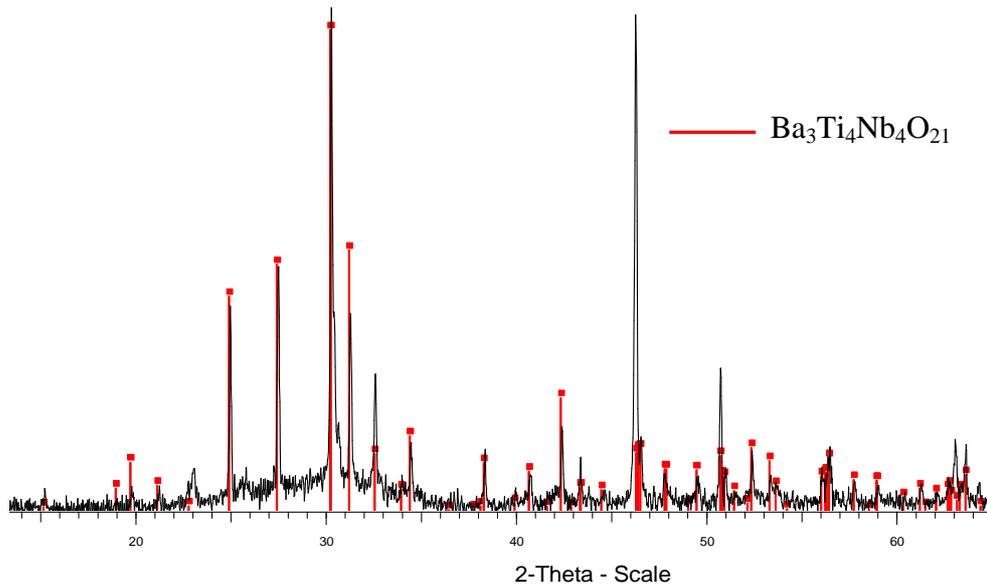


Fig. IV.14 : Diffractogramme de surface du verre T30 après cristallisation partielle

Un traitement plus long à  $T_g+15^\circ\text{C}$  ou un traitement postérieur, même très court ( $\geq 5$  min), à  $T_g+50^\circ\text{C}$  entraîne pour ce verre une opacification, qui est la conséquence d'une croissance importante des cristallites qui diffusent alors la lumière du visible. Une étude plus approfondie des mécanismes de nucléation-croissance est donc nécessaire pour maîtriser la formation de cristallites de forts indices et de petites tailles et mieux adapter les traitements thermiques. Cependant, les vitrocéramiques semblent être des matériaux intéressants pour l'obtention de matériaux à forts indice de réfraction.

Les augmentations importantes d'indice mentionnées dans le brevet [16] ne sont pas atteintes mais nous avons pu montrer que la cristallisation partielle est une voie à étudier pour augmenter l'indice de réfraction des billes de verre pour leur utilisation sur les produits de marquage par temps de pluie. Des températures de nucléation/croissance différentes pourraient être testées sur nos verres, et une optimisation des temps de cristallisation pourrait nous aider à améliorer ce procédé. D'après la modélisation, l'augmentation d'indice obtenue associée à

une structuration du marquage routier doit nous permettre d'atteindre les valeurs de rétroreflexions aujourd'hui atteintes par les billes à faible indice par temps sec. En effet, **une bille d'indice  $\sim 2,1$  sur un support incliné à  $30^\circ$  recouvert d'eau renvoie la même proportion de lumière qu'une bille d'indice  $n=1,52$  par temps sec** (Fig. III.14)

#### **IV.5. Conclusion sur la synthèse de nouveaux matériaux**

Les matériaux composites pour la rétroreflexion incluent les produits de marquage et les éléments rétroreflecteurs. La modélisation a montré qu'une réflexion totalement diffuse des peintures est idéale pour la rétroreflexion par temps sec, et également par temps de pluie avec une structuration du produit de marquage. L'étude préliminaire de la réflexion diffuse des peintures a montré les paramètres optimaux pour une réflexion diffuse la plus élevée possible est une charge de  $\text{TiO}_2$  diluée à 18% massique dans le liant, et une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$ . La Rd atteint 93% avec ces paramètres.

Nous avons vu que pour être utilisés pour la rétroreflexion, les verres doivent remplir plusieurs conditions. Au cours de ce chapitre, nous avons exposé la démarche avec laquelle nous avons procédé pour trouver des verres qui remplissent au mieux ces conditions. Des dizaines de verres ont été synthétisés et, au final, deux compositions de verres qui nous paraissent adaptés à la rétroreflexion par temps sec ont été découvertes, dont une à partir de verre de récupération, ce qui engendre des gains importants au niveau énergétique lors de la fusion. Nous avons montré que l'association des deux oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  donne lieu à la formation d'un réseau compact d'octaèdres, à l'origine de la dureté importante de nos verres. Des indices de réfraction allant de 1,81 à 2,00 ont été obtenus en fonction des oxydes ou des matériaux incorporés. D'après les nombreux critères que nous avons pu quantifier, ces nouveaux verres sont plus adaptés à la rétroreflexion par temps sec que ceux utilisés actuellement.

Pour la rétroreflexion par temps humide, la synthèse de verres d'indice supérieur à 2,10 est difficile. Pour continuer dans cette voie, il paraît nécessaire de mettre au point des

techniques de trempe rapide afin d'accroître le taux d'ions de transition. Nous venons de le voir, la cristallisation partielle de verres est un moyen pour en augmenter l'indice. La modélisation a montré qu'en associant des verres d'indice  $n \sim 2,10$ , comme ceux que nous avons synthétisés avec cette méthode, à une structuration du produit de marquage, des réflexions importantes peuvent être engendrées même en conditions humides, cette voie est donc à approfondir.

#### **IV.6. Références bibliographiques**

- [1] A. Malakho, M. Dussauze, E. Fargin, B. Lazoryak, V. Rodriguez, F. Adamietz, **Crystallization and second harmonic generation in thermally poled niobium borophosphate glasses**, Journal of Solid State Chemistry, 178 (2005) 1888-1897
- [2] M.E. Lines, **Influence of d orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides**, Phys. Rev. B, 43 (1991) 14, p. 11978-11990
- [3] L.F. Santos a, L. Wondraczek, J. Deubener and R.M. Almeida, **Vibrational spectroscopy study of niobium germanosilicate glasses**, J. Non-Cryst. Solids, 353 (2007) 1875–1881
- [4] K. Fukumi and S. Sakka, **Coordination state of Nb<sup>5+</sup> ions in silicate and gallate glasses as studied by Raman spectroscopy**, J. Mater. Sci., 23 (1988) 2819-2823
- [5] T. Cardinal, **Non linear optical properties of some niobium (V) oxide glasses**, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 33 (1996) 597-605
- [6] A. A. Zhilin, G. T. Petrovskii, V. V. Golubkov, A.A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, B. V. Tayarintsev, A. A. Shepilov, **Phase transformations in Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses**, J. Non-Cryst. Solids, 345-346 (2004) 182-186
- [7] S. A. Markgraf, S. K. Sharma, A. S. Bhalla, **Raman study of glasses of Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>**, J. Am. Ceram. Soc., 75, n°9 (1992) 2630-2632
- [8] S. Sakka, F. Miyaji, Fukumi, **Structure of binary K<sub>2</sub>O---TiO<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>O---TiO<sub>2</sub> glasses**, J. Non-Cryst. Solids, 112, Issues 1-3 (1989) 64-68
- [9] C. E. Bamberger, G. M. Begun, O. B. Cavin, **Synthesis and characterization of sodium-titanium phosphates, Na<sub>4</sub>(TiO)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na(TiO)PO<sub>4</sub>, and NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**, J. Solid State Chem., 73, n°2 (1988) 317-324

- [10] A. Aronne, V. N. Sigaev, B. Champagnon, E. Fanelli, V. Califano, L. Z. Usmanova, P. Pernice, **The origin of nanostructuring in potassium niobosilicate glasses by Raman and FTIR spectroscopy**, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) 3610–3618
- [11] M. Dussauze and E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, **Structural Rearrangements and Second-Order Optical Response in the Space Charge Layer of Thermally Poled Sodium-Niobium Borophosphate Glasses**, *J. Phys. Chem. C* (2007), 111, 14560-14566
- [12] US 3560074: **95% titanium dioxide glass spheroids**, (1964)
- [13] T. Berthier, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, **New large grain, highly crystalline, transparent glass–ceramics**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 354, Issues 15-16, 15 March 2008, Pages 1721-1730
- [14] Y. Ledemi, **Verres et vitrocéramiques à base de chalco-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible**, Thèse de Doctorat, N° ordre : 3792
- [15] G. H. Beall, L. R. Pinckney, **Nanophase Glass-Ceramics**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 5–16
- [16] US 3149016 : **Nucleated glass particles and process for making it**, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1964)
- [17] H. Smogor, T. Cardinal, V. Jubera, E. Fargin, J.J. Videau, S. Gomez, R. Grodsky, T. Denton, M. Couzi, M. Dussauze, **Effect of silver on phase separation and crystallization of niobium oxide containing glasses**, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1351–1358



## Chapitre V :

# Traitements de surface - Amélioration des propriétés optiques



## **V.1. Introduction**

Les traitements de surface sont de plus en plus plébiscités pour améliorer les propriétés des matériaux sur lesquels ils sont déposés. Les modifications engendrées peuvent être très différentes en fonction du matériau déposé, du substrat ou du procédé de dépôt. L'objectif est de conférer à la surface traitée soit des propriétés physico-chimiques particulières (composition, aspect, mouillabilité, adhérence...), soit des propriétés mécaniques ou géométriques spécifiques (dureté, rugosité, contraintes superficielles, caractéristiques tribologiques...).

Des dépôts de surface peuvent être effectués pour améliorer les propriétés optiques des verres. Compte tenu des résultats de la bibliographie et de la modélisation, nous nous orientons vers le dépôt d'une **couche inorganique de faible indice** de réfraction sur un verre d'indice moyen, pour application par temps sec, puis sur un verre très fort indice, pour application par temps humide.

L'idée est de déposer de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) amorphe, dans un premier temps sur des plaques de verres pour vérifier la validité de la modélisation. La silice pure et dense ayant un indice de réfraction d'environ 1,45, elle permettrait donc un gain de rétro réflexion, quel que soit le verre utilisé comme substrat. La dureté élevée de ce matériau est un autre atout majeur et enfin l'accroche à un verre comprenant de la silice devrait être favorisée par la formation de liaisons siloxane Si-O-Si par l'intermédiaire des groupements silanol présents à la surface du verre. [1-2].

De plus, il est possible d'optimiser l'indice de réfraction de la couche en fonction de l'indice du substrat, soit en contrôlant la porosité du dépôt, car l'indice de réfraction est fonction de cette porosité [3-5] ou en mélangeant deux alcoxydes engendrant des matériaux d'indices très différents (comme  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  par exemple), pour augmenter l'indice du dépôt et pouvoir le moduler en fonction du rapport molaire [6-7]. Une méthode de dépôt a été privilégiée ; le **dip-coating après synthèse par voie sol-gel**.

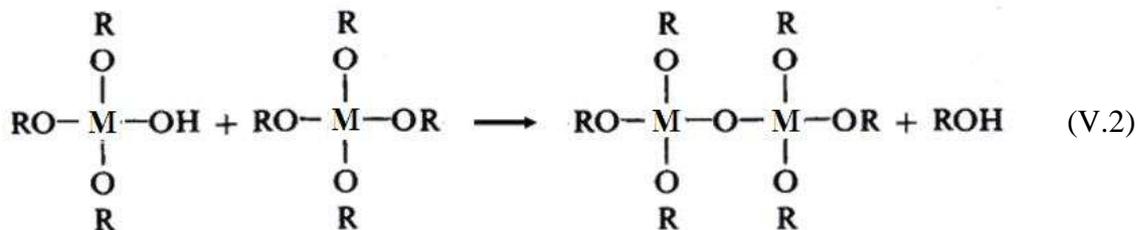
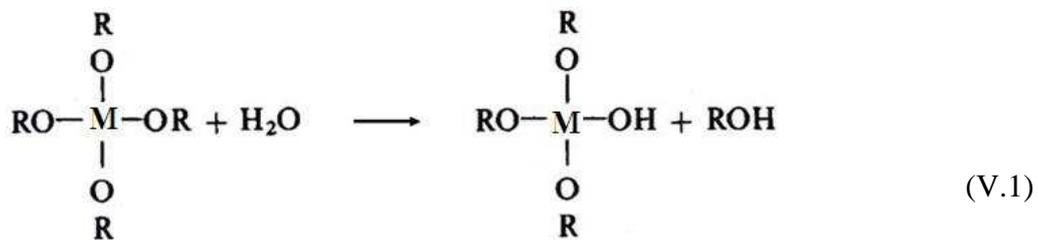
Dans cette partie, ne sera traité que le cas de billes pour le temps sec. Il s'agit donc de proposer un revêtement pour une bille d'indice 1,88.

## V.2. Synthèses et dépôts par voie sol-gel

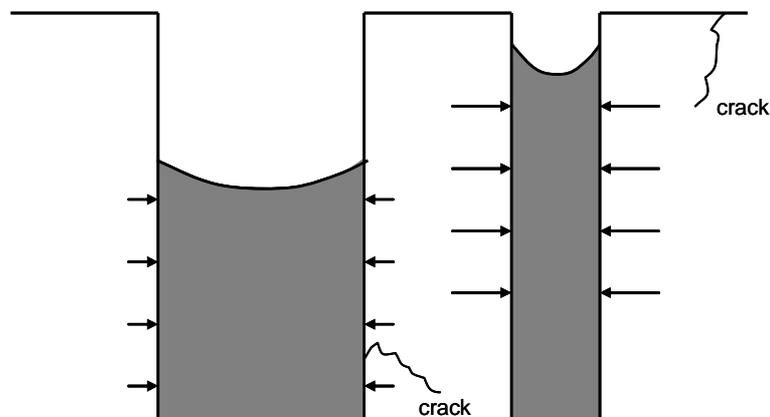
La méthode sol-gel a été préférée aux techniques de dépôts « physiques » (PVD), car elle est plus compatible avec l'idée de revêtir par la suite des billes de verres avec la couche testé.

### V.2.1. Principe de la synthèse par voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel repose sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, amenant à une « polymérisation » minérale et à la formation d'un réseau d'oxyde en solution. Il s'agit la plupart du temps d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, etc. Les équations (V.1) et (V.2) montrent les réactions générales menant à cette polymérisation. La première correspond à l'étape d'initiation de la réaction ; les molécules d'alcoxyde sont partiellement hydrolysées. Puis l'étape de propagation a lieu, illustrée par la deuxième équation, pendant laquelle les molécules d'alcoxyde, partiellement hydrolysées ou non, réagissent entre elles pour former le réseau de liaisons M-O-M (M=Si, Zr, Al, Ti, etc.) engendrant le gel.



Des étapes de vieillissement et de séchage suivent pour permettre au solvant de s'évaporer et au gel d'adopter sa structure finale. L'étape de séchage est critique pour la raison suivante : le solvant est présent dans les pores du réseau et si le gel n'a pas une structure homogène, ceux-ci ont souvent une distribution de taille très large. Ces différences de tailles mènent à une évaporation non uniforme du solvant, et donc à un retrait inégal du liquide à l'intérieur des pores. Les pores les plus larges se vident en premier, des différences de pression sur leurs parois se créent alors (*Fig. V.1*). Les tensions du système sont alors supérieures à sa force de cohésion, causant de multiples craquelures dans le réseau [1 ;8-9]. Plusieurs méthodes ont été répertoriées pour éviter cela ; les deux principales sont le séchage par voie supercritique qui engendre un séchage uniforme ne causant aucun stress, et l'utilisation d'agents de séchage (appelés DCCA pour *Drying Control Chemical Agents*) lors de la synthèse [10-11]. Ces produits, parmi lesquels le N,N-diméthylacetamide et le formamide, permettent de contrôler les vitesses d'hydrolyse et de condensation, et de diminuer la distribution de la taille des pores, l'énergie interfaciale, etc., ce qui a pour effet de diminuer le stress lors du séchage. Mais ces procédés nécessitent l'incorporation de produits autres que ceux destinés à synthétiser la silice pouvant engendrer des possibles problèmes d'impuretés dans le matériau. L'utilisation d'acide oxalique  $(\text{COOH})_2$  comme DCCA a également été reportée [12-13]. L'avantage principal de ce produit, en plus de son effet bénéfique lors du séchage, est qu'il peut également être utilisé comme catalyseur grâce à ses propriétés acides.



*Fig. V.1* : Représentation du séchage non uniforme dans une couche poreuse

### V.2.2. Synthèse des sols de silice

Les alcoxydes de silicium sont très stables et réagissent très lentement avec l'eau pure, il est donc judicieux d'utiliser un catalyseur lors de l'étape d'hydrolyse. Ces alcoxydes étant non miscibles à l'eau, un cosolvant est généralement utilisé (le plus souvent un alcool) pour effectuer la réaction. La Fig. V.2 donne une représentation de l'enchaînement des tétraèdres de silice lors de la formation d'un gel.

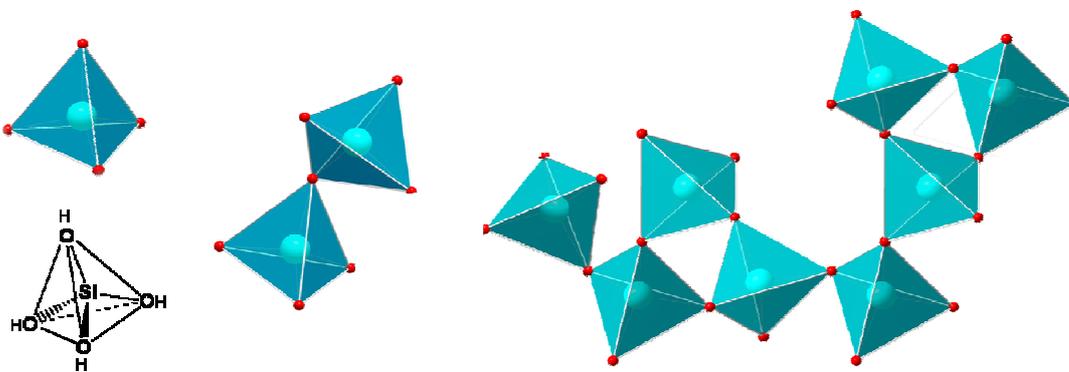


Fig. V.2: Représentation des étapes d'enchaînements des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  lors de la synthèse de gels de silice

#### V.2.2.1. *Expérimentations*

L'étude a été réalisée sur trois types de sols rencontrés dans la bibliographie. Ils ont été préparés à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS 98%, Sigma Aldrich), d'éthanol (EtOH absolu 99,99%, Atlantic Labo), d'eau et d'acide chlorhydrique, utilisé comme catalyseur. La catalyse basique ne sera pas abordée dans ce manuscrit. Une solution d'acide oxalique ( $(\text{COOH})_2$  0,25 mol.L<sup>-1</sup>) est utilisée comme agent de contrôle du séchage dans deux des cas.

Le *Tableau V.1* regroupe les volumes et rapports molaires de chacun des trois sols, ainsi que les publications desquelles ils sont tirés. Après le mélange des réactifs, la solution obtenue est agitée fortement pendant une heure pour permettre à l'hydrolyse et au début de la condensation de s'effectuer. Les noms des échantillons sont donnés à partir du préfixe SG (pour sol-gel) et du rapport molaire EtOH/TEOS de l'échantillon.

Tableau V.1

Volumes introduits, rapports molaires et références associées  
des trois types de sols étudiés.

Nom	Volumes introduits (mL)			Rapports molaires		Référence
	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	EtOH/TEOS	H <sub>2</sub> O/TEOS	
<b>SG1</b>	30	8	10 <sup>(1)</sup>	1,0	4,0	[1]
<b>SG4</b>	20	20	5 <sup>(1)</sup>	3,8	3,1	[14]
<b>SG27</b>	5,5	39	4,5 <sup>(2)</sup>	27,1	10,1	[15]

<sup>(1)</sup> Eau acidifiée avec (COOH)<sub>2</sub> (0,25 mol.L<sup>-1</sup>)

<sup>(2)</sup> Eau acidifiée avec HCl (0,25 mol.L<sup>-1</sup>)

#### V.2.2.2. Observations

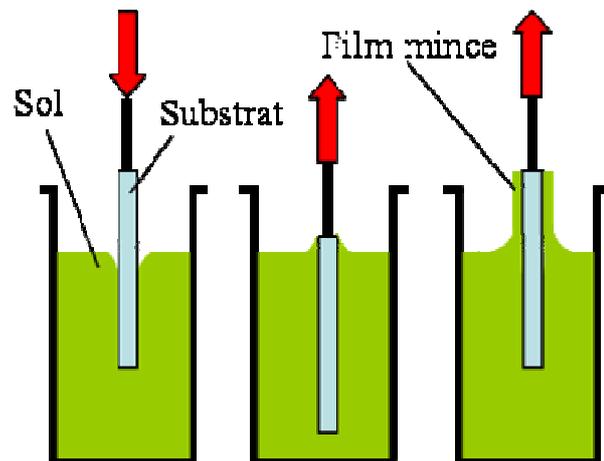
Les solutions obtenues ont des comportements très différents lors de la condensation ; l'échantillon SG1 devient très visqueux au bout de 24h et est complètement solidifié après 50h. Pour l'échantillon SG4 le changement de viscosité n'est perceptible qu'environ 60h après la fin de l'hydrolyse, et la totale gélification n'est obtenue qu'après une centaine d'heures. Le processus est encore plus long avec le dernier échantillon (SG27) ; le changement de viscosité apparaît après environ 250 heures, et le gel est parfaitement solide après environ deux semaines.

Nous pouvons déduire à partir de ces résultats que le rapport EtOH/TEOS influe grandement sur la cinétique de gélification, comme l'avaient montré certains auteurs [1 ; 10-11].

### V.2.3. Dépôts par dip-coating

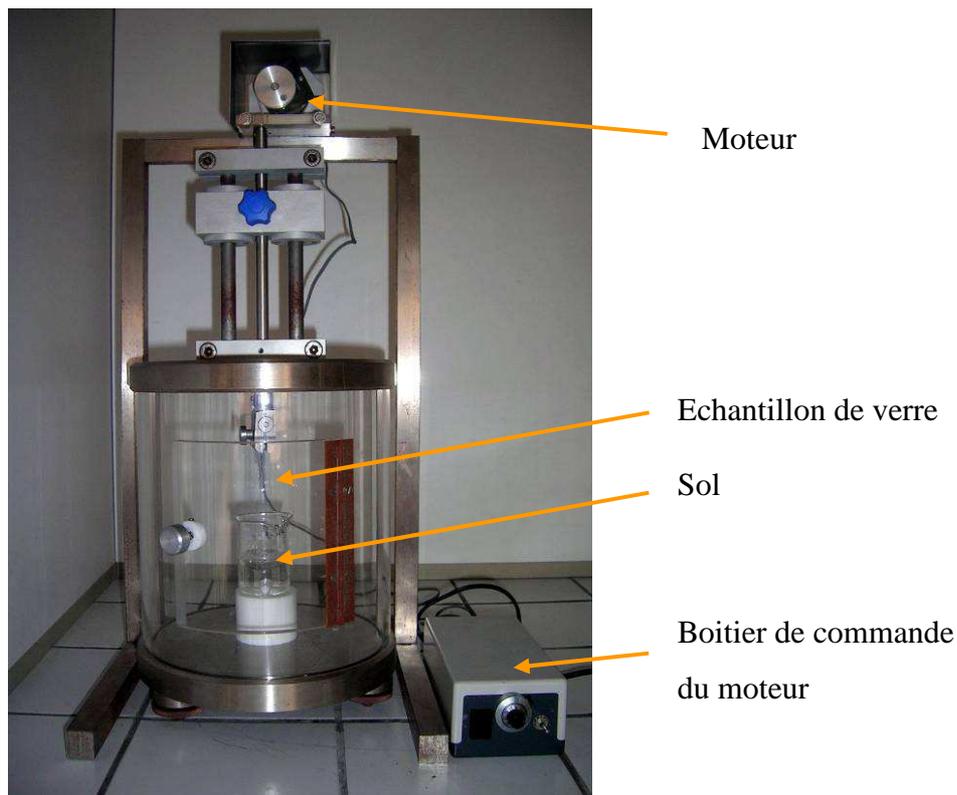
#### V.2.3.1. *Principe et méthode de dépôt*

Le dépôt doit se faire pendant la condensation du sol, avant qu'elle soit totalement terminée et que le sol devienne solide. Le principe de la méthode par dip-coating peut être divisé en 5 étapes, dont les trois premières sont représentées en *Fig. V.3*. La première étape est une immersion du substrat dans le sol, puis la formation du film commence lorsque celui-ci est retiré à vitesse constante. Un film mince se dépose alors à la surface de l'échantillon. Lorsque le substrat est totalement hors du sol, le solvant commence à s'évaporer et une étape de drainage, due à la gravité, a lieu.



*Fig. V.3* : Principe de la technique de dépôt « dip-coating »

Les dépôts sont effectués à l'aide de l'appareil photographié en *Fig. V.4*. Dans un premier temps, des plaques de microscope (d'indice  $n=1,53$ ) servent de substrat, puis des plaques d'indice plus élevé, formées à partir de billes IM. Après dépôt, les échantillons sont soit séchés à l'air ou à une température comprise entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 18h. Une éventuelle densification à  $500^{\circ}\text{C}$  pendant 1h peut être réalisée.

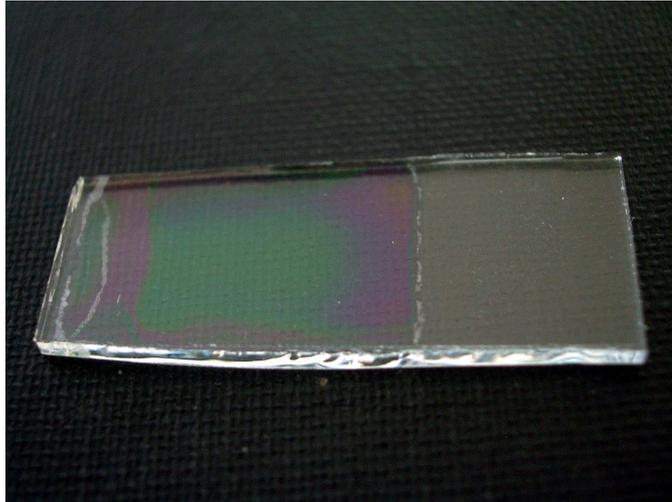


*Fig. V.4* : Appareillage utilisé pour effectuer les couches de silice par dip-coating

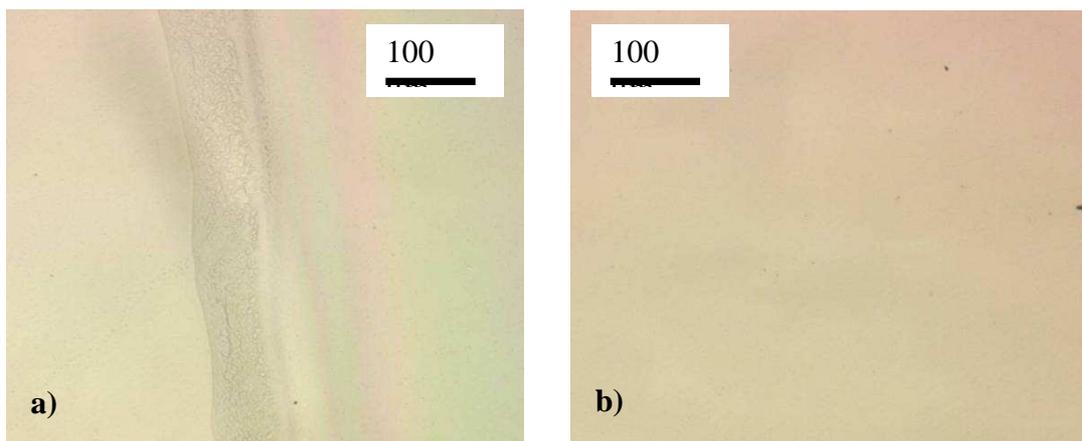
#### V.2.3.2. Observations

Après dépôt sur les plaques de microscope et séchage, des couches homogènes avec très peu de craquelures ont été obtenues pour l'ensemble des échantillons. La *Fig. V.5* montre la photographie d'une couche obtenue avec le sol SG27. Sur cette photo, le substrat est visible sur la partie droite, et la couche déposée sur la partie gauche. De

légères craquelures sont remarquables aux extrémités de la couche. Les différentes couleurs observées sont dues à des inhomogénéités d'épaisseur, qui engendrent des interférences donnant lieu à des différences de coloration de la couche. La teinte verte et uniforme au centre indique de prime abord que l'épaisseur y est constante et que la couche mince se comporte comme un filtre interférentiel.



*Fig. V.5* : Photographie d'un échantillon recouvert d'une couche de silice (SG27) séchée pendant 24h à l'air



*Fig. V.6* : Photographies en microscopie optique sur l'échantillon SG27. (a) Partie haute de la couche : séparation verre/couche, (b) Partie central du dépôt

Les photos de la *Fig. V.6* montrent ce même échantillon observé au microscope optique. Une très bonne homogénéité est observée pour la couche, qui présente une transparence totale et très peu de défauts de surface à l'échelle d'observation.

### V.2.3.3. Résultats et Discussions

Les indices de réfraction et épaisseurs des couches déposées peuvent être mesurées par la méthode de l'angle de Brewster. La méthode est la même que pour les verres mais l'indice de réfraction du substrat est pris en compte lors de l'ajustement de l'indice. Pour avoir une meilleure précision, la mesure est effectuée à deux longueurs d'onde (405 nm et 932 nm). Le programme de calcul prend ainsi en compte la dispersion d'indice et donne une estimation de l'épaisseur et de l'indice à la longueur d'onde à laquelle a été effectuée la mesure.

Le *Tableau V.2* présente pour les trois échantillons les épaisseurs des couches déposées ainsi que leurs indices de réfraction à 532 nm (calculés grâce à la loi de Cauchy<sup>9</sup> à partir des indices déterminés à 932 nm et 405 nm).

Tableau V.2

Indice de réfraction et épaisseur des dépôts obtenus avec les trois sols

Dénomination	n <sub>532</sub> ± 0,02	Epaisseur (µm) ± 0,05
<b>SG1</b>	1,44	1,50
<b>SG4</b>	1,40	0,50
<b>SG27</b>	1,36	0,10

<sup>9</sup> Dans la majorité des cas, loin de toute absorption, et supposé comme tel dans le notre, les variations d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde suivent une loi de Cauchy tel que :  $n = A + B/\lambda^2$  (A et B sont des constantes).

L'influence du rapport EtOH/TEOS paraît encore une fois prépondérante ; nous observons une augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur lorsque ce rapport diminue. Ces observations peuvent être reliées à celles faites précédemment ; nous pouvons relier la viscosité lors du dépôt à l'épaisseur obtenue. Nous avons remarqué que, à temps de condensation  $t_C$  égal, la viscosité d'un échantillon possédant une grande proportion de solvant est inférieure à celle d'un échantillon avec une proportion plus faible. **Le solvant ralentit la cinétique d'hydrolyse du TEOS** ; la viscosité du sol est donc moins importante à  $t_C$  égal, ce qui engendre un dépôt de plus faible épaisseur.

L'augmentation de l'indice de réfraction avec la diminution du rapport EtOH/TEOS peut être expliquée par le fait que cette diminution correspond de fait à une augmentation de la quantité de TEOS dans le sol, et donc à une augmentation du nombre d'atomes de silicium présents par unité de volume. Un plus grand nombre de liaisons Si-O-Si par unité de volume peuvent ainsi être formées, engendrant la formation d'un réseau plus dense et dont l'indice de réfraction est plus grand. Cette évolution peut aussi être expliquée par l'augmentation du rapport EtOH/TEOS qui entraîne la présence d'une plus grande quantité de solvant dans l'échantillon, lors de son évaporation la porosité du revêtement est plus grande, avec pour conséquence une baisse de son indice de réfraction. Ces effets expliquent la variation de l'indice de réfraction pour nos échantillons.

#### V.2.3.3.1. Transmission des films

Les spectres de transmission de ces films ont été effectués. La *Fig. V.7* montre ces spectres ainsi que celui du substrat sur lequel ils ont été déposés. Les trois échantillons présentent sur toute la gamme spectrale étudiée une transmission supérieure à celle du substrat. L'échantillon SG27 est celui qui engendre le gain le plus important, avec en moyenne une augmentation de 4% de la lumière transmise.

Ce résultat était attendu dans la mesure où, pour minimiser les pertes à l'interface entre l'air et un verre d'indice  $n$ , nous avons vu qu'une couche d'indice  $\sqrt{n}$  doit être

appliquée. Dans le cas présent, le substrat a un indice  $n=1,53$ , un film d'indice  $\sqrt{1,53} = 1,24$  minimiserait les pertes. Notre film d'indice  $n_{532} = 1,36$  est celui qui s'en rapproche le plus et engendre les pertes les plus faibles, donc la transmission la plus élevée.

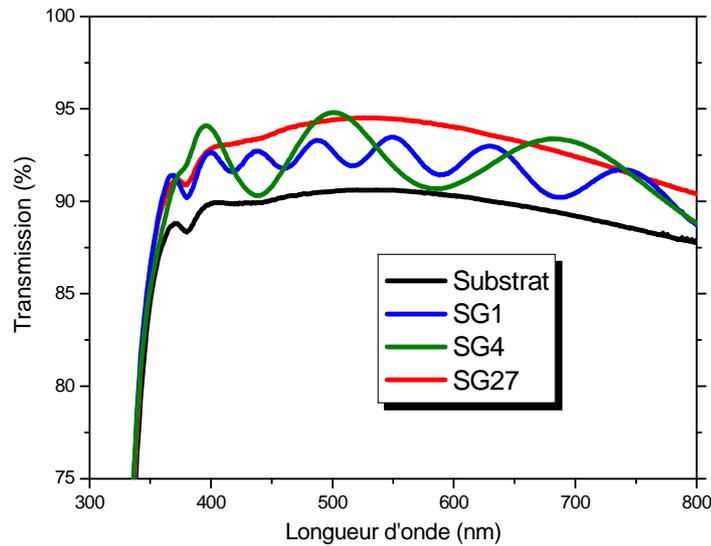


Fig. V.7 : Courbes de transmission des films SG1, SG4 et SG27

Les spectres des échantillons SG1 et SG4 montrent les oscillations caractéristiques d'une couche déposée sur un substrat. Ces oscillations sont dues aux interférences entre les rayons réfléchis et transmis aux deux interfaces (couche-air et couche-substrat). Comme attendu, nous remarquons que ces oscillations ont une fréquence plus élevée et une amplitude plus faible pour le film SG1 que pour le film SG4. En revanche, aucune oscillation n'est visible pour le film SG27 étant donné sa faible épaisseur et son faible indice. Nous reviendrons par la suite sur ces observations avec une analyse plus fine.

Les mêmes types de dépôts ont été effectués sur des plaques de plus haut indice, mise en forme à partir des billes d'indice moyen ( $n \sim 1,92$ ) à notre disposition. Les caractéristiques des dépôts sont les mêmes que précédemment, les courbes de transmission obtenues pour les échantillons SG1 et SG27, ainsi que celle du substrat sont présentées sur la Fig. V.8

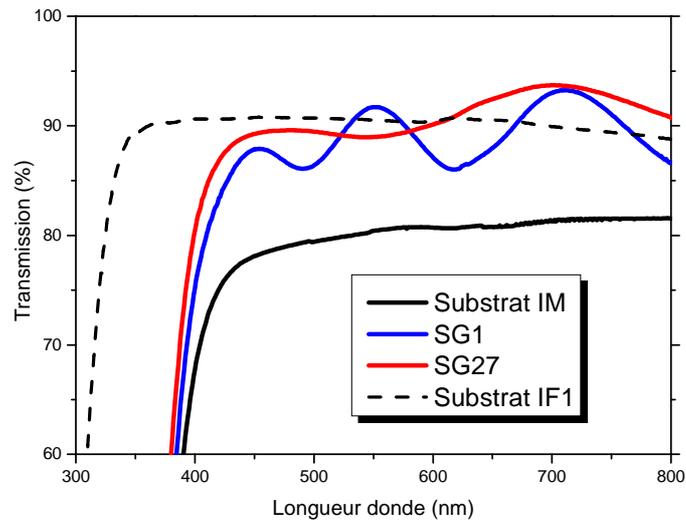


Fig. V.8 : Courbes de transmission des films SG1 et SG27 déposés sur un verre d'indice  $n=1,92$

La transmission du substrat est cette fois d'environ 78% sur l'ensemble du domaine visible, et nous voyons que les dépôts engendrent un gain important permettant à la transmission d'atteindre plus de 90% en moyenne dans le cas du dépôt SG27. A titre de comparaison la courbe de transmission d'une plaque formée à partir de billes IF1 est reportée sur cette figure (en pointillés); nous confirmons qu'avec le revêtement de silice appliqué sur le verre à haut indice, les pertes aux interfaces sont diminuées et **la transmission** de ce dernier **devient analogue à celle d'un verre bas indice**.

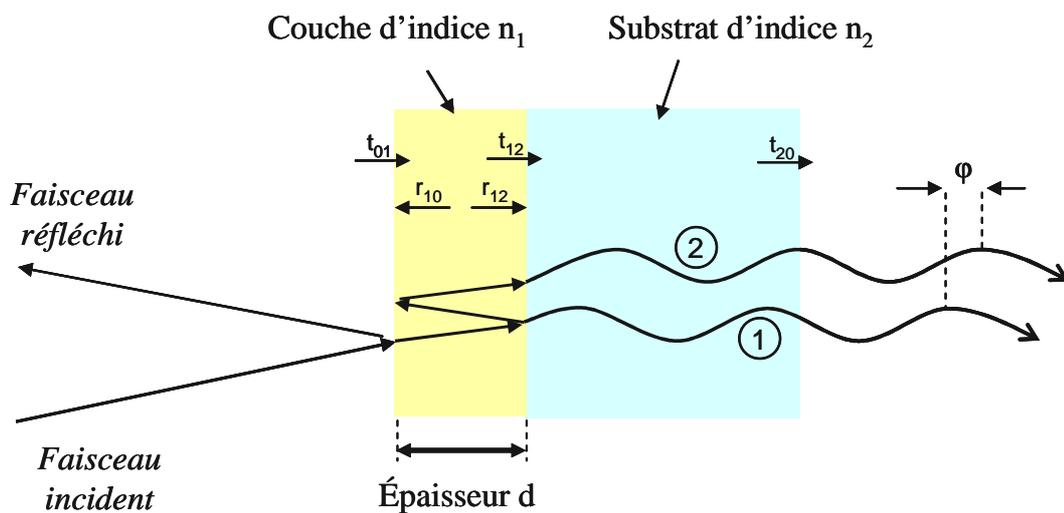
Des interférences sont une nouvelles fois visibles sur ces spectres, mais leurs allures sont différentes; la courbe obtenue avec le sol SG27 présente cette fois des faibles oscillations, alors que celle correspondant au sol SG1 présente des oscillations moins nombreuses et plus larges qu'auparavant. De plus, nous remarquons que les amplitudes de ces oscillations diminuent vers les faibles longueurs d'onde ; il est probable que la position du front d'absorption perturbe ici les interférences.

### V.2.3.3.2. Interférences dues aux films minces

Dans le cas d'un ensemble film+substrat dans l'air, les rayons arrivant à chaque interface sont à la fois réfléchis et transmis (*Fig. V.9*). Lorsque deux ondes lumineuses en provenance de la même source ponctuelle atteignent le même point de l'espace en ayant parcouru des chemins différents pour y parvenir, elles arrivent déphasées. Dans le cas d'une couche d'indice  $n_1$  sur un substrat d'indice  $n_2$ , le faisceau ayant subi une réflexion au sein de la couche, possède une différence de marche par rapport à un faisceau transmis de  $\delta=2n_1d$  où  $d$  est l'épaisseur sur film d'indice  $n_1$ . Le déphasage  $\varphi$  est donné pour une incidence normale par la relation suivante :

$$\varphi = 2\pi \frac{2n_1d}{\lambda} \quad (\text{V.3})$$

Pour plus de simplicité, et en stipulant que seul le premier faisceau réfléchi à l'interface couche-substrat possède une amplitude suffisante pour interférer avec le rayon transmis, nous ne considérerons que ces deux rayons (*Fig. V.9*).



*Fig. V.9* : Représentation schématique des interférences lumineuses responsables des oscillations sur les spectres de transmission.

Si l'on considère  $r_{xy}$  le coefficient de réflexion en amplitude d'un faisceau se déplaçant de x vers y, et  $t_{xy}$  le coefficient de transmission en amplitude d'un faisceau se déplaçant de x vers y, alors l'amplitude du rayon ① à la sortie du système peut s'exprimer de la façon suivante :

$$A_1 \propto t_{01}t_{12}t_{20} \quad (\text{V.4})$$

De même, l'amplitude du rayon ② peut se définir par :

$$A_2 \propto t_{01}r_{12}r_{10}t_{12}t_{20} \cdot \exp(-i\varphi) \quad (\text{V.5})$$

Or l'intensité du rayonnement est égale au produit de l'amplitude par son complexe conjugué :

$$I \propto AA^* \quad (\text{V.6})$$

Les rayons ① et ② interfèrent à la sortie du système soit de manière constructive ou destructive, en fonction du déphasage. En appliquant la formule (V.6) dans notre cas en posant  $A = A_1 + A_2$ , l'intensité lumineuse totale engendrée par la rencontre de ces deux ondes est donc :

$$I_{tot} \propto (t_{01}t_{12}t_{20})^2 \cdot \left[ 1 + (r_{12}r_{10})^2 + \frac{r_{12}r_{10}}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_1d\right) \right] \quad (\text{V.7})$$

De cette expression de l'intensité lumineuse, nous allons tirer les enseignements suivants. Tout d'abord, l'intensité obtenue est maximale lorsque la relation suivante se vérifie :  $2n_1d = m\lambda$  (avec m entier). Par contre, à chaque fois que  $2n_1d = (m-1/2) \cdot \lambda$ , le cosinus de la fonction d'intensité vaut  $-1$  et l'intensité résulte seulement des coefficients de Fresnel. Pour la lumière blanche, les critères ci-dessus amènent à des **interférences constructives pour certaines longueurs d'onde** et des **interférences destructives pour d'autres**. Les oscillations observées sur les spectres de transmission en sont la conséquence. L'amplitude de l'effet interférentiel est régie par la différence d'indices de réfraction entre les milieux concernés ; plus cette différence est grande, plus l'amplitude des interférences est importante.

Dans le cas qui est le notre d'une observation de la lumière transmise, l'idéal serait d'obtenir des interférences constructives sur une large gamme de longueur d'onde pour ne pas perdre de signal lumineux. La formule (V.7) permet de calculer l'intensité transmise pour différentes épaisseurs de couche, et différents indices de substrat et de couches.

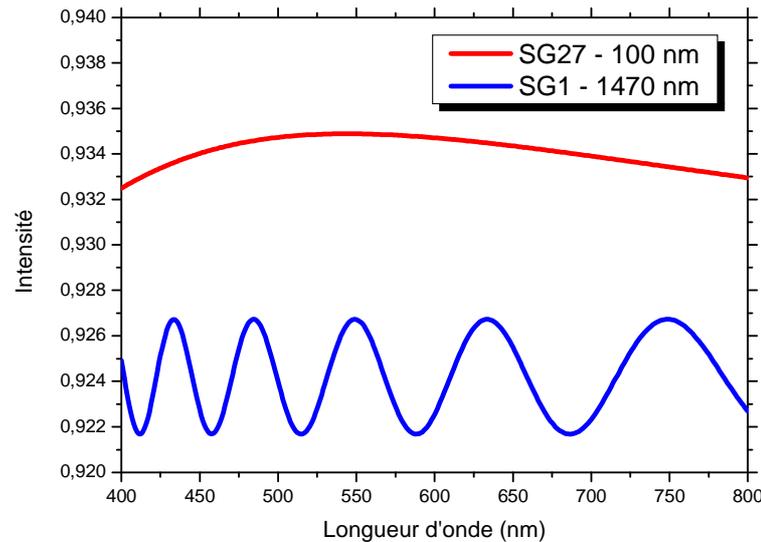


Fig. V.10 : Interférences calculées avec la formule (V.7) pour deux revêtements déposés sur un substrat d'indice  $n=1,53$ .

Nous montrons tout d'abord avec la Fig. V.10 qu'il est possible de retrouver les résultats expérimentaux avec cette formule. En effet, cette figure montre deux courbes calculées avec les données correspondantes aux revêtements SG1 et SG27 déposés sur un substrat d'indice  $n=1,53$  (présentés dans le Tableau V.2) et dont les courbes de transmission sont présentées sur la Fig. V.7. Nous retrouvons les comportements observés ; aucune oscillation n'est visible sur la gamme de longueur d'ondes étudiée avec la couche d'indice  $n=1,36$  (SG27, en rouge), qui engendre une augmentation importante de la transmission pour une épaisseur de 100 nm. Sur la gamme de longueurs d'onde étudiée, cette courbe se situe toujours au-dessus de la courbe représentant l'effet interférentiel dû à la couche d'indice  $n_1=1,44$  (SG1, en bleu). Pour cette dernière nous observons les cinq mêmes oscillations que sur la Fig. V.7 pour une

épaisseur calculée de 1470 nm, ce qui est très proche de la valeur trouvée expérimentalement (1500 nm).

Nous pouvons ainsi déterminer les épaisseurs idéales d'une couche d'indice donné apposée sur n'importe quel substrat. Dans notre cas, considérons comme  $n_2=1,88$  l'indice du substrat (indice optimal pour la rétro réflexion par temps sec), et  $n_1=\sqrt{1,88}=1,37$  l'indice du revêtement idéal pour minimiser les pertes aux interfaces. La Fig. V.11 montre qu'une épaisseur de 100 nm engendre pour ce système une large **interférence constructive centrée sur 550 nm**, le maximum de sensibilité de l'œil. Ce type de revêtement devrait engendrer une transmission accrue et serait donc idéal pour nos applications. Mais cette figure nous apprend aussi que le **contrôle de l'épaisseur est critique** pour ce type de situation ; nous voyons qu'une différence de 40 nm sur l'épaisseur du revêtement change beaucoup les propriétés optiques de l'ensemble, et qu'une épaisseur de 200 nm annule totalement l'effet désiré en produisant une large interférence destructive centrée sur 550 nm. Pour garder des propriétés bénéfiques, l'épaisseur de la couche dans ce cas doit être comprise entre 80 nm et 120 nm.

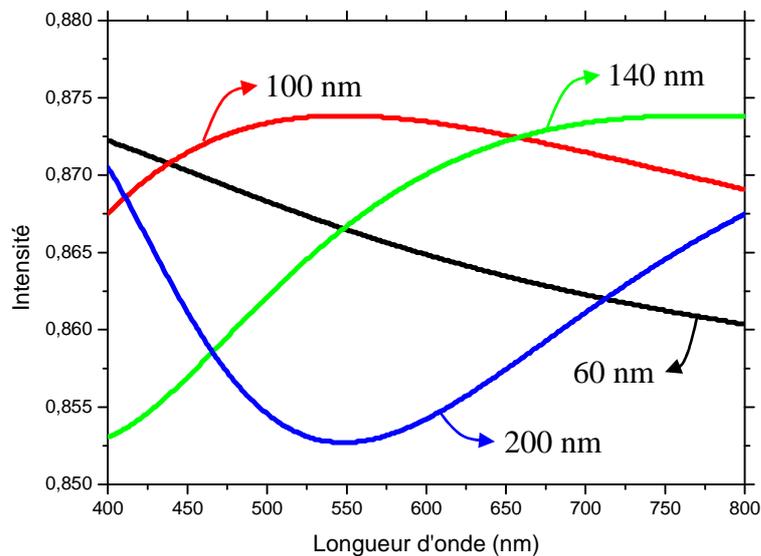


Fig. V.11 : Interférences calculées avec la formule (V.7) pour 4 épaisseurs de revêtements d'indice  $n_1=1,37$  déposés sur un substrat d'indice  $n_2=1,88$ .

L'étude des spectres de transmission de nos verres par l'étude des interférences nous permet donc de déterminer l'épaisseur idéale à obtenir en fonction de l'indice de la couche sur un substrat défini. Ceci nous permet d'**adapter l'indice et l'épaisseur de la couche déposée à l'indice de réfraction du substrat** et synthétiser puis déposer le meilleur revêtement pour améliorer au maximum les propriétés optiques de l'ensemble. Pour la rétroreflexion par temps sec, il faut déposer sur une bille d'indice 1,88 une couche d'indice 1,37 avec une épaisseur de  $100 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  pour aller dans ce sens. Nous avons synthétisé un revêtement dont les propriétés se rapprochent fortement de la couche idéale ; le sol SG27 a engendré une couche d'indice  $n=1,36$  d'une épaisseur de 100 nm. Pour une application sur des billes servant d'éléments rétroreflecteurs, les propriétés mécaniques doivent de même être optimisées ; un traitement thermique à haute température devrait répondre à cette exigence.

#### V.2.3.3.3. Traitement de densification

La densification est un traitement thermique qui doit permettre à la couche de gagner en dureté et en indice de réfraction par l'effondrement de la structure ouverte (c'est-à-dire des pores) engendrant ainsi un matériau plus dense.

Pour comparer l'effet des différents traitements thermiques sur les couches, quatre dépôts ont été effectués avec chacun des sols SG1, SG4 et SG27 sur des plaques de microscopes. Chaque échantillon a ensuite subi un traitement thermique différent, avec un séchage à l'air, en étuve à  $50^\circ\text{C}$  et/ou une densification en four à  $450^\circ\text{C}$ . La montée et la descente en température sont effectuées avec une rampe très faible ( $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Tous les échantillons provenant des sols SG1 et SG4 sont craquelés. En revanche, aucun échantillon déposé avec SG27 ne présente de craquelure, quelque soit le traitement thermique subi. Le *Tableau V.3* regroupe les données sur ces échantillons. Leurs noms reprennent la mention du(es) traitement(s) thermique(s).

Nous remarquons que le traitement de séchage à 50°C engendre une baisse de l'indice de réfraction d'environ 0,03 unités, et qu'en revanche, la densification a l'effet inverse et augmente l'indice de réfraction de 0,03 unités. La baisse de l'indice de réfraction après le séchage en étuve n'est pour le moment pas très claire, mais l'hypothèse suivante est avancée ; ce traitement permet de faire évaporer une grande partie de l'eau et de l'éthanol, qui laisseraient alors les pores vides, ce qui baisse l'indice de réfraction.

Tableau V.3

Épaisseurs, indices de réfraction et duretés des échantillons  
après traitements thermiques

Nom	Séchage	Densification	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ) $\pm 0,05$	$n_{532}$ $\pm 0,02$	HK ( $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) $\pm 5\%$
<b>Silice pure</b>				1,48	820
<b>Substrat</b>				1,53	599
<b>SG27</b>	15h à l'air	Non	0,101	1,45	623
<b>SG27_50</b>	1h à 50°C	Non	0,099	1,42	671
<b>SG27d</b>	15h à l'air	12h à 450°C	0,066	1,48	640
<b>SG27_50d</b>	1h à 50°C		0,074	1,45	656

En revanche, l'augmentation de l'indice après la densification était attendue, résultat d'une densification globale du réseau. Nous observons également une importante réduction de l'épaisseur de la couche montrant que le réseau s'est densifié.

L'augmentation de la dureté Knoop est visible quel que soit le traitement thermique effectué, malgré l'incertitude sur les mesures, les duretés des échantillons traités thermiquement sont plus élevées que celle de l'échantillon non traité. Mais les incertitudes ne nous permettent pas de conclure sur le meilleur traitement à effectuer dans notre cas. Un autre problème pour l'interprétation de ces mesures est le fait que la profondeur minimale de l'empreinte laissée par l'indenteur Knoop est d'environ 300

nanomètres, alors que nos dépôts font au maximum 100 nm, ce qui atteste que le substrat a été testé lors de ces mesures. Mais nous pouvons penser que l'augmentation de la dureté Knoop peut effectivement être due à une augmentation de la densité de la couche, car la **silice pure a une dureté Knoop de 820 kg.mm<sup>-2</sup>** ; l'épaisseur de la couche sondée par l'indenteur, supposée de silice, doit participer à l'augmentation de la dureté de l'ensemble.

Notons que pour l'utilisation d'un revêtement de silice sur une bille d'indice  $n=1,88$  par exemple, nous devons trouver un compromis entre dureté et indice de réfraction car en effet, lors de la densification, si la dureté augmente comme prévu, par effondrement de la structure ouverte, elle sera accompagnée également d'une augmentation de l'indice de réfraction, qui, s'il atteint 1,48 est moins efficace qu'un revêtement d'indice  $n=1,36$  mais engendre tout de même un gain important de rétro réflexion (environ 80% d'après la modélisation).

La densification est une étape importante dans un procédé de dépôt par sol-gel, car c'est après cette étape que le matériau final est obtenu. Dans notre cas les matériaux obtenus n'ont pas pu faire l'objet de mesures de dureté exploitables et il est difficile de conclure sur l'effet des traitements thermiques effectués sur les propriétés, en particulier mécaniques, de l'ensemble verre+substrat. La technique de micro-indentation n'étant pas appropriée à nos échantillons, il semble que des mesures par nano-indentation seraient plus à même de tester nos types de revêtements, comme préconisé dans les références suivantes [16-18].

#### V.2.4. Dépôts sur des billes commerciales

Avec les résultats obtenus sur le dépôt de silice sur des plaques de verres, nous avons réalisé des dépôts sur des billes commerciales de même type que celles utilisées lors de la modélisation avec le montage expérimental. Ces billes commerciales, de composition molaire  $\text{La}_2\text{O}_3$  32,9% -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  25,0% -  $\text{PbO}$  16,3% -  $\text{BaO}$  - 9,8% -  $\text{ZrO}_2$  7,3% -  $\text{SiO}_2$  5,3% -  $\text{CaO}$  3,5% éloignée des compositions idéales (présence de  $\text{PbO}$ ) ont été choisies pour leur indice proche de l'indice idéal par temps sec ( $n=1,85$ ), leur taille

relativement grande permettant une manipulation aisée (diamètre  $\varnothing = 5$  mm), et la possibilité de les obtenir avec de très bonnes sphéricité et qualité optique.

#### V.2.4.1. *Méthodes de dépôt*

Très peu de méthodes simples de revêtement de billes ont été rencontrées dans la littérature, pour palier à cela, plusieurs méthodes de dépôt ont été imaginées ou testées. Dans une première méthode, la bille est laissée immergée dans le sol pendant un laps de temps d'une minute. Le tout est ensuite filtré ; le sol est récupéré dans un bécher et la bille est mise à sécher à l'écart en évitant au maximum les contacts avec sa surface. Dans une deuxième méthode, les billes sont introduites dans une solution diphasique contenant le sol comme phase supérieure et une huile de silicone en phase inférieure (cette huile est plus dense que le sol et immiscible avec celui-ci). Lors de l'introduction, les billes traversent le sol puis atteignent l'huile. De cette façon, les billes ont un mouvement de bas en haut qui facilite le dépôt d'un film uniforme [19]. Dans une troisième méthode, la bille est gardée en mouvement de rotation pendant une minute dans un réceptacle semi-sphérique contenant le sol et ainsi permettre un recouvrement optimal et le plus homogène possible. Le procédé de filtration et de récupération de la bille reste le même. Dans chaque cas, les billes sont ensuite récupérées et laissées séchées à l'air libre ou subissent un traitement à 50°C. La dernière méthode est la seule à avoir fournit des données exploitables, les résultats présentés dans la partie suivante proviennent d'échantillons obtenus à l'aide de cette technique.

Dans un premier temps, les sols SG4 et SG27 ont été déposés sur les billes de plus hauts indices (LASFN9  $n=1,85$  et S-LAH79  $n=2,00$ , nommées respectivement L185 et S200 par la suite). Deux dépôts à  $t_1=50$ h et  $t_2=120$ h (temps de condensation après hydrolyse) ont été effectués sur chaque bille et avec chaque sol. Les échantillons présentés ici ont été séchés 24h à l'air.

#### V.2.4.2. Résultats et Discussion

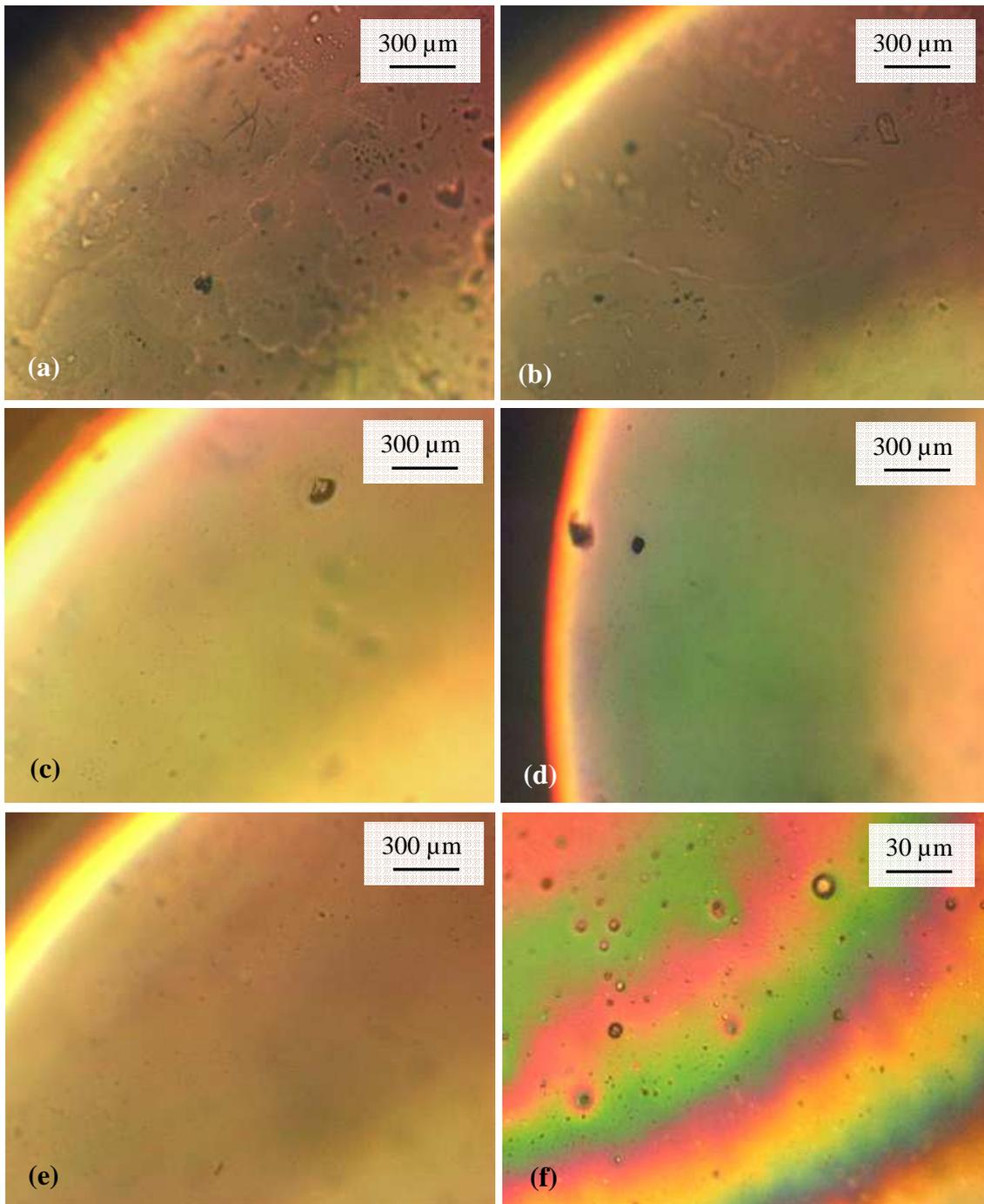
##### V.2.4.2.1. Homogénéité des couches

Des observations des échantillons par microscopie optiques ont été effectuées. La *Fig. V.12* montre différentes photos caractéristiques de 4 échantillons.

Les photos a) et b) montrent les billes revêtues avec le sol SG27 aux temps  $t_1$  et  $t_2$ , respectivement. Nous voyons que la couche est très peu homogène sur la première, qui présente en fait des parties recouvertes et d'autres non recouvertes. La deuxième photographie présente un dépôt plus homogène. Les photos c) et d) présentent sous deux angles différents une bille revêtue par SG4 à  $t_1$ .

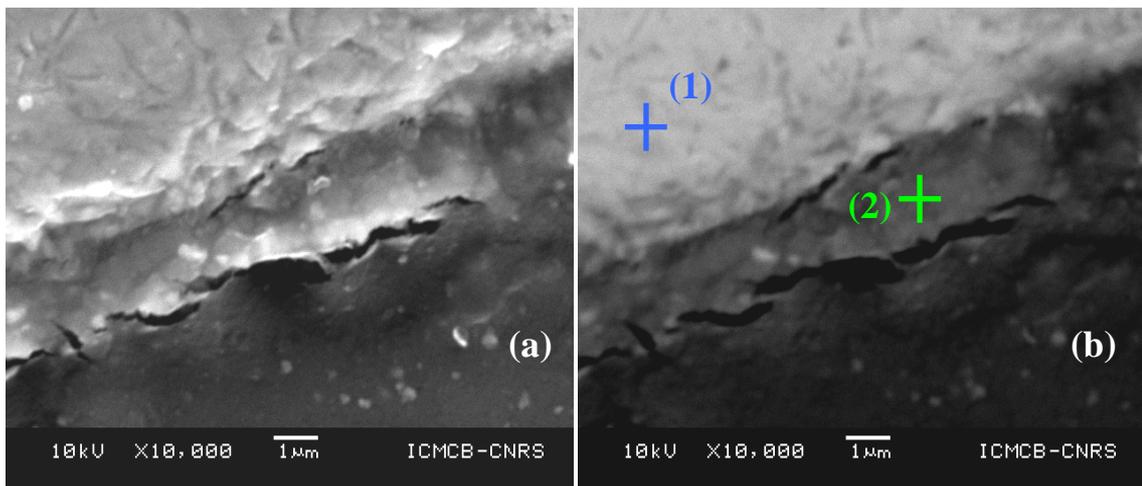
Nous observons une très bonne homogénéité de l'ensemble et sous certains angles, des couleurs caractéristiques des interférences créées par un dépôt de surface apparaissent ; la couche paraît être de bonne qualité sur cette bille. Les deux dernières photos présentent le même type de sol déposé à  $t_2$ . Les résultats observés sont identiques, à faible grossissement la couche est difficilement observable de part sa bonne homogénéité, mais à très fort grossissement (photo f), des interférences sont encore visibles.

Ce sont les sols les plus visqueux aux temps de dépôts présentés qui donnent la meilleure homogénéité des couches, la viscosité paraît donc un paramètre important pour obtenir des dépôts de qualité sur les billes. Nous pensons que lorsque les viscosités sont faibles, cela signifie que l'étape de condensation est juste initiée ; très peu de liaisons Si-O-Si sont formées et il existe donc peu de points d'ancrage permettant au gel de se lier au substrat par des ponts siloxanes.



*Fig. V.12* : Photos de microscopie optique en grossissement x5 (sauf f) grossissement x50) des billes d'indice  $n=1,85$  recouvertes par (a) SG27 à  $t_1$ , (b) SG27 à  $t_2$ , (c) et (d) SG4 à  $t_1$ , (e) et (f) SG4 à  $t_2$

Pour avoir des données à une échelle spatiale plus fine, des observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur des billes insérées dans une résine durcissable puis coupées selon leur diamètre. Deux photos caractéristiques de l'échantillon SG4 déposé à  $t_1$  sont présentées sur la *Fig. V.13*.



*Fig. V.13*: Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus en (a) électrons secondaires, et (b) électrons rétrodiffusés.

Sur les deux photographies on peut distinguer la bille en haut, puis la couche au milieu, et enfin la résine dans la partie basse. La couche déposée a une épaisseur d'environ  $1,5 \mu\text{m}$ . La seconde photographie en électrons rétrodiffusés (*Fig. V.13*) montre les différences de compositions des trois « phases » observées ; avec cette technique, les éléments lourds renvoient plus d'électrons et donc paraissent plus clairs. Ceci confirme les observations et les mesures de compositions réalisées par Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS, cf. annexe 9) présentées sur les *Fig. V.14* et *V.15*. Au niveau des points (1) et (2) sur la *Fig. V.13b* ; la bille contient des éléments très lourds comme le plomb, le niobium, le lanthane (*Fig. V.14*) et apparaît très claire, la couche contient majoritairement de la silice  $\text{SiO}_2$  de masse atomique intermédiaire (*Fig. V.15*) et présente alors une coloration grise tandis que la résine est à base de carbone, élément léger, celle-ci nous apparaît donc très foncée.

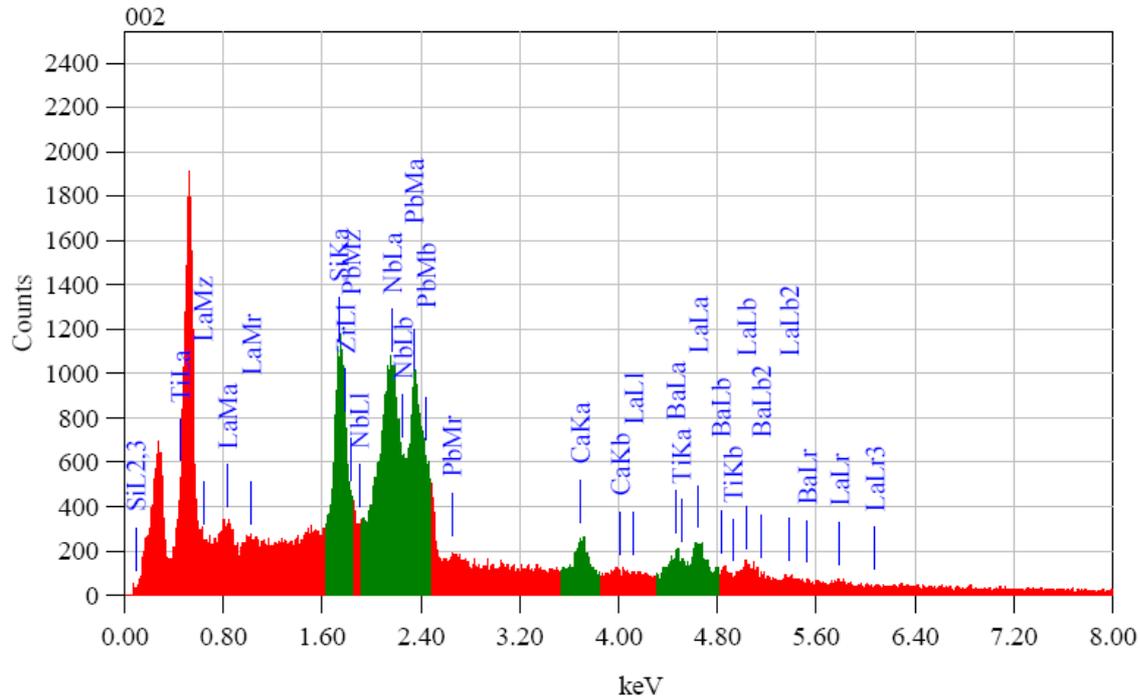


Fig. V.14: Spectre EDS de la bille L185 d'indice  $n=1,85$ .

Le spectre présente les composantes majoritaires que sont le silicium, l'oxygène et le carbone. Les repères des éléments présents dans la bille utilisée comme substrat ont été laissés sur ce spectre. Seule une petite contribution juste au-dessus de 2 keV peut être attribuée au niobium et au plomb présents dans la bille. Ceci est attribué au volume légèrement au dessus de  $1 \mu\text{m}^3$  analysé par le faisceau. Les pourcentages montrent environ 11% de carbone, qui peut provenir de contaminations ou de résidus de calcination.

Nous voyons donc que nous avons une couche dense et d'épaisseur conséquente formée à la surface de la bille. Mais nous avons vu grâce aux calculs effectués avec la formule V.5 que l'épaisseur idéale serait d'environ 100 nm pour engendrer un gain maximal de rétro-réflexion avec une couche d'indice  $n=1,36$ . Dans notre cas l'épaisseur est de  $1,5 \mu\text{m}$  et l'indice  $n$  a pas été mesuré expérimentalement mais est certainement situé autour de 1,40, d'après les mesures effectuées sur ce type de sol déposé sur substrats plans ; l'épaisseur est donc très différente de celle recherchée. L'étude expérimentale de la rétro-réflexion fait l'objet de la partie suivante.

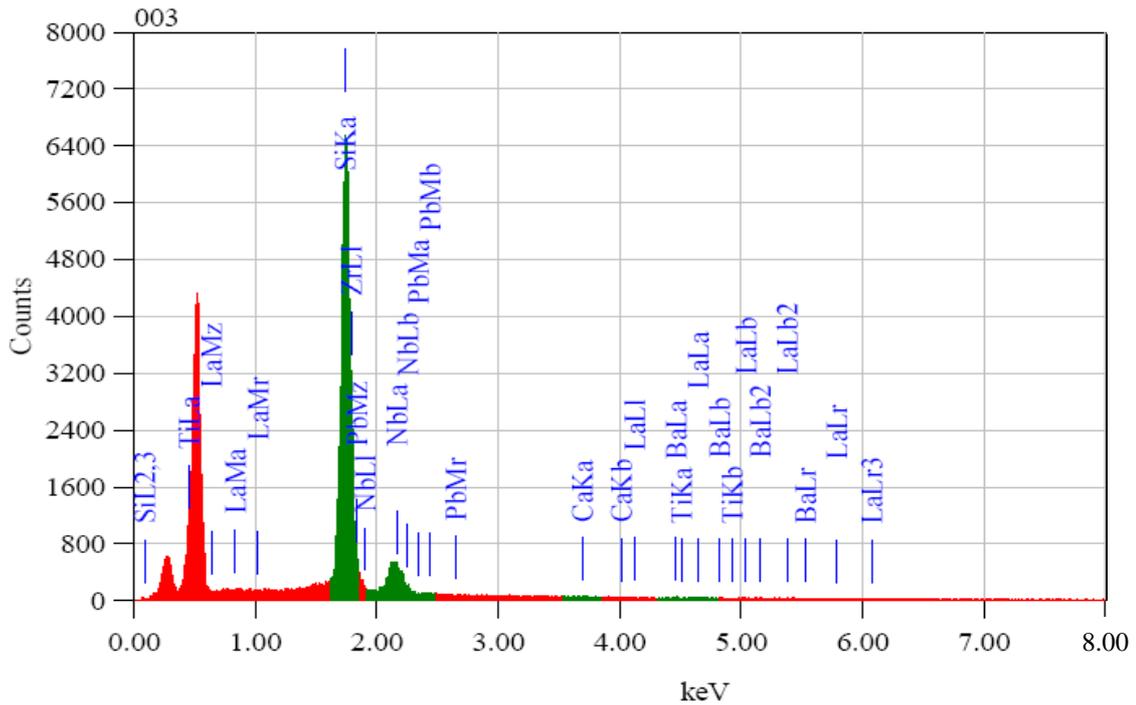


Fig. V.15 : Spectre EDS de la couche de silice de l'échantillon SG4 déposé à  $t_2$

#### V.2.4.2.2. Mesures de rétro réflexion

Des mesures de rétro réflexion ont été réalisées avec le montage expérimental sur les billes recouvertes d'une couche de  $\text{SiO}_2$ . Les résultats sont montrés dans le *Tableau V.4*.

Nous observons une augmentation d'environ 10% de la rétro réflexion, quel que soit le dépôt effectué. Malgré les différences d'homogénéité observées entre les différents dépôts, tous ceux testés présentent, aux erreurs d'expérience près, les mêmes valeurs de rétro réflexion. Lors de la modélisation avec le logiciel, nous avons vu que la rétro réflexion théorique engendrée par une couche d'indice  $n \sim 1,40$  déposé sur une bille d'indice  $n \sim 1,85$  est quasiment deux fois supérieure à celle obtenue avec une bille sans revêtement, (le pourcentage rétro réfléchi passe de 0,27% à 0,52%). **Comment expliquer cet écart ?** Plusieurs raisons possibles sont apportées ci-après.

Tableau V.4

Valeurs moyennes de rétro réflexion mesurées sur des billes d'indice  $n=1,85$  recouvertes par deux sols aux temps de condensation  $t_1=50h$  et  $t_2=120h$

Billes	LASFN9 ( $n=1,850$ )	$t_1=50h$		$t_2=120h$	
		SG27	SG4	SG27	SG4
<b>Valeur moyenne de rétro réflexion</b>	94	104	104	105	102
<b>Ecart-type</b>	5	5	6	4	6
<b>Augmentation (%)</b>		10	10	11	9

Précisons tout d'abord que comme le montre la *Fig. III.17*, nous pouvons comparer les valeurs relatives des rétro réflexions de billes caractérisées par les méthodes théorique et expérimentale, et que l'accord est très bon. Le seul paramètre nouveau dans ces essais étant la présence d'un revêtement en surface des billes. Le paragraphe V.2.3.3.2 présente le phénomène d'interférences dues aux couches minces et ses conséquences sur la lumière transmise, l'explication peut venir de ces observations.

Nous avons vu que l'épaisseur du revêtement est un paramètre critique et que d'importantes différences d'intensité peuvent être observées lorsque le trajet optique comporte une seule interface couche – substrat. Mais le phénomène de rétro réflexion est plus complexe puisque ce sont quatre interfaces couche – substrat qu'il faut prendre en considération (deux avant la réflexion sur le support et deux après). ). Afin de simplifier la représentation et le calcul nous choisissons des interfaces planes, comme le montre la *Fig. V.16*. Cette figure présente schématiquement le trajet d'un rayon lumineux dans un matériau recouvert d'une couche, déposée sur un support diffusant. La couche étant présente tout autour de la bille, le faisceau la traverse bien quatre fois, créant une multitude de rayons réfléchis aux diverses interfaces. Par soucis de clarté, tous ne sont pas représentés sur la figure, et pour les calculs nous ne considérerons qu'une seule réflexion à la première interface couche – bille, et une réflexion à la

dernière interface bille – couche. A l'interface couche – support diffusant, les réflexions multiples ne sont pas considérées étant donné que la lumière est réfléchie (réflexion diffuse) dans toutes les directions ce qui atténue rapidement, dans le cas de réflexions multiples, l'intensité dans une direction donnée.

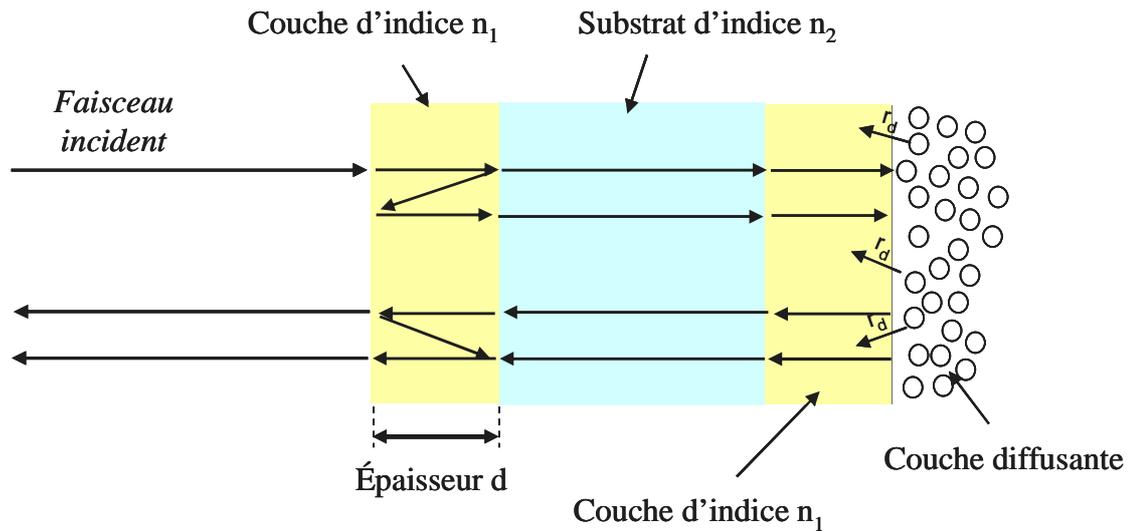


Fig. V.16 : Représentation schématique du trajet optique d'un rayon rétro-réfléchi

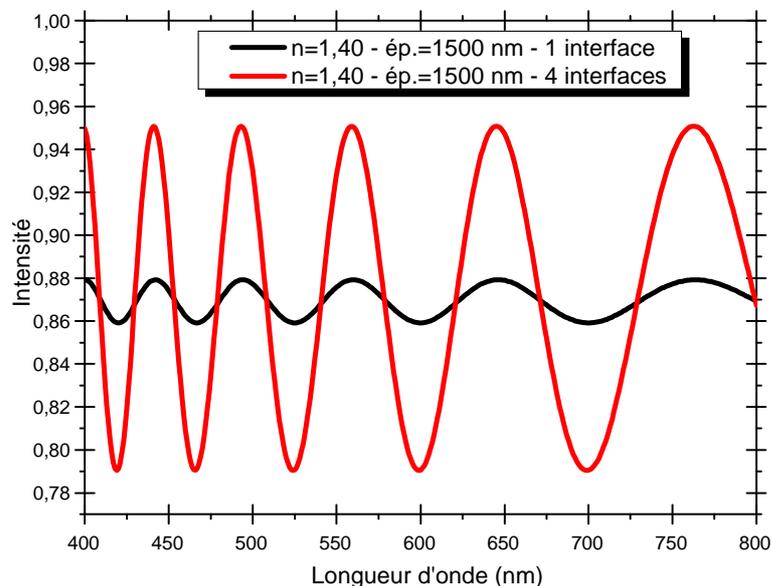
Nous pouvons différencier quatre rayons par les différents trajets qu'ils parcourent ; l'un d'entre eux ne subit aucune réflexion aux deux interfaces considérées, un autre en subit une à chaque interface et les deux autres en subissent une seule, chacun à une interface différente. En ne considérant que ces quatre rayons et en faisant le même raisonnement que celui effectué à propos de la Fig. V.9, puis en effectuant les approximations possibles<sup>10</sup>, nous déduisons que l'intensité globale obtenue dans ce cas peut être approchée avec la formule suivante (V.8):

$$I_{approx} \propto (t_{01}t_{12}t_{20})^2 (t_{01}t_{12}t_{20}r_d)^2 \left[ 1 + 4(r_{12}r_{10})^2 + 4r_{12}r_{10} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_1d\right) \right]$$

<sup>10</sup> Simplification d'un terme  $(r_{12}r_{10})^2 \exp(-2i\varphi)$

Avec  $r_d$  l'amplitude d'un rayon engendré après réflexion diffuse sur le support, que nous avons pris égal à 1 qui est le cas extrême.

Nous voyons que l'expression est du même type que l'équation (V.7) mais le changement principal vient des termes des coefficients de Fresnel, qui vont ici augmenter l'amplitude des interférences. La modification de la distance parcourue, et donc du paramètre  $d$  dans l'expression de la phase montre qu'un léger changement est à prévoir dans celle-ci. En définitive, nous pouvons déduire de ce qui précède que **l'effet interférentiel est accentué dans le cas de la rétroréflexion**. Lorsqu'une couche est déposée sur un substrat plan avec une épaisseur non adaptée, elle n'est pas efficace ; elle le sera encore moins en rétroréflexion. La *Fig. V.17* montre la comparaison des interférences engendrées par un revêtement d'indice  $n=1,40$  ayant une épaisseur de 1500 nm sur une plaque de verre d'indice 1,85 (courbe noire) selon la formule V.7 et pour le cas se rapprochant de celui d'une bille en rétroréflexion selon la formule V.8 (courbe rouge).



*Fig. V.17* : Comparaison des interférences engendrées par un revêtement d'indice  $n=1,40$  ayant une épaisseur de 1500 nm sur une plaque de verre d'indice 1,85 selon la formule V.7 (courbe noire) et selon la formule V.8 (courbe rouge).

Nous remarquons bien une augmentation de l'effet interférentiel dans le deuxième cas. Ajoutons qu'une grande épaisseur de revêtement, comme dans le cas de nos mesures expérimentales de rétro réflexion, engendre de multiples interférences qui diminuent l'efficacité selon la longueur d'onde.

Dans le cas de la modélisation avec le logiciel Zemax, dans le mode utilisé pour modéliser le système, nous n'avons pas pris en compte la phase des rayons lumineux ni la longueur d'onde. L'intensité rétro réfléchi est calculée avec comme seules données les pertes aux interfaces et celles engendrées par la réflexion diffuse. Ce modèle reste valable tant qu'aucun phénomène d'interférence n'apparaît. Pour rendre compte de couches minces il serait nécessaire d'y incorporer les contributions interférentielles.

Les différences observées entre l'expérience et le calcul traduisent l'importance des phénomènes d'interférence dans la réalité pour des couches minces. Elles peuvent en effet s'expliquer par le phénomène d'interférences accentué par le fait que la camera est plus sensible aux rayons ayant une longueur d'onde autour de 550 nm (comme préconisé par la norme) que ceux ayant une longueur d'onde proche des extrémités du domaine du visible.

### **V.3. Conclusion sur les traitements de surface**

Le procédé sol-gel est une technique de polymérisation minérale qui permet d'obtenir des produits d'une grande pureté à basse température. Sa complexité vient du fait qu'elle peut être modulée par une grande variété de paramètres. Au cours de ces recherches pour l'amélioration des propriétés optiques de verres, plusieurs dépôts très différents ont été obtenus à partir des mêmes réactifs. Des paramètres comme le rapport taux de solvant/taux d'alcoxyde, temps de condensation avant dépôt, type de séchage ou traitements thermiques ont été portés à notre attention. Mais d'autres éléments qui n'ont pas été cités peuvent aussi venir modifier les propriétés du matériau final, comme le taux d'humidité et la vitesse de retrait lors du dépôt, la température de condensation, etc. A la vue de cela, nous pouvons dire que le procédé sol-gel est un

procédé complexe mais il a été choisi dans notre cas car elle offre une plus grande modularité sur les méthodes de dépôt qui suivent la formation du gel.

Les films obtenus par « dip-coating » présentent peu de défauts et engendrent tous des **gains non négligeables de transmission**. Un traitement de densification semble augmenter la dureté de la couche et amener celle-ci à avoir des propriétés proche de la silice pure. Un revêtement d'indice 1,37 de 100 nm d'épaisseur semble être idéal pour revêtir une bille d'indice 1,88 pour la rétro réflexion par temps sec. Un revêtement aux propriétés semblables a été obtenu ( $n=1,36$  ; épaisseur=100 nm). Le raisonnement est le même pour recouvrir une bille à très fort indice pour une utilisation par temps de pluie ; pour une bille d'indice 2,65, l'indice idéal du coating est de 1,88 et pour une bille d'indice 2,10 (pour une utilisation avec une structuration du marquage), l'indice optimal du revêtement est de 1,67.

Des dépôts sur des billes commerciales de gros diamètres ont été effectués par plusieurs méthodes. Nous avons pu déposer des revêtements homogènes d'après les observations en microscopie optique. Les dépôts d'une épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$  engendrent une augmentation d'environ 10% de la rétro réflexion mesurée à l'aide du montage expérimental. La différence avec la modélisation a été expliquée par l'étude des interférences engendrées par la couche mince associées à une mesure chromatique. Ce dernier phénomène conforte la nécessité d'un film mince autour de 100 nm afin de s'affranchir des fluctuations d'intensité d'origine interférentielle.

Nous avons donc prouvé à l'aide de deux types de substrat, plaques et billes de verre, que l'application d'un revêtement à bas indice sur une bille d'indice moyen permet d'augmenter la quantité de lumière transmise ou rétro réfléchi.

La mise au point d'une méthode de dépôt de silice sur des billes ainsi que l'étude préalable pour déterminer les paramètres optimaux de dépôt seront des étapes importantes dans l'objectif d'une production à plus grande échelle après avoir déterminé et cerner le coût et la viabilité d'un tel procédé.

#### V.4. Références bibliographiques

- [1] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol-Gel Science, **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press (1990), ISBN-13: 978-0121349707
- [2] Douglas A. Loy, **Sol-gel processing**, Sandia National Laboratories communications
- [3] G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, F. Zhang, **A novel route to control refractive index of sol-gel derived nano-porous silica** films used as broadband antireflective coatings, *Materials Science and Engineering B78* (2000) 135–139
- [4] B.E. Yoldas, D.P. Partlow, **Antireflective graded index silica coating, method for making**, United States Patents No.4535026
- [5] B. E. Yoldas, **Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 & 39 (1980) 81-86
- [6] F. Wang, Z. Luo, Sh. Qing, Q. Qiu and R. Li, **Sol-gel derived titania hybrid thin films with high refractive index**, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 486, Issues 1-2, 3 November 2009, Pages 521-526
- [7] R.B. Pettit and C.J. Brinker, **Use of sol-gel thin films in solar energy applications**, *Solar Energy Materials* 14 (1986) 269-287
- [8] G. W. Scherer, S. Hmreid, E. Nilsen, M. Einarsrud, **Shrinkage of silica gels aged in TEOS**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 202 (1996) 42-52
- [9] G.W. Scherer, **Stress and fracture during drying of gels**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 121 (1990) 104-109
- [10] P.Poobalan S.P., Kamarudin H. and Azizan A., **Fabrication of silica gel by sol-gel method**, School of Materials & Mineral Resources Engineering, USM
- [11] A.Julbe, C.Balzer, J.M. Barthez, C.Guizard, A.Larbot, L.Cot, **Effect Of Non-Ionic Surface Active Agents On TEOS Derived Sols, Gels And Materials**, *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, Vol.4 (1995) 89.
- [12] E. Degn Egeberg and J. Enegeell, **Freeze drying of silica gels prepared from siliciumethoxid**, *Revue de physique appliquée, Colloque C4, Supplément au n°4, Tome 24, Avril 1989* C4-23
- [13] D. Haranath, A. Venkateswara Rao and P.B. Wagh, **Influence of DCCAs on Optical Transmittance and Porosity Properties of TMOS Silica Aerogels**, *Journal of Porous Materials* 6, 55–62 (1999)

- [14] Hiroaki Imai and Masaru Yasumori, and Hiroshi Hirashima, **Significant densification of sol-gel derived amorphous silica films by vacuum ultraviolet irradiation**, J. Appl. Phys., 79 (1996) 8304-8309
- [15] W. Li, S. Seal, E. Megan, J. Ramsdell, K. Scammon, **Physical and Optical properties of sol-gel nano-silver doped silica films on substrate as function of heat treatment temperature**, Journal Of Applied Physics, Vol. 93, 12 (2003), p. 9553-9561
- [16] B.D. Fabes, W.C. Oliver, **Mechanical properties of sol-gel coatings**, Journal of Non-Crystalline Solids, 121 (1990) 348-356
- [17] W. Que, X. Hu, **Optical and mechanical properties of sol-gel silica-titania hard optical coatings derived from methyltrimethoxysilane and tetrapropylorthotitanate as precursors**, Optical Materials 22 (2003) 31-37
- [18] G.M. Pharr, **Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation**, Materials Science and Engineering A253 (1998) 151-159
- [19] O. Pitois, P. Moucheront, C. Weill, **Franchissement d'interface et enrobage d'une sphère**, CR Acad. Sci. Paris, 327 Série IIb (1999) 605-611





## Conclusion Générale

La sécurité routière est un des importants sujets de l'information et du gouvernement, nous n'échappons pas à la communication mensuelle du nombre d'accidents et de tués sur les routes. Les causes de ces accidents sont bien connues (vitesse, alcool, etc.), mais la nuit la faible luminosité des indications et du marquage routier, en particulier par temps de pluie pour ce dernier, sont assurément des facteurs aggravant. Les chiffres de la sécurité routière le montre : de mauvaises conditions climatiques, de part les changements de repères qu'elles entraînent (mauvaise visibilité, "aquaplaning"), engendrent des risques plus grands pour les usagers.

L'amélioration de la sécurité des conducteurs passe donc par un perfectionnement des différents systèmes rétroreflecteurs mis en place pour les aider. Nous nous sommes intéressés durant ces travaux à l'amélioration de la signalisation horizontale, c'est-à-dire des **produits de marquage routiers**.

Les produits de marquage routier sont des matériaux dits "composites" car ils sont composés d'un mélange de matériaux organiques et inorganiques; un liant organique (peinture ou enduit) incluant des charges minérales pigmentées blanc ou jaune constitue le produit de marquage en lui-même, et des produits minéraux déposés à sa surface constituent les éléments rétroreflecteurs (billes de verre). L'ensemble est un considéré comme système rétroreflecteur.

**L'objectif de ce travail était de trouver un système permettant d'améliorer les performances de rétroflexion des produits de marquage routier, notamment de nuit par temps de pluie.**

Devant un tel problème, il était important de rappeler les principes de base de l'optique ainsi que leurs implications dans le phénomène de rétroflexion. Les raisons des limites des systèmes rétroreflecteurs par temps de pluie ont alors pu être comprises. Un état de l'art complet principalement basé sur l'étude de brevets a ensuite été dressé,

pour appréhender les différents systèmes rétroreflecteurs utilisés, ou imaginés pour répondre à notre problématique. Il est apparu que par temps sec, un indice compris entre 1,85 et 2,00 engendre les meilleurs rétroreflexions, et pour une visibilité de nuit par temps de pluie, des billes très hauts indices sont préconisées et souvent associées à des structures en 3D pouvant émerger de l'eau.

Pour confirmer ou infirmer ces résultats, un logiciel de modélisation optique tel que Zemax a été utilisé pour déterminer les meilleurs systèmes théoriques. Cette modélisation nous a permis d'identifier les paramètres influents majoritairement sur la rétroreflexion que sont l'indice de réfraction de la bille et la diffusion du support sur lequel elle est posée. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- Pour une meilleure rétroreflexion par temps sec, le système idéal est une bille d'indice  $n=1,88$  recouverte un revêtement d'indice  $n=1,37$  posée sur un support totalement diffusant.

- Pour une meilleure rétroreflexion par temps humide ou pluvieux, le meilleur système simple est une bille d'indice  $n=2,65$  recouverte un revêtement d'indice  $n=1,85$  posée sur un support totalement spéculaire.

- Une structuration du produit de marquage de façon à former un angle avec la chaussée augmente considérablement la rétroreflexion par diminution de l'angle d'incidence des rayons lumineux et donc des pertes aux interfaces. Sous eau, une bille d'indice  $n=2,10$  posée sur un support structuré possédant un angle de  $30^\circ$  avec la route engendre une rétroreflexion comparable à celle des billes d'indice 1,50 utilisées actuellement.

- Les grandes différences observées entre les systèmes les plus performants sous eau et par temps sec doivent nous orienter vers la mise au point de **deux systèmes différents à utiliser conjointement**.

Toutes ces conclusions ont ensuite servis de base aux diverses études qui ont suivi.

La réflexion diffuse des peintures est donc un paramètre primordial dans le phénomène de rétroreflexion. Nous avons vu qu'elle doit être la plus élevée possible par temps sec et par temps humide dans le cas d'une structuration du produit de marquage. Une étude des réflexions diffuses de plusieurs types de peinture a montré que la meilleure

réflexion diffuse était obtenue pour une couche 250  $\mu\text{m}$  d'une peinture contenant 18% massique de  $\text{TiO}_2$  dilué dans le liant.

Dans l'objectif de rechercher de nouvelles compositions vitreuses à forts indices de réfraction, nous avons étudié l'influence de divers éléments sur la vitrification pour en arriver à une composition présentant de nombreux avantages pour une utilisation pour la rétro réflexion. L'influence de l'introduction d'oxyde de titane et de niobium a par ailleurs été étudiée. Nous avons conclu que ces deux oxydes participent ensemble à la construction d'un réseau 3D à base de  $\text{MO}_6$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}$ ), augmentant la dureté des verres avec le taux de ces oxydes. De part leurs forts indices de réfraction, compris entre 1,87 et 2,00, et ajustables avec le taux d'ions de transition, certains de ces verres peuvent présenter des **rétro réflexions 5 fois supérieures** à celles des verres bas indices actuellement utilisés. En ce qui concerne la rétro réflexion par temps humide, la synthèse de verres à très hauts indices, comme préconisé, d'après les résultats de la modélisation est très difficile. Par la méthode de la cristallisation contrôlée de verres, nous avons approché sur des verres à forts taux d'ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  des indices de 2,10 après traitement thermique. La modélisation a par ailleurs montré que des billes d'indice 2,10 recouvertes d'une couche d'eau, associées à un support incliné de  $30^\circ$  et diffusant engendrent des rétro réflexions semblables à celles des billes faibles indices utilisées actuellement.

En ce qui concerne les traitements de surface, la modélisation a montré que des revêtements bas indices améliorent la transmission et doivent donc améliorer la rétro réflexion lorsqu'ils sont déposés sur des verres de plus hauts indices. Ces résultats ont été expliqués grâce au phénomène d'adaptation d'indice. Le dépôt de silice par « dip-coating » après synthèse par voie sol-gel a pu être effectué sur des verres de différents types et dans chaque cas, un gain non négligeable de transmission est observable. Des mesures expérimentales sur des billes revêtues de silice ont montré un gain de rétro réflexion de 10%. L'étude des interférences engendrées par le dépôt d'une couche mince dévoile que l'épaisseur de cette couche est un paramètre critique pour optimiser les effets. Un coating d'une épaisseur de  $100 \pm 20$  nm d'indice  $n=1,37$  est idéal sur une bille d'indice 1,88.

Pour finir, ces travaux ont permis d'avoir une vue globale des processus optiques qui régissent le phénomène de rétro réflexion. La détermination des systèmes idéaux selon les conditions climatiques nous a amené à proposer diverses solutions permettant une amélioration de la rétro réflexion et donc de la sécurité des usagers de la route. La mise en place de ces solutions doit maintenant faire l'objet d'études pour en évaluer la faisabilité et la viabilité économique, des paramètres qui doivent toujours rester à l'esprit dans le monde de l'industrie.

*Si l'homme n'a pas le pouvoir de modeler le monde à sa convenance,  
il a du moins celui de tailler des verres qui lui permettent de le faire apparaître  
à peu près comme il veut.*

[Georg Christoph Lichtenberg]

# Annexes

Annexe 1 : Les billes pour la rétro réflexion – Tableau de synthèse	149
Annexe 2 : Principe d'un réflectomètre	150
Annexe 3 : Mesure de microdureté Knoop	152
Annexe 4 : Analyse thermique	153
Annexe 5 : Mesure d'indices de réfraction	154
Annexe 6 : Spectroscopie Raman	156
Annexe 7 : Spectroscopie Infrarouge	158
Annexe 8 : Mesure de réflexion diffuse	160
Annexe 9 : Principe de la microsonde de Castaing	161



**Annexe 1 :**  
**Les billes pour la rétroréflexion – Synthèse**

Composition	n	R (mcd/m <sup>2</sup> /lux)	Dureté (kg/mm <sup>2</sup> )	Cr (MPa)	T (°C)	Référence
Non donnée	1,5		770	400 ± 100	1450-1700	47
Non donnée	1,75		602			47
Non donnée	1,9		566			47
<b>SiO<sub>2</sub> majoritaire</b>	1,48 - 1,55	200-458				6
<b>CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	1,6 - 1,65					7
<b>SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-ZnO</b>	1,59 - 1,63	>700	500-600 (HV)	> 350	1450-1550	12
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-PbO-BaO</b>	2,14 - 2,47					13
<b>TiO<sub>2</sub>-PbO</b>	2,48 - 2,51				1000-1400	14
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO</b>	2,12 - 2,67					15
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	2,27 - 2,59				~ 1000	16
<b>BaO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,85 - 2,00	(114)*			1150-1250	17
<b>BaO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,82 - 1,95				1100-1300	18
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	2,24 - 2,43			>700	~ 1700	19
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	2,56 - 2,60					20
<b>TiO<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub></b>	1,85 - 2,00				1100-1450	21
<b>BaO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,85 - 2,00			140kg/mm <sup>2</sup>	1250	22
<b>BaO-TiO<sub>2</sub>-CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,30 - 2,43				~ 1700	23
<b>TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-</b>	2,28 - 2,40	300- 1000		>700	~ 1700	24
<b>ZrO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,11 - 2,22		991-1097 (HV)	580-2236	1400-1600	25
<b>TiO<sub>2</sub>- BaO-ZnO- ZrO<sub>2</sub></b>	2,10 - 2,21					26
<b>TiO<sub>2</sub>-BaO-PbO-ZrO<sub>2</sub></b>	2,15 - 2,22				~ 1250	27
<b>TiO<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub></b>	1,91 - 2,10					28
<b>TiO<sub>2</sub>-BaO-ZnO</b>	1,88 - 2,25					29
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub></b>	1,63 - 1,82			2324-7374 kg/cm <sup>2</sup>	1350	30
<b>TiO<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub>-CaO</b>	1,68 - 1,95				1100-1400	36
<b>ZrO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,70 - 2,00					37
<b>TiO<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub>-</b>	1,60 - 2,00	150- 2450				38
<b>SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	> 1,60					40-41
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,9					31
<b>TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SrO</b>	2,17 - 2,58					33
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,24 - 2,67					45
<b>ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,83 - 1,92		846-1407 (HK)	1720-2064		46
<b>ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	1,76 - 1,82	80 % (6)	464-1854 (HK)			47
<b>ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	1,76 - 1,77	1188	703-1005 (HK)			48
<b>ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (-CaO)</b>	1,69 - 1,81		724-1390 (HV)			49
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		100 % (20)		423		50

\* Valeur relative par rapport à la valeur 100 d'une bille de silice.

## **Annexe 2 :**

### **- Principe d'un réflectomètre -**

Un réflectomètre est un appareil permettant de mesurer les propriétés de réflexion des marquages routiers illuminés par les phares des véhicules. Il en existe différents types, mais le principe de mesure généralement constaté reste le même, celui-ci est décrit ci-dessous.

Les *Fig. 1* et *2* montrent respectivement une photographie d'un appareil (Delta LTL2000S) et le schéma des rayons lumineux dans cet appareil, comme spécifié dans la norme EN1436. Comme défini, la route est illuminée avec un angle de  $1,24^\circ$  et la lumière réfléchie est collectée à un angle de  $2,29^\circ$ , de manière à reproduire au mieux les conditions de vision d'un conducteur situé à 1,20 mètres de haut et à une distance de 30 mètres du marquage. La sensibilité spectrale du capteur est rendue identique à celle de l'œil grâce à un filtre optique. Une compensation électronique est effectuée pour éliminer les faux signaux dus à la lumière du jour.

La tour du réflectomètre contient le système d'illumination et d'observation, et l'électronique de contrôle. En bas de la tour, un système optique équipé d'un miroir envoie un faisceau lumineux vers le tapis routier à travers une fenêtre optique. Un capot de protection en polymère recouvre la zone de mesure. Le champ d'illumination de l'instrument est de 200 mm x 43 mm et le champ d'observation est d'approximativement 400 mm x 60 mm. Les dimensions sont indiquées pour des surfaces planes (pour les marquages routiers réels, non plats, les champs sont allongés). Le champ de mesure est identique au champ d'illumination. Le champ d'observation plus grand permet de s'affranchir de certaines inhomogénéités présentes sur le marquage.



Fig. 1: Photographie du réflectomètre Delta LTL2000S

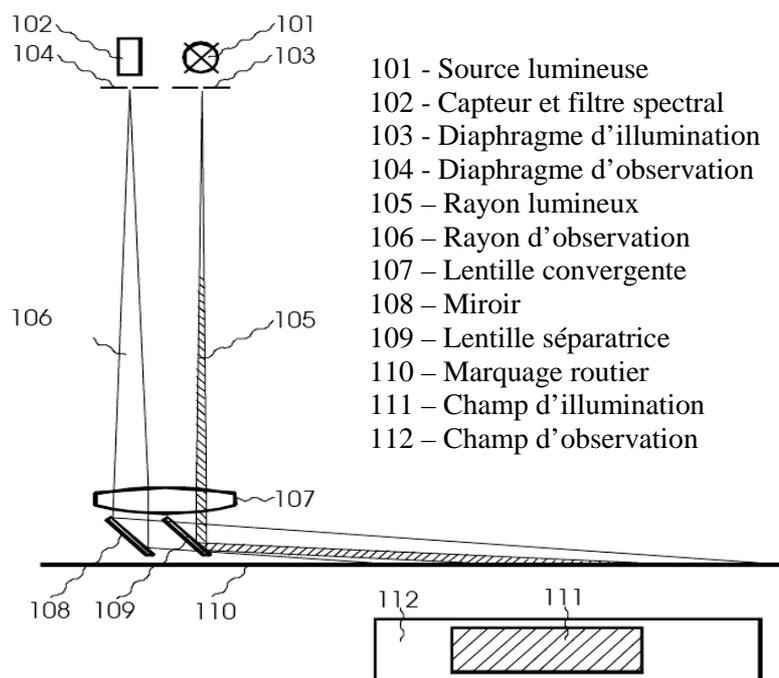


Fig. 2: Représentation des rayons lumineux dans un réflectomètre

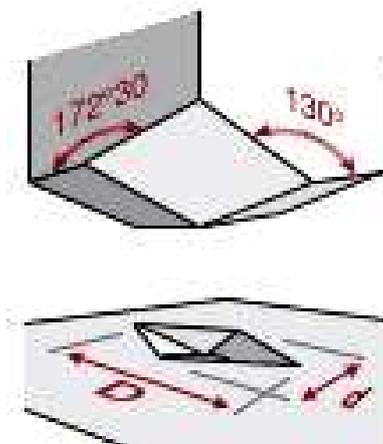
### Annexe 3

#### - Mesure de microdureté Knoop -

L'essai de Knoop permet la mesure de dureté des matériaux fragiles comme le verre et la céramique. Le pénétrateur en diamant, spécifique à cette mesure, est de forme pyramidale à base rectangulaire avec un angle de  $172^{\circ}30'$  entre deux faces opposées et  $130^{\circ}$  pour les deux autres faces (*Fig. 3*). L'essai est effectué à l'aide d'un appareil Leica WMHT Auto équipé d'une caméra vidéo CCD. Une charge de 100 gramme-force (= 0,981N) est appliquée durant 10 secondes. La longueur et la largeur de l'empreinte sont mesurées à l'aide d'un microscope, et la dureté de Knoop (HK) du matériau est donnée par la formule suivante :

$$HK = \frac{1,451.F}{D^2} \quad (1)$$

où  $F$  est la charge en Newton (ou en kilogramme) et  $D$ , la longueur, en millimètre de la grande diagonale. Elle s'exprime en  $N.mm^{-2}$  ou  $kg.mm^{-2}$ . Les valeurs présentées résultent d'une série de 10 mesures réparties sur l'ensemble de l'échantillon.

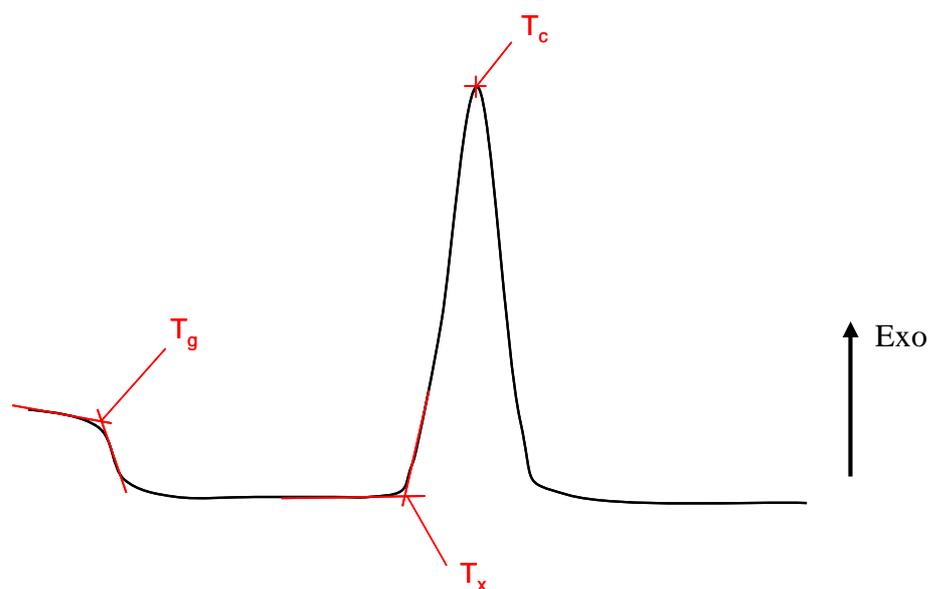


*Fig.3:* Pointeur et son empreinte utilisés pour la mesure de dureté Knoop

## Annexe 4

### - Analyse thermique -

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que les températures de début de cristallisation ( $T_x$ ) ont été déterminées par analyse thermique. Un appareil Netzsch DTA 4040 PC a été utilisé. Une masse d'échantillon comprise entre 50 et 100 milligrammes est introduite dans un creuset en platine, l'analyse est effectuée sous air avec une rampe de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . La température de transition vitreuse  $T_g$  est déterminée au niveau du changement de pente, et la température  $T_x$  au pied du pic de cristallisation correspondant. Un thermogramme typique des verres étudiés et les températures caractéristiques sont représentés sur la *Fig. 4*.

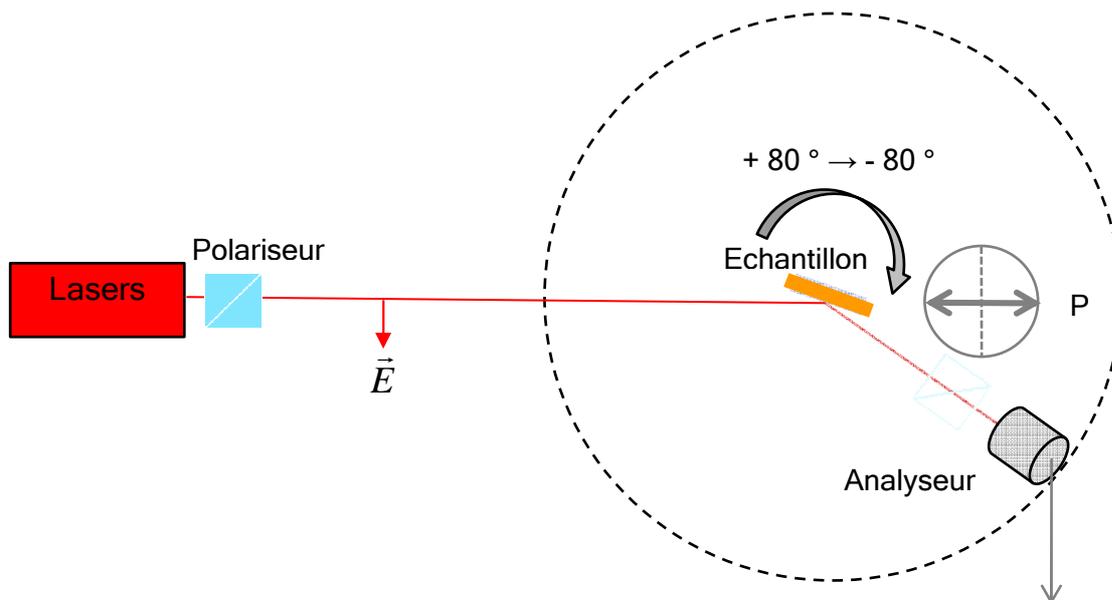


*Fig. 4:* Thermogramme typique des verres étudiés et températures remarquables

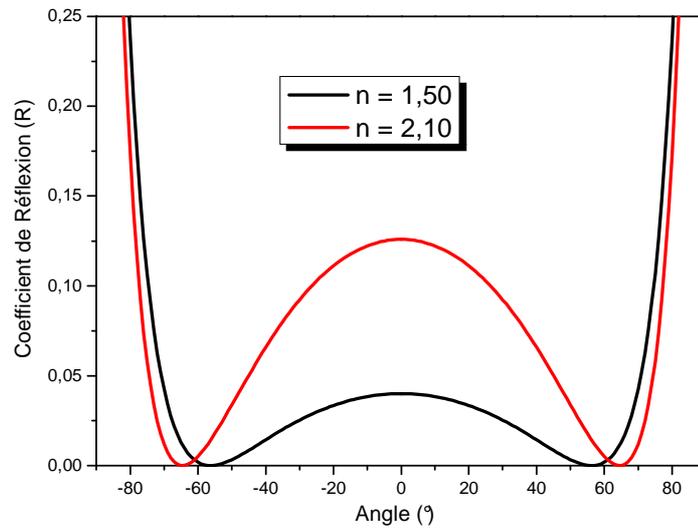
## Annexe 5

### - Mesures d'indices de réfraction -

La mesure de l'indice de réfraction linéaire utilisée repose sur la technique de l'angle de Brewster. Cette technique optique d'analyse de surface est fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane, comme le montre le schéma du montage illustré par la *Fig. 5*. Un faisceau laser de 532 nanomètres de longueur d'onde (correspondant à la couleur verte et très proche du maximum de sensibilité de l'œil) **polarisé parallèlement** au plan d'incidence horizontal, est focalisé sur la surface polie de l'échantillon. Celui-ci est positionné sur un support motorisé en rotation de haute précision autour d'un axe vertical. L'intensité réfléchie est obtenue en fonction de l'angle d'incidence. Les domaines angulaires positif et négatif sont étudiés, les pas sont de un degré, le temps d'acquisition par pas est de trois secondes. Le programme Labview contrôle l'ensemble et permet l'acquisition des données. Des scans angulaires typiques de deux verres sont présentés en *Fig. 6*.



*Fig. 5* : Schéma du montage de mesure d'indices de réfraction



*Fig. 6:* Scans angulaires typiques obtenus pour la mesures d'indice de réfraction pour un verre d'indice  $n=1,50$  et un verre d'indice  $n=2,10$ .

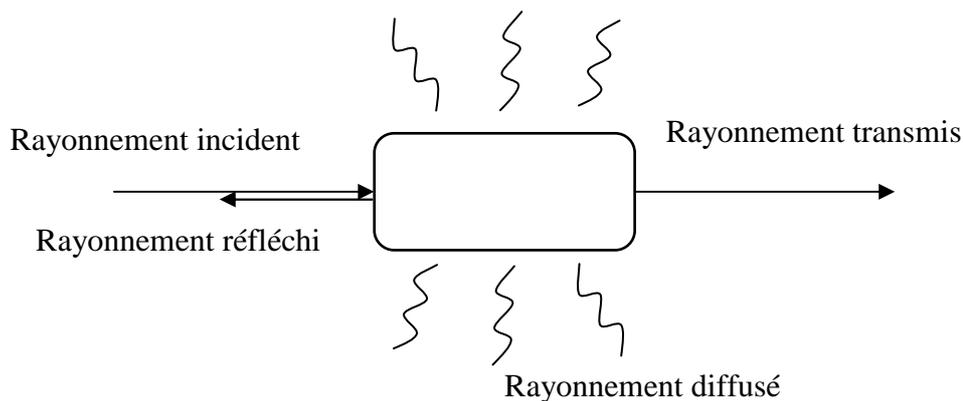
Une fois enregistré, le scan angulaire est ajusté à l'aide d'un programme spécial développé par V. Rodriguez en fonction des divers paramètres de mesures, la valeur de l'indice de réfraction peut être obtenue avec une précision de  $\pm 0,001$  pour une face quasi-parfaite. Pour être en accord avec les indices de réfraction donnés dans la modélisation, les indices des verres seront donnés avec une précision de  $\pm 0,01$ .

## Annexe 6

### - Spectroscopie Raman -

#### 1. Principe de la spectrométrie Raman

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de ce faisceau est transmise, une autre est réfléchi, et une infime partie est diffusée dans toutes les directions (*Fig. 7*). L'analyse spectrale de ce rayonnement diffusé montre que la majeure partie possède la même fréquence que l'onde incidente, c'est la **diffusion Rayleigh**, et une très faible quantité (de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  fois l'intensité incidente) est diffusée à des fréquences différentes  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ ; c'est l'**effet Raman**.



*Fig. 7:* Représentation d'un rayon incident sur un échantillon et des différents rayonnements émis

Le spectre des changements de fréquences  $\Delta\nu_i = |\nu_0 - \nu_i|$  est caractéristique de l'échantillon, mais pas de la source utilisée. En conséquence, les **déplacements Raman**  $\Delta\nu_i$  sont reliés aux propriétés moléculaires du composé étudié et correspondent aux fréquences de vibration de la molécule.

Ces nouvelles fréquences de vibration sont la conséquence de changements de polarisabilité, induits par le champ électrique de l'onde excitatrice, selon l'équation :

$$\vec{P}_{induit} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (4)$$

Avec  $\vec{E}$  oscillant à la fréquence  $\nu_i$  de sorte que :  $E = E_0 \cos(2\pi\nu_i t)$

Il y aura une activité Raman lorsque la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale  $Q$  sera non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une **variation de la polarisabilité** de la molécule.

Dans ce cas, nous avons :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial Q} \right) = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot E \quad (5)$$

Et,

$$I_{Raman} \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (6)$$

La spectrométrie Raman est donc un moyen très efficace pour mettre en évidence les différents groupements élémentaires qui constituent la charpente des verres. Les **entités fortement polarisables** telles que les liaisons Ti-O ou Nb-O auront un signal très fort avec cette technique, elle est ainsi parfaitement adaptée à l'étude de nos compositions.

## 2. Conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été collectés entre  $200 \text{ cm}^{-1}$  et  $2000 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante à l'aide d'un appareil de micro-Raman confocal Labram (Horiba/Jobin-Yvon) en rétrodiffusion. Une excitation laser à  $532 \text{ nm}$  est utilisée. Le spectrophotomètre inclut un filtre Notch rejetant la diffusion Rayleigh, un microscope équipé d'un objectif x100 et un détecteur CCD refroidi. La résolution spectrale typique utilisée avec ce système est de  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

## Annexe 7

### - Spectroscopie Infrarouge -

#### 1. Principe de la spectrométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par les modes de vibration d'une molécule. Contrairement à la spectroscopie Raman, présentée juste avant et qui se base sur la diffusion d'une partie du rayonnement, la spectroscopie infrarouge nécessite une propagation du rayonnement à travers le matériau, et doit donc prendre en compte les constantes optiques  $n$  et  $k$ . Seuls les modes de vibration induisant une **variation du moment dipolaire** seront absorbés, de telle sorte que :

$$I_{IR} \propto \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \quad (7)$$

Une liaison chimique particulière peut absorber une radiation IR dont la fréquence est égale à sa fréquence de vibration et ainsi passer d'un état fondamental à un état excité. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (à  $\nu_0$ ) est caractéristique de chacune des liaisons chimiques de la molécule ou du matériau analysé. Les informations contenues dans un spectre infrarouge sont donc directement liées à la structure locale des groupements au sein du matériau.

Nos verres ne sont pas transparents dans les domaines Moyen et Lointain Infrarouge (MIR et LIR), en conséquence, le spectre IR d'un échantillon est mesuré en réflexion quasi-normale. Avec cette technique, la réflectance  $R$  de l'échantillon dépend des constantes optiques  $n$  et  $k$ , tel que :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

En transmission, la technique est sensible à une variation de l'amplitude du faisceau alors qu'en réflexion elle est plutôt sensible au déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfléchie à l'interface. Ce déphasage  $\delta$  peut être calculé à partir des relations de Kramers-Kronig, si l'on connaît les valeurs de R sur un large domaine de fréquence. La détermination de  $\delta$  et R en fonction de la fréquence permet ensuite de remonter aux valeurs de  $n(\nu)$  et  $k(\nu)$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , qui permet de reconnecter nos données avec les spectres de transmission IR, est ensuite calculé avec la formule suivante<sup>11</sup> :

$$\alpha = 4\pi\nu.k \quad (9)$$

## 2. Conditions expérimentales

Les spectres sont enregistrés de  $100 \text{ cm}^{-1}$  à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Nicolet 6700 à transformée de Fourier Thermo Scientific. Un total de 100 scans est moyenné avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . La chambre du spectromètre est purgée avec de l'air sec pour minimiser la présence de  $\text{CO}_2$  et de vapeur d'eau. La réflectance est enregistrée avec un angle d'incidence de  $12^\circ$ . Une analyse par Kramers-Kronig est ensuite effectuée pour déterminer les constantes optiques et recalculer le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

---

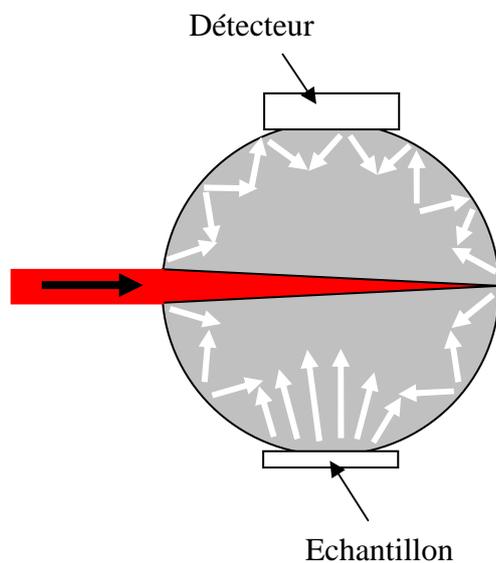
<sup>11</sup>E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A., Karakassides and G.D. Chryssikos, **Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses**, J. of Non-Cryst. Solids, 126 (1990) 52-67

## Annexe 8

### - Mesure de réflexion diffuse -

Dans notre étude, des mesures de réflexion diffuse ont été utilisées pour déterminer le pourcentage de diffusion des peintures commerciales, dont les résultats sont présentés dans le chapitre IV.

La technique repose sur la comparaison entre la diffusion dans le visible (200 nm – 800 nm) de nos échantillons et celle d'un échantillon blanc de référence. Pour les mesures, un Varian Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration est utilisé. L'intérieur de cette sphère est parfaitement réfléchissant ; le faisceau lumineux pénétrant à l'intérieur subi de multiples réflexions, parmi lesquelles celles dues à l'échantillon, et le détecteur analyse la quantité de lumière qu'il reçoit (*Fig. 8*). L'échantillon de référence, une poudre de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ , est considéré comme parfaitement diffusant sur l'intervalle analysé, les résultats sont exprimés en pourcentage de réflexion diffuse.



*Fig. 8:* Vue en coupe de la sphère d'intégration utilisée pour les mesures de réflexion diffuse

## **Annexe 9**

### **- Principe d'analyse par Microsonde de Castaing -**

La microsonde de Castaing (en anglais Electron Probe MicroAnalysis, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire non destructive basée sur l'interaction rayonnement-matière. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

#### **Principe de fonctionnement**

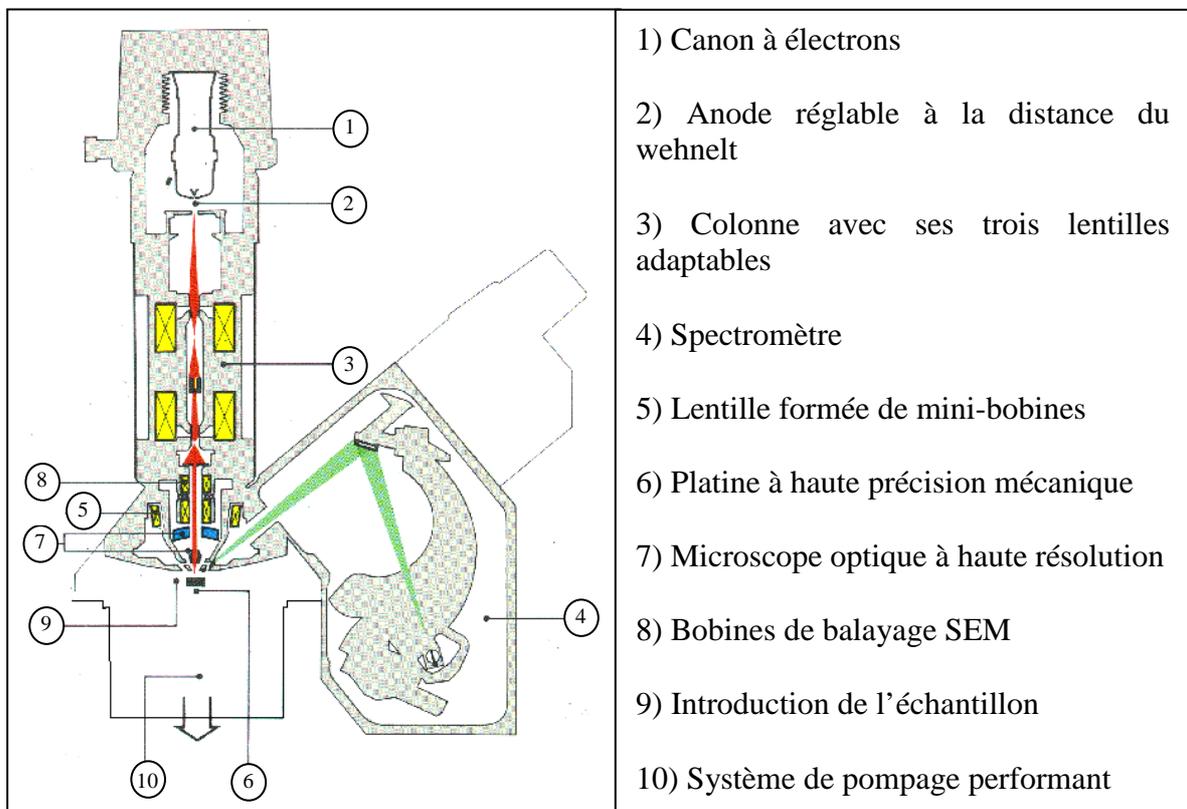
Un faisceau d'électrons fortement accélérés irradie une faible surface, de l'ordre du micron carré, de l'échantillon prélevé. Le rayonnement émergent est ensuite analysé dans un spectromètre afin d'identifier les différentes radiations caractéristiques qui le composent et de connaître ainsi les éléments présents dans le volume concerné ( $1 \mu\text{m}^3$ ). Il est ainsi possible de quantifier ces informations en comparant les intensités des rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon, à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence.

La microsonde utilisée est couplée à un microscope électronique à balayage. L'analyse du spectre X de l'échantillon peut se faire par deux méthodes :

- Par dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy), c'est à dire que les rayons X émis après excitation par les électrons sont séparés par diffraction sur un cristal,
- Par dispersion de l'énergie (ou EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy), le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon X émis

Le détecteur EDS utilisé est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un photon X d'énergie  $E_0$  produit dans le cristal un nombre  $N$  de paires électrons-trous proportionnel à l'énergie du photon. La charge collectée par les électrodes aux bornes

d'une capacité en série avec un préamplificateur est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident: Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. Les différences raies observées pour chaque élément correspondent aux transitions électroniques engendrées par le rayonnement X. Par exemple, la raie  $K\alpha$ , la plus intense, apparaît à une énergie correspondant à la transition d'un électron de la couche L à la couche K de l'atome analysé. La raie  $K\beta$  correspond à une transition entre la couche M et la couche K.



- 1) Canon à électrons
- 2) Anode réglable à la distance du wehnelt
- 3) Colonne avec ses trois lentilles adaptables
- 4) Spectromètre
- 5) Lentille formée de mini-bobines
- 6) Platine à haute précision mécanique
- 7) Microscope optique à haute résolution
- 8) Bobines de balayage SEM
- 9) Introduction de l'échantillon
- 10) Système de pompage performant

Fig. 9 : Description de l'appareillage d'une microsonde de Castaing



## **Résumé:**

Ce travail porte sur le développement de nouveaux matériaux permettant d'améliorer la visibilité des produits de marquage routier en toutes conditions climatiques.

Les études se sont tout d'abord dirigées vers une étude théorique des principes optiques régissant le phénomène de rétro réflexion, puis sur la modélisation de ces phénomènes à l'aide d'un logiciel, pour déterminer les systèmes rétro réflecteurs idéaux par temps sec et par temps humide. De nouveaux verres ayant les propriétés optiques et mécaniques adéquates à ce genre d'applications ont ensuite pu être synthétisés. Des traitements de surface ont enfin été appliqués pour améliorer encore ces propriétés, grâce au phénomène d'adaptation d'indice et à l'étude des interférences dues aux dépôts de couches minces.

## **Mots clés:**

- Rétro réflexion
  - Matériaux composites
  - Verres
  - Traitements de surface
  - Modélisation
  - Propriétés optiques
- 

**Title:** Optical properties of new composite materials for visualization.

## **Abstract:**

This work deals with the development of new materials for improving the visibility of road markings in all weather conditions.

The studies moved towards a theoretical study of optical properties responsible for retro reflection, then towards the establishment of a pattern of these phenomenon with the Zemax software in order to determine ideal retro reflective systems for dry and wet weather. New glasses having the ideal optical and mechanical for these applications were synthesized. Surface treatments have been used to improve these properties, by the study of the interference phenomena induced by thin layers deposited on substrates.

## **Keywords:**

- Retro reflection
- Composites materials
- Glasses
- Surface treatments
- Pattern establishment
- Optical properties