

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : Génie Mécanique

Option: transport et distribution des hydrocarbures

Réf:.....

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER

Thème

**Étude et Analyse Thermique des Verres à
Base d'Antimonite**

Présenté par:

Mohamed ridha HASSAINE

Proposé et dirigé par:

Dr. Abdelmalik BOULEGROUN

Promotion : Juin 2017

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes parents en témoignage de tout mon amour.

A toute ma famille.

A tous mes collègues et amis.

Remerciements

D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.

Tous le respect et les mots de remerciements à notre encadreur Dr. Abdelmalik Boulegroun, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.

Nous remercions vivement Dr. Sediralakhedhar le président de jury et l'examineur Dr. masserieltaher, qui ont bien accepté de juger notre travail.

Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de génie mécanique, tous les participants à notre formation.

Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci

Liste des Figures

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les verres.

Figure I.1 : Variation thermique du volume spécifique $V(H)$ en fonction de la température T .

Figure I.2 : Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. Si, O: Oxygène

Figure I.3: Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique).

Figure I.4 : «Fer de lance» tsimshian en obsidienne, du Yukon et de l'Alaska

Figure I.5: (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.

Figure (I.6): Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

Chapitre II : Techniques Expérimentales de Caractérisation.

Figure II.1 : DSC Q20 (TA Instruments).

Figure II.2 : Schéma d'une cellule DSC.

Figure II.3 : Courbe DSC du verre 68.57Sb₂O₃-10K₂O-11.43WO₃-10PbO.

Figure II.4 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.

Figure II.5 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.

Figure II.6 : (a) Schéma de l'indentateur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau.

Figure II.7: Microduromètre Matsuzawa MXT 70.

Chapitre III :

Propriétés physique et mécanique des verres dans les deux systèmes



Liste des Figures

Figure III.1 : Photographie des échantillons du système SLM : $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$.

Figure III.2 : Photographie des échantillons du système SNZ : $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}x\text{ZnO}$.

Figure III.3 : Le spectre EDS du verre SNZ5.

Figure III.4 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle des verres $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}x\text{ZnO}$.

Figure III.5 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle des verres $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$.

Figure III.6: Evolution de la température de transition vitreuse avec la concentration molaire (a) : de ZnO des verres $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}x\text{ZnO}$. (b): de MoO₃ des verres $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$.

Figure III.7 : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de ZnO dans les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}x\text{ZnO}$.

Figure III.8 : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de MoO₃ dans les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$.

Figure III.9 : Courbe TMA du verre du $45\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}35\text{MoO}_3$.

Figure III.10 : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration molaire de ZnO.

Figure III.11: Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de MoO₃ des verres dans le système $(80 - x)\% \text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\% \text{Li}_2\text{O-} x\% \text{MoO}_3$.

Figure III.12 : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration de ZnO des verres dans le système $(80 - x)\% \text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\% \text{Na}_2\text{O-} x\% \text{ZnO}$.

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les verres

Tableau I.1 : Evolution du rapport Fc/Fa pour quelques halogénures formateurs.

Chapitre III :

Propriétés physique et mécanique des verres dans les deux systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O- ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$.

Tableau III.1 : Compositions nominales et analysées des échantillons verres du système $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-xZnO}$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20).

Tableau III.2 : Compositions nominales et analysées des échantillons verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$ ($x=10, 20, 30$ et 40).

Tableau III.3 : série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-xZnO}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25$).

Tableau III.4 : série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$).

Tableau III.5 : Densité et volumes molaires des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-xZnO}$.

Tableaux III.6: Densité et volumes molaires des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{M}_2\text{O-xMoO}_3$.

Tableau III.7: Coefficients de dilatation thermique des verres étudiés.

SOMMAIRE

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction générale.....	1

Chapitre I : GENERALITES SUR LES VERRES

I.1 Introduction	3
I.2 Généralité sur les verres et l'état vitreux	3
I.2.1 Histoire.....	3
I.2.2 Définition du verre	3
I.2.3 Définition de l'état vitreux	4
I.3 Formation de verre et condition de vitrification	5
I.3.1 Modèle de Goldschmidt	6
I.3.2 Modèle de Zachariasen	6
I.3.2.1 Les oxydes formateurs de réseau.....	7
I.3.2.2 Les oxydes modificateurs de réseau.....	7
I.3.2.3 Les oxydes intermédiaires de réseau.....	8
I.3.3 Modèle de Poulain.....	8
I.4 Classification du verre.....	9
I.4.1 Verre naturel.....	9
I.4.2 Verre artificiel.....	9
I.4.2.1 Verre d'oxyde.....	9
I.4.2.2 Verre d'oxydes lourds.....	11
I.4.2.3 Verre de Chalcogénures.....	12
I.4.2.4 Verre d'Halogénures.....	12
I.4.2.5 Verres de Fluorures.....	12

Sommaire

I.4.2.6 Verre Organiques.....	13
I.4.2.7 Verre métallique.....	13
I.5 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux.....	13
I.5.1 Structure d'oxyde d'antimoine.....	13
I.5.2 La transition sénarmontite-valentinite.....	14
I.5.3 L'oxydation.....	15
I.5.4 Les propriétés physiques de Sb ₂ O ₃	15
I.5.5 Propriétés chimiques.....	16
I.6 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine.....	16
I.7 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine.....	18
Bibliographie.....	19

Chapitre II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES DES CARACTERISATIONS

II.1 Introduction.....	20
II.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage 'DSC'.....	20
II.2.1 Présentation.....	20
II.2.2 Principe expérimental de mesure de T _g , T _x , T _p , T _f	22
II.3 Dilation thermique linéaire.....	24
II.3.1 Présentation.....	24
II.3.2 Principe expérimental de mesure de α	25
II.4 Masse volumique.....	27
II.4.1 Présentation.....	27
II.4.2 Principe expérimental de mesure.....	27
II.4.2.1 Méthode de pycnomètre.....	27
II.4.2.2 Méthode de poussée d'Archimède.....	28
II.5 Microanalyse chimique.....	28
II.6 Microdureté Vickers.....	29
II.6.1 Présentation.....	29
II.6.2 Principe expérimental de mesure.....	30
II.7 Conclusion.....	32
Bibliographie.....	33

Chapitre III: Propriétés physique et mécanique des verres dans les deux

Sommaire

systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O- ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$

III.1 Introduction.....	34
III.2 Résultats	34
III.3 Caractérisation	35
III.3.1 Microanalyse chimique	35
III.3.1 Températures caractéristiques	37
III.3.2 Masse volumique.....	41
III.3.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA).....	44
III.3.5 Micro dureté Vickers.....	46
III.4 Conclusion	48
Conclusion générale.....	49

Introduction générale

Introduction générale

Le matériau verre a fasciné depuis la nuit des temps. Son aspect translucide, les multiples couleurs qu'il peut revêtir, sa capacité de provoquer l'émerveillement et de susciter l'idée du sacré en ont fait un matériau de choix pour la décoration et l'embellissement des cathédrales du Moyen-Age. Pourtant, au fil des siècles, ces objets, utilisés bien dans le bâtiment que dans l'industrie de l'emballage, ou bien encore dans les secteurs de la lunetterie, des ampoules d'éclairage, etc. Les progrès techniques et scientifiques de notre siècle ont considérablement élargi son champ d'application dans des secteurs de haute technologie, dans différents domaines (mécanique, médecine, génie civileetc.).

Les verres traditionnels dont l'emploi s'est généralisés dans tous les domaines technologiques, sont formés à partir de silicates, borates ou phosphates. Il existe cependant beaucoup d'autres verres minéraux dont les éléments vitrificateurs majeurs sont différents: sulfures, chalcogénures, halogénures ou ammiages métalliques. Si l'on se limite aux oxydes, beaucoup de verres d'oxydes lourds ont été identifiés et décrits. Ce sont par exemples des verres de germinâtes, d'aluminates, de tellurites, de tungstates, molybdates, vanadates, antimonite. On les regroupe parfois sous l'appellation de "verres d'oxydes de métaux lourds" ou "Heavy Metal Oxide Glasses (HMOG)". Cette famille de verre fait actuellement l'objet de nombreuses études en raison de propriétés physiques remarquables. Parmi celle-ci on notera la conduction électrique, mais ce sont surtout les propriétés optiques qui ont focalisé le maximum d'attention.

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication : les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composants actifs. De nombreuses recherches ont donc été effectuées sur d'autres matériaux susceptibles de réunir les propriétés optiques, spectroscopiques et thermomécaniques requises pour réaliser un amplificateur optique.

Les verres d'oxyde lourds ont des indices de réfraction plus élevé que les verres ordinaires et leur fenêtre optique s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge. Récemment, les recherches se sont tournées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 qui fait

partie des verres d'oxydes lourds. Ce verre possède une transparence dans l'IR jusqu'à 8 μ m. Dans le premier chapitre nous présentons les notions générales sur les verres en rappelant les définitions, élaboration de verre, l'état vitreux, classification selon Zachariasen et leur propriété. Une partie de ce chapitre est réservée à une vue sur l'oxyde d'antimoine, ainsi qu'un bref aperçu sur la notion de couleurs dans les verres.

Le second chapitre est consacré essentiellement à la description de différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux.

Le troisième chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation des verres des deux systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$. Une série d'échantillons dans ces derniers systèmes ont été choisis pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation des oxydes de zinc et molybdène sur plusieurs propriétés physiques et mécaniques. Des analyses par diffraction aux rayons x ou chimiques ont été menées pour contrôler l'état vitreux ou suivre les compositions des échantillons. Des caractérisations thermiques, et mécaniques et autres ont été réalisées.

Chapitre I
Généralités sur les verres

I.1 Introduction

Depuis longtemps, le verre signifie une partie importante dans la vie à cause de leur application multiple. En évolution constante, elles sont favorisées par une immense palette de propriétés physiques ajustables en raison de la grande flexibilité de compositions qu'autorise le matériau verre.

On va présenter dans ce chapitre quelques conceptions sur les verres : définition, Élaboration, proration... Ensuite, une représentation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 , leur intérêt. Enfin une description générale sur l'utilisation des transitions dans les verres et certaines notions sur les verres.

I.2 Généralité sur les verres et l'état vitreux

I.2.1 Histoire

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX^{ème} siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée de connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en oeuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple).

I.2.2 Définition du verre

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de côté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe au rayon x c'est -à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'y a pas aucune périodicité dans l'arrangement des atomes.

Pour mieux comprendre le verre il faut passer à la définition de l'état vitreux comme nous verrons plus tard.

I.2.3 Définition de l'état vitreux

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire.

Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (Figure I-1) [1]. En partant d'un liquide aux températures élevées,

Lors de refroidissement le volume V décroît; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_F) deux phénomènes peuvent se produire: pour un traitement de durée infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cet état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3).

Dans le deuxième cas si le refroidissement est continu et rapide le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieure à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une courbe de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse ; cette courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant

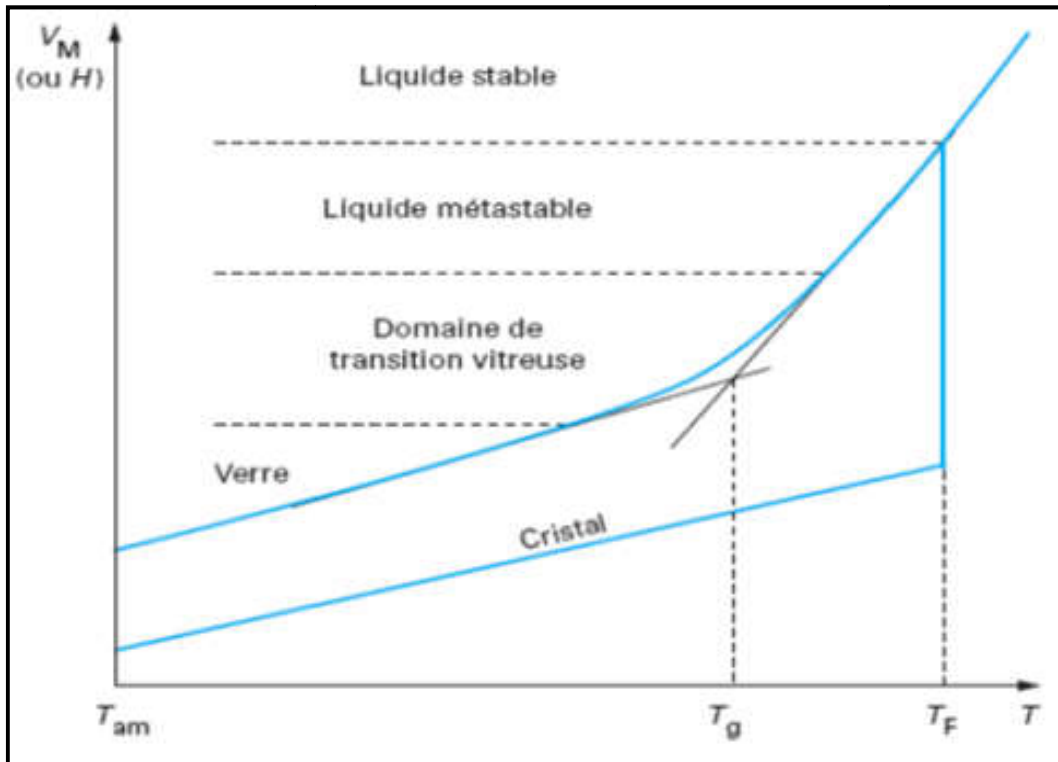


Figure. I.1 : Variation thermique du volume spécifique $V(H)$ en fonction de la température T , définition des températures caractéristiques [1].

T_g : température de transition vitreuse.

T_F : température de fusion.

A chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température pendant; quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de 10¹³, pour le verre silicaté.

Donc selon Zarzyckionpeu redéfinir le verre comme un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse.

I.3. Formation de verre et condition de vitrification

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. Ils sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations concernant la nature de la liaison. Parmi ces modèles on citera les suivants [2]:

I.3.1 Modèle de Goldschmidt

En 1926, Goldschmidt, influencé par les études sur les cristaux, tentait de prévoir l'existence des verres d'oxyde mono composants en calculant la valeur du rapport des rayons cationique et anioniques au rapport :

$$R_g = R_{\text{cation}}/R_{\text{anion}}$$

Pour des valeurs de R_g élevées ($>$ à 0.30), on observe que la vitrification est difficile. Pour les valeurs inférieures, on obtient facilement des verres. BeO , difficile à vitrifier, en fait l'exception [2].

I.3.2 Modèle de Zachariasen

En 1932 Zachariasen a repris le problème de BeO [3]. Il était fondée a son analyse sur les considérations suivants:

- Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblable.
- Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement.

Zachariasen avait proposé des quatre conditions essentiels aux quels devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde AXOY.

- 1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygène forment ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraèdre).
- 2- Ces polyèdre ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.
- 3- Aucun oxygène échange à plus de deux cations A.
- 4- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres [1]. Les règles précédent sont proposées pour les oxydes simples et lorsqu'on ajoute aux ces oxydes des oxydes alcalin M_2O ou alcalino-terreux MO il faut que: L'échantillon contienne un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs).

5- Certaines atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas avec d'autres cations M.

6- A partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes [2].

I.3.2.1 Les oxydes formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre : SiO₂, GeO₂, B₂O₃, As₂O₃, P₂O₅. La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « pontant », sommet commun à deux tétraèdres [2].

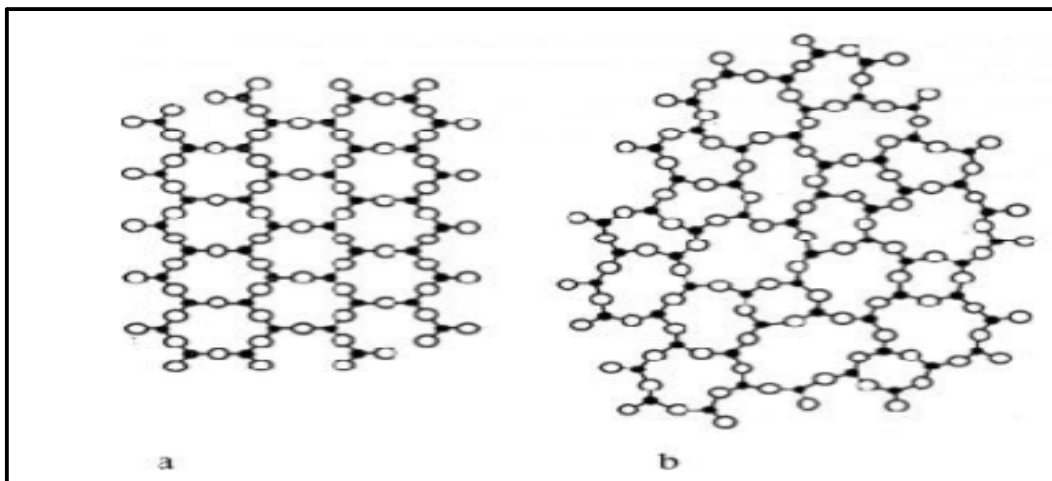


Figure (I.3): Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ●: Si, ○: Oxygène [1].

I.3.2.2 Les oxydes modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin (Li₂O, Na₂O et K₂O), et les alcalino-terreux (CaO, BaO) ces oxydes ne peuvent former verre a eux tout seuls. I Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités [1].

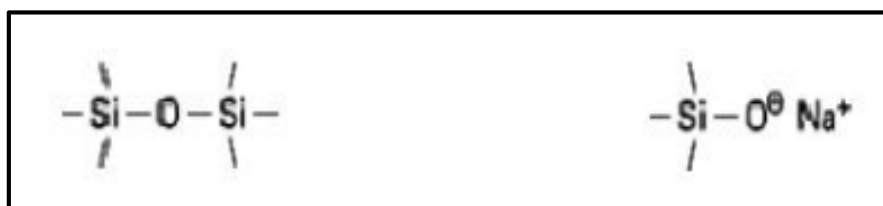


Figure (I.4): Oxyde modificateur.

L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ».

Le cation d'oxyde modificateur de réseau se logeant dans une cavité à proximité des liaisons rompues pour compenser la charge excédentaire (Figure I-5).

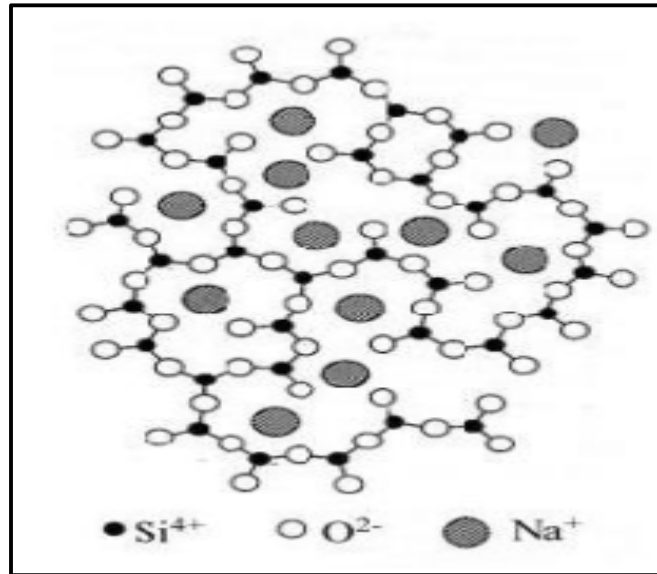


Figure (I.5): Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique).

I.3.2.3 Les oxydes intermédiaires de réseau

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 . Selon la composition du verre, ils se comportent, soit comme des formateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge (ils brisent les liaisons pontant pour former leurs polyèdres). Aussi plusieurs critères ont été proposés ; ainsi pour Smekal qui a relié la faculté de la vitrification par la présence des liaisons mixte (ions covalents). Pour Stanworth, il a suggéré que la vitrification est en rapport avec le degré de covalence et finalement, pour Sun elle était corrélée à la force de liaison [1].

I.3.3 Modèle de Poulain

En (1989) suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, Poulain a proposé un nouveau modèle concernant les verres multicomposants halogénés. Selon Poulain, le verre est un empilement compact mixte anionique et cationique, les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches

des cations seraient vides en raison des répulsions électrostatiques. D'autre part ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. L'auteur propose le critère suivant:

$$2.5 < F_c/F_a < 10$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tableau. I.1). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques [2].

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F _c /F _a	9.6	6	6.1	4.8

Tableau (I.1) : Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs[2].

De nos jours, l'appellation de formateur est donnée à tout composé qui constituera le réseau vitreux d'un verre, même si par lui-même, il n'en donne pas. Par exemple, l'oxyde de tellure, TeO₂, porté à l'état liquide, puis trempé à 104 °C/s, ne donne pas de verre. Par contre, si on lui associe un modificateur tel que BaO, il formera un verre.

I.4 Classification du verre

I.4.1 Verre naturel

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondu arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peu citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [1].

I.4.2 Verre artificiel

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique.

Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.

I.4.2.1 Verre d'oxyde

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

A. Verre de silice

Les verres de silice sont le plus important et représentent plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée (1750-2000° C), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de 5.10-6m. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de $10^{-7}(\text{K}^{-1})$ qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique. Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,...

B. Verre sodo-calcique

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70%mol de SiO_2 , 20%mol de Na_2O et de 10 (% mol) de CaO . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électrique et en bottellerie)

C. Verres de borates

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuse verre industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Les boroaluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique. La famille de borosilicate du système $80\text{SiO}_2\text{-15B}_2\text{O}_3\text{-}$

$5\text{Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de 3.10^{-6}K^{-1}) et leur bonne résistance chimique.

D. Verre de phosphate

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que Er^{3+} . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [2]. Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. De séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre borophosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

E. Verres de Germinâtes

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières [3].

Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour la télécommunication à longue distance.

I.4.2.2 Verre d'oxydes lourds

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes: PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractifs plus élevés et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

I.4.2.3 Verre de Chalcogénures

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb,As) [4]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $As_2S_3-Ag_2S$, Sb_2S-Ag_2S , $B_2S_3-Li_2S$ [5]. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu m$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300C^\circ$ et une faible résistance chimique.

De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

I.4.2.4 Verre d'Halogénures

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme:

$ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_3$, ou d'autres verres halogénés comme: $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [6].

I.4.2.5 Verres de Fluorures

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F-très voisin de l'ion O^{2-} ($R_F= 1,285$; $R_{O^{2-}}=1,35$). Les verres de BeF_2 et les fluoroberyllates forment des verres iso-structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ ont été proposés.

La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroin dates ainsi que les verres dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 .

La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu m$ dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN: $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$ ou le ZBLA: $57\text{ZrF}_4 + 36\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3$. Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

I.4.2.6 Verre Organiques

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus de $2 \mu\text{m}$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5 \mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

I.4.2.7 Verre métallique

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition

Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple Pd80Si20 et Ni80P20 et le verre commercial Fe40Ni40P14B6.

b) Alliage métal-métal

On a Mg65Cu35, Au55Cu45, Sn90Cu10, Zr72Co28, Zr50Cu50, Ni60Nb40. On a également Pd40Cu30Ni30P20 Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

I.5 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux

I.5.1 Structure d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant: le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , le tetraoxyde d'antimoine Sb_2O_4 et le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 .

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocérvantite) ou souvent orthorhombique (cervantite); le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'enter-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb_4O_6 occupant les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi- chaînes sont pontées entre elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine [8]. Ces deux structures sont schématisées sur la (Figure I-2).

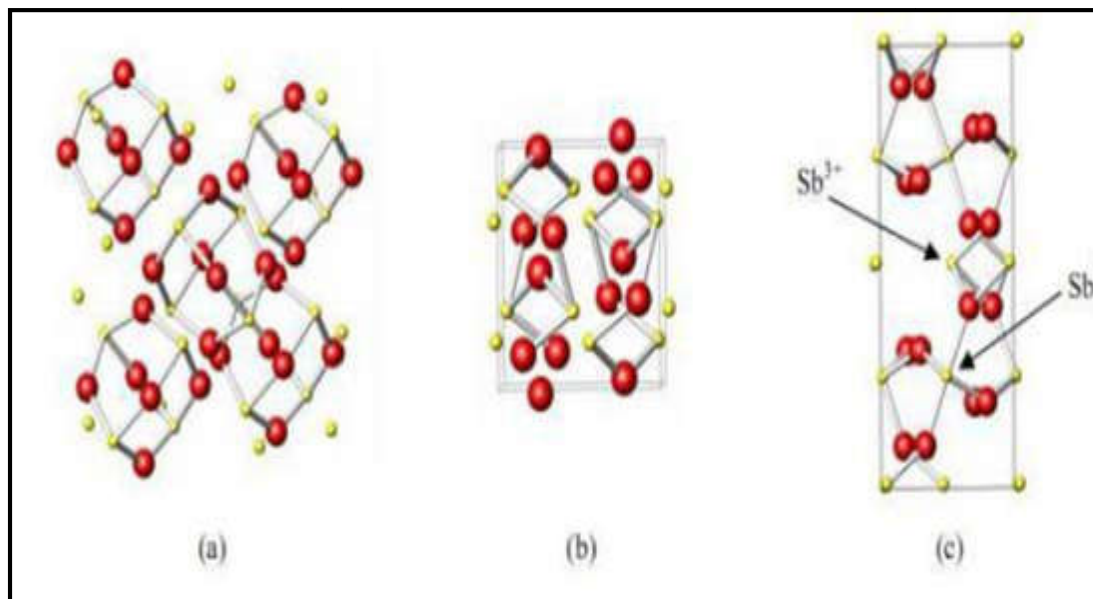


Figure. I.2 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine [8].

I.5.2 La transition sénarmontite-valentinite

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse température a été le sujet de plusieurs recherches. Jöns et al ont calculé une valeur de $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé

empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner la sénarmontite [7].

I.5.3 L'oxydation

Par chauffage a l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb^{+3} , Sb^{+5} . Sb_2O_4 se décompose au delà de 900°C en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu [6].

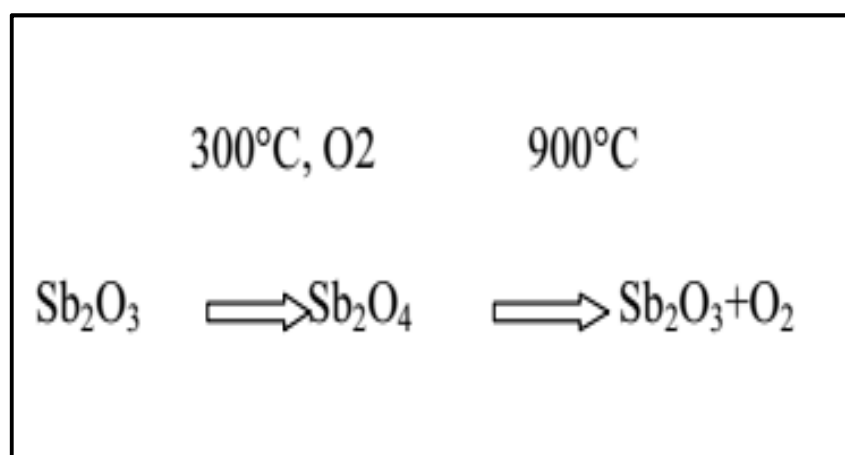


Figure. I.3 : Oxydation [6].

I.5.4 Les propriétés physiques de Sb_2O_3

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs [9]. Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) [9]. L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissous facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [10].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

1. Point de fusion [7]:

Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur (655 ± 2) °C. Cependant Golemski et al ont rapporté une température de (643 ± 2) °C dans leur travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640°C et 655°C en dépendance avec le taux de chauffage.

2. Masse molaire: 291.52g/mol

3. Point d'ébullition: 1425 °C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).

4. Densité: 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).

5. Tension de vapeur: 133Pa à 574 °C.

6. Densité de vapeur (air=1): 19,8 à 1560C° [6].

I.5.5 Propriétés chimiques

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri -hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique [10].

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altère au contacte d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition des verres et de la solution alternante. Ce mécanisme est lent à température ambiante [6].

I.6 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge [11], comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [10].

En 1928, Zachariasen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [6]. Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenir des fragments des verres de Sb_2O_3 , par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amener à la fusion [5]. Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On

cite par exemple les travaux de Masuda et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de Sb_2O_3 pure [8].

Brogen et Kigh. Moe en 1956 onpu former un verre Sb_2O_3 pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti a reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau [3]. Hedden et Kind [5] ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ avec ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$). D'autre système ternaire virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$).

Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Tl}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ont démontrée leur qualité dans l'optique infrarouge. Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en ouvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ (avec R : cation monovalent ou divalent, X : F, Cl, Br ou I); dont le verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ possède des qualités meilleures.

Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$. Quand à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-PbCl}_2$ (ou PbBr_2 , ou PbI_2), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant PbCl_2 et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine. Des recherches ont été aussi menés sur la combinaison $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [12].

Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme ($\text{ZnO}, \text{CdO}, \text{WO}_3, \text{MoO}_3$, ou PbO) [12]. D'autres systèmes alkali-antimoniates comme $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique. A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été mené pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optiques [13].

I.7 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine

Les verres d'oxyde d'antimoine se caractérisent généralement par:

- ✓ Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μm .
- ✓ Présentent des indices de réfraction supérieure à 2.
- ✓ Une bonne stabilité thermique.
- ✓ La température de synthèse de verre est au alentour de 800°C suffisamment bas.
- ✓ Comparativement au verre de silice (1700°C) [5].

Bibliographie

- [1] Guezzoun Hanane Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$
- [2] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002)
- [3] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin 2006.
- [4] T. LOMBARDO, Thèse doctorat de l'université de Paris XII, (2002).
- [5] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [6] L. CharefKhodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [7] R. G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick. (2005).
- [8] M. P. Glénot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [9] KIRK-OTHMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [10] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592- 597.
- [11] L. Koudelka, J. Subcik, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoye, J. Non-Cryst-Solids, 353 (2007) 1828-1833
- [12] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoele Advanced Materials, 1 (2009). 34-33.
- [13] F. Rahal, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2006)

Chapitre II
Techniques Expérimentales
de Caractérisation

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description de différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux. Dans une première partie nous détaillerons les techniques de caractérisation thermiques que nous avons utilisées : DSC, TMA, et EDS, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux mesures mécaniques : la densité, la dureté Vickers.

II.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage ‘DSC’

II.2.1 Présentation

L’analyse thermique est une ancienne méthode d’exploration de la matière. Son intérêt n’a été mis en évidence qu’en 1887 par l’œuvre de Henry Le Chatelier sur les argiles [1]. Les études qui ont suivi, ont montré qu’une comparaison des effets thermiques apporte des renseignements quantitatifs et qualitatifs d’une grande importance.

Elle permet de suivre le comportement d’un matériau donné en fonction de la température. Ce qui permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et de déterminer la valeur de ses températures caractéristiques. En effet lorsqu’un matériau subit une transformation physique ou chimique, ce changement est accompagné d’un dégagement ou d’une absorption de chaleur. On dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L’analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations du flux thermique de l’échantillon.

Les caractéristiques thermiques telles que les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et les températures de fusion de nos échantillons de verres ont été déterminées par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux.

L’appareil que nous avons utilisé est une DSC Q20 (TA Instruments) avec une vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ (voir figure II.1).



Figure II.1 : DSC Q20 (TA Instruments).

Cette technique donc permet de peindre l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mise en contact avec les thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II.2).

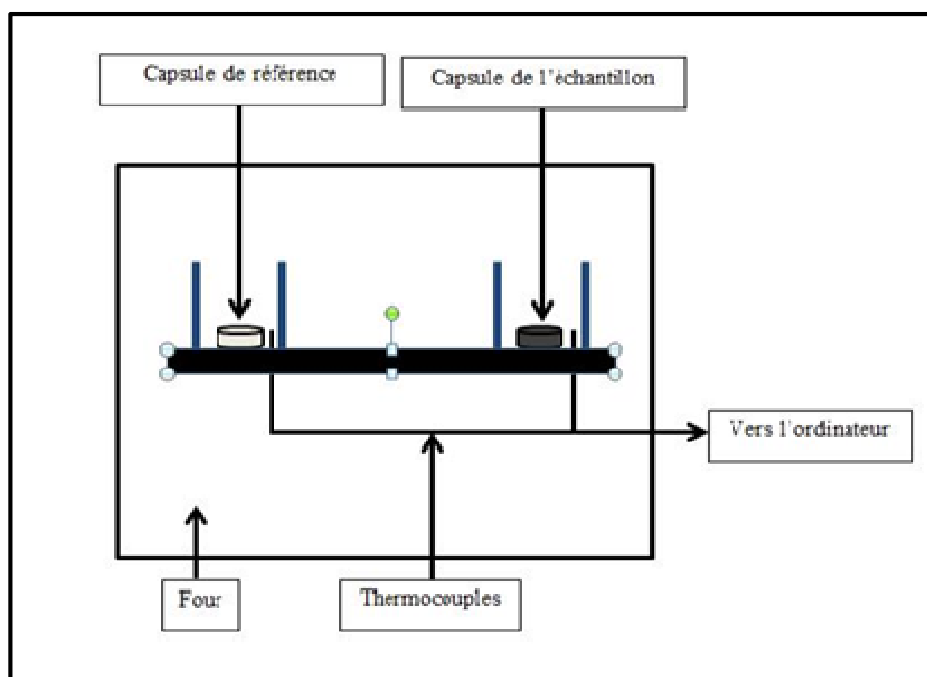


Figure II.2 : Schéma d'une cellule DSC.

Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur présente l'enthalpie associée à un changement chimique ou physique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique

se traduisant par un dégagement ou absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique.

II.2.2 Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de chauffe régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base. A la température de transition vitreuse T_g qui est la caractéristique essentielle du verre, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C_p du solide au C_p du liquide) correspond à la "transition vitreuse". L'échantillon vitreux au passage de cette température T_g , se comporte comme un matériau mou, avant la température de transition vitreuse T_g , la viscosité du verre est infinie (état solide), à T_g la viscosité est de 10^{13} poises (définition de la T_g) et au-delà, la viscosité diminue continûment et progressivement avec la température. C'est ainsi qu'au-delà de sa température de transition vitreuse T_g , le verre peut être mis en forme. Lorsque la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation (elle se caractérise en analyse thermique par un pic exothermique). La cristallisation a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation totale T_p au sommet du pic exothermique. A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion.

Il faut préciser par ailleurs que les températures T_g , T_x , et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure II.3).

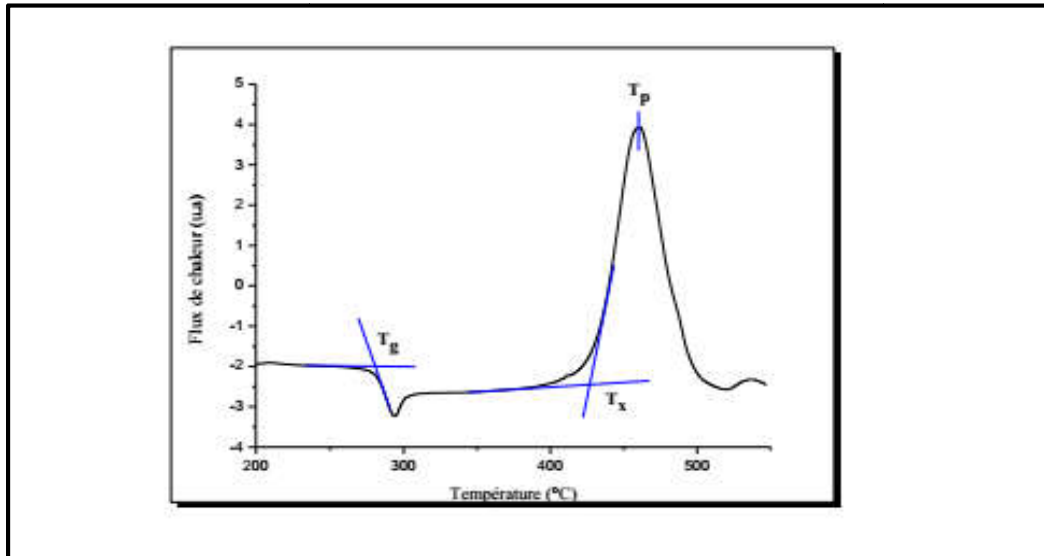


Figure II.3 : Courbe DSC du verre 68.57Sb2O3-10K2O-11.43WO3-10PbO.

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques.

➤ Un premier facteur dit critère de Hraby (H_r) qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [2] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées jusqu'à 550°C maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion T_f comme il est observé sur la figure II.3.

➤ Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain tient compte de la forme du pic de cristallisation [3]. Plus le pic de cristallisation est large et donc $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g}$$

➤ On utilise enfin un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage). Il ne faut pas perdre de vue que certains paramètres peuvent intervenir sur les valeurs des températures caractéristiques lors de la synthèse :

- ❖ Homogénéisation.
- ❖ Température de synthèse.
- ❖ La rapidité de la trempe.
- ❖ Masse réduite de l'échantillon.

Pour la stabilité vis-à-vis de la dévitrification, on peut prendre en considération le rayon ionique des nouveaux cations introduits dans la composition du verre, leur charge ou leur pouvoir polarisant [4].

II.3 Dilatation thermique linéaire

II.3.1 Présentation

La dilatation thermique des matériaux est une conséquence directe de l'allongement des liaisons interatomiques provoqué par l'augmentation de l'agitation thermique avec la température. Dans le cas particulier des verres, l'étude de la

dilatation thermique est intéressante pour deux raisons principales. Tout d'abord pour l'élaboration des fibres optiques il est nécessaire d'accorder les verres de cœur et de gaine pour que leurs dilatations soient les plus proches possibles. En effet, si ces verres se dilatent trop différemment, des contraintes mécaniques importantes vont apparaître à l'interface cœur-gaine et engendrer des fissures voire des ruptures à cette interface. D'autre part, l'étude de la dilatation au voisinage de la transition vitreuse permet d'étudier le phénomène de relaxation structurale du verre. On observe, juste avant la T_g , une diminution apparente de la dilatation qui correspond à une relaxation structurale du verre qui conduit à une compensation de la dilatation. Il est donc important de bien connaître la dilatation des verres, autant pour la recherche fondamentale que pour sa mise en œuvre industrielle.

On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire α . Expérimentalement, la détermination de α repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T}$$

Avec

L : longueur de l'échantillon à la température T .

L_0 : longueur de l'échantillon à la température ambiante.

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La connaissance de ce paramètre physique se révèle importante. En effet, il détermine d'une part la résistance du verre aux chocs thermiques, d'autre part il influence la valeur du coefficient dn/dT qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température. Il faut noter que plus le coefficient de dilatation d'un verre est faible plus sa résistance aux chocs thermiques n'est grande.

L'analyse Thermo Mécanique (TMA) permet de déterminer non seulement le coefficient linéaire de dilatation thermique α , mais aussi les températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométrique.

II.3.2 Principe expérimental de mesure de α

Les mesures de dilatation ont été effectuées via l'analyseur thermomécanique « TMA 2940: Thermal Analysis Instruments ». Un soin particulier est apporté à la

préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles. Les échantillons sont de forme cylindrique d'un diamètre compris entre 5-10 mm et d'une hauteur entre 4-8 mm.

L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silicelù). L'ensemble sonde échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de 4°C/min et sous une faible charge appliquée d'une force de 0,1 N. Le chauffage est effectué sous atmosphère inerte d'argon (Ar) entre la température ambiante jusqu'à

$T = T_g - 10^\circ\text{C}$. Pendant le chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement de l'échantillon sous influence de la montée en température. Les résultats sont exprimés tel que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation de l'élongation $(L - L_0) / L_0$ en fonction de la température et cela avec une erreur d'environ $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. La figure II.4 illustre une courbe typique de dilatométrie avec l'évolution de la dilatation relative $(L - L_0) / L_0$ suivant la température.

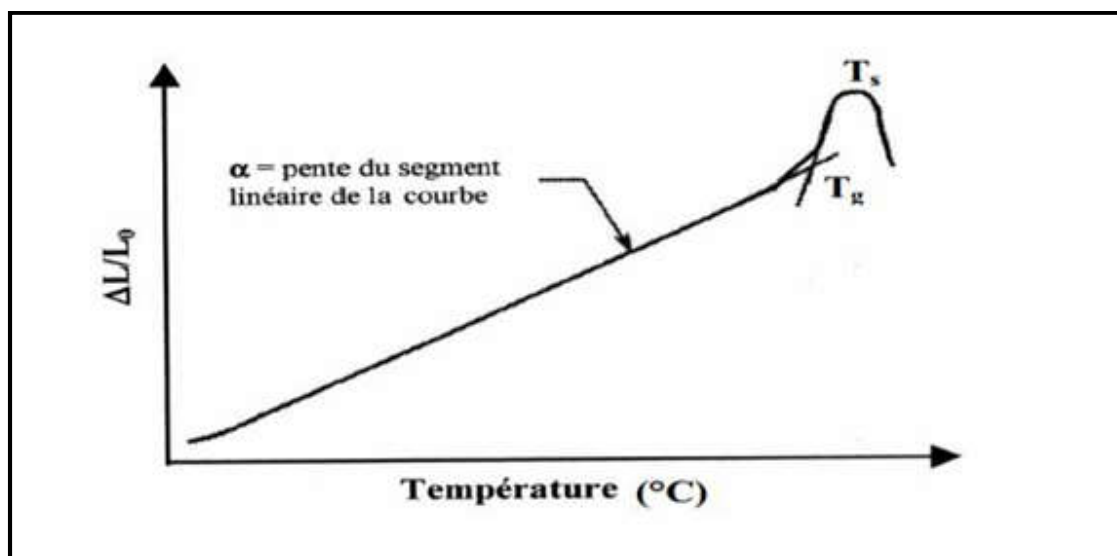


Figure II.4 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.

T_g : température de transition vitreuse dilatométrique.

T_r : température de ramollissement dilatométrique.

II.4 Masse volumique

II.4.1 Présentation

La masse volumique ne constitue pas une caractéristique majeure, mais par contre, elle a une grande importance pour le calcul d'autres propriétés, notamment le module d'élasticité, elle est très utile pour les contrôles de production, comme elle nous précise le rôle que peut jouer les différents constituants dans les réseaux vitreux. On peut la mesurer par la méthode du pycnomètre qui permet en travaillant soigneusement d'atteindre la quatrième décimale. L'autre méthode est celle de la poussée hydrostatique. Les deux méthodes ont été utilisées dans ce travail.

II.4.2 Principe expérimental de mesure

II.4.2.1 Méthode de pycnomètre

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS à déplacement d'hélium (He). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1 cc, 3.5 cc, 10 cc).

Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante (Figure II.5).

L'échantillon pesé (masse ≥ 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné de deux billes dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui a pu intervenir sur un même échantillon. Elle est de $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$.



Figure II.5 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.

II.4.2.2 Méthode de poussée d'Archimède

L'échantillon est pesé à l'air (M_{air}), puis dans l'eau distillée (M_{eau}). L'échantillon immergé dans l'eau distillée subit une poussée ($M_{air} - M_{eau}$), proportionnelle à son volume. La masse volumique du l'échantillon est donné par l'expression :

$$\rho = \frac{M_{air} \times \rho_{eau}}{M_{air} - M_{eau}}$$

Avec

M_{air} : Masse de l'échantillon dans l'air.

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée.

M_{eau} : Masse de l'échantillon dans l'eau distillée.

La balance utilisée pour ces mesures est une Mettler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$.

II.5 Microanalyse chimique

La microanalyse chimique est effectuée au moyen d'une sonde associée à un microscope électronique à balayage.

La technique consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons primaires. L'impact induit l'émission de rayon X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Le pourcentage des éléments est déterminé par le rapport entre deux signaux, l'un associé au pic d'émission de l'échantillon et l'autre de l'étalon.

Les électrons du faisceau qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume d'interaction électron-échantillon appelé poire de diffusion. Le volume de cette poire dépend essentiellement du numéro atomique moyen de l'élément en question et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant plusieurs phénomènes secondaires parmi lesquelles nous citons la réémission d'électrons et des photons :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental (désexcitation). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie (EDS) ou leur longueur d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre de micron cube.

Les échantillons doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un procédé de métallisation à savoir un dépôt de carbone, d'or ou de tout autre matériaux n'absorbant pas dans la même gamme d'énergie que l'échantillon concerné. Ce procédé a le mérite d'éviter l'accumulation de charges et d'en assurer un écoulement sur la surface d'échantillons isolants. La planéité des échantillons est un paramètre important, surtout lorsqu'il s'agit d'analyses quantitatives afin de limiter les effets de relief. Il est donc préférable d'avoir des surfaces polies.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution de 5 nm. Ce microscope est couplé à un microanalyseur X KEVEX série Delta.

II.6 Microdureté Vickers

II.6.1 Présentation

La dureté Vickers d'un verre H_v caractérise l'aptitude d'un verre à rayer ou à être rayé par un autre matériau plus dur. C'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de dureté est bien connue mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate. D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau.

Nous avons utilisé la méthode de microdureté VICKERS [1] pour la mesure de la dureté de nos échantillons vitreux. Le principe consiste à appliquer sur une surface polie et plane d'un échantillon une force constante pendant un temps t à l'aide d'un poinçon appelé indenteur. Dans la méthode Vickers que nous avons employée,

l'indentateur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires égale à 136° (voir figure II.6 a).

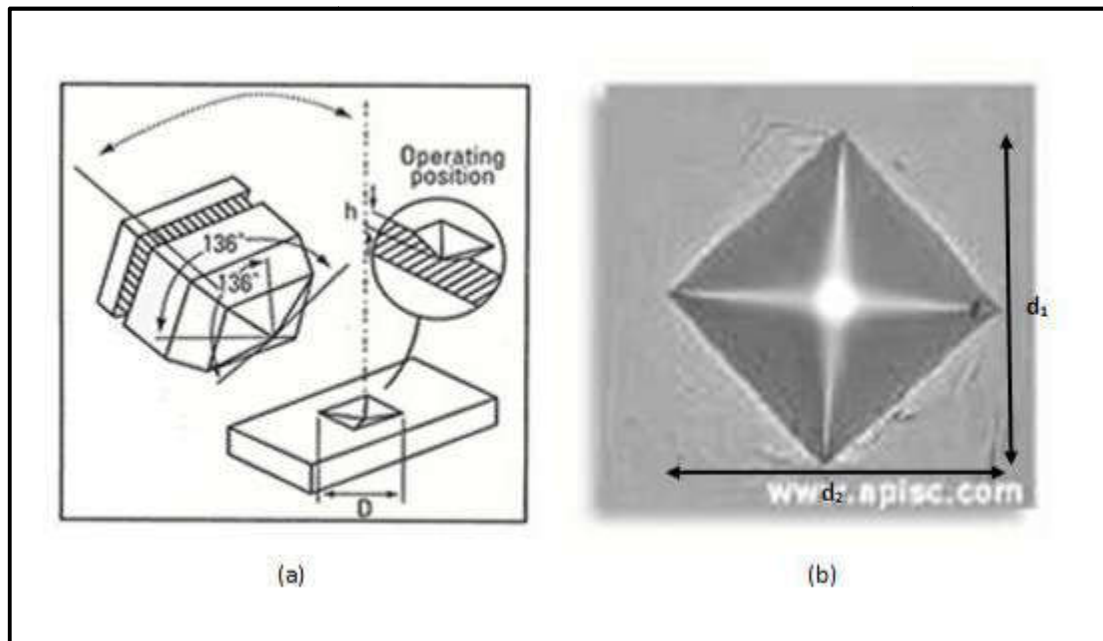


Figure II.6 : (a) Schéma de l'indentateur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau.

II.6.2 Principe expérimental de mesure

L'appareil utilisé est un microduromètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe (figure II.7). Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ($m = 100g$) pour une durée $t=10s$. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur d de la diagonale de la base carrée de l'empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales (figure II.6 b) est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation:

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin(\theta/2)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Avec :

P : charge d'indentation (N).

S : surface de l'empreinte (mm^2).

d : valeur moyenne arithmétique des diagonales d_1 et d_2 (mm) de la diagonale de l'empreinte.

θ : valeur de l'angle au sommet du diamant (136°).

H_v : dureté Vickers est exprimée en kg/mm^2 .



Figure II.7:Microduromètre Matsuzawa MXT 70.

Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. Une valeur moyenne a été calculée à partir d'une dizaine de mesures successives réalisées pour chaque échantillon. L'erreur relative sur les valeurs de la microdureté est due principalement à l'erreur sur la lecture des valeurs des diagonales qui est estimée à environ :

$$\Delta d = \pm 0.5 \mu\text{m}.$$

II.7 Conclusion

Dans cette étude, nous avons exploré les domaines de formation vitreuse de plusieurs systèmes binaires et ternaire et quaternaire, ce qui nous a permis d'estimer l'influence d'oxyde de métal de transition sur l'aptitude à la vitrification. Les propriétés physiques majeures ont été étudiées, et permettent de préciser les relations propriétés/compositions.

Bibliographie

- [1] H. Scholze. Le Verre : Nature, Structure et Propriété. 2^{ème} édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [2] A. Hruby, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA (Differential Thermal Analysis). Czech. J. Phys., 22 (11), 1187-1193, (1972).
- [3] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 11. 19-20, (1987).
- [4] M. Poulain, Nature. 293, 279, (1981).

Chapitre III
Propriétés physiques et
mécaniques des verres dans
les systèmes Sb₂O₃-Na₂O-
ZnO et Sb₂O₃-Li₂O-MoO₃

III.1 Introduction

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (*Heavy Metal Oxide Glasses*) sont attractifs de par leurs propriétés optiques spécifiques. Il s'agit dans notre cas de verres à base d'oxyde d'antimoine (Sb₂O₃), ils sont étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires. En effet, Sb₂O₃ participe à la formation du réseau vitreux avec l'unité structurale SbO₃ qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes et une paire d'électrons libres. La déformation de cette paire est considérée comme source de la susceptibilité optique non linéaire particulière de ces verres. On peut également citer le fait qu'ils présentent un indice de réfraction supérieur à deux et une transparence dans l'infra rouge jusqu'à 6-7 micromètres.

Nous avons étudiés en particulier les deux systèmes ternaires Sb₂O₃-Li₂O-MoO₃ et Sb₂O₃-Na₂O-ZnO. Un large domaine de vitrification a été mis en évidence. Ces verres ont été synthétisés par la technique classique de fusion –coulée en creuset de silice et ce sous atmosphère ambiante.

Deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale : (80 – x)Sb₂O₃-20Na₂O- xZnO avec (x = 0, 5, 10, 15, 20 et 25) et (80 –x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃ avec (x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40). Les échantillons préparés seront soumis à des mesures physiques variées et d'envisager les potentiels réel de ces verres dans la technologie des télécommunications. D'abord une analyse chimique a permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analysé. Nous présenterons l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent renseigner sur la stabilité des verres et aussi la masse volumique, le coefficient de dilatation, les modules élastiques, la microdureté Vickers et la viscosité. Des mesures de transmission optique dans les domaines, UV-visible et infrarouge ont également été effectuées afin de délimiter le domaine de transparence de ces échantillons vitreux.

III.2 Résultats

Les deux série des verres du systèmes (80–x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃ et (80 –x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO rassemblent l'ensemble des verres pour lesquels l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de molybdène figure III.1 et l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de zinc (figure III-2) respectivement. Les acronymes SLM et SNZ sera les noms donné aux verres (80 –x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃ et (80 –x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO pour le quel le taux de substitution x est exprimé en pourcent. Nous avons obtenu des échantillons transparents d'une couleur qui change graduellement avec l'augmentation de la quantité de

molybdène substitué et des échantillons transparents d'une même couleur avec l'augmentation de la quantité de zinc substitué.

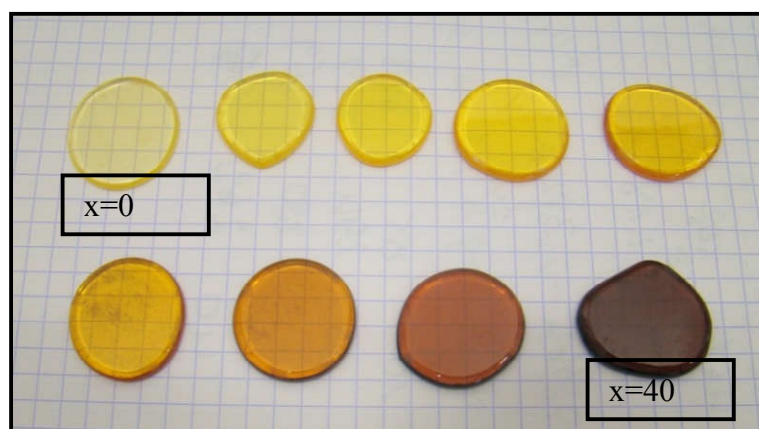


Figure III.1: Photographie des échantillons du système SLM : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$.

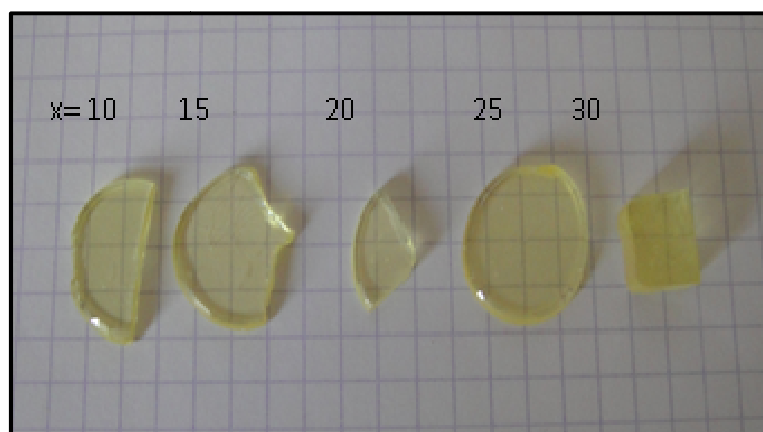


Figure III.2: Photographie des échantillons du système SNZ : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-xZnO}$.

III.3 Caractérisation

III.3.1 Microanalyse chimique

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution de 5 nm et qui peut être couplé à un microanalyseur x KEVEX série Delta. Les échantillons verres ont été rendu conducteurs par un dépôt de carbone. Plusieurs séries de mesure ont été déterminé pour chaque échantillon et dans différents sites. Dans notre cas, la microanalyse X a permis de vérifier et de comparer les compositions nominales aux compositions obtenues après les synthèses pour mettre en évidence d'éventuelles disparités entre les compositions nominales et celles analysées.

CHAPITRE III Propriétés physique et mécanique des verres dans les deux systèmes Sb₂O₃-Na₂O- ZnO et Sb₂O₃-Li₂O-MoO₃

Les dosages du verre ternaire au lithium ont été faits sans tenir compte du Li qui est un élément léger donc impossible à doser en EDS et aussi seuls les cations (Sb, Mo, Zn, Na) ont été pris en considération, puisque la précision sur la concentration de l'oxygène est limitée. En outre, la teneur en oxygène est reliée à la stœchiométrie et peut être déduite de celle des cations. Les résultats obtenus sont répertoriés dans les tableaux suivant :

échantillons	Composition nominale				Composition analysée			
	Sb	Na	Zn	Sb/Zn	Sb	Na	Zn	Sb/Zn
SNZ0	90	10	0	-	89.8	10/10	0	-
SNZ5	87.19	10.27	2.54	34.32	88.55	8.69	2.71	32.67
SNZ10	84.23	10.54	5.23	16.10	83.93	11.06	4.96	16.95
SNZ15	81.08	10.83	8.09	10.02	80.67	11.35	7.95	10.14
SNZ20	77.77	11.12	11.11	7.00	78.03	11.84	10.10	7.72

Tableau III.1 : Compositions nominales et analysées des échantillons verres du système $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{ZnO}$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20).

échantillons	Composition nominale				Composition analysée			
	Sb	Mo	Li	Sb/Mo	Sb	Mo	Li	Sb/Mo
SLM10	93,33	6,67	-	13.99	93,26	6,70	-	13,91
,SLM20	84,71	15,29	-	5.54	84,67	10,33	-	8,19
SLM30	78,92	21,08	-	3,74	78,19	21,36	-	3,66
SLM40	66,66	33,33	-	2	64,48	35,52	-	1,82

Tableau III.2 : Compositions nominales et analysées des échantillons verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ ($x=10, 20, 30$ et 40).

Pour les deux séries du verre, une différences très faibles entre les compositions cationiques nominales et analysées. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont très limités. Des traces de silicium sont observées

(Comme exemple le spectre du verre SNZ5) dans tous les échantillons, et sont originaires du Creuset.

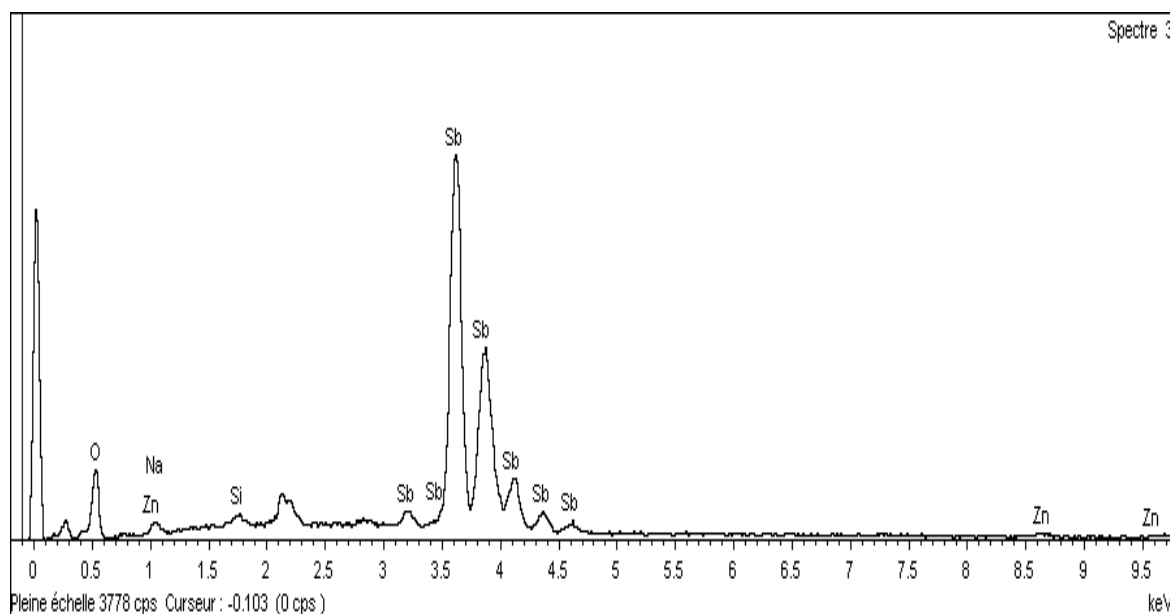


Figure III.3 : Le spectre EDS du verre SNZ5.

III.3.2 Températures caractéristiques

❖ Résultats expérimentaux

Les températures caractéristiques : température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x , température du sommet du pic de cristallisation T_p ont été mesurées par DSC. Les différentes études ont été conduites à 10°C/min et la précision sur les températures caractéristiques de verre est estimée à $\pm 2^\circ\text{C}$.

La température de transition vitreuse est une mesure de la température, à laquelle la viscosité du système atteint la valeur de 10^{13} poises. Sa valeur est corrélée à la rigidité du réseau et dépend de son degré d'inter-connectivité. L'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité des liaisons, par contre la diminution de T_g favorise la migration des atomes facilitant leurs mouvements relatifs lorsque la température augmente.

Le but principal de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

CHAPITRE III Propriétés physique et mécanique des verres dans les deux systèmes Sb₂O₃-Na₂O- ZnO et Sb₂O₃-Li₂O-MoO₃

Les critères de stabilité thermiques ($T_x - T_g$) et S en ont été déduits pour les verres (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃. Nous n'avons pas enregistré de pic de cristallisation des verres du système (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO dans les intervalles de température pour lesquels ont été effectuées les analyses thermiques. Les critères de stabilité n'ont pas pu être évalués justement à cause de l'absence du pic de cristallisation, du moins dans l'intervalle de température considéré. Les caractéristiques thermiques des verres sélectionnés du deux ternaires (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO (x=0,5,10,15,20,25) et (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃ (x=0,5,10,15,20,25,30,35,40) sont rassemblées dans le tableau III.3 et III.4 respectivement avec leurs compositions en pourcentage molaire.

Echantillon N°	Sb ₂ O ₃ (mol %)	N ₂ O (mol %)	ZnO (mol%)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)
SNZ0	80	20	0	283	-	-	-
SNZ5	75	20	5	285	481	-	196
SNZ10	70	20	10	296	-	-	-
SNZ15	65	20	15	291	-	-	-
SNZ20	60	20	20	298	-	-	-
SNZ25	55	20	25	307	452	-	145

Tableau III.3: Série (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO (x=0, 5, 10, 15,20,25).

Echantillon N°	Sb ₂ O ₃ (mol %)	Li ₂ O (mol %)	MoO ₃ (mol%)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S
SLM0	80	20	0	275	386	415	111	12,34
SLM5	75	20	5	279	407	433	128	12,91
SLM10	70	20	10	283	411	436	128	12,32
SLM15	65	20	15	291	435	458	144	12,56
SLM20	60	20	20	286	447	466	161	12,73
SLM25	55	20	25	279	425	449	146	13,13
SLM30	50	20	30	272	406	447	134	20,74
SLM35	45	20	35	266	393	420	127	11,46
SLM40	40	20	40	257	375	397	118	8,75

Tableau III.4: Série (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35,40).

Les figures III.4 et III.5 présentent les courbes d'analyse thermique DSC de ces échantillons, à partir des quelles on peut déterminer leurs températures caractéristiques.

Le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans risquer de provoquer une recristallisation. On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation $(T_x - T_g)$ est supérieur à 100°C. En ce qui concerne le système ternaire $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O- } x\text{ZnO}$, On remarque l'absence du pic de cristallisation dans la gamme de températures pour laquelle ont été effectuées les enregistrements (200-500 °C) et suggèrent que les verres de ce système sont très résistant envers la dévitrification. La température de transition vitreuse augmente lorsque la concentration en ZnO augmente (voir la Figure III.6.a). Par contre, pour les verres $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O- } x\text{MoO}_3$ on n'observe pas de phénomènes de cristallisation dans la même gamme, et on aura une augmentation de T_g avec l'augmentation de la quantité de MoO₃ jusqu'à 20% molaire, puis une diminution à de grande concentration de MoO₃ comme on peut bien l'observer sur la (Figure III.6.b).

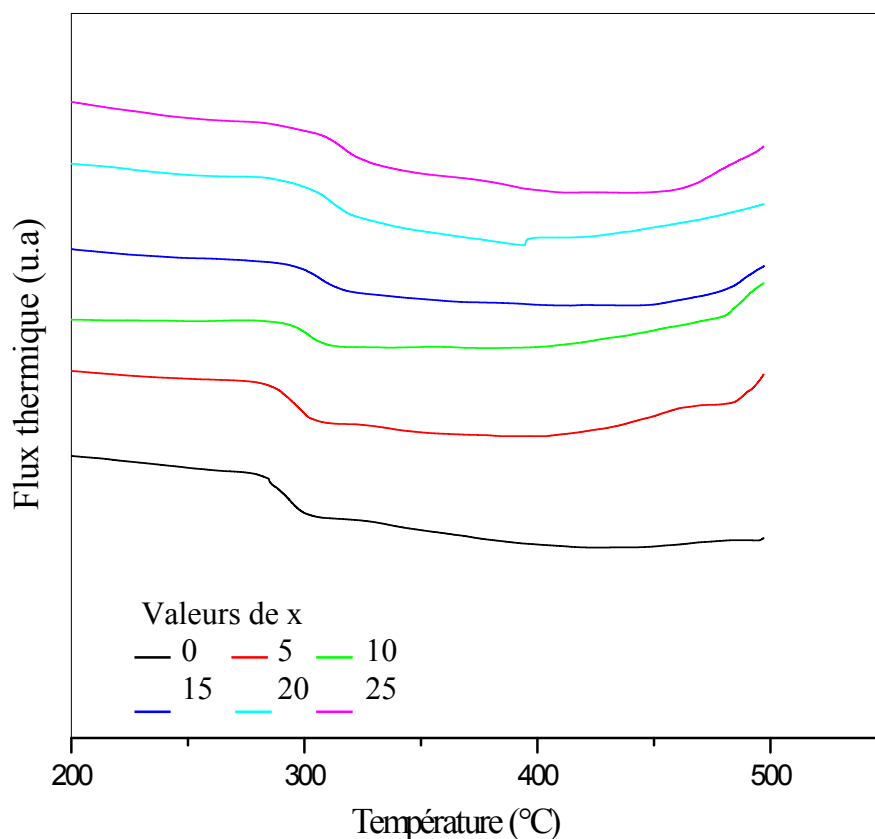


Figure III.4 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle des verres $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O- } x\text{ZnO}$.

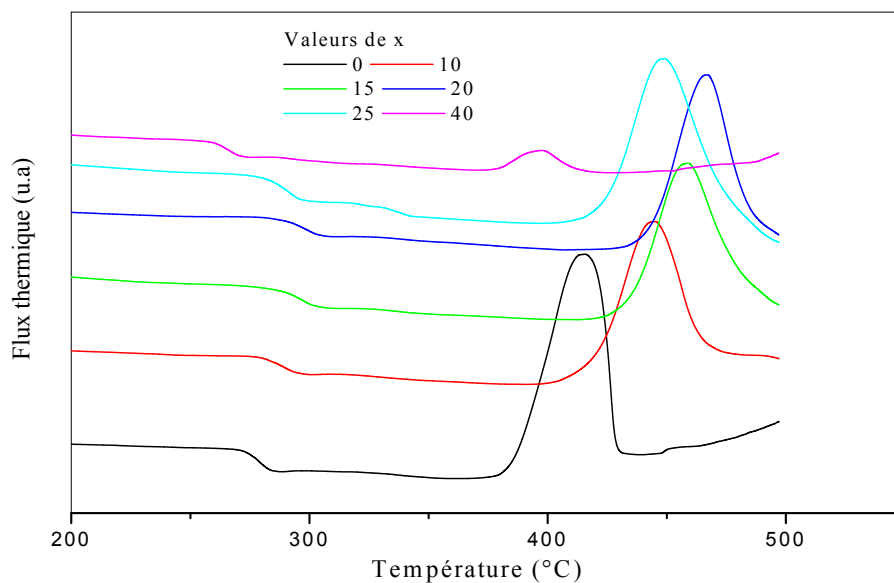


Figure III.5 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle des verres
 $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$.

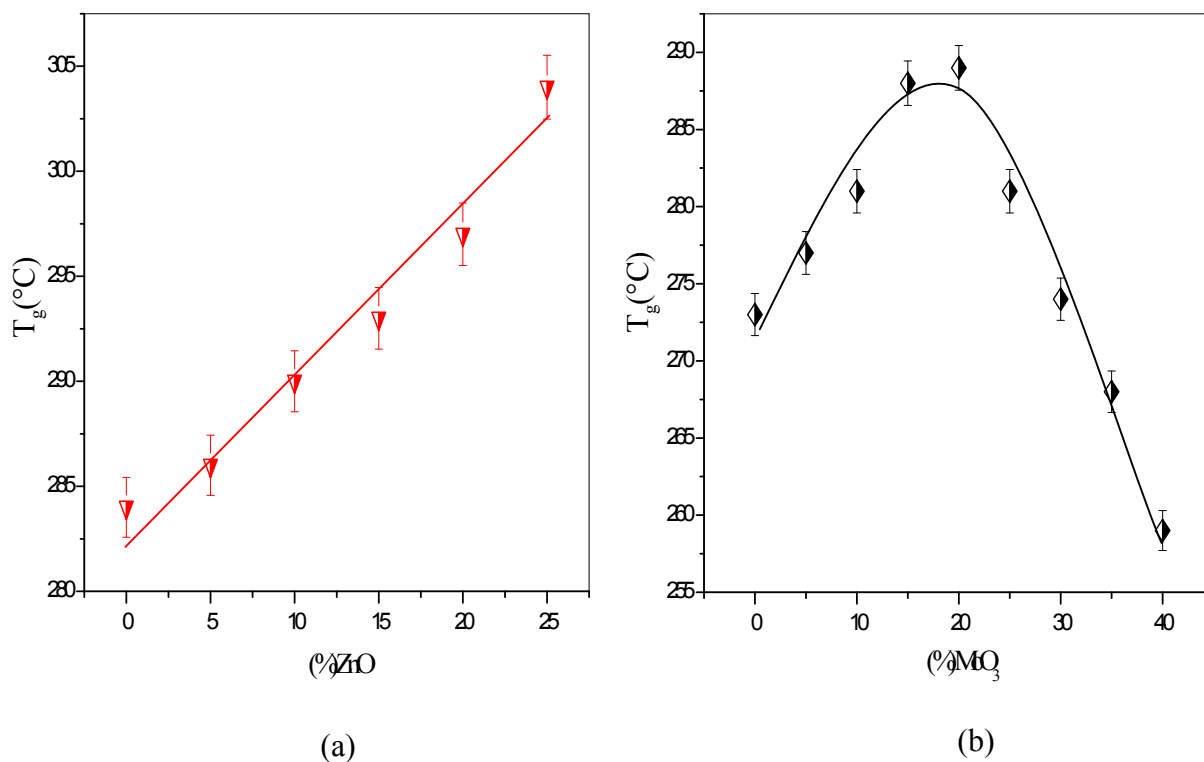


Figure III.6 : Evolution de la température de transition vitreuse avec la concentration molaire (a) : de ZnO des verres $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$.
 (b): de MoO_3 des verres $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$.

La température de transition vitreuse est une grandeur dépendant de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cation et anion (oxygène). Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales.

En conclure, que les valeurs de T_g dépendent également de la force et de la densité des liaisons. Plus les liaisons sont fortes et leur nombre important, plus la migration des atomes est difficile, comme conséquence T_g augmente. Une valeur élevée de la température de transition vitreuse correspond à une grande connectivité du réseau vitreux, comme c'est le cas dans le verre de silice qui possède de fortes liaisons Si-O et une T_g allant de 1100 à 1250°C. Lorsque le réseau de la silice est modifié par des oxydes métalliques appelés « fondants », du fait qu'ils diminuent la température de fusion, la température de transition vitreuse diminue suite à la formation de nouvelles liaisons moins fortes facilitant la mobilité des atomes ou groupes d'atomes sous l'effet de l'agitation thermique. C'est le cas des verres plats ou verres silicosodo- calcique dont la température de transition vitreuse se situe autour de 450°C.

III.3.3 Masse volumique

❖ Résultats expérimentaux

Les valeurs obtenues de la densité et du volume molaire du deux systèmes ternaires sont reportées sur les (Tableaux III.3 et III.4), respectivement. Les variations de la densité et du volume molaire suivant les concentrations en ZnO et MoO₃ sont reportées sur les (Figures III. 6 et III.7) pour les systèmes vitreux (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO (x=0, 5, 10, 15, 20, 25 % molaire) et (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 % molaire), respectivement. On remarque sur les deux figures, que la densité et volume molaire des verres substitués décroît presque linéairement

x	d _{(80-x)Sb-20Na-xZn}	V _m
0	4,759	51,55
5	4,752	49,46
10	4,731	47,48
15	4,724	45,30
20	4,708	43,25
25	4,686	41,19

Tableaux III.5: Densité et volumes molaires des verres (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO.

x	$d_{(80-x)Sb-20Li-xMo}$	V_m
0	4,9615	48,20
5	4,8620	47,63
10	4,7827	46,92
15	4,7324	45,86
20	4,7011	44,61
25	4,6427	43,54
30	4,5718	42,61
35	4,5275	41,41
40	4,4837	40,19

Tableaux III.6: Densité et volumes molaires des verres (80-x)Sb₂O₃-20M₂O-xMoO₃.

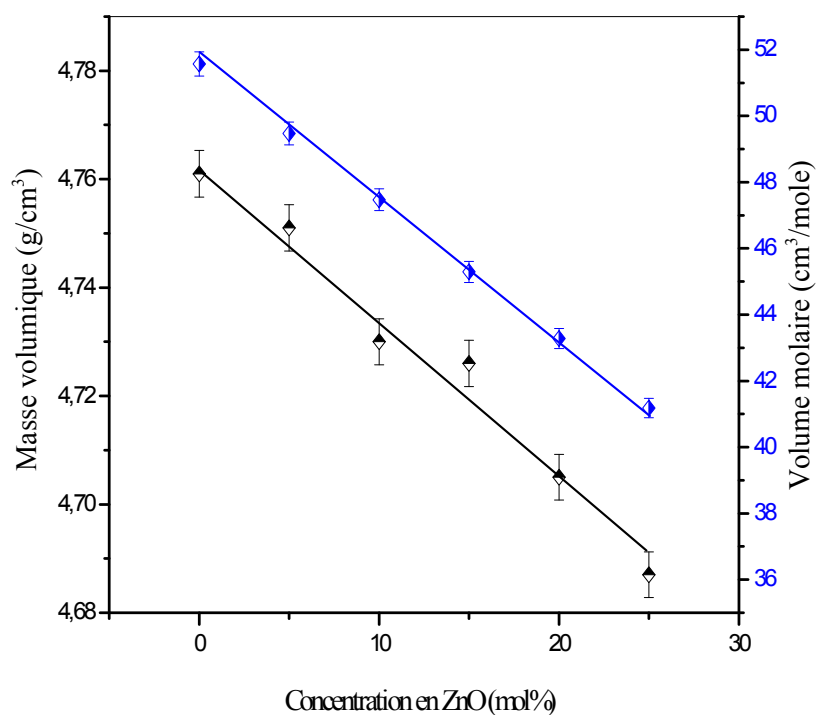


Figure III-7 : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de ZnO dans les verres (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO.

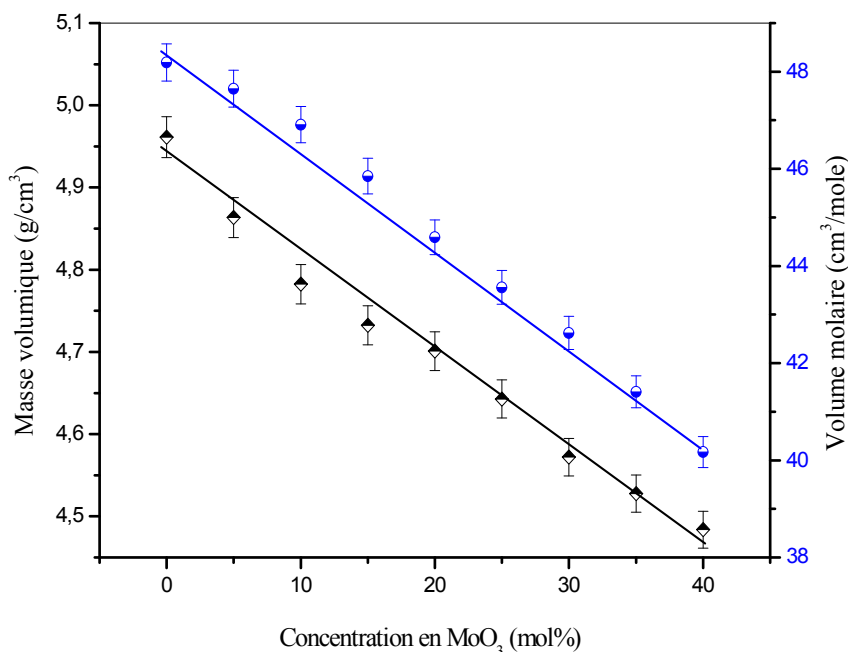


Figure III-8 : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de MoO₃ dans les verres (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xMoO₃.

La densité de Sb₂O₃ vitreux est estimée à 5,05 g cm⁻³, près de la valeur de 5,07 g cm⁻³ mesurée par Hasegawa et al. La tendance générale est que l'incorporation de ZnO ou MoO₃ mène à la diminution de la masse volumique. Puisque les ions de ZnO et MoO₃ des tailles nettement inférieures à celle d'antimoine.

La masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes. Par conséquent, elle dépend de deux phénomènes en compétition, la masse atomique de chacun de ces constituants et le volume occupé par ces mêmes constituants. On ne peut évoquer le volume, en particulier dans les matériaux vitreux, sans tenir compte de l'augmentation de celui-ci liée au désordre ou à la structure vitreuse et que l'on désigne ordinairement par le volume libre excédentaire. Ce dernier est mis au compte du désordre inhérent à l'état liquide et à l'absence de périodicité dans le réseau vitreux. Le volume libre excédentaire correspond à l'existence d'un certain nombre de lacunes (ou de vides), engendrée par des défauts dans l'empilement atomique. Le nombre de lacunes dans un liquide dépend de sa température. Le verre étant considéré comme un liquide figé, possède le nombre de lacunes qui est celui du liquide à sa température fictive.

La densité constitue également un indice du volume libre excédentaire présent dans la structure vitreuse. Une structure hautement lacunaire telle que le verre de silice qui se

caractérise par un faible taux de remplissage spatial (~ 50% vide), possède une faible densité (2,2 g cm⁻³). Par exemple, dans le verre de silice, l'addition d'oxydes alcalins engendre une augmentation de la densité du verre liée au remplissage progressif des sites vacants du réseau de la silice par les ions alcalins.

III.3.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA)

❖ Résultats expérimentaux

Le coefficient de dilatation α est alors calculé dans l'intervalle 100-250°C, comme le montre la courbe obtenue pour le verre 45Sb₂O₃-20Li₂O-35MoO₃, figure III.9, pour lequel une valeur de $\alpha = 20,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a été mesurée. La courbe qui permet de comparer l'influence de ZnO sur le paramètre étudié est présentée sur la figure III-9. Les résultats obtenus concernant les températures de transition vitreuse et les coefficients linéaires de dilatation thermique concordent, dans la mesure où il existe une corrélation empirique entre la température de transition vitreuse T_g et le coefficient linéaire de dilatation thermique α , et qui stipule que le produit αT_g^2 est à peu près constant tel qu'il est rapportée par Van Uiter (se reporter au Tableau III-5). Les matériaux qui possèdent un faible coefficient de dilatation thermique et une température de transition vitreuse élevée, ont une bonne résistance aux variations de température et peuvent subir des chocs thermiques importants sans détérioration de leurs propriétés intrinsèques.

Composition du verre	α (10^{-6} K^{-1})	$\alpha \times T_g^2$ (K)
80Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O	17,4	0,53
75Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-5MoO ₃	17,04	0,51
70Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-10MoO ₃	16,9	0,51
65Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-15MoO ₃	16,6	0,52
60Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-20MoO ₃	15,4	0,49
55Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-25MoO ₃	15,6	0,47
50Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-30MoO ₃	17,7	0,53
45Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-35MoO ₃	20,6	0,60
40Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-40MoO ₃	19,8	0,55

Tableau III.7: Coefficients de dilatation thermique des verres étudiés.

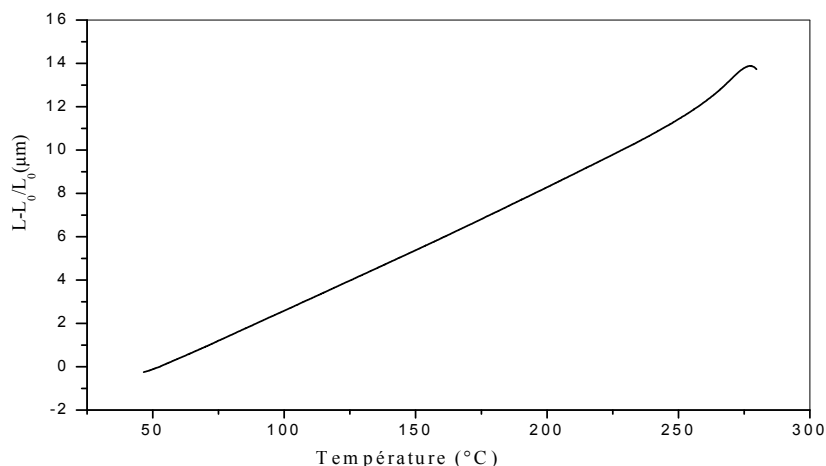


Figure III.9 : Courbe TMA du verre du 45Sb₂O₃-20Li₂O-35MoO₃.

Après lecture des résultats obtenus, on remarque que l'incorporation d'oxyde de Zinc s'accompagne d'une augmentation de la température de transition vitreuse T_g et d'une diminution du coefficient linéaire de dilatation thermique α pour les échantillons vitreux étudiés. Dans la série contenant du molybdène, on remarque que le coefficient de dilatation thermique α diminue pour les concentrations 5 x 20, puis il croit pour une concentration x 20.

Les verres d'antimoine possèdent des valeurs du coefficient linéaire de dilatation thermique se situant globalement dans l'intervalle $15-20,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Ces valeurs sont très supérieures aux valeurs du coefficient de dilatation linéaire du verre de silice pure et sont également supérieures aux valeurs du coefficient de dilatation de certains verres d'oxydes tels que les verres à base de GeO₂ ($\alpha = 7,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), les verres borate ($\alpha = 14,410^{-6} K^{-1}$) ou encore les verres à base de P₂O₅ ($\alpha = 13,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

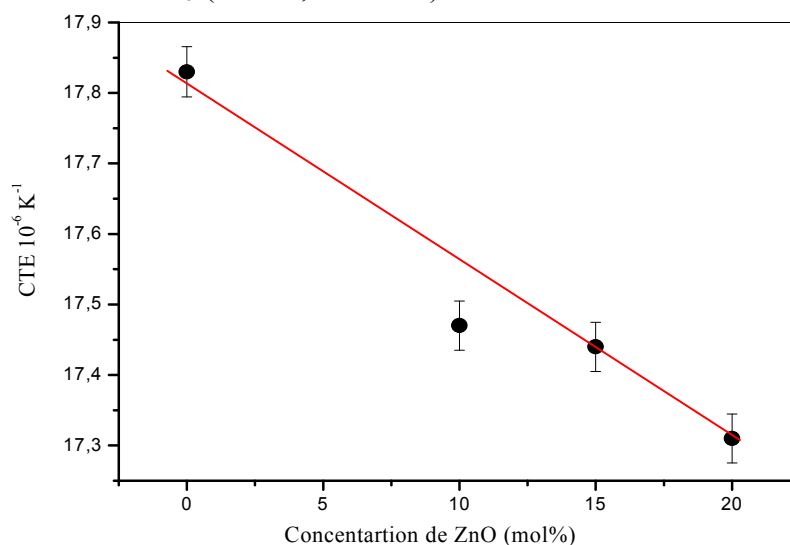


Figure III.10 : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration molaire de ZnO.

D'un autre côté, Pour les verres de MoO₃, l'augmentation du coefficient de dilatation thermique pour $x > 20$ est reliée également à une diminution des forces de liaison, mais sa valeur dépend aussi du taux d'occupation spatiale. Plus la structure possède un faible taux d'occupation spatiale qui permet le déplacement de particules dans les lacunes, plus le coefficient de dilatation n'est faible. En effet, certains auteurs se basent sur un critère développé pour les systèmes ioniques reposant sur le pouvoir polarisant ou le champ de force cationique pour expliquer les variations de α . Lorsque le champ de force augmente, les liaisons ioniques sont plus fortes et le coefficient de dilatation diminue.

En fonction de leur coefficient de dilatation, les verres sont classés en verres durs ($\alpha < 6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et en verres tendres ($\alpha > 6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Les résultats obtenus montrent que les verres d'antimoine sont des verres tendres, peu rigides, avec une inter-connectivité réduite et des énergies de liaisons relativement faibles. Dans la pratique, la dilatation thermique est une caractéristique très importante notamment dans la liaison par soudure. Il est indispensable que les coefficients de dilatation des deux matériaux à souder soient voisins dans un large intervalle de température.

III.3.5 Micro dureté Vickers

❖ Résultats expérimentaux

La variation de la dureté Vickers suivant la concentration en MoO₃ est représentée sur la figure III-12. La valeur de H_v^{100} croît d'abord avec l'élévation de la quantité de MoO₃, recherchant une valeur maximale à 20% molaire, puis diminue pour une concentration $x > 20$. L'augmentation de H_v révèle un matériau plus dur.

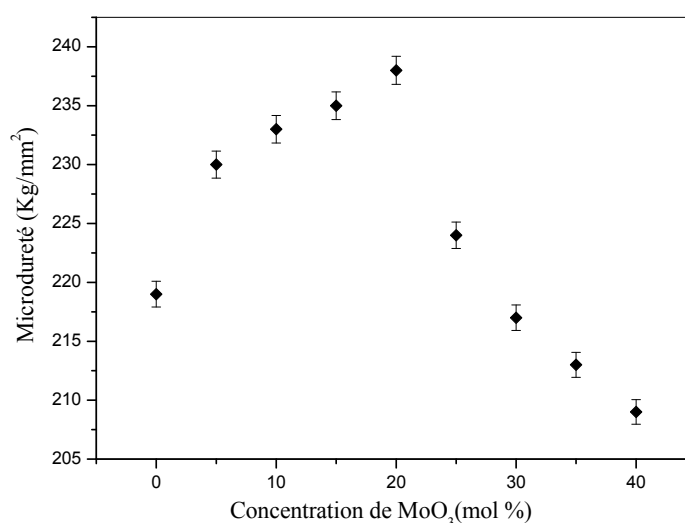


Figure III.11: Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de MoO₃ des verres dans le système (80- x)% Sb₂O₃ - 20% Li₂O- x%MoO₃.

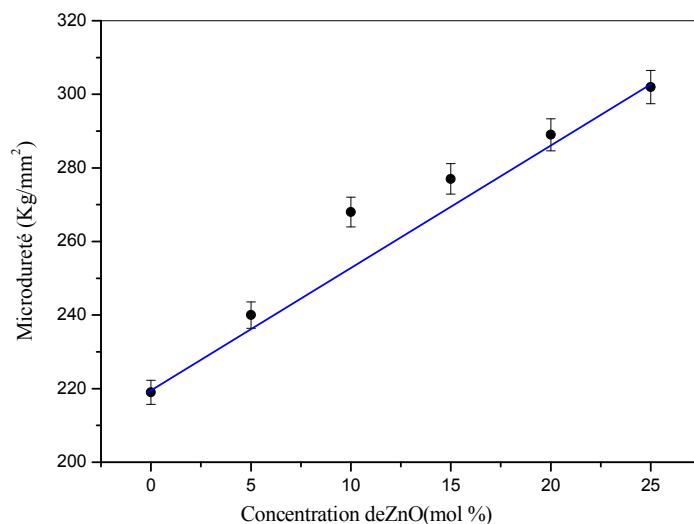


Figure III.12 : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration de ZnO des verres dans le système (80- x)% Sb₂O₃ - 20% Na₂O- x%ZnO.

La (Figure III-11) montre une augmentation linéaire de Hv en fonction de ZnO. Cette évolution peut être attribuée à une augmentation de la rigidité du réseau, cet effet est cohérent avec la réticulation du réseau et l'accroissement des forces de liaisons au sein de la matrice vitreuse. Donc l'oxyde ZnO joué un rôle de renforcement de la structure vitreuse des verres d'antimoine.

La dureté de n'importe quel matériau est le résultat d'un processus complexe de déformation durant l'indentation, dont la nature est encore plus énigmatique dans le cas des verres en raison de notre connaissance limitée de la structure du verre. Au chargement, le verre subit une contrainte de compression hydrostatique et une contrainte de cisaillement. Au stade initial, l'indenteur crée une zone de déformation irréversible autour du point de contact. Cette zone qu'on peut appeler zone « élastoplastique » croît avec la charge. A la décharge, la matière effectue un retour élastique plus ou moins important qui conduit à une relaxation des contraintes. Le surplus d'énergie est évacué par la formation d'un système de fissuration. En résumé, le retour élastique n'est pas total et la déformation s'installe sous forme d'une empreinte rémanente, on parle alors de déformation plastique ou permanente. La force de liaison d'un composé donné détermine comme le rapport de la déformation recouvrable et irréversible; une force de liaison élevée provoque un grand module élastique. En général, la variation de la dureté suivant la composition se fait en parallèle avec la variation du module élastique.

III.4 Conclusion

L'investigation des systèmes ternaires Sb₂O₃- Na₂O- ZnO et Sb₂O₃- Li₂O- MoO₃ a mis en évidence. Les quelques compositions vitreuses étudiées sont très stable envers la cristallisation.

Les températures caractéristiques, le coefficient de dilatation thermique, la densité, la micro dureté; particulièrement les verres avec la composition (80 - x)Sb₂O₃- 20Li₂O-xMoO₃, pour quantifier l'effet de la substitution de Sb₂O₃ par MoO₃ dans le verre de base 80Sb₂O₃- 20Li₂O. L'évolution de la plupart des propriétés physiques en fonction de la quantité du molybdène est non monotone, avec un changement à 25% mol de MoO₃. Ce comportement est explique par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de molybdène dans ces verres. Mais la série (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO, ont donné une évolution linéaire des propriétés physicochimiques en fonction de la quantité du zinc.

Conclusion Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire a été consacré à l'étude de la recristallisation des verres à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3). Cette étude nous a permis d'élaborer et mesurer quelque propriété des verres dans les systèmes suivants :



La détermination systématique des températures caractéristiques telles que : La température de transition vitreuse T_g et la température du début de cristallisation T_x par calorimétrie différentielle témoigne à la fois de l'état vitreux des échantillons et leur stabilité thermique manifestée par le calcul du taux $(T_x - T_g)$. Deux séries de verres élaborés ont été intensivement caractérisées. Les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}x\text{ZnO}$ $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$. Les propriétés thermiques physiques, mécaniques et optiques des verres de la série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}x\text{ZnO}$ dépendent fortement de la composition chimique et plus particulièrement de la concentration en ZnO . Une augmentation des paramètres comme la T_g , la densité, la dureté, coefficient de dilatation thermique en fonction de l'augmentation de la concentration en ZnO , suggère une variation monotone de la structure en fonction de la composition. Par contre, les verres de la série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$, ont donné une évolution non monotone des propriétés physicochimiques, et une première explication était mise à l'évidence sur le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de molybdène dans ces verres. L'ensemble de tous ces résultats rapportés dans cette mémoire souligne un intérêt technologique et très encourageant des verres à base de Sb_2O_3 . Leur possibilités d'applications dans le domaine de la photonique active ou passive pourra bien être réalisé par l'amélioration des moyens de synthèse avec l'utilisation de produits très purs pour réduire les impuretés tels que les ions hydroxyles.

الملخص

أكسيد الانتيموان من مكونات الزجاج الثقيلة أصبح مؤخرا محل اهتمام الكثير من الباحثين نظرا لخصائصه الضوئية العالية. قرنية الانكسار كبيرة وشفافيته للأشعة تحت الحمراء إضافة إلى سهولة تحضيره .

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الميكانيكية والفيزيائية لزجاج وقد تم تعيين الكثير من الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للزجاجيات

$(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$, et $(80-x)Sb_2O_3- 20Na_2O-xZnO$.

والمتمثلة في:

-درجة انتقال الزجاج.

-الكثافة.

-معامل التمدد الحراري.

-الصلابة.

الكلمات المفتاحية: زجاج أكسيد الانتيموان, الخصائص الحرارية, الكثافة, معامل التمدد الحراري, معاملات المرونة

Résumé

L'oxyde d'antimoine fait partie des verres d'oxydes lourds a pris dernièrement l'intention des chercheurs par sa qualité optique optimale: indice de réfraction élevé, sa transparence dans l'infrarouge et son procédé de fabrication très aisée.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude Caractéristiques mécaniques et physiques des verres. Plusieurs mesures mécaniques et physiques des verres :

$(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$, et $(80-x)Sb_2O_3- 20Na_2O-xZnO$. Ont été déterminées. Il s'agit de :

- La température de transition vitreuse
- La densité
- Coefficient de dilatation thermique
- La microdureté

Mots clés : verres d'oxydes d'antimoine, propriétés thermiques, densité, coefficient de dilatation thermique.