

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 : Métallurgie

Option: Métallurgie physique.

Réf:.....

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER

Thème

Étude du nouveau verre à base d'antimonite

Présenté par:

Ben Cherifa Smail.

Proposé et dirigé par:

Pr. Abdelmalik Boulegroun.

Promotion : Juin 2017

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 remercies 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. Belhi le président de jury et l'examineur Dr. Athemani Moussa , qui ont biens 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

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.

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les verres.

Figure I.1 : <i>Phénomène de transition vitreuse</i>	6
Figure I.2 : <i>Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932)</i>	8
Figure I.3: <i>Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique)</i>	9
Figure I.4 : <i>Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures</i>	14
Figure I.5: <i>Schématisation des structures : (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite</i> ...19	

Chapitre II : Techniques Expérimentales de Caractérisation.

Figure II.1 : <i>DSC Q20 (TA Instruments)</i>	23
Figure II.2 : <i>Schéma d'une cellule DSC</i>	23
Figure II.3 : <i>Courbe DSC du verre 68.57Sb2O3-10K2O-11.43WO3-10PbO</i>	25.
Figure II.4 : <i>Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques</i>	28
Figure II.5 : <i>Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS</i>	29
Figure II.6 : <i>(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</i>	31
Figure II.7: <i>Microduromètre Matsuzawa MXT 70</i>	32.

Chapitre III : Propriétés physiques et mécaniques des verres dans les systèmes Sb2O3- 10%M2O-WO3-PbO (M : K et Li).

Figure III.1 : <i>Domaine vitreux des systèmes binaire Sb2O3-PbO et Sb2O3-WO3</i>	39
Figure III.2 : <i>Spectre EDS du verre SKWP2</i>	41
Figure III.3 : <i>Courbes de DSC du système Sb2O3-10%K2O-WO3-PbO</i>	42
Figure III.4 : <i>Courbes de DSC du système Sb2O3-10%Li2O-WO3-PbO</i>	42.
Figure III.5 : <i>variation des températures caractéristiques Tg, Tx et Tp des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système Sb2O3-10%K2O-WO3-PbO</i>	44..
Figure III.6 : <i>variation des températures caractéristiques Tg, Tx et Tp des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système Sb2O3-10%Li2O-WO3-PbO</i>	44

Figure IV III.7 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système Sb_2O_3 - $10\%K_2O$ - WO_3 - PbO	46
Figure III.8 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système Sb_2O_3 - $10\%Li_2O$ - WO_3 - PbO	47
Figure III.9 : Courbes de dilatation linéaire du verre SKWP2.....	48
Figure III.10 : Evolution du coefficient de dilatation linéaire thermique en fonction de la concentration de PbO dans les systèmes Sb_2O_3 - $10\%M_2O$ - WO_3 - PbO (M : K et Li).....	49
Figure III.11 : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de PbO des verres dans les systèmes Sb_2O_3 - $10\%M_2O$ - WO_3 - PbO (M : K et Li).....	51

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les verres

Tableau I.1 : Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs10

Chapitre III : Propriétés physiques et mécaniques des verres dans les systèmes Sb_2O_3 - 10%M₂O-WO₃-PbO (M : K et Li).

Tableau III.1 : Pureté et température de fusion des produits de départ37

Tableau III.2 : Compositions des échantillons étudiés39

Tableau III.3 : Composition des échantillons nominaux et analysés40

Tableau III.4 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO43

Tableau III.5 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système Sb_2O_3 -10%Li₂O-WO₃-PbO).....43

Tableau III.6 : Densité et volumes molaires des verres de système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO45

Tableau III.7 : Densité et volumes molaires des verres de système Sb_2O_3 -10%Li₂O-WO₃-PbO46

Tableau III.8 : Coefficient de dilatation linéaire et température dilatométrique de la transition vitreuse des verres de système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO48

Tableau III.9 : Coefficient de dilatation linéaire et température dilatométrique de la transition vitreuse des verres de système Sb_2O_3 -10%Li₂O-WO₃-PbO48.

Tableau III.10 : Valeurs de la micro-dureté des verres de système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO50

.

Tableau III.11 : Valeurs de la micro-dureté des verres de système Sb_2O_3 -10%Li₂O-WO₃-PbO50

Sommaire

Sommaire

Remerciements.

Dédicace.

Liste de figures.

Liste de Tableaux.

Résumé.

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les Verres

I.1 Introduction :	3
I.2 Définition du verre :	4
I.3 Transition vitreuse :	5
I.4- Formation de verre et condition de vitrification :	7
I.4.1-Modèle de Goldschmidt	7
I.4.2-Modèle de Zachariasen :	7
I.4.2.1- Les oxydes formateurs de réseau:	8
I.4.2.2-Les oxydes modificateurs de réseau:	8
I.4.2.3-Les oxydes intermédiaires de réseau:	9
I.4.3-Modèle de Poulain:	10
I.5 Les grandes familles de verres :	10
I.5.1 Les verres d'oxydes :	11
I.5.2 Les verres de chalcogénures :	12
I.5.3 Les verres de fluorures :	13
I.5.4 Les verres d'halogénures :	15
I.5.5 Les verres de chlorure :	15
I.5.6 Les verres métalliques :	16
I.6- L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux:	17
I.6.1-Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine:	17

Sommaire

I.6.2- Structure d'oxyde d'antimoine:	18
I.6.3- La transition sénarmontite-valentinite :	19
I.6.4- L'oxydation :	19
I.6.5 - Les propriétés physiques de Sb ₂ O ₃ :	20
I.6.6 - L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine :	20

Chapitre II :Techniques Expérimentales de Caractérisation

II.1 Introduction :	22
II.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC- :	22
II.2.1 Présentation:	22
II.2.2Principe expérimental de mesure de T _g , T _x , T _p , T _f :	24
II.3 Dilation thermique linéaire :	26
II.3.1 Présentation :	26
II.3.2 Principe expérimental de mesure de α :	27
II.4 Masse volumique :	28
II.4.1 Présentation :	28
II.4.2 Principe expérimental de mesure :	29
II.4.2.1 Méthode de pycnomètre :	29
II.4.2.2 Méthode de poussée d'Archimède :	29
II.5 Microanalyse chimique :	30
II.6 Microdureté Vickers :	31
II.6.1 Présentation :	31
II.6.2 Principe expérimental de mesure :	32
II.7 Conclusion :	34

Chapitre III : Propriétés physiques et mécaniques des verres dans les systèmes

Sb₂O₃- 10%M₂O-WO₃-PbO (M : K et Li)

III.1 Introduction :	36
III.2 Synthèse des verres :	36
III.2.1 Produits de départ :	36

Sommaire

III.2.2 Choix du creuset :	37
III.2.3 Mode opératoire :	37
III.3 Exploration des domaines vitreux :	38
III.3.1 Systèmes Binaires :	38
III.3.2 Systèmes Quaternaires :.....	39
III.4 Analyse chimique :	40
III.5 Analyse thermique :.....	41
III.5.1 Résultats :	42
III.5.2 Discussion :	44
III.6 Masse volumique :	45
III.7 Coefficient de dilatation thermique (TMA) :	47
III.8 Microdureté Vickers :.....	50
III.9 Conclusion :	53
Conclusion générale :	55
Bibliographie.....	57

Introduction générale

Introduction générale :

Le mot « verre » représente à la fois une matière, à vocation artistique ou technologique et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Depuis la plus haute antiquité, les besoins de l'homme en matériaux vitreux n'ont pas cessé d'évoluer et de nos jours il est fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Au cours de ces dernières années, le verre n'a plus seulement été utilisé dans les domaines du bâtiment, du transport et de l'emballage. Il est devenu dans le domaine de l'optique un matériau à très forte valeur ajoutée (fibres optiques, guide d'onde). En effet, le verre est devenu un matériau incontournable en télécommunications, dans le transport de l'information.

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates, borate et phosphates, spécialement adaptés afin de répondre aux spécifications. Pour certaines applications photoniques, les verres de cette gamme classique présentent des limites intrinsèques qui ne leur permettent pas de satisfaire les besoins. Tandis que les verres fluorés

à base de Zirconium repoussent les limites de transmission dans l'infrarouge en raison de leur faible énergie de phonon et de leur large domaine de transparence, ils ne constituent pas pour autant un matériau universel. Les verres de chalcogénures présentent aussi quelques avantages, notamment une transparence dans la troisième fenêtre optique. Cependant leur tenue mécanique modeste et la difficulté à éliminer les impuretés absorbantes posent de réels problèmes.

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenue mécanique, résistance chimique, un indice de réfraction plus élevé, fenêtre de transparence assez large et faible énergie de phonon. De plus, ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur

les verres de tellurites à base de TeO_2 ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium, de bismuth, et de plomb.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilité, des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont liées à l'hyper polarisabilité de la paire libre de l'antimoine.

Le présent travail porte sur l'exploration et la synthèse des nouveaux verres d'oxyde lourd à base d'oxyde d'antimoine. Nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à la caractérisation physico-chimique des systèmes quaternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO-WO}_3$ (M : K, et Li).

Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur les verres. Il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leurs propriétés, leurs structures et leurs classements.

Le second chapitre regroupe les détails sur les techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Au long du troisième chapitre nous avons exploré de nouveaux verres d'antimonite dans des systèmes quaternaires basés sur l'association de l'oxyde d'antimoine avec les oxydes de plomb et de tungstène et les oxydes d'alcalin (K_2O , Li_2O). Nous y exposons en détail les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation primaire. Trois séries d'échantillons dans chaque système ont été choisie pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation d'oxyde de plomb sur plusieurs propriétés physiques. Une analyse chimique par le MEB est faite sur les échantillons étudiés pour vérifier leurs compositions stœchiométriques. Les caractéristiques thermiques ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage pour déterminer les températures caractéristiques de ces verres et suivre l'évolution des propriétés thermiques et de la stabilité suivant la composition vitreuse et particulièrement l'influence d'oxyde de plomb. Le quatrième chapitre présente une série d'analyses physiques mise en œuvre. Les caractérisations sont classées en deux catégories : mécanique et physique.

Enfin, le mémoire est clôturée par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

Chapitre I
Généralités sur les verres

I.1 Introduction :

Le verre naturel a existé tôt sur terre et a été formé à partir de la solidification rapide de la roche fondue pendant les éruptions volcaniques et impacte de météorites. L'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. Depuis plus de 100 000 ans l'humanité l'avait utilisé pour se servir à la confection de pointe de flèche et des couteaux [1].

La fabrication du verre a été mise au point, il y a près 5 000 ans, ou l'on raconte l'histoire d'un marchand phénicien qui mélangea du sable et de nitrate de sodium pour la construction d'un foyer. Sous l'action de la chaleur les deux produits, se mirent à fondre et il eut la surprise d'obtenir un matériau translucide après solidification. C'était la naissance du premier verre artificiel [2].

Les plus anciens objets en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte, à environ 3000 ans avant J-C. les verres ainsi fabriqués sont de type silico-sodo-calcique, obtenus en fondant un mélange de sable et d'alcalins. Ces derniers sont des cendres végétales marines [3].

Au début les verres ont été taillés sous forme de perle, mais c'est vers 1500 ans avant J-C que la production des récipients a commencé. Ils étaient obtenus en formant un noyau en sable qui était enduit de potasse puis vitrifié superficiellement. Après refroidissement le noyau était éliminé.

L'industrie verrière s'est propagée au fil de siècles à travers les nations; elle apparaît en Syrie et en Mésopotamie jusqu'au 9^{ème} siècle avant J-C ; puis en Grèce vers la même époque. Quatre siècles plus tard, elle atteignait Venise.

Sur le plan technique c'est l'invention de soufflage qui a mis fin au façonnage de verre par un noyau central, probablement en Phénicie (vers 50 avant J-C) [4].

Du 10^{ème} au 17^{ème} siècle Venise a dominé l'art verrier, puis des groupes de Lorraine et Normandie se sont installés en Angleterre où le chauffage de fours était réalisé avec du charbon.

La technique verrière s'est développée en France à l'époque de Louis XIV [5]. De nos jours le verre est omniprésent dans la vie quotidienne et présente l'intérêt majeur d'être utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique, etc. la maîtrise des techniques stratégiques industrielles par l'automatisation et l'optimisation des procédés assurent la pureté, l'homogénéité et les propriétés visées du produit vitreux.

Une large gamme de verres spéciaux a été constituée pour fabriquer des lunettes de correction visuelle et les différentes lentilles des microscopes, télescopes, les jumelles et les caméras infrarouges. Au moyen des fibres [6-7] de verres l'humanité a réalisé de grand progrès dans la technologie de télécommunication, la médecine et les détecteurs de pollution.

Des verres dopés aux lanthanides sont devenus de bons candidats pour l'amplification optique et l'émission LASER, sous forme de composants massifs, de guide d'onde planaires ou de fibre. On vise maintenant des applications plus fines des verres dans l'optronique et l'optique intégrée.

L'exploration de nouveaux matériaux vitreux suscite toujours l'attention des scientifiques pour améliorer les performances de ce type de matériau et ouvrir de nouvelles perspectives d'applications. Certaines classes de verres spéciaux comme celles obtenus à base d'éléments lourds, et plus particulièrement les verres d'antimonite constituent un axe de recherche porteur pour des applications en infrarouge et l'optique non linéaire.

I.2 Définition du verre :

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent. Dans le langage scientifique, Le terme verre a une portée très vaste, alors qu'il est très difficile de le définir, on peut définir le verre avec deux façons :

- Une définition classique énoncée par R. Haas [8] s'énonce ainsi « On désigne par verre un liquide surfondu figé ». Si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.
- L'ASTM (American Society for Testing Materials) [9], définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, tout en évitant la cristallisation ». Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères. Il est bien clair ainsi qu'on ne peut pas avoir une définition générale du verre par le concours des méthodes d'élaboration.

Une autre alternative définit le verre comme c'est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance ». C'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité de base du verre. Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique

en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [10].

En deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets commun, et manquant de l'ordre à long distance ». Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certains verres d'oxydes notamment les silicates [11].

La dernière alternative décrit le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse », l'état physique correspondant est appelé état vitreux.

Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux [5].

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

I.3 Transition vitreuse :

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. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion (T_f) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température.

La figure I.1 permet de comprendre la formation d'un verre [5]. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de

température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température.

L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure I.1b).

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. A température ambiante (figure I.1a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

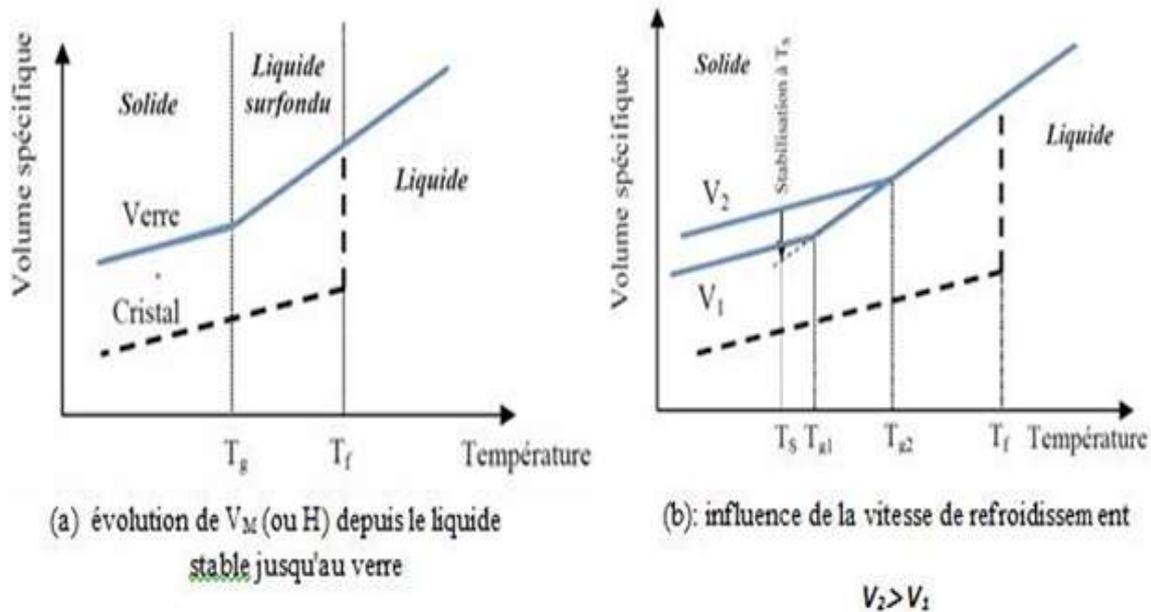


Figure I.1 : Phénomène de transition vitreuse.

Le verre est dans un état métastable ou hors équilibre. Il se distingue du cristal par deux aspects essentiels : Un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie et un aspect géométrique caractérisé par une absence d'ordre à longue distance, même s'il apparaît toutefois une conservation de l'ordre à courte portée.

En revenant au problème de la définition de l'état vitreux, on peut alors redéfinir le verre : « Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition vitreuse. »

I.4- 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 : [12]

I.4.1-Modèle de Goldschmidt :

En 1926, Goldschmidt, influencé par les études sur les cristaux, tentait de prévoir l'existence des verres d'oxyde monocomposants 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 (> 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. [12]

I.4.2-Modèle de Zachariasen :

En 1932 Zachariasen [12] a repris le problème de BeO . Il était fondée à 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. [13]

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).

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

A partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes. [12]

I.4.2.1- Les oxydes formateurs de réseau:

Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « pontant », sommet commun à deux tétraèdres. [12]

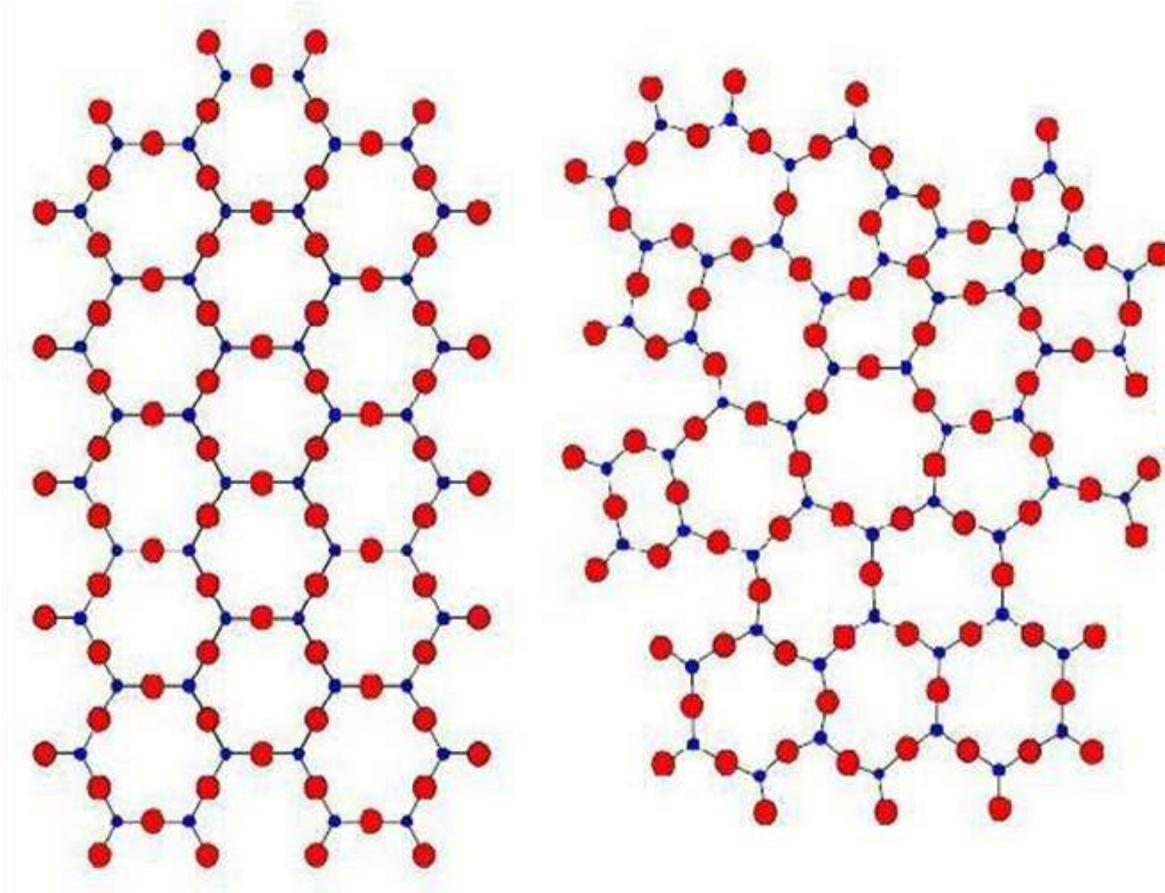
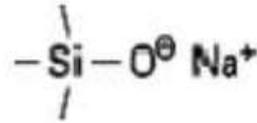
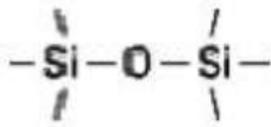


Figure I.2 : Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932) [5].

I.4.2.2- Les oxydes modificateurs de réseau:

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin (Li_2O , Na_2O et K_2O), et les alcalino-terreux (CaO , BaO) ces oxydes ne peuvent former verre à eux tout seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités. [13]



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 rempues pour compenser la charge excédentaire (Figure I-3).

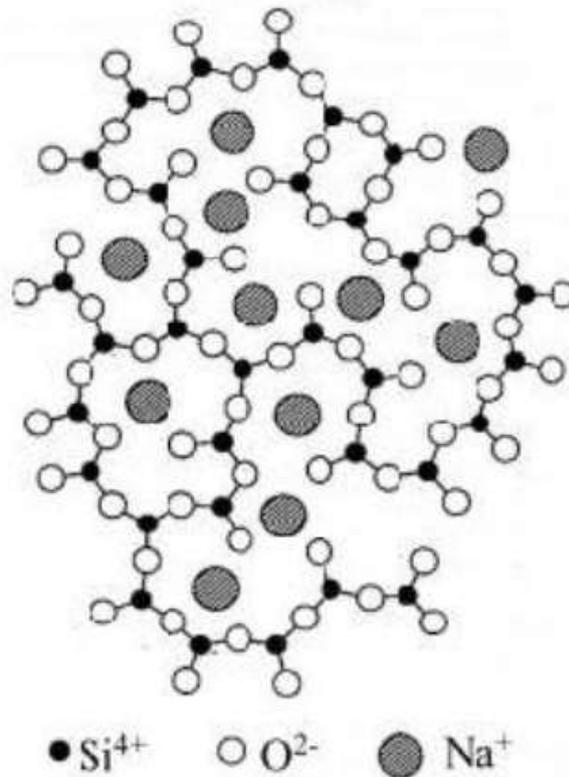


Figure I.3: Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique)

I.4.2.3-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 . Suivant 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 briseront 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 SiO_2 elle était corrélée à la force de liaison. [13]

I.4.3-Modèle de Poulain:

En (1989) suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, Poulain a proposé un nouveau modèle concernant les verres multi-composants 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. [12]

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. [12]

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, TeO_2 , porté à l'état liquide, puis trempé à 10^4 °C/s, ne donne pas de verre. Par contre, si on lui associe un modificateur tel que BaO , il formera un verre.

I.5 Les grandes familles de verres :

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

I.5.1 Les verres d'oxydes :

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ($\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons (1120 cm^{-1} pour la liaison Si-O [14]).

L'anhydride borique B_2O_3 donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires BO_3 . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement.

Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus PO_4 dont l'une des quatre liaisons est double (P=O).

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application.

C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine Al_2O_3 améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc ZnO augmente la dureté des verres.

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes « lourds » tels que GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 [15]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 6- 7 μm [2]. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc.

Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

I.5.2 Les verres de chalcogénures :

Les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Une multitude d'autre éléments peut entrer dans la composition des verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I).

Les verres de chalcogénures sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge. Dans les années 1950, de nombreuses recherches se sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic [16].

Puis au début des années 1960, de nouvelles recherches faisaient intervenir des éléments comme le germanium, l'arsenic, le phosphate, le tellure ou l'antimoine [17] permettant la découverte de larges domaines vitreux et notamment dans les systèmes, Ge-As-S et Ge-As-Se . Les recherches se sont ensuite plus concentrées sur la structure des verres et l'amélioration de leur transmission infrarouge. En effet, les verres présentaient des fortes bandes d'absorption liées à la présence d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. L'amélioration des propriétés optiques est alors obtenue par diverses purifications des éléments de départ [18].

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est s^2p^4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin), proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network structure) peuvent être envisagés.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge atteint jusqu'à 20 μm . La plupart de ces verres contient les deux fenêtres de transparence atmosphérique, 3-5 μm et 8-12 μm . Ils présentent des indices de réfraction élevés et des

énergies des phonons réduites. Les valeurs de leur gap optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV. Les verres chalcogénures présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice).

Actuellement les verres de chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO₂ et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) .[19]

I.5.3 Les verres de fluorures :

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, affinageetc.

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de par leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables. Des études spectroscopiques ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres MF₆ et de polyèdres plus riches en fluor MF₇, MF₈ voir MF₁₀. Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique [20].

Ces verres ont une zone de transmission optique qui s'étend de 0.3µm dans l'ultraviolet à 20µm dans l'infrarouge (voir figure I.6).

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF₂ (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Heyne [21] a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluoro béryllates formés de l'association du BeF₂ avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par K.H. SUN qui l'amena à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité. [22]

Le fluorure de Béryllium BeF₂ qui est un formateur de verre possède un réseau formé de tétraèdres BeF₄. Malgré des propriétés optiques intéressantes telles qu'un faible indice de réfraction et une faible dispersion, les premiers verres de BeF₂ n'ont connu aucune

application, en raison soit de la toxicité et du coût élevé de béryllium, soit de la forte tendance à la cristallisation des verres basés sur AlF_3 .

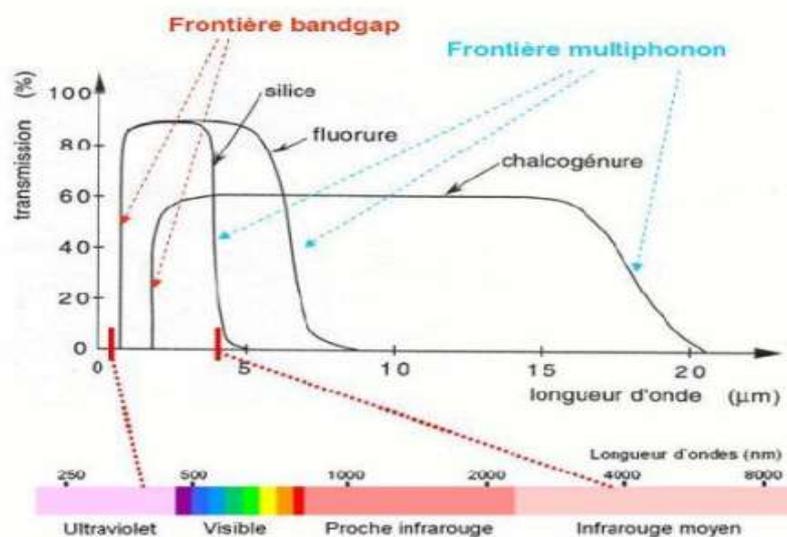


Figure I.4 : Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures.

Depuis la découverte des verres à base de fluorure de zirconium par les frères Poulain en 1974 [23], des milliers de compositions vitreuses inédites ont été explorées et leur science n'a cessé de se développer jusqu'à ce jour.

Comme les oxydes les divers fluorures agissent en tant que formateurs de verre quand ils sont associés à des modificateurs ou des intermédiaires ; cependant un composé fluoré ne vitrifie jamais seul à l'exception du BeF_3 .

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ [23] auxquels on a incorporé des fluorures MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 . L'ion Ba^{2+} brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas le fluorure de baryum joue le rôle de modificateur. Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural. Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres d'oxydes. Les températures caractéristiques sont, pour un verre standard, de 320°C pour la transition vitreuse, de 450°C pour la recristallisation et de 550°C pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de $4,5$ à 5 g/cm^3 . Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité, de 210 nm dans l'U.V. à 7500 nm dans l'I.R.

L'incorporation de plusieurs autres éléments dans le système précédent ZrF_4 - BaF_2 - MF_n a donné naissance à des verres multi composants très stables. C'est le cas des verres de fluorure de métaux lourds (HMFG) qui sont devenus depuis, le sujet de nombreuses études .

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN ($53 ZrF_4$ - $20 BaF_2$ - $4LaF_3$ - $3AlF_3$ - $20NaF$) remarquable par sa faible vitesse de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres. [24].

I.5.4 Les verres d'halogénures :

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Depuis leur découverte, Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques. En effet, ces verres sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice.

I.5.5 Les verres de chlorure :

Le système vitreux à base de $ZnCl_2$ qui est le plus connu des verres de chlorures, il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Cependant des études se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes ($ZnCl_6$). Des études plus récentes ont montré que la structure de $ZnCl_2$ vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl^- formant avec les ions Zn^{2+} des tétraèdres distordus ($ZnCl_4^{2-}$). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire $ThCl_4$ - $NaCl$ - KCl ont été obtenus et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluorozirconates.

D'autres ternaires à base de $CdCl_2$ ont été également synthétisés ($CdCl_2$ - $BaCl_2$ - $NaCl$). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus stables en $CdCl_2$ sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes polyhalogénés [22] qui représentent une nouvelle classe de verres

potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes.

Plus récemment, des études ont montré l'existence de systèmes stables confirmant l'aptitude à la vitrification des poly halogénures de cadmium. Dans ces systèmes, l'incorporation du Pb a eu pour effet d'en améliorer la durabilité chimique [22].

Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd. Ces travaux montrent que ces verres sont sensibles à la corrosion à cause de la présence des ions de chlorure. La contamination par l'eau se fait par un mécanisme d'échange ionique entre Cl^- et OH^- à la surface du verre suivi par la diffusion des groupes hydroxyles dans le verre.

L'addition d'ions chlorures engendre des températures de transition vitreuse plus basses et des indices de réfraction plus élevés en comparaison aux verres fluorés purs. Ce comportement est dû principalement aux faibles liaisons M-Cl et à la forte polarisabilité des ions Cl^- . Néanmoins, ce type de verres possède des domaines de transparence en infrarouge beaucoup plus étendus (jusqu'à 9 μm) par rapport aux verres fluorozirconates. Leur faible énergie de phonons en fait également des candidats potentiels pour l'amplification optique autour de 1,3 μm .

I.5.6 Les verres métalliques :

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide et c'était un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra -rapide sous forme de rubans ou de fils. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur (Bulk Metallic Glasses) ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr. Au cours de l'année 1995 il apparaît la première composition vitreuse basé sur le fer : Fe-Al-Ga-P-C-B [25].

Trois règles empiriques doivent être remplies afin de stabiliser la fonte métallique surfondue:

- 1- Il faut avoir des systèmes à multi composants (au moins trois).
- 2- Il faut avoir une différence significative entre les rayons atomiques des principaux constituants (supérieur à 12%).
- 3- Les éléments devraient avoir une chaleur négative dans le mélange.

Les verres métalliques présentent un ordre à courte distance ; cette échelle tient importance pour l'étude des systèmes Métal-métalloïde. Mais un ordre à moyenne distance (MRO) est omniprésent dans les autres cas. Cette échelle d'ordre (MRO) peut-être décrit au moyen des unités structurales polyédriques. Afin de s'arranger en trois D, ils peuvent se connecter par leurs : bord ; faces ; ou sommets [22].

Afin d'explorer les détails de la structure des verres métalliques (surtout à MRO) on fait appel à des moyens d'investigation conventionnels et souvent lourds. On citera l'EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) ; la diffraction des rayons X aux petits angles ; la microscopie électronique (à haute résolution, ionique, en transmission, de fluctuation....etc.) ; la spectroscopie d'annihilation de positron (PAS) [22].

I.6- L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux:

I.6.1-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 ,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 . [13]

En 1928, Zachariasen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre. 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. 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 [13]. Brogen et Kigh. Moe en 1956 on pu 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. Hedden et Kind ont obtenu des systèmes ternaires $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$ avec (R=Na, K). D'autre système ternaire virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que $Sb_2O_3-B_2O_3-R_2O$ (R=Na, K, Li). Des binaires tels que $Sb_2O_3-Tl_2O_3$, $Sb_2O_3-Cs_2O_3$ ont démontrée leur qualité dans l'optique infrarouge. [13]

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en ouvre des systèmes binaires $Sb_2O_3-R_mX_n$ (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. 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 (ZnO , CdO , WO_3 , MoO_3 , ou PbO). D'autres systèmes alkali-antimoniate 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 optique [12].

I.6.2- 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 pentaoxyde 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 sénarmonite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantite); le tetraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entervallence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000°C .

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 [13].

Ces deux structures sont schématisées sur la (Figure I-6).

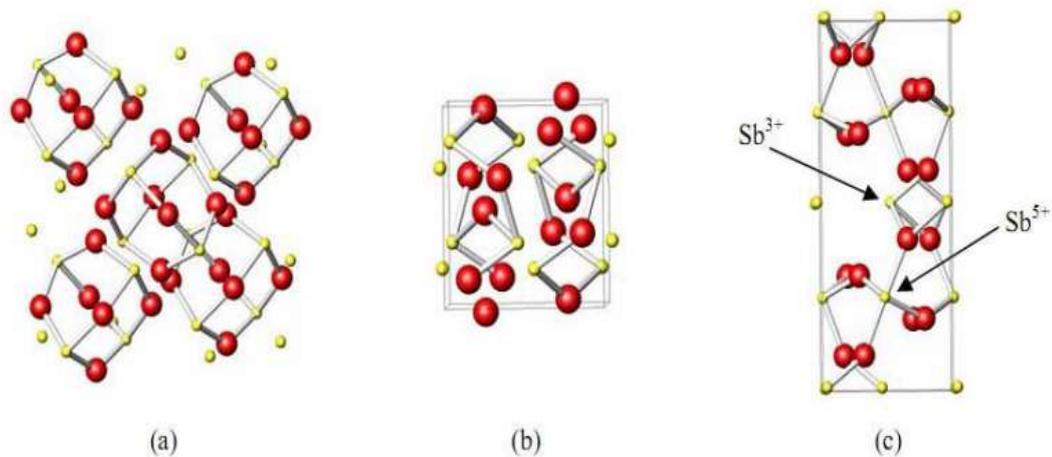


Figure I.5: Schématisation des structures : (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

I.6.3- 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. Jons et al ont calculé une valeur de $T = 650^{\circ}\text{C}$ 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.[28]

I.6.4- 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.



I.6.5 - Les propriétés physiques de Sb₂O₃ :

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. 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). [13]

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques. [13]

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

1. Point de fusion 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°. [13]

I.6.6 - L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine :

Les verres d'oxyde d'antimoine se caractérisent généralement par: [13]

- 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 basse comparativement au verre de silice (1700°C).

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 de la densité et 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 [26] sur les argiles. 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°C/min et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à $\pm 2^\circ\text{C}$ (voir figure II.1).

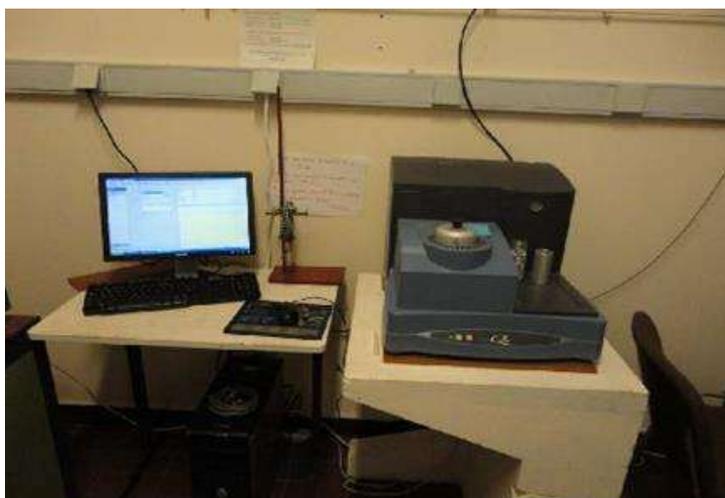


Figure II.1 : DSC Q20 (TA Instruments).

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).

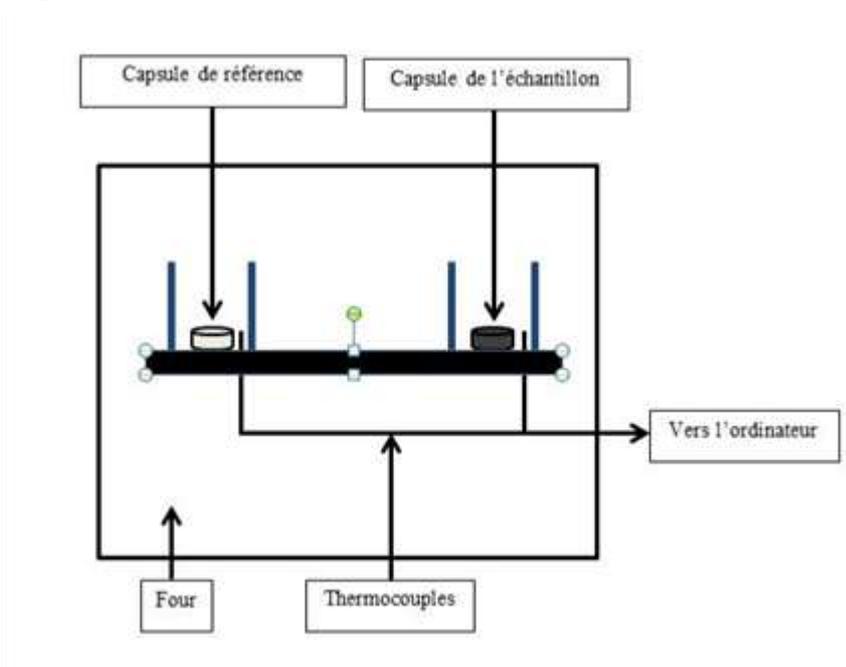


Figure II.2 : Schéma d'une cellule DSC.

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 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).

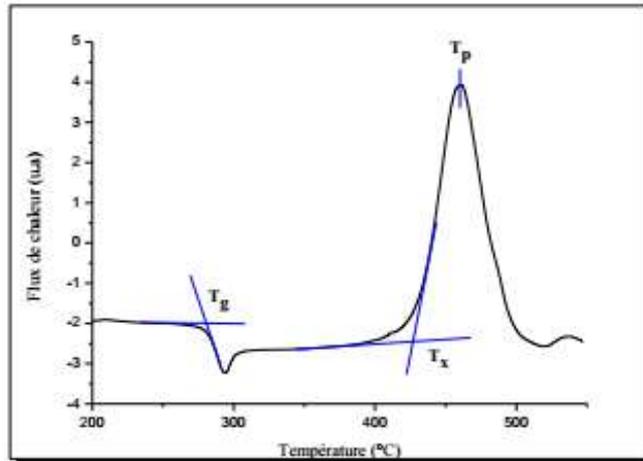


Figure II.3 : Courbe DSC du verre 68.57Sb2O3-10K2O-11.43WO3-10PbO.

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 Hruby (H_r) qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [27] :

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

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 [28] tient compte de la forme du pic de cristallisation. 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 [29].

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 influe sur 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 thermique 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 silice). L'ensemble sonde échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et sous une faible charge appliquée d'une force de $0,1\text{ N}$. 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.

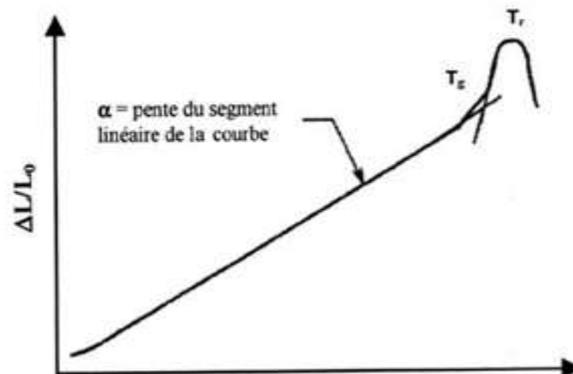


Figure II.4 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.

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 ($M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}$), proportionnelle à son volume. La masse volumique du l'échantillon est donné par l'expression :

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

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 rayons 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 [26] 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'indenteur 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).

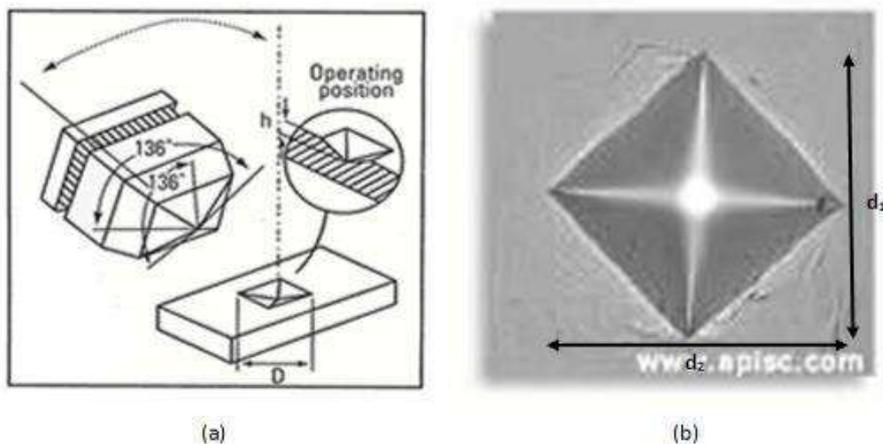


Figure II.6 : (a) Schéma de l'indenteur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau.

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:

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

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 : $\Delta d = \pm 0.5 \mu m$

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.

Chapitre III
Propriétés physiques et
mécaniques des verres dans
les systèmes Sb₂O₃-
10%M₂O-WO₃-PbO (M : K
et Li)

III.1 Introduction :

Les verres basés sur les oxydes de métaux lourds (HMOG : Heavy Metal Oxyde Glasses) comme Sb_2O_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 ,...etc. sont remarquables pour leur faible énergie de phonon comparée à celle des verres d'oxydes conventionnels tels que les verres de silicates, Borates ou de phosphates. Les verres de tellures ont été largement étudiés, notamment pour leurs propriétés optiques spécifiques [30], ce qui recouvre aussi bien leur domaine de transmission infrarouge que leurs caractéristiques non linéaires et leur aptitude à dissoudre de fortes proportions des ions de terres rares. Bien que plus restreintes, les études sur les verres à base d'oxyde d'antimoine ont mis en évidence des propriétés comparables [31], des tentatives ont été précédemment réalisés dans l'amélioration des caractéristiques physiques des verres d'oxyde d'antimoine en ajoutant du P_2O_5 , TeO_2 , Fe_2O_3 , etc [32].

Parmi les différents systèmes vitreux à base de Sb_2O_3 , les verres PbO - Sb_2O_3 sont révélés résistants à l'humidité et possèdent un faible taux de cristallisation, en raison de la présence de PbO [33]. La transparence optique de ces verres a été améliorée dans la région du bleu en ajoutant As_2O_3 [34].

L'objectif du présent chapitre porte sur la recherche de nouveaux verres d'antimoine. Nous avons opté pour le choix des nouveaux verres dans les systèmes quaternaires Sb_2O_3 - M_2O - PbO - WO_3 avec $M = (K, \text{ ou } Li)$. Les domaines vitreux de systèmes ont été systématiquement explorés et la composition chimique des verres est analysée par EDS. La densité des verres et les températures caractéristiques ont été mesurées et les critères de stabilité thermique qui ont découlent calculées.

III.2 Synthèse des verres :

III.2.1 Produits de départ :

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre très pur, fournie par Alfa Aesar. Le tableau III.1 présente la pureté et la température de fusion des produits de départ.

Produits	Pureté (%)	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	99.999	656
Li_2CO_3	99.998	723
K_2CO_3	99.998	891
PbO	99.999	886
$W O_3$	99.998	1473

Tableau III.1 : Pureté et température de fusion des produits de départ.

III.2.2 Choix du creuset :

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même.

Nous avons utilisé le creuset en pyrex ou en verre sodocalcique dans l'étape d'exploration de nouveaux systèmes vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure.

Dans tous les cas, le creuset de silice ne présente aucune dégradation chimique. Ce dernier est réutilisé après nettoyage dans l'eau régale ou une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

III.2.3 Mode opératoire :

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange (entre 3 et 5g) est introduit dans un creuset sodocalcique ou de silice. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 750°C et 900°C pendant 5 à 10 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants (généralement l'antimoine). La fusion se fait sur un bec de benzène qui peut monter jusqu'à la température de 900°C. Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit diverses transformations complexes: déshydratation, dissociation des carbonates avec dégagement de CO_2 , formation locale des composés par réaction en phase solide, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

Le bain fondu est visible à travers le creuset, il contient, de nombreuses bulles de gaz piégées. Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu un temps nécessaire avec une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.

Les matériaux vitreux sont obtenus par deux processus correspondant à des vitesses de refroidissement différentes :

1- Si l'on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable, le liquide affiné est coulé sur une plaque de laiton à température ambiante (on a parfois recours à un pressage par un marteau en laiton pour augmenter la vitesse de refroidissement), le verre obtenu est sous forme de billes de 2 à 3 mm de diamètre.

2- Par contre, si l'on veut obtenir un échantillon vitreux massif, le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffés à une température inférieure de 10°C à sa température de transition vitreuse suivie immédiatement d'un recuit d'environ 9 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux lors de la trempe. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (12 h).

Les échantillons massifs sont taillés et polis à l'aide d'une polisseuse animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min. Les abrasifs utilisés sont des disques de carbure de silicium (SiC-FEPAP Struers) de granulométrie décroissante numérotée de 800 (20-24 µm), 1200 (13-16 µm) et 4000 (taille < 6 µm) et avec une dernière étape de finition sur un feutre.

III.3 Exploration des domaines vitreux :

L'objectif de ce travail est l'obtention de nouveaux verres à base d'antimoine et contenant d'autres oxydes lourds (PbO et WO₃). Notre étude a consisté à explorer des nouveaux domaines vitreux pour cela nous avons choisi les systèmes quaternaires Sb_2O_3 -M₂O-PbO-WO₃ avec (M: Li, et K).

III.3.1 Systèmes Binaires :

L'exploration a été faite en utilisant le processus (1) décrit précédemment, et la synthèse est pratiquée dans des tubes sodocalciques si la fusion du bain est atteinte facilement, sinon on aura recours aux tubes de silice. Les systèmes binaires possibles sont schématisés sur la figure III.1.

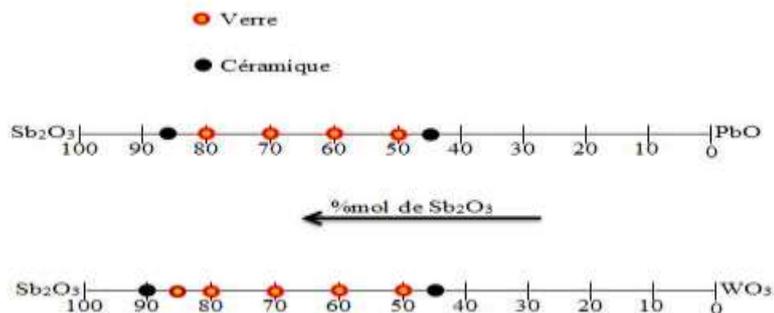


Figure III.1 : Domaine vitreux des systèmes binaire Sb_2O_3 - PbO et Sb_2O_3 - WO_3 .

Les oxydes WO_3 et PbO sont classés comme étant des oxydes intermédiaires [35] puisqu'ils ne forment pas de verre à eux tous seuls, mais en revanche leur addition à l'oxyde d'antimoine contribue à la formation d'un réseau vitreux.

III.3.2 Systèmes Quaternaires :

Dans un premier temps, nous sommes intéressés par le système ternaire Sb_2O_3 - PbO - WO_3 , on n'a pas trouvé des verres dans ce système, pour cela on a incorporé un quatrième élément qui aide à la vitrification et la stabilité des verres, en occurrence les oxydes alcalins M_2O (M : K, et Li).

Dans chaque système, quatre à cinq compositions ont été préparées pour faire des caractérisations physiques. Les verres sont étiquetés SMWPx (M = Li, ou K) et où x indique la concentration molaire de PbO en% (x = 10 à 50). La nomenclature et les compositions des verres étudiés des deux séries sont indiqués dans le tableau III.2.

Echantillon	Sb_2O_3 %	Li $_2$ O%	K $_2$ O%	WO_3 %	PbO %
SLWP1	68.57	10		11.433	10
SLWP2	60	10		10	20
SLWP3	51.43	10		8.57	30
SLWP4	42.86	10		7.14	40
SLWP5	34.29	10		5.71	50
SKWP1	68.57		10	11.43	10
SKWP2	60		10	10	20
SKWP3	51.43		10	8.57	30
SKWP4	42.86		10	7.14	40

Tableau III.2 : Compositions des échantillons étudiés.

III.4 Analyse chimique :

Durant la préparation des verres, on s'est aperçu qu'il y a plusieurs facteurs pouvant influer sur les compositions stœchiométriques étudiées. Le mode de préparation suit la procédure suivante :

- ✓ Pesée des différents constituants.
- ✓ Mixage du mélange.
- ✓ Introduction de la poudre dans les creusets.
- ✓ La fusion est faite dans des creusets de silice.

Composition nominale					Composition analysée				
Echantillons	Sb	K	W	Pb	Sb	K	W	Pb	Si
SKWP1	76.80	11.20	6.40	5.60	74.76	10.73	6.93	5.55	2.04
SKWP2	70.59	11.76	5.88	11.77	69.10	11.22	5.88	11.28	2.52
SKWP3	63.72	12.39	5.31	18.58	60.71	11.48	5.73	17.34	4.73
SKWP4	56.08	13.08	4.67	26.17	52.42	10.55	4.82	23.51	8.70
SLWP1	86.49		7.21	6.30	84.97		7.66	6.38	0.99
SLWP2	80.00		6.67	13.33	76.57		7.24	12.51	3.69
SLWP3	72.73		6.06	21.21	72.15		6.24	19.78	1.83
SLWP4	64.52		5.37	30.11	63.28		5.29	28.32	3.11
SLWP5	55.18		4.59	40.23	53.76		4.76	36.71	4.77

Tableau III.3 : Composition des échantillons nominaux et analysés.

Toutes ces opérations se font à air. Pour lever toute ambiguïté sur les compositions stœchiométriques une analyse par MEB est faite sur quelques échantillons. Une valeur moyenne est prise pour une analyse de 3 points différents d'un échantillon de chaque composition. La microanalyse X nous a permis de vérifier et de comparer les compositions nominales à compositions élaborées et de vérifier que la composition nominale des verres élaborés est conservée après élaboration.

L'analyse par EDS a révélé une très faible différence 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 faibles. Des traces de silicium sont observées (observé à 1.75KeV dans le spectre du verre SKWP2 par exemple) dans tous les échantillons et sont originaires des creusets de silice utilisés dans la synthèse des verres. Un exemple de spectre EDS est montré dans la figure III.2 du verre SKWP2.

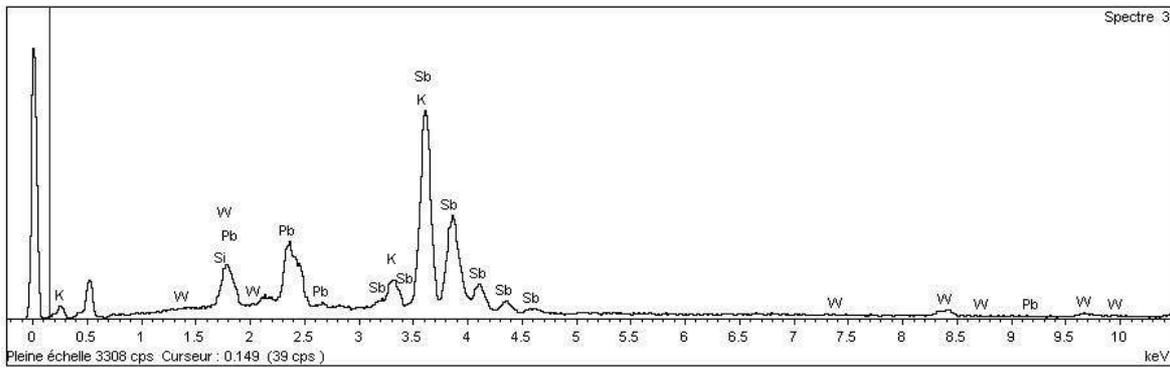


Figure III.2 : Spectre EDS du verre SKWP2.

Nous concluons qu'il y a conservation des compositions stœchiométriques des différentes compositions des verres étudié, en négligeant bien sûr les erreurs de préparation. Notant que la volatilisation pendant le traitement de Sb_2O_3 est faible. L'incorporation de la silice dans les verres est inévitable.

III.5 Analyse thermique :

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC; son principe a été exposé dans le chapitre précédent (II). Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 550°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'hélium. Les différentes études ont été faites en utilisant une vitesse de chauffe 10°C/min et la précision sur les températures caractéristiques de verre est estimée à $\pm 2^\circ C$.

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.

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. Le critère de stabilité thermique ($T_x - T_g$) est déduit pour les verres Sb_2O_3 -10%M₂O-WO₃-PbO, avec (M : K, et Li).

III.5.1 Résultats :

Les figures III.3 et III.4 représentent les courbes de DSC des différentes compositions vitreuses des systèmes Sb_2O_3 -10%M₂O-WO₃-PbO où (M : K et Li).

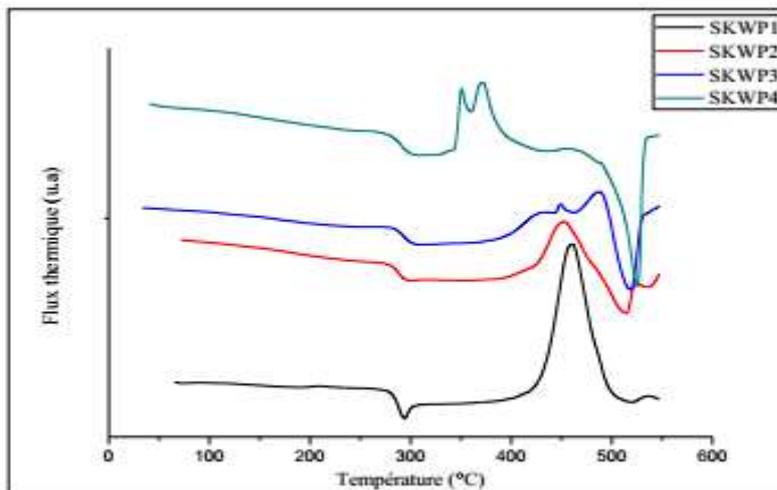


Figure III.3 : Courbes de DSC du système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO.

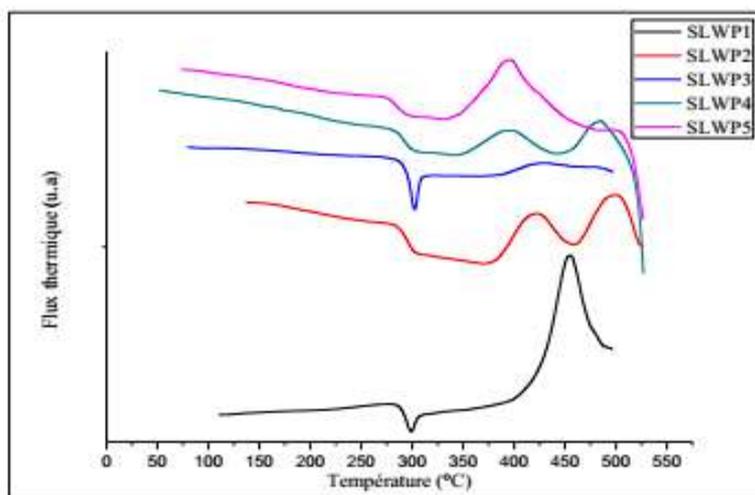


Figure III.4 : Courbes de DSC du système Sb_2O_3 -10%Li₂O-WO₃-PbO.

Les tableaux III.4 et III.5 présentent les caractéristiques thermiques pour les verres des systèmes Sb_2O_3 -10%M₂O-WO₃-PbO (M : K et Li).

Echantillon	T _g	T _x	T _p	T _x - T _g
SKWP1	281	429	459	148
SKWP2	279	421	453	142
SKWP3	283	390	449	107
SKWP4	279	343	351	64

Tableau III.4 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système Sb_2O_3 -10%K $_2$ O- WO_3 -PbO .

Echantillon	T _g	T _x	T _p	T _x - T _g
SLWP1	288	423	455	135
SLWP2	287	382	421	95
SLWP3	291	385	428	94
SLWP4	285	349	394	64
SLWP5	277	343	396	66

Tableau III.5 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système Sb_2O_3 -10%Li $_2$ O- WO_3 -PbO).

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 avoir le risque de provoquer une recristallisation.

L'intervalle de stabilité thermique défini par la relation $(T_x - T_g) > 100^\circ C$.

D'après le tableau III.4, Presque tous les verres quaternaires Sb_2O_3 -10%K $_2$ O- WO_3 -PbO caractérisés thermiquement possèdent un facteur de stabilité T_x-T_g généralement supérieur à $100^\circ C$. Ce qui veut dire que ces verres sont stables envers la cristallisation si ces verres contenant faibles proportions de PbO.

Les figures III.5et III.6 présentent la variation des températures caractéristiques de tous les verres étudiés des systèmes Sb_2O_3 -10%M $_2$ O- WO_3 -PbO (M : K et Li) en fonction de la fraction molaire de PbO.

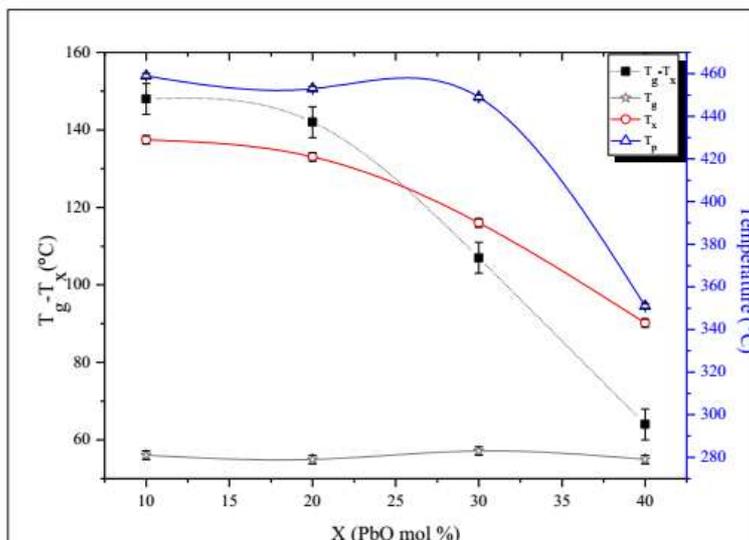


Figure III.5 : variation des températures caractéristiques T_g , T_x et T_p des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$.

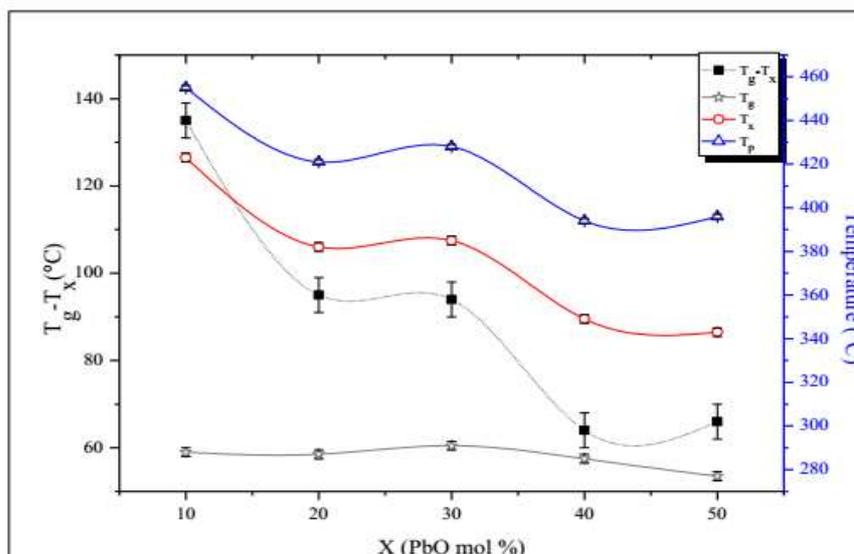


Figure III.6 : variation des températures caractéristiques T_g , T_x et T_p des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$.

III.5.2 Discussion :

Dans le système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$ la température de transition vitreuse T_g des verres presque ne varie pas ($\Delta T_g \leq 4^\circ C$), donc l'addition du PbO dans ce système n'influe pas sur la température de transition vitreuse. Par contre les autres températures caractéristiques T_x et T_p diminuent en fonction de la concentration de PbO .

Dans le système Sb_2O_3 -10%Li₂O- WO_3 -PbO, on a une légère augmentation de T_g avec l'augmentation de la quantité de PbO jusqu'à 30% molaire, puis une diminution pour de grande concentration de PbO. Par contre les autres températures caractéristiques T_x et T_p diminues en fonction de la concentration de PbO. La variation $T_x - T_g$ dans tous les systèmes décroît avec l'augmentation de la concentration de PbO. Donc les verres qui contiennent moins de PbO sont plus stables envers la cristallisation que les verres qui contiennent plus de PbO.

La lecture des données thermiques permet de constater que l'introduction de PbO au dépend de Sb_2O_3 fait diminuer légèrement la température de transition vitreuse T_g à partir de 10 (% mol.) de PbO. La stabilité thermique des verres suit aussi le même profil de T_g , c.à.d. à partir de (10% mol.) l'introduction de PbO fait diminuer la stabilité des verres.

III.6 Masse volumique :

Les masses volumiques sont mesurées par la technique reposant sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans l'eau distillé dont la masse volumique en fonction de la température est connue. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0.002 \text{g/cm}^3$.

Les valeurs obtenues de la masse volumique et du volume molaire des deux systèmes quaternaires sont reportées dans les tableaux III.6. III.7

La densité de Sb_2O_3 vitreux estimée à $5,05 \text{ g cm}^{-3}$. Elle est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al ($5,07 \text{ g cm}^{-3}$) [36].

Echantillon	Densité (g/cm^3)	Volume molaire (cm^3/mol)
SKWP1	5.298	48.71
SKWP2	5.408	46.61
SKWP3	5.582	44.09
SKWP4	5,678	42.29

Tableau III.6 : Densité et volumes molaires des verres de système Sb_2O_3 -10%K₂O- WO_3 -PbO.

Echantillon	Densité (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol)
SLWP1	5,443	46.22
SLWP2	5,670	43.32
SLWP3	5,895	40.65
SLWP4	6,149	38.00
SLWP5	6,384	35.67

Tableau III.7 : Densité et volumes molaires des verres de système Sb_2O_3 -10%Li₂O-WO₃-PbO.

La densité des verres quaternaires varie linéairement de 5,29 à 6,38 g.cm⁻³. Elle augmente d'une façon notable au fur et à mesure que PbO substitue Sb₂O₃ et WO₃ et diminue lorsque le rayon atomique de l'oxyde alcalin augmente. L'ion Pb est plus volumineux et a une masse molaire supérieure à celle de Sb et W, son addition rend le verre plus dense. Par contre le volume molaire diminue linéairement de 48,71 à 35,67 cm³/mol.

Les variations de la densité et du volume molaire suivant la concentration en PbO sont reportées sur les figures (III.7 et III.8).

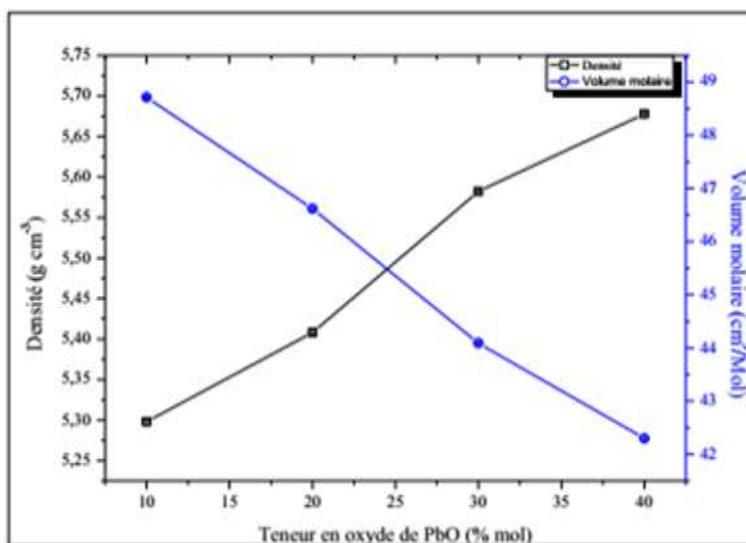


Figure III.7 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO.

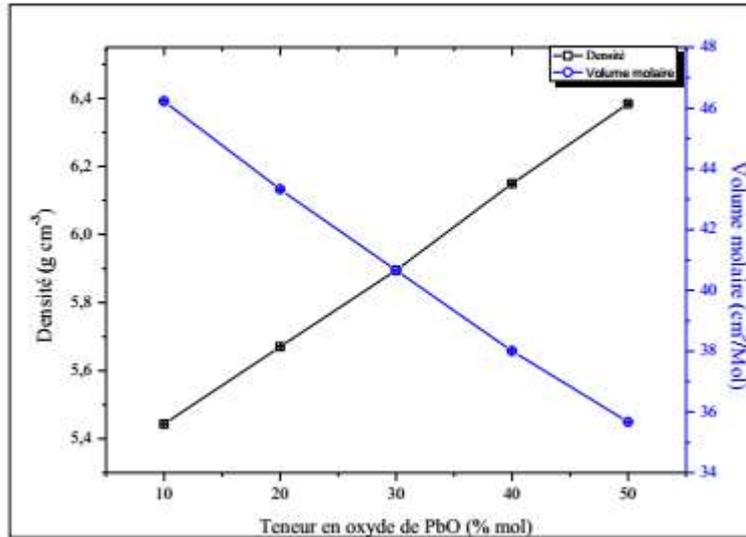


Figure III.8 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$.

III.7 Coefficient de dilatation thermique (TMA) :

En général, le verre et comme tous les matériaux solides subit une dilatation lorsque la température augmente. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation cubique ou volumique β ou encore par le coefficient de dilatation linéaire α . Il est défini comme suit:

$$\alpha = \frac{(l - l_0)}{l_0 \Delta T}$$

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 dilatation thermique est une des caractéristiques les plus importantes, car elle conditionne les possibilités de liaison par soudure. La connaissance de ce coefficient permet de déterminer la résistance du verre aux chocs thermiques et de savoir son influence sur la valeur du coefficient dn/dT qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température. Une différence de coefficient de dilatation des verres constituant les fibres optiques engendre des contraintes à l'interface cœur-gaine, ce qui en conditionne la tenue mécanique et peut entraîner des pertes optiques supplémentaires. Comme exemple, la figure IV.9 montre la courbe de dilatation linéaire du verre SKWP2.

Les valeurs du coefficient de dilatation linéaires des verres quaternaires déduites des courbes d'ATD sont regroupées dans les tableaux III.8 et III.9.

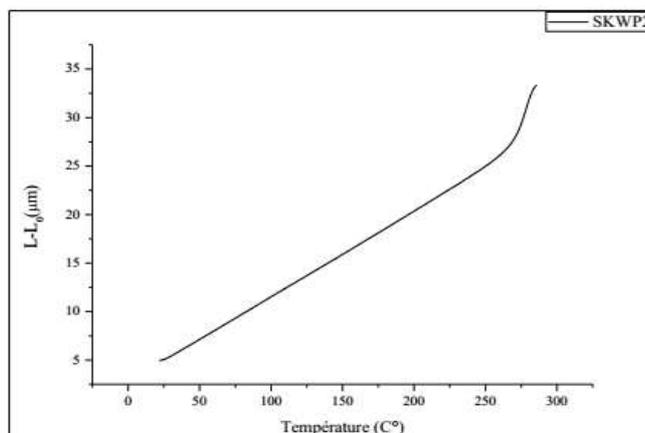


Figure III.9 : Courbes de dilatation linéaire du verre SKWP2.

Echantillon	α (10^{-7} K $^{\circ}$)	Tg (C $^{\circ}$)	Tg ² x α
SKWP1	193.4	269	1.4
SKWP2	184.6	268	1.3
SKWP3	178.2	270	1.3
SKWP4	178.1	267	1.3

Tableau III.8 : Coefficient de dilatation linéaire et température dilatométrique de la transition vitreuse des verres de système Sb₂O₃-10%K₂O-WO₃-PbO.

Echantillon	α (10^{-7} K $^{\circ}$)	Tg (C $^{\circ}$)	Tg ² x α
SLWP1	163	272	1.2
SLWP2	166	281	1.3
SLWP3	165	278	1.3
SLWP4	163	276	1.2
SLWP5	158	274	1.2

Tableau III.9 : Coefficient de dilatation linéaire et température dilatométrique de la transition vitreuse des verres de système Sb₂O₃-10%Li₂O-WO₃-PbO.

Pour les verres de nos systèmes, α se situant globalement dans l'intervalle 158.10^{-7} - $193,4. 10^{-7}$ K $^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à ceux de silice pure certains verres d'oxydes

tels que les verres à base de GeO₂ ($\alpha \approx 71.10^{-7} \text{ K}^{-1}$), les verres borate ($\alpha \approx 144.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) ou encore les verres à base de P₂O₅ ($\alpha \approx 137.10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Avec ces valeurs nos verres sont classés au tant que verres tendres ($\alpha > 60.10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

La figure III.10 montre l'évaluation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration de PbO dans les deux systèmes quaternaires.

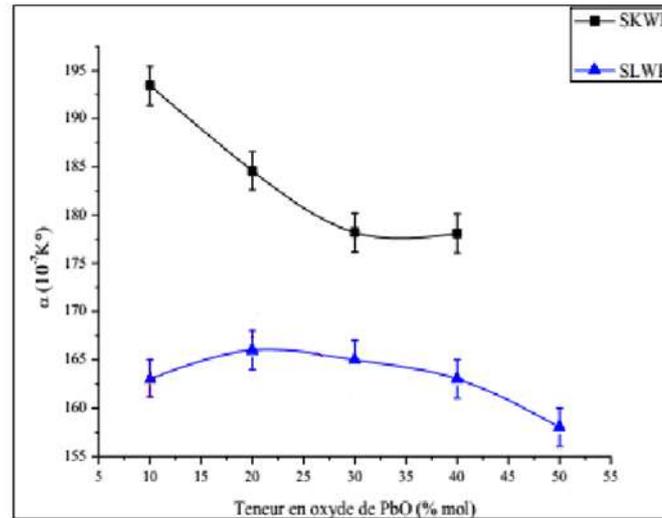


Figure III.10 : Evolution du coefficient de dilatation linéaire thermique en fonction de la concentration de PbO dans les systèmes Sb₂O₃-10%M₂O-WO₃-PbO (M : K et Li).

Pour une même teneur en oxyde alcalin, il apparaît que la dilatation du verre augmente lorsque la taille de l'ion alcalin augmente. Par ailleurs, le coefficient de dilatation thermique diminue avec la teneur en plomb de 193,4 à 178.1 10^{-7} K^{-1} pour les verres du système Sb₂O₃-10%K₂O-WO₃-PbO. Par contre dans le système Sb₂O₃-10%Li₂O-WO₃-PbO, le coefficient de dilatation thermique augmente légèrement entre 10 et 20 mol% PbO et diminue au-delà de cette valeur. Soit, au-delà de 20% de PbO, α pour tous les verres diminue progressivement. Cette diminution pourra être liée au rôle structural de PbO dans ces verres. En effet, la diminution de α est attribuée à l'augmentation de la rigidité des forces de liaison et le taux d'occupation spatial. Plus la structure possède un faible taux d'occupation spatiale qui permet le déplacement de particules dans les lacunes [37], autant que le coefficient de dilatation est faible.

III.8 Microdureté Vickers :

Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues ; on accède alors à la dureté et la ténacité de chacun. L'incertitude de mesure ΔH_V est égale à 1%.

Les valeurs de la micro-dureté. des verres quaternaires en fonction de la composition sont regroupées dans les tableaux III.10 et III.11.

Les valeurs de H_V compris entre 195 et 237 N/mm^2 , on peut noter que nos verres sont tendres par rapport à la silice.

Echantillon	Micro dureté (N/mm^2)
SKWP1	195,709
SKWP2	202,944
SKWP3	218,959
SKWP4	215,225

Tableau III.10 : Valeurs de la micro-dureté des verres de système Sb2O3-10%K2O-WO3-PbO.

Echantillon	Micro dureté (N/mm^2)
SLWP1	231,588
SLWP2	233,566
SLWP3	220,914
SLWP4	236,31
SLWP5	231,53

Tableau III.11 : Valeurs de la micro-dureté des verres de système Sb2O3-10%Li2O-WO3-PbO.

La variation de la microdureté Vickers suivant la concentration en PbO est représentée sur la figure III.11 . Mise à part les verres contenant 30% mol de PbO, on s'aperçoit que l'évolution de la microdureté tende à croître légèrement avec l'élévation de la quantité de PbO, dans tous les verres. Elle varie entre 195 et 215 (N/mm^2) pour les verres contenant K_2O . Par contre, la

valeur de la microdureté reste pratiquement constante (230 (N/mm²)) dans le cas des verres contenant Li₂O.

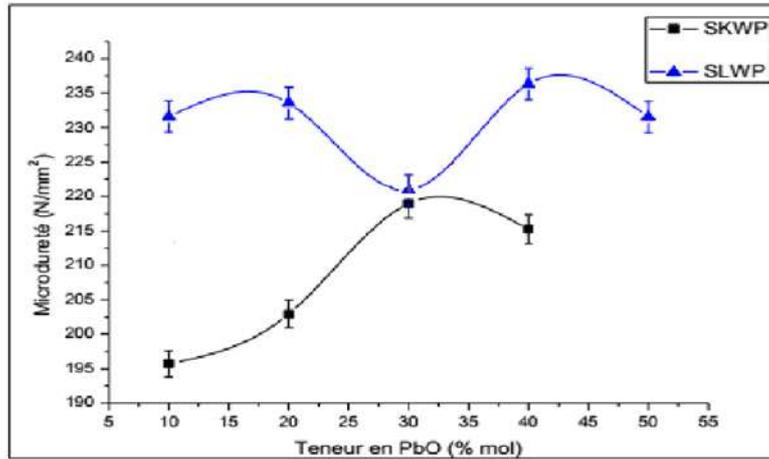


Figure III.11 : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de PbO des verres dans les systèmes Sb_2O_3 - 10%M₂O- WO_3 -PbO (M : K et Li).

La micro-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 [38].

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 micro-dureté suivant la composition se fait en parallèle avec la variation du module élastique.

Pour les verres, la micro-dureté est très sensible à la propriété de liaison [39]. Yamane et Mackenzi [40] ont estimé le nombre de micro-dureté par la relation suivante :

$$H_v = C(\alpha GK)^{1/2}$$

Ou :

C : est une constante.

α : facteur de résistance de la liaison.

K : le module volumique.

G : le module de cisaillement.

La diminution du nombre de microdureté avec la diminution du module élastique est prédite par la relation (*) et observée pour nombreux verres. La microdureté est aussi reliée au point de ramollissement dilatométrique [40]. Il a été constaté que la microdureté des verres diminue systématiquement avec la diminution de la température de ramollissement. Et comme ce dernier point est étroitement relié à la température de transition vitreuse, donc, l'évolution de la microdureté est un comportement similaire à celui de la température de transition vitreuse.

III.9 Conclusion :

Des nouveaux systèmes vitreux ont été explorés. L'incorporation de 10% des oxydes d'alcalin K_2O , et Li_2O , dans le ternaire $Sb_2O_3-WO_3-PbO$ a donné des verres avec un large domaine vitreux. L'analyse chimique a permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analysé des différentes compositions des verres étudiés.

L'analyse calorimétrique différentielle des échantillons confirme l'état amorphe de nos matériaux et d'évaluer leurs stabilités. Le calcul du facteur de stabilité ($T_x - T_g$) montre une grande stabilité de la plus part des verres ce qui nous a incité à choisir ces systèmes pour une étude approfondie dans le chapitre suivant.

La première lecture des données thermiques permet de constater que PbO joue le rôle de modificateur de réseau en raison de la diminution de la température de transition vitreuse.

Nous avons mesurés la densité, le coefficient de dilatation thermique, la microdureté. L'évolution de la plupart des propriétés physiques en fonction de la concentration d'oxyde de plomb est non monotone, avec un changement opérant à 30% mol de PbO . Ce comportement est expliqué par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de plomb dans ces verres.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était d'élaborer des verres homogènes et exempts de défauts, présentant des propriétés physiques et mécaniques parfait.

La première étape consiste à l'exploration de nouveau systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine, dans les systèmes quaternaires impliquant des oxydes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO-WO}_3$, (M: K, Li). Cette opération nous a permis de déterminer les zones vitreuses de ces systèmes ainsi que leurs caractéristiques thermiques.

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 $(T_x - T_g)$. La majorité des compositions étudiées dans cette thèse présentent une grande résistance vis-à-vis de la dévitrification.

L'analyse EDS a montré que les compositions nominales et expérimentales sont suffisamment proches. La densité augmente en fonction de la concentration de PbO dans les deux systèmes, par contre le volume molaire diminue. Les résultats ont donné une évolution non monotone des propriétés physico-chimiques en fonction de la concentration de PbO et une première explication était mise à l'évidence sur le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de plomb dans ces verres.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette mémoire souligne l'intérêt des verres à base de Sb_2O_3 qui, dans ce type de verre, peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications.

Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] D. C. Boyd, D. A. Thompson. *Glass*, 3rd Edition Kirk-Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology. 11, (1980).
- [2] R. W. Douglas, and, S. Frank. *A History of Glass Making*, Foulis & Co, London, UK, (1972).
- [3] C. Zerwick. *A Short History of Glass*, H. N. Abrams Inc, New York, (1990).
- [4] C. Bray. *Dictionary of Glass Materials and Techniques*, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, PA, (2001).
- [5] J. Zarzycki. *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, (1982).
- [6] P. Nandi, G. Jose. *Optical Fibr Technology*. 14. 257-280, (2008)..
- [7] A. Bellmare. *Progress in Quantum Electronics*. 27. 211-266, (2003).
- [8] R. Haase. *Termodynamik der Mischphasen*. Berlin, Spriger, (1956).
- [9] H. Scholze. *Le Verre : Nature, Structure et Propriété*. 2^{ème} édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [10] F. James et al. *Spriger Science + Business Media, LLC*, (2008).
- [11] C. Barry Carter, M. Grant Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering ; Springer New York*, (2007).
- [12] Soltani Mohamed Toufik. *Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes Sb₂O₃-M₂O-XO* (2005)
- [13] Guezzoun Hanane *Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres Sb₂O₃-Li₂O-WO₃*.
- [14] F. Auzel, *Rare earths in fluoride glasses. Mat. Sci. Forum*, 67-68. 489-502, (1991).
- [15] C. J. Prébende, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *Revue de Chimie Minérale*, t23. 231.(1986).
- [16] F. Frerich, *Phys. Rev.* 78. 643, (1950).
- [17] B. T. Kolomiets, *Phys. Status solidi*. 7. 359 (1964).
- [18] J. A. Savage, *Infrared optical materials and their antireflection coating*. Ed Adam Higlger, (1985).

Bibliographie

- [19] J. Gonzalez-Hernandez, B.S.Chao, S.R. Ovshinsky, D. Pawlik & P. Gasiorski, Crystallization studies of Ge, Sb, Te Optical memory materials. Appl. Phys. Communications 11. 557-581, (1992).
- [20] M. Poulain, Fluoride Glasses, Optical Reports on Applied Chemistry, Chap. Structure Vol. 27. 22
- [21] G. Heyne, The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses, Angew. Chem. 46, 473-477, (1933).
- [23] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas and P. Brun, Mat. Res. Bull. 10. 243, (1975)
- [24] P. France, in: Fluoride glass optical fibres, Applications, ed. P. W. France, Blackie, Glasgow. 238, (1990)
- [22] M. BAAZOUZI Thèse, Université biskra, (2014)
- [25] A. Inoue, T. Y. Shinohara and J. S. Gook, Mater. Trans. JIM 36 (12). 1427-1433, (1995).
- [26] H. Scholze. *Le Verre : Nature, Structure et Propriété*. 2^{ème} édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [27] A. Hruby, *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA (Differential Thermal Analysis)*. Czech. J. Phys., 22 (11), 1187-1193, (1972).
- [28] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 11. 19-20, (1987).
- [29] M. Poulain, Nature. 293, 279, (1981).
- [30] R.A.F.El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data, Boca Raton: CRC.Press.(2002).
- [31] M. Nalin, M.P., J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, TE Antimony oxide based glasses. J. Non. Cryst. Solids, 284. 110-116. (2001).
- [32] K. Muruganandam, M.S., Phys. Chem. Glasses, 40. 287. (1999).
- [33] K. Nageswara Rao, N.V., Ind. J. Phys, 74A. 37. (2000).
- [34] B.V. Raghavaiah, N.V., The role of As₂O₃ on the stability and some physical properties of PbO–Sb₂O₃ glasses. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65. 1153–1164. (2004).
- [35] Koster, Werner, Braumann, Franz, The phase Diag Sb₂O₃-Sb₂S₃. Zeitschrift fuer Metallkunde, 42. 269-271. (1951).

Bibliographie

- [36] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas J. Phys. Condens. Matter., 15. 755–764. (2003).
- [37] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett., 81. 4694–4696. (2002).
- [38] H. Scholze, *Le verre nature, structure et propriétés*, Institut du Verre (Paris), (1974).
- [39] J. Zarzycki, *Materials Science and Technology*, Vol.9, Weinheim, New York, (1991).
- [40] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Royal Soc. Chem., Cambridge, (1997).

ملخص

أكسيد الانتيموان من مكونات الزجاج الثقيلة، أصبح مؤخرا محل اهتمام الكثير من الباحثين، نظرا لخصائصه الضوئية العالية، قرينة الانكسار الكبيرة، 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 $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K et Li)

والمتمثلة في :

-درجة انتقال الزجاج.

-الكثافة.

-معامل التمدد الحراري.

-الصلابة.

الكلمات المفتاحية : زجاج أكسيد الانتيموان، الخصائص الحرارية، الكثافة، معامل التمدد الحراري،الصلابة .

Résumé

des L'oxyde d'antimoine fait partie des verres d'oxydes lourds a pris dernièrement l'intention dans chercheurs par sa qualité optique optimale: indice de réfraction élevé, sa transparence 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

de $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K et Li). Ont été déterminées. Il s'agit

- 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, la microdureté.