

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique



Université Mohamed Khider Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Mécanique  
Filière : Génie Mécanique

Option : conception mécanique et production

Réf:.....

**Mémoire de Fin d'Etudes  
En vue de l'obtention du diplôme:**

**MASTER**

*Thème*

Etude et caractérisation de nouveaux verres à base  
d'oxydes d'antimoine

Présenté par :  
**CHIBANI ABD EL KARIM**  
Soutenu le : 30 novembre 2017

Devant le jury composé de :  
Dr: Deriasse Nour eldine  
Dr: Boulgroun Abdelmalik  
Pr: Chebah Said

Président  
Encadreur  
Examineur

**Année universitaire : 2017 / 2018**

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

À mes frères et sœurs

À toute ma famille

À toutes mes ami(e)s et  
collègues.

# Remerciement

Mes remerciements avant chaque chose à mon dieu pour la santé, le patience, qu'il ma donné pendant la durée d'étude entier, aussi dans ma vie.

J'adresse mes remerciements à monsieur **Boulgroune Abd elmalik**, professeur à l'université de Biskra pour m'avoir proposé ce Sujet et pour l'aide qu'il m'attribué tout au long de ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance Aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et Pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire.

Je tiens à remercier à tout personnel du laboratoire et du centre DRX de l'université Mohamed Khider de Biskra l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à ma Disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie tous les personnes qui ont contribué de près ou Loïn à l'accomplissement de ce travail

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1</b> : Variation du volume spécifique avec la température .....	<b>9</b>
<b>Figure I-2</b> : Schémas illustrant chacune règles de Zachariasen .....	<b>16</b>
<b>Figure I-3</b> : Action des atomes de Sodium sur le réseau de Silice .....	<b>17</b>
<b>Figure I-4</b> : Insertion Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le réseau .....	<b>18</b>
<b>Figure I-5</b> : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite .....	<b>19</b>
<b>Figure II-1</b> : Bec benzène .....	<b>27</b>
<b>Figure II-2</b> : Etuve de type Heraeus.....	<b>28.</b>
<b>Figure II-3</b> : microscope optique .....	<b>29</b>
<b>Figure II -4</b> : Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE. ....	<b>30</b>
<b>Figure II-5</b> : Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal [2]. ....	<b>31</b>
<b>Figure II-6</b> : DSC Q20 (TA Instruments). ....	<b>32</b>
<b>Figure II-7</b> : Schéma d'une cellule DSC. ....	<b>33</b>
<b>Figure II-8</b> : Courbe DSC du verre.....	<b>35</b>
<b>Figure II-9</b> : Microduromètre Matsuzawa MXT.....	<b>38</b>
<b>Figure II-10</b> :(a), Schéma de l'indentera pyramidal à base carrée Vickers(b) : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.....	<b>38.</b>
<b>Figure II-11</b> : Schéma représentant l'écho d'une onde ultrasonore lors de son passage entre les deux milieux 1 et 2. ....	<b>40</b>

<b>Figure III-1:</b> Photographie des échantillons de verres polis du système .....	<b>48</b>
<b>Figure III-2:</b> Variation des facteurs de stabilité thermique ( $T_p$ - $T_g$ ) dans les deux systèmes.	<b>51</b>
<b>Figure III-3:</b> <i>Variation</i> du coefficient de dilatation thermique dans les deux systèmes.....	<b>52</b>
<b>Figure III- 4:</b> Variation du volume molaire dans les deux systèmes .....	<b>53</b>
<b>Figure III-5 :</b> Variation de module d'Young dans les deux systèmes .....	<b>54</b>

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I-1:</b> Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine [13,4].....	<b>20</b>
<b>Tableau I.2:</b> Coordinence des ions des métaux de transition déterminée par la théorie du champ des ligands [3,18]. .....	<b>22</b>
<b>Tableau II-1:</b> Fournisseur et pureté des produits de départ.....	<b>25</b>
<b>Tableau II-1 :</b> Températures de fusion des produits chimique de départ .....	<b>27</b>
<b>Tableau III.1:</b> Compositions des échantillons analysées .....	<b>47</b>
<b>Tableau III.2:</b> Paramètre physico-chimiques des verres étudié (a) et (b). .....	<b>50</b>

## SOMMAIRE

Remerciements .....	I
Dédicace .....	II
Liste de figures .....	III
Liste de Tableaux .....	IV
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1

### CHAPITRE I GÉNÉRALITE SUR LES VERRES

I.1.Introduction .....	5
I.2 Généralité sur les verres et l'état vitreux .....	6
I.2.1 Historique .....	6
I.2.2 Définition d'un verre .....	7
I.2.3 Élaboration de verre .....	7
I.2.4 Définition de l'état vitreux .....	8
I.3 Classification du verre.....	9
I.3.1 Verre naturel .....	9
I.3.2 Verre artificiel .....	10
I.3.2.1 Verre d'oxyde .....	10
A. Verre de silice .....	10
B. Verre sodo-calcique .....	11
C. Verres de borates .....	11
D. Verre de phosphate .....	11
E. Verres de Germinâtes .....	12
I.3.2.2 Verre d'oxydes lourds .....	12

I.3.2.3 Verre de Chalcogénures .....	13
I.3.2.4 Verre d'Halogénures .....	13
I.3.2.5 Verres de Fluorures .....	13
I.3.2.6 Verre Organiques .....	14
I.3.2.7 Verre métallique .....	14
I.4. Classification des oxydes selon Zachariasen .....	15
I.4.1. Les oxydes formateurs de réseau .....	16
I.4.2. Les oxydes modificateurs .....	17
I.4.3. les oxydes intermédiaires .....	17
I.5. L'oxyde d'antimoine .....	18
I.5.1. Le trioxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) et leur propriété .....	19
I.5.2. Intérêt des verres de $Sb_2O_3$ .....	20
I.6. Notion de couleur dans les verres .....	21
I.6.1. Couleurs dues aux ions des métaux de transition .....	21

## **CHAPITRE II                    SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

II.1. Introduction .....	24
II.2. Procédure expérimentale .....	25
II.2.1. Produits de départ .....	25
II.2.2. Choix de creuset .....	25
Creuset en sodocalcique .....	25
Creuset en silice .....	26



Creuset en carbone vitreux .....	26
II.2.3. Synthèse de verre .....	26
La fusion de verre .....	27
Le coulage de verre .....	27
Recuit des verres .....	28
II.2.4. Contrôle optique .....	29
II.3. Les méthodes de caractérisation du verre .....	29
II.3.1. Diffraction aux rayons X .....	29
II.3.2 Analyse thermique .....	31
II.3.2.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC- .....	31
II.3.2.2 Présentation .....	31
II.3.2.3 Principe expérimental de mesure de T <sub>g</sub> , T <sub>x</sub> , T <sub>p</sub> , T <sub>f</sub> .....	34
II.4 Dilation thermique linéaire .....	35
II.5 La densité: .....	37
II.6 La micro dureté .....	38
II.7 Modules Elastiques .....	39
II.7.1 Définition .....	39
II.7.2 Principe expérimental de mesure .....	40
II.8 Conclusion .....	44
<b>CHAPITRE III PROPEIETES PHYSIQUES DES VERRES DANS LE SYSTEME Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- pbO-ZnO (OUZnS)</b>	
III.1 Introduction .....	45

III.2 Etude expérimentale .....	47
III.2.1 Préparation des verres .....	47
III.2.2 Microanalyse chimique .....	49
III.2.3 Analyse thermique .....	49
III.2.4 Analyse mécanique .....	52
III.3 Discussion .....	54
III.5 Conclusion .....	57
Bibliographie.....	59
Conclusion générale .....	61

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les verres d'oxydes métalliques lourds (HMOG, Heavy MetalOxide Glasses) forment un groupe important des verres spéciaux qui sont spécifiquement libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes de bore, de silicium et du phosphore. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le  $V_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TeO_2$  et  $Sb_2O_3$  en tant que créateurs de verre principal, la recherche générique se concentre plutôt sur les tellurites et antimonites. Les verres de germanates -en particulier les germanates de plomb- ont été développés il y a longtemps et se situent à la frontière entre silicates et HMOG [16]. Par comparaison avec les verres d'oxydes courants, les caractéristiques générales des HMOG comprennent une faible température de fusion, une basse énergie des phonons, une large étendue de transmission IR, un indice de réfraction élevé et une grande non linéarité optique.

Les verres d'antimonites basés sur  $Sb_2O_3$  ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins. De plus nombreuses études ont été consacrées aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes analogies avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous famille très large. Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites.

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy MetalOxide Glasses)

ouvrent des perspectives prometteuses par rapports aux verres classiques de silice, ces verres se caractérise par une faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé .Ils possèdent également des propriétés optiques non linéaire pour être utilisés comme matériaux pour l'optique active.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilités et de transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 $\mu$ m. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a déjà été introduis comme additif a des verres d'oxyde pour améliorer son transparence dans l'infrarouge.

Les verres ternaires du type Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO -ZnO ont été initialement mis en évidence au laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes 1. Ces verres se caractérisent par leur grande résistance à dévitrification et leur faible coefficient de dilatation linéaire. Ce qui ouvre la voie à plusieurs applications comme matériaux laser .

de ce fait nous avons synthétisé des échantillons des verres dans le système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- PbO ZnO et nous avons déterminés certaines de leur propriété.

Le mémoire s'articule autour de 3 chapitres :

Dans un premier temps nous présentons un aperçu général sur le verre en rappelant des définitions, des méthodes d'élaboration et des classifications.

Dans un second chapitre, nous présentons la description des conditions expérimentales de synthèse des verres et du système ternaire Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- PbO -ZnO ainsi qu'une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus sur les mesures des propriétés thermiques et physiques des verres tels que les températures caractéristiques, critère de stabilité thermique, et la micro dureté, les mesures des propriétés élastiques et des verres

élaborés tels que : module d'Young. Pour avoir une idée sur la structure de ce verre, les systèmes ternaires  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$  (ou S) dont nous avons étudié l'évolution des propriétés en corrélation avec la composition vitreuse et en particulier suivant la concentration en oxyde de zinc et le sulfure de zinc.

# Chapitre I

## I.1. Introduction

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

On va présenter dans ce chapitre quelque conception sur les verres : définition, élaboration, propriété...Ensuite, une représentation de l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  et le verre de  $Sb_2O_3$ , leur intérêt. Enfin une description général sur l'utilisation des métaux de transition dans les verres et certain notion sur les verres.



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

### I.2.1 Historique

Le verre a été toujours un élément du développement des techniques. Les verres naturels (obsidienne) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèche. Au troisième millénaire avant J.-C. le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des poteries céramiques. Le verre massif, sous forme de pâte de verre, fait son apparition en Mésopotamie, puis en Égypte. Les compositions verrières ne sont pas d'ailleurs très éloignées des compositions actuelles. On y retrouve les composants majeurs du verre à vitre : la silice,  $\text{SiO}_2$ , l'oxyde de sodium,  $\text{Na}_2\text{O}$ , et l'oxyde de calcium,  $\text{CaO}$ . À cette époque, le verre est un matériau de décoration (collier en perles de verre) et, plus rarement, un objet ayant une fonction de récipient. Le verre creux est tout d'abord réalisé à l'aide d'un noyau de sable ou d'argile trempé dans le bain en fusion ou sur lequel était enroulé un cordon de ce liquide visqueux. La réalisation d'objets creux par soufflage est découverte par les Phéniciens 300 ans environ avant J.-C. Pendant plusieurs siècles, les progrès du verre sont associés aux techniques d'élaboration et de mise en forme. Les premiers verres plats ont été fabriqués à l'époque romaine. Ils sont obtenus par soufflage d'une ampoule de verre qui, après ouverture, était étalée sous forme de disque. Les verres colorés, dont la composition comporte souvent une quantité non négligeable de  $\text{K}_2\text{O}$ , entrent dans la confection des vitraux. En 1675, les verriers anglais commercialisent le verre au plomb. L'indice de réfraction élevé de ce verre le fait associer au cristal de roche. Il conserve, de nos jours, le qualificatif abusif de « cristal ». Une dizaine d'années après, le procédé de coulée sur table permet une production intensive, bien que discontinue, de larges plaques de verre à vitre. Actuellement, le liquide est directement déversé en continuant sur un bain d'étain liquide sur lequel il flotte. La technologie verrière et

la quantité pratiquement infinie des compositions et par conséquent, des propriétés a permis à chaque avancée scientifique de formuler des verres répondant à la fonction souhaitée. Les ampoules électriques et les fibres optiques sont, à des dates différentes, la démonstration de la flexibilité de ce matériau qui autorise des cadences de production élevées. [1]

### **I.2.2 Définition d'un verre**

L'état amorphe, appelé également état vitreux, peut être défini comme étant un liquide figé métastable ou un solide amorphe désordonné. En effet, un verre est un composé dont les atomes ne respectent pas un ordre à moyenne ou grande distance, à la différence de l'état cristallin. La structure d'un verre est ordonnée à courte distance et manque d'ordre au-delà, tels les liquides, à cause de leur viscosité très élevée. [2] « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». Elle est parfois simplifiée sous forme d'une définition pratique : « le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu ». [3]

### **I.2.3 Élaboration de verre**

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

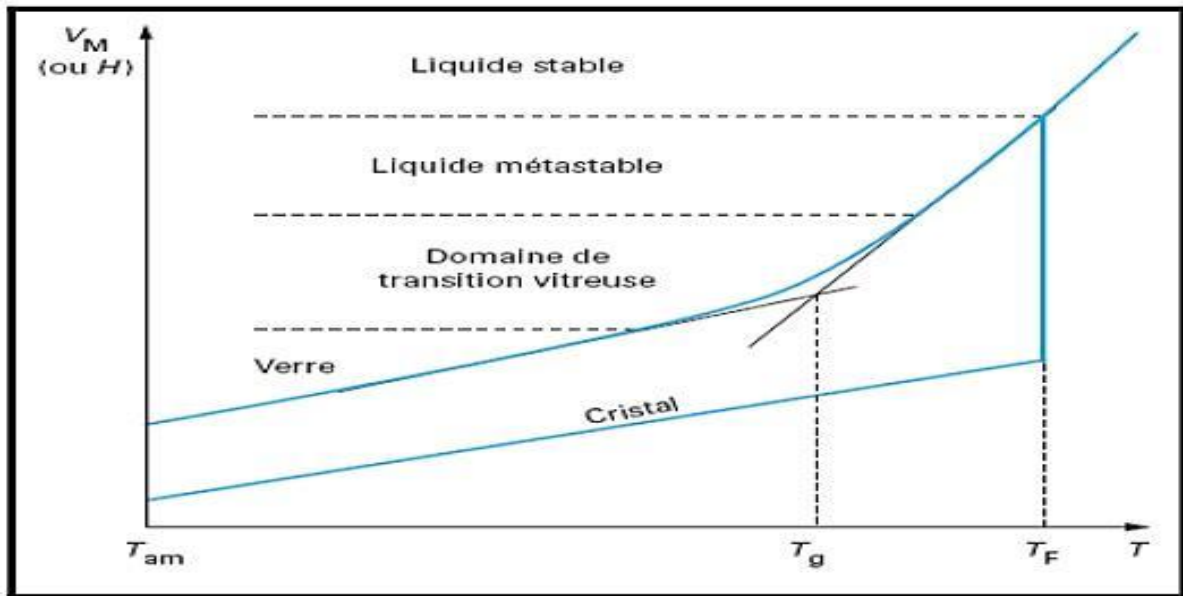
- 1) A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.
- 2) A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

3) A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur la fonte des matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation [4].

#### **I.2.4 Définition de l'état vitreux**

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique  $V$  en fonction de la température  $T$  (Figure I-1) [5]. En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume  $V$  décroît lorsqu'on atteint le point de solidification ( $T_F$ ) deux phénomènes peuvent se produire: pour le traitement de la durée infinie, le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique  $V$  se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cette état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3). Dans le deuxième cas si le refroidissement est continu et rapide le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieure à la température de fusion, ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle de liquide. Après le passage de ce domaine le liquide va progressivement se figer pour donner naissance à un verre d'une température ambiante cet état correspond à une coude de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse ; cette coude diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin

correspondant.



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

$T_g$ : température de transition vitreuse. - $T_F$ : température de fusion.

A chaque étape du refroidissement, le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température cependant; quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de  $10^{13}$ , pour le verre silicaté. Donc selon Zarzyckionpeu redéfinir le verre comme un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse.

## I.3 Classification du verre

### I.3.1 Verre naturel:

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque de refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [19].

### I.3.2 Verre artificiel:

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation

#### I.3.2.1 Verre d'oxyde:

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités.

La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### A. Verre de silice:

Les verres de silice sont les plus importants et représentant plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composent de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ) fondant à une température très élevée ( $1750-2000^\circ \text{C}$ ), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre ( $\text{SiO}_4$ ). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis totalement opaque à partir de  $5.10-6\text{m}$ . Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de  $10^{-7}$

( $\text{K}^{-1}$ ) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,...

#### B. Verre sodo-calcique:

C'est l'un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70%mol de  $\text{SiO}_2$ , 20%mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de 10 (% mol) de  $\text{CaO}$ . Il possède une bonne stabilité

chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électriques et en bouteillerie).

### C. Verres de borates:

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique  $B_2O_3$  qu'il est passé systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de  $B_2O_3$  est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuse verre industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Les boroaluminates du système  $CaO-B_2O_3-Al_2O_3$  possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechniques. Lafamille de borosilicate du système  $80SiO_2-15B_2O_3-5Na_2O$  est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de  $3.10^{-6}K^{-1}$ ) et leur bonne résistance chimique.

### D. Verre de phosphate :

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que  $Er^{3+}$ . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [6].Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. Des séries de verre phosphaté ont été développé tel

que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

#### **E. Verres de Germinâtes :**

L'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières[7].

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

#### **I.3.2.2 Verre d'oxydes lourds:**

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes:  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ . Ils forment des verres avec des indices de réfractifs plus élevés et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à  $8\mu\text{m}$ . Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

#### **I.3.2.3 Verre de Chalcogénures:**

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul

ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As) [8]. Ils forment des verres binaires tel que  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  ou ternaires tel que  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$  [9]. Dans un domaine de vitrification plus étendu.

La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à 30 $\mu$ m). Ils possèdent également une température de ramollissement entre 100-300C° et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

#### **I.3.2.4 Verre d'Halogénures:**

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

ZnCl<sub>2</sub>, BiCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>3</sub>, ou d'autres verres halogénés comme: ZnBr<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>. Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [10].

#### **I.3.2.5 Verres de Fluorures:**

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F- très voisin de l'ion O-2 (RF= 1,285; RO-2=1,35). Les verres de BeF<sub>2</sub> et les fluoroberyllates forment des verres iso-structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-BeF<sub>2</sub> ont été proposés. La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF<sub>4</sub> UF<sub>4</sub> MnF<sub>2</sub> ScF<sub>3</sub>. La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à 1 $\mu$ m dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.



Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN:

$53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$  ou le ZBLA:  $57\text{ZrF}_4 + 36\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3$ .

Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

### I.3.2.6 Verre Organiques:

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a de nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol.

Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de 2  $\mu\text{m}$ . En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications (1,5  $\mu\text{m}$ ) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

### I.3.2.7 Verre métallique:

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

a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  et  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  et le verre commercial  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ .

b) Alliage métal-métal: On a  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$ ,  $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$ ,  $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$ ,  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ . On a également  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$  Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces

propriétés la plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

#### I.4. Classification des oxydes selon Zachariasen

En 1932, Zachariasen [10] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes.

Un oxyde simple  $AxOy$  donne naissance à un verre, si :

- 1) Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A;
- 2) Le nombre d'atome d'oxygène entourant un atome A doit être petit;
- 3) les polyèdres oxygénés partagent entre eux des sommets et non des faces : ce qui permet une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et ce qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance comme dans le cas de la silice vitreuse;
- 4) chaque polyèdre partage au moins trois de ces sommets avec ses voisins.

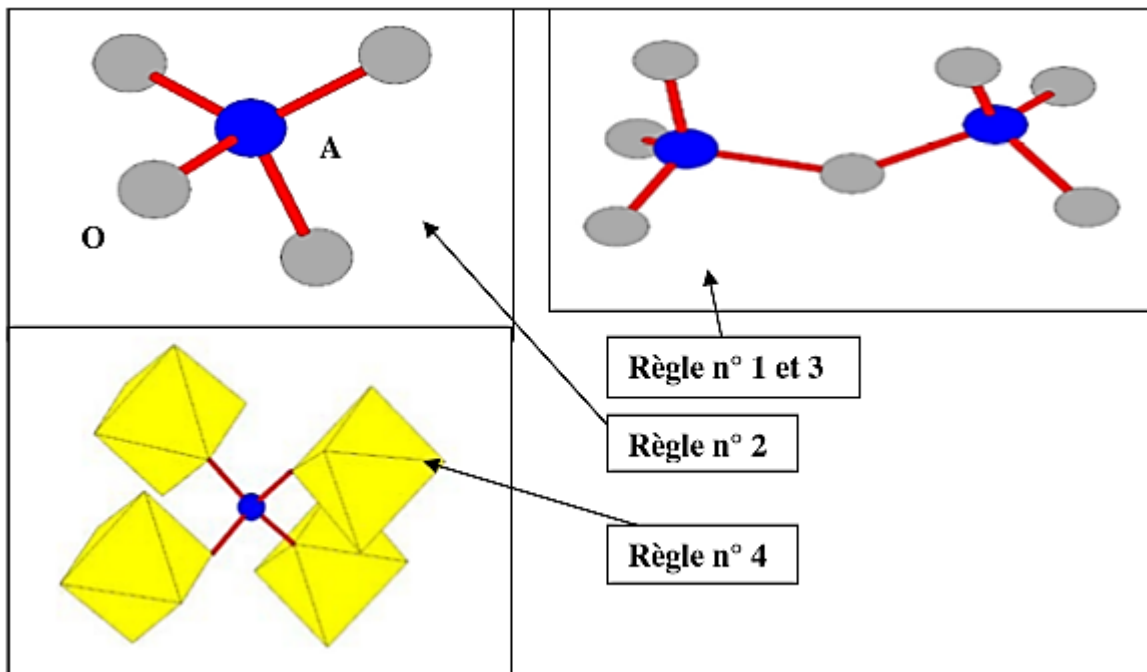


Figure I-2: Schémas illustrant chacune règles de Zachariasen [6].

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

#### I.4.1. Les oxydes formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments formateurs les plus courants sont le silicium Si (sous sa forme oxyde  $\text{SiO}_2$ ), le bore B (sous sa forme oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), le phosphore P (sous sa forme oxyde  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), le germanium Ge (sous sa forme oxyde  $\text{GeO}_2$ ) et l'arsenic As (sous sa forme oxyde  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Ces oxydes simples forment facilement des verres par refroidissement.

#### I.4.2. Les oxydes modificateurs

Les plus courants sont les oxydes alcalins ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) et les oxydes alcalino-terreux ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{BaO}$ ). L'introduction de tels oxydes provoque une rupture de ponts Si-O-Si par exemple pour un verre de silice pure ce qui engendre la formation d'oxygènes non-pontants selon le principe suivant

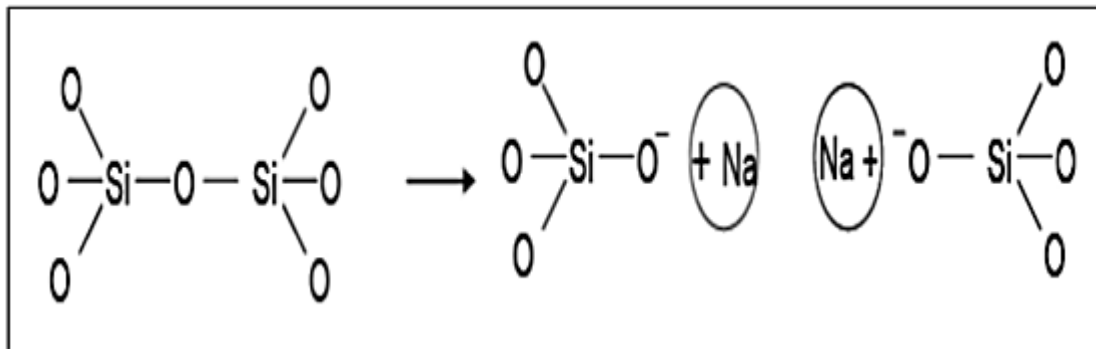


Figure I-3: Action des atomes de Sodium sur le réseau de Silice [8].

### I.4.3. les oxydes intermédiaires

Ils ont un comportement différent suivant la composition : soit ils s'insèrent dans le réseau vitreux tels des oxydes formateurs, soit, ils se comportent en tant que modificateurs. Les oxydes intermédiaires les plus utilisés sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Prenons l'exemple de la figure I.3 et ajoutons de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On a déjà une rupture de pont et sachant que les rayons ioniques de  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  sont proches, l'atome d'Aluminium s'insère dans le réseau vitreux (site tétraédrique) et l'ion  $\text{Na}^+$  sert d'ion compensateur de charge. Ainsi, pour qu'un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu'il trouve dans son environnement un compensateur de charge (figure I-4). De plus, dans le cas où il y a autant d'atomes Na que d'atomes Al, il n'y a plus d'oxygènes non pontant.

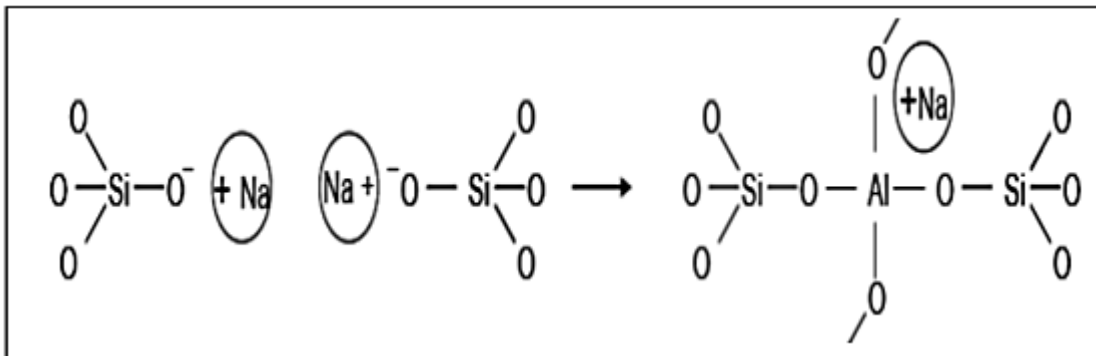


Figure I-4: Insertion  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le réseau [8].

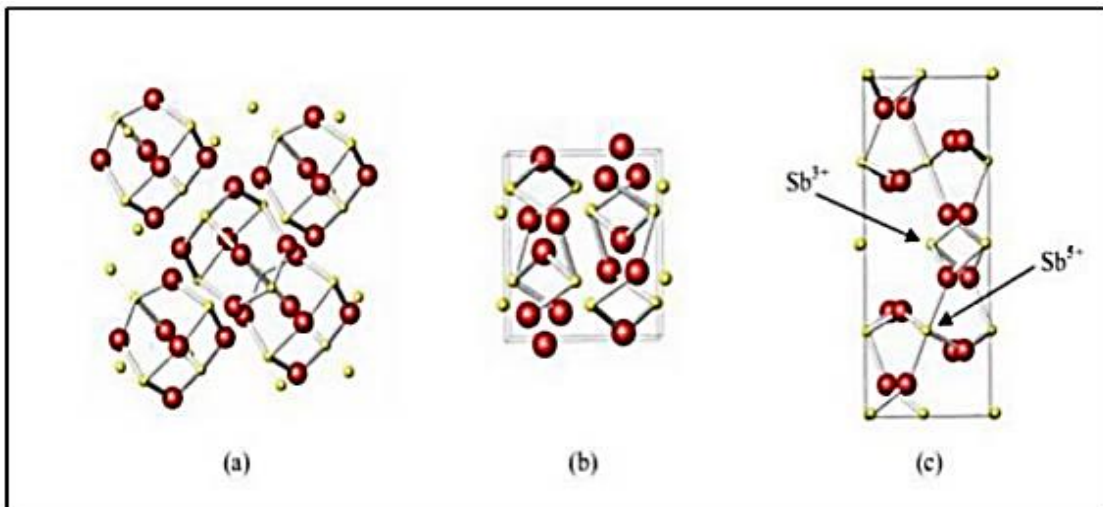
### I.5. L'oxyde d'antimoine

Il existe sous nombreux formes, les trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) et tétrouxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) et pentouxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ). A l'état naturel, ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) existe sous deux formes : la phase cubique, connue sous le nom de sénarmontite et la phase orthorhombique

connue sous le nom de valentinite. De la même manière, le tétraoxyde ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) est présent sous la forme orthorhombique ( $\alpha$ ) appelée cervantite, et sous la forme monoclinique ( $\beta$ ), appelée clino-cervantite [11].

Il peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (cervantite). Le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'enter-valence contenant les ions:  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  dans son réseau cristallin [12], il est stable jusqu'à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [14].

Le pentoxyde d'antimoine est formé d'une seule valence  $\text{Sb}^{5+}$ , formant une molécule  $\text{Sb}_4\text{O}_{10}$  ou les ions  $\text{Sb}$  sont entourés de quatre oxygènes avec l'un d'eux faisant une liaison double [13].



**Figure I-5:** Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite

### I.5.1. Le trioxyde d'antimoine ( $Sb_2 O_3$ ) et leur propriété

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fines sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe elle prend une couleur jaune mais redevient blanche en refroidissement. Les deux formes de trioxyde d'antimoine, la sénarmontite et la valentinite ont des propriétés quelque peu différentes. La sénarmontite est un minéral de structure cubique, de couleur blanche et stable à basse température jusqu'à 570°C, tandis que la valentinite, également de couleur blanche, est un minéral de structure orthorhombique, métastable au-dessous de préalable température [13,15].

Point de fusion	640°C et 655°C dépendance avec le taux de chauffage
Masse molaire	291.52g/mol
Point d'ébullition	1425°C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température)
Densité	5.2 (cubique) 5.67 (orthombique)
Tension de vapeur	133Pa à 574°C
Densité de vapeur (air=1)	19.8 à 1560°C

**Tableau I-1:** Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine [13,4].

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine  $SbH_3$ , gaz trop toxique [14].

### I.5.2. Intérêt des verres de $Sb_2O_3$

L'intérêt porté à la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans :

- Température de synthèse au alentour de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C.

- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.

- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux  $As_2O_3$  ou  $TeO_2$ .

- Qualité optique optimale, puisque les verres de  $Sb_2O_3$  sont transmissibles jusqu'à  $8\mu m$  dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs

- applications. Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur [15].

### I.6. Notion de couleur dans les verres

La couleur n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau. Celui-ci n'apparaît coloré que lorsqu'il est éclairé par la lumière. La couleur naît de l'interaction rayonnement/matière [16].

La cause principale de la coloration des minéraux à éclat non métallique : vitreux, adamantin, etc., réside dans la présence d'ions positifs (ou cations) d'éléments de transition dans le minéral.

Dans les verres courants, l'absorption dans le visible est due principalement aux ions des éléments de transition caractérisés par des couches 3d incomplètes, particulièrement V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et, à un degré moindre aux terre rares ayant des couches 4f incomplète ou à des centres couleur [3].

### I.6.1. Couleurs dues aux ions des métaux de transition

Dans un minéral, sont présents également les anions ou ions négatifs ( $O_2^-$ ). Ces anions créent autour des cations de ces éléments de transition avec qui ils sont en coordinence un champ électrostatique par leur nuage électronique, appelé de manière impropre « champ cristallin ». Compte tenu qu'il s'agit d'interactions entre un cation et ses ligands, on préfère de parler de la « théorie des ligands ». Selon la nature de l'ion, en particulier le nombre d'électrons 3d dont il dispose et de sa coordinence ou nombre de ligands associés (coordinence tétraédrique ou octaédrique), les interactions entre le cation métallique et ses ligands ne sont pas les mêmes. Par exemple, l'ion cobalt dans les verres silicatés donne une coloration d'un bleu profond, par ailleurs, il donne une coloration rose dans les verres riches en  $B_2O_3$  [17]. Le tableau (I-3) rassemble les ions des éléments de transition, leurs coordinences et la couleur généralement observée

<u>élément</u>	<u>Configuration électronique</u>	<u>géométrie</u>	<u>valence</u>	<u>couleur</u>
Fe	3d <sup>6</sup>	Tétraédrique	2+	Vert
Fe		Octaédrique	3+	Jaune plat
Cu	3d <sup>9</sup>	Octaédrique	2+	Blue
Cr	3d <sup>3</sup>	Octaédrique	3+	Vert
Ni	3d <sup>8</sup>	Tétraédrique	2+	Violet
Ni		Octaédrique	2+	Jaune
Co	3d <sup>7</sup>	Tétraédrique	2+	Blue
Co		Octaédrique	2+	Rose
Mn	3d <sup>4</sup>	Octaédrique	2+	Jaune plat
Mn		Octaédrique	3+	Violet
V	3d <sup>2</sup>	Octaédrique	3+	Vert
Ti	3d <sup>1</sup>	Octaédrique	3+	Violet-brun

**Tableau I.2:** Coordinence des ions des métaux de transition déterminée par la théorie du champ des ligands [3,18].



# Chapitre II

## II.1. Introduction

La structure du verre et ses différentes propriétés dépendent sur la nature de ces constituants et comment placer les atomes entre eux, et pour cela, nous allons examiner dans ce chapitre quelques-unes des techniques utilisées pour fabriquer des échantillons de verre et les différentes caractérisations utilisés : la température de fusion de chaque élément, ainsi que les méthodes utilisées pour étudier ces échantillons et les dispositifs utilisés pour cette étude :

- La DSC (analyse thermique différentielle) qui permet à donner les caractérisations thermiques des verres, la détermination des principaux paramètres thermodynamiques de transformation ou de réaction (la capacité thermique, enthalpie...).
- La diffraction aux rayons X pour la détermination des différentes phases cristallisées.

## II.2. Procédure expérimentale

### II.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. Le tableau II-1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté de produits de base.

Produit	Origine	Qualité
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acros	99.6%
PbO	Alfa Aesar	99%
ZnO	Sigma Aldirich	99%
ZnS	Sigma Aldirich	99%

**Tableau II-1:** Fournisseur et pureté des produits de départ.

### II.2.2. Choix de creuset :

Il est dépendu de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion.

La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creusets :

➤ **Creuset en sodocalcique :**

Ils sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur 40% (mol) dans la composition de verre. La température d'amollissement ce creuset est prochain de 800°C. Une proportion inférieure à 3.5% (mol) de SiO<sub>2</sub> introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.

➤ **Creuset en silice**

Ils peuvent résister à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Ils utilisent pour des rapports d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La proportion de SiO<sub>2</sub> qui introduit attache un taux de 5% dans le verre.

➤ **Creuset en carbone vitreux**

Ces creusets sont utilisés pour les mesures optiques. Pour ce travail, la synthèse des verres est réalisée dans des creusets en sodocalcique. Ils sont déformés lors de la synthèse des verres.

### II.2.3. Synthèse de verre

La pesée des produits de départ a été fixée à 3g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets de pyrex, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure. Dans tous les cas, le creuset de pyrex ne présente aucune dégradation chimique. Pour ensuite procéder à la synthèse du verre.

La fusion du mélange de poudre s'effectue à une température voisinant 1000°C sur la durée de chauffe est environ de 4-5 minutes comptées dès la fusion totale du bain - visible à travers le creuset et avec actionnement de liquide dans le creuset permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collée sur les bords du creuset. L'obtention des verres dépend de la vitesse de trempe du bain fondu. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. Un temps d'homogénéisation supérieur à 3 minutes risque de provoquer la vaporisation de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le polissage est une opération nécessaire pour pouvoir mesurer différentes propriétés physiques du verre. Ce processus se déroule dans un appareil de polissage de Type Presi Mecapol P 260

Produits	Température de fusion (C°)
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	656
PbO	888
ZnO	1975
ZnS	1700

**Tableau II.2:** *Températures de fusion des produits chimique de départ*

### La fusion de verre

Le creuset est chauffé à température supérieur 800°C sur une flamme d'un bec benzène. Le CO<sub>2</sub> est dégagée de l'oxyde de lithium, visible sous forme de fumée temps la fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes, l'actionnement de creuset permet l'homogénéisation du fondu et l'absence des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre présente sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.



**Figure II-1:** *Bec benzène*

### Le coulage de verre

L'obtention des verres dépend de la vitesse de refroidissement du fondu, on a deux processus de trempes :

a- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Le verre obtenu sous forme de bille de 0.5-1mm épaisseur.

b- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton chauffé à une température voisine la température de transition vitreuse ( $T_g-10$ ), ensuite instantanément d'un recuit dans un four d'environ plusieurs heures à cette même température. Pour obtenir verre massif de différents formes et couler le mélange dans des moules en laiton préchauffé.

Le mode qui est utilisé dans ce cas est (b) pour obtenir de verre massif de différentes formes et d'une épaisseur quelques millimètres.

### ➤ Recuit des verres

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes de trempe.

Une méthode consiste à réchauffer le verre à une température voisine de la température de transition vitreuse pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes,  $T_g-10$  ( $260^\circ\text{C}$ ) dans étuve pendant un temps suffisant (4 heures). L'objet est ensuite refroidi avec une vitesse suffisamment faible.

La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la composition de base du mélange de départ.



**Figure II-2:** *Étuve de type Heraeus*

### II.2.4. Contrôle optique

Qui permet l'observation de la présence des cristaux ou des bulles d'air de grande dimension. Ainsi, il est possible de distinguer définitivement les petites bulles et des cristaux et de découvrir la plupart de ceux-ci Situés dans la surface



Figure II-3: *microscope optique*

## II.3. Les méthodes de caractérisation du verre

### II.3.1. Diffraction aux rayons X

Cette technique utilisée pour identifier et caractériser la nature et la structure des matériaux cristallins [18]. Un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par l'équation :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

II-1

Les mesures en diffraction RX ont été réalisées par un diffractomètre de RX sur poudres Bruker D8 ADVANCE à température ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde  $K\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Une base de données cristallographique actualisée (ICDDPDF) permet d'effectuer des recherches en phases. La diffraction aux rayons X nous a permis dans un premier temps de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés et en second plan, d'identifier les phases cristallines des produits de départ.

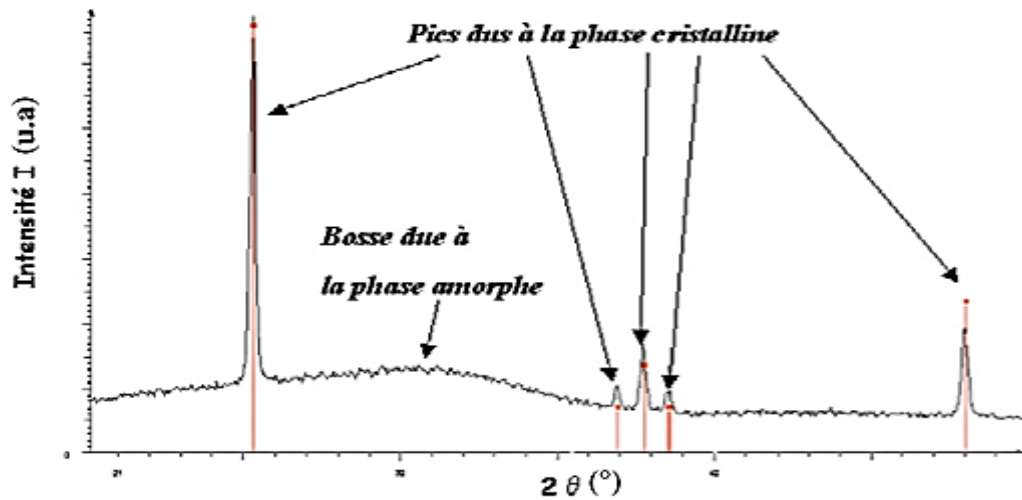


**Figure II-4:** *Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.*

Quand on applique cette méthode sur les matériaux cristallin l'arrangement périodique régulier et l'ordonné des atomes dans des plans atomiques donne des pics forts discrets à des angles d'incidence précis.



Cependant, Le verre présente un désordre qui peut être observé en diffraction X, puisqu'il possède un ordre à la distance courte. En effet, on remarque l'absence des pics discrets de diffraction sur le spectre de diffraction du verre.



**Figure II-5:** *Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal [2].*

### II.3.2 Analyse thermique

#### II.3.2.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC- :

#### II.3.2.2 Présentation:

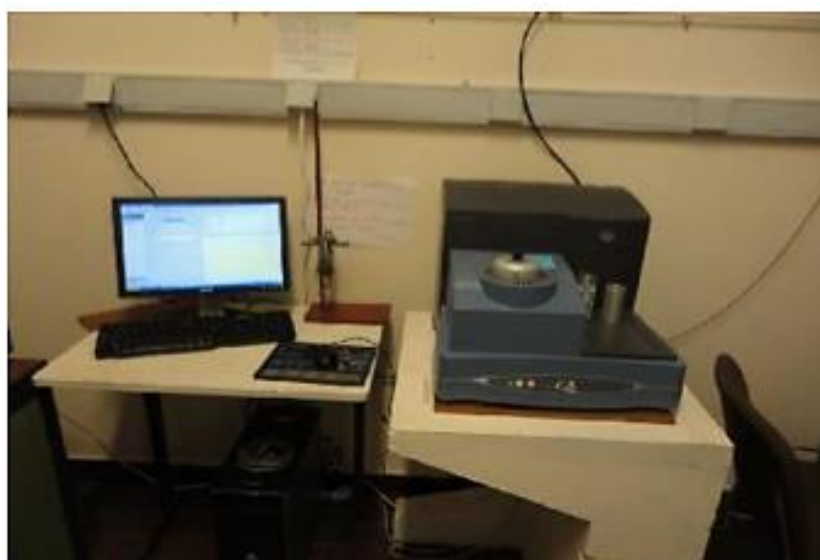
L'analyse thermique est une ancienne méthode d'exploration de la matière. Son intérêt n'a été mis en évidence qu'en 1887 par l'œuvre de Henry Le Chatelier [19] sur les argiles. Les études qui ont suivi, ont montré qu'une comparaison des effets thermiques apporte des renseignements quantitatifs et qualitatifs 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 par un dégagement ou par 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.

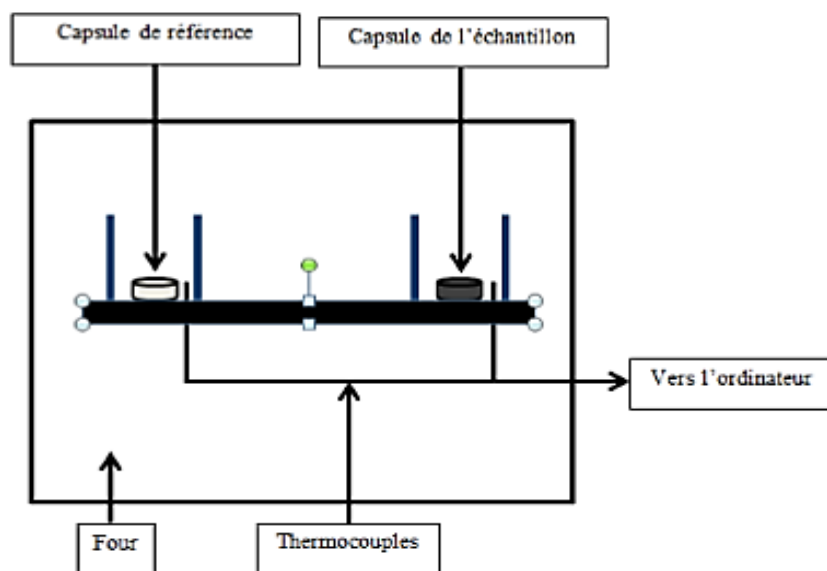
Les caractéristiques thermiques telles que les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et les températures de fusion de nos échantillons de verres ont été déterminées par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet à mesurer les températures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

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



**Figure II.6:** *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.7 :** Schéma d'une cellule DSC.

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

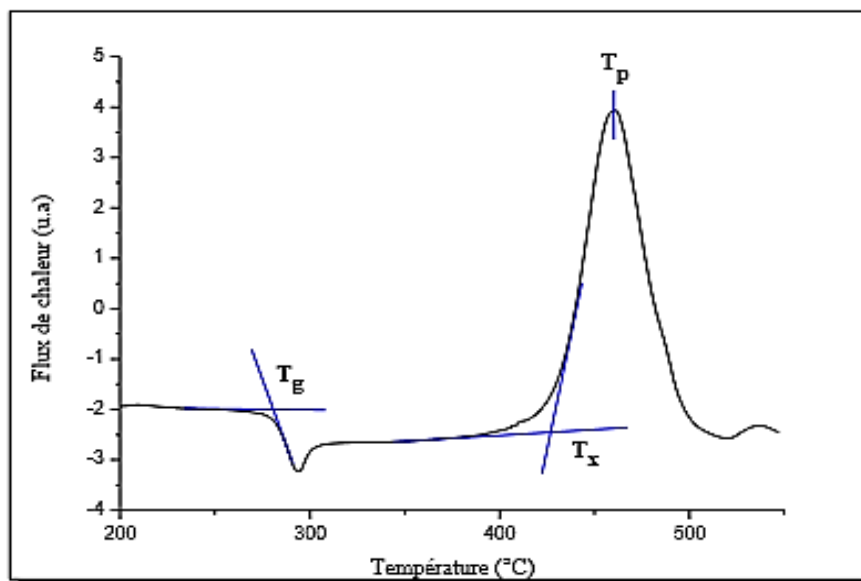
### II.3.2.3 Principe expérimental de mesure de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ , $T_f$ :

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.8:** *Courbe DSC du verre*

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.

#### **II.4 Dilatation thermique linéaire :**

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  $\alpha$ . Expérimentalement, la détermination de  $\alpha$  repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T} \quad \text{II-2}$$

Avec

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

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

$\Delta T$  : 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 dilation thermique  $\alpha$ , mais aussi les températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométrique.

### II.5 La densité:

La densité d'un matériau est défini comme étant la masse de la substance dans l'unité de volume. Elle est déterminée par la relation suivante:

$$\rho = m/v \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{II-3}$$

Où  $\rho$ : la densité

**m**: la masse de l'échantillon de verre

**v**: le volume de l'échantillon

La densité est une propriété remarquable. Bien qu'elle n'a pas une grande importance pratique mais sa connaissance est fondamentale pour les calculs d'autres propriétés. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont: La méthode de poussée d'Archimède et la Pycnomètre

Le principe de mesure utilise deux chambres : une cellule est réservée à l'échantillon à analyser le volume et l'autre cellule d'expansion de gaz. Cette appareil utilise usuellement trois volumes standards (1cc, 3.5cc, 10cc). Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante. L'échantillon préalablement pesé est introduit dans la chambre de mesure, accompagné d'une bille 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. La précision de la mesure est de  $\pm 0.00001 \text{ cm}^3$ .

## II.6 La micro durezza:

La micro durezza est une propriété physique permettant de caractériser la résistance d'un matériau à la pénétration. Dans notre cas on a utilisé la micro durezza Vickers.

Cet essai est appliqué principalement aux métaux et aux céramiques, mais peut être également appliqué aux verres avec de très faible charge. La mesure de la micro durezza Vickers est effectuée avec une pointe de forme d'une pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre deux faces opposées égale à  $136^\circ$ . Sous une charge donnée  $F$ , durant 15 secondes, l'empreinte obtenue aura une forme carrée; à l'aide d'un microscope on mesure les deux diagonales de l'empreinte  $d_1$  et  $d_2$ .  $d$  est la valeur moyenne entre  $d_1$  et  $d_2$ . La durezza Vickers est calculée à l'aide de la formule

suivante:

$$HV = \frac{F}{9.81S} = \left( \frac{2F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{9.81d^2} \right) = 0.1891 \left( \frac{F}{d^2} \right) \quad \text{II-4}$$

HV: durezza Vickers

$d_1, d_2$ : les deux diagonales du carré de l'empreinte en [mm].

$F$ : charge d'essai [N].

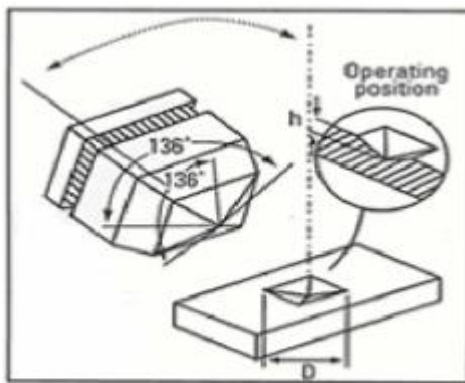
$g$ : accélération de la pesanteur [ $\text{m/s}^2$ ].

$\theta$ : valeur de l'angle au sommet du diamant ( $136^\circ$ ).

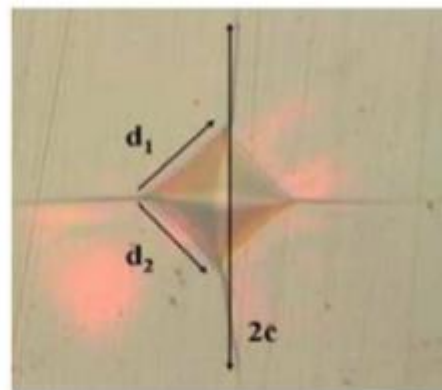




Figure II.9 : Microduromètre Matsuzawa MXT



(a)



(b)

Figure II.10:(a), Schéma de l'indentera pyramidal à base carrée Vickers  
(b) : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

## II.7 Modules Elastiques:

### II.7.1 Définition:

Le verre a été considéré comme un solide élastique c'est-à-dire que lorsqu'on soumet le verre à un effort mécanique dans la limite d'élasticité est complètement réversible [5]. La constante de proportionnalité entre le contrainte appliqué et la

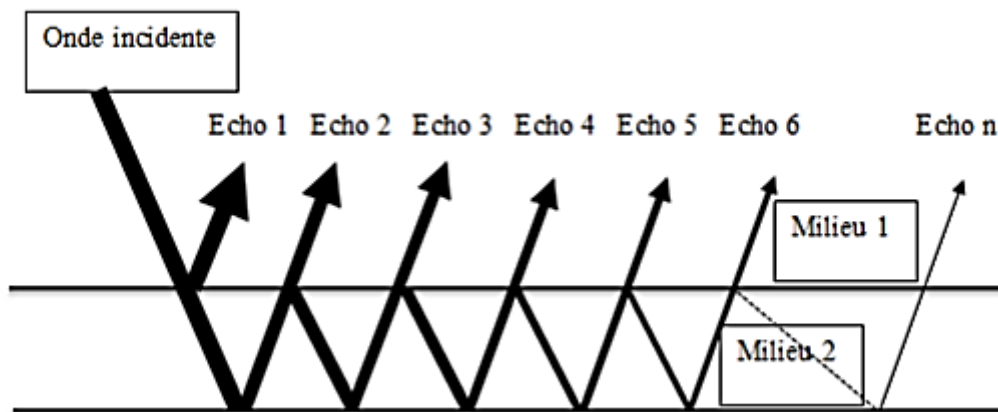
déformation est appelé le module. Selon le type de déformation il y a des différents modules [6]. Les modules élastiques usuels sont généralement: Module de Young (E), module de rigidité (K), module de cisaillement (G), module longitudinale (L) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ). Sous une contrainte de traction, il apparaît un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E (module d'Young). Si en exerçant une pression sur toutes les faces, cela conduit à une compression, définissant le module de rigidité K. Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement. Le module correspondant G a reçu beaucoup de dénomination: module de cisaillement, de glissement et de torsion. Le module longitudinal L'exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet d'une contrainte longitudinale. Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson  $\nu$ .

### II.7.2 Principe expérimental de mesure :

L'ultrason est une onde sonore dont la fréquence est située entre 20kHz 1GHz, inaudible par l'homme. Celle-ci correspond comme pour les autres ondes sonores à un déplacement d'une faible variation de pression, cela explique le fait qu'elle ne puisse se propager dans le vide [20, 21].

On appelle onde longitudinale, une onde dont la direction de la déformation est identique à celle de la propagation. Les ondes sonores sont longitudinales dans les fluides. En effet, elles correspondent à un déplacement de proche en proche et non de matière or dans un fluide les entités ne sont ni fixes ni trop espacées, et de ce fait, la déformation va s'effectuer dans le sens de la propagation.

On appelle onde transversale, ou onde de cisaillement, toute onde dont la déformation a pour direction la normale à la direction de propagation. Les ondes ultrasonores transversales peuvent se propager dans des milieux solides, et non liquides. En effet, ce milieu n'étant pas rigide, le coefficient de Lamé  $\mu$ , correspondant à l'une de propriétés de rigidité du matériau, est nul. Selon les différents milieux utilisés, la vitesse de l'onde sera différente, ce qui va permettre de caractériser les différents matériaux par l'analyse des ondes réfléchies [20-22]. Ces analyses sont possibles si l'émetteur envoie un signal sous forme de pulsations récupérées par un capteur puis retransmises à l'oscilloscope. On observe alors des suites d'échos (figure : II.8) correspondant au phénomène suivant :



**Figure II.11 :** Schéma représentant l'écho d'une onde ultrasonore lors de son passage entre les deux milieux 1 et 2.

Pour un faisceau d'ultrasons émis, il y aura pour chaque transmission une réflexion consécutive et donc un écho représenté. On définit donc un écho comme la réflexion d'une onde. L'atténuation de son amplitude à l'oscilloscope s'explique du fait de la division du faisceau à chaque interface en faisceau transmis et réfléchi.

Lorsque le faisceau arrive avec une inclinaison normale à la séparation de deux milieux la direction des ondes transmises et réfléchies, est identique à celle du rayon incident, les échos sont toujours observables mais il faut que le capteur se trouve au niveau de l'émetteur, c'est le principe de l'échographie [23]

Dans un matériau isotrope tel que le verre, nous pouvons calculer le module élastique, le module de cisaillement, et le coefficient de Poisson à partir de la vitesse de la propagation des ondes selon :

❖ Module d'Young E :

Si la contrainte est une traction simple unie axiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement appelé module de Young.

$$E = \rho v_r^2 \left( \frac{3v_i^2 - 4v_r^2}{v_i^2 - v_r^2} \right) \quad \text{II-5}$$

Le module d'Young d'un matériau est un paramètre important car il permet de définir la résistance de ce matériau avant la rupture. Les matériaux de module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous charge. Dans la plupart des applications mécaniques, on recherche des matériaux de modules d'Young élevé

❖ Modules de cisaillement G, L et K :

On définit le module de cisaillement noté G « Shear modulus » ou module de glissement, comme étant une matrice de coefficients qui relie à aire variable, la déformation d'une monocouche subie par l'application d'une contrainte tangentielle.

$$G = \rho v_r^2 \quad \text{II-6}$$

Le module longitudinal qui exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée est calculé à partir de la relation:

$$L = \rho v_i^2 \quad \text{II-7}$$

Dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module volumique  $K$  « Bulkmodulus »

$$K = \frac{\rho}{3} (3v_i^2 - 4v_r^2) \quad \text{II-8}$$

❖ Coefficient de Poisson  $\nu$  :

Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond au facteur  $\nu$  appelé coefficient de Poisson. Il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, Il est calculé à partir de la relation

$$\nu = \frac{(v_i^2 - 2v_r^2)}{2(v_i^2 - v_r^2)} \quad \text{II-9}$$

Ces trois modules sont reliés au coefficient de Poisson comme suit :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{II-10}$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{II-11}$$

Tous ces paramètres peuvent décrire les qualités ou les défauts du verre dans toutes les situations de mise sous contrainte.

Ou : -  $v_i$  : la vitesse de propagation longitudinale [m/s].

-  $v_r$  : la vitesse de propagation transversale [m/s].

-  $\rho$ : la masse volumique [g/cm<sup>3</sup>]

## II.8 Conclusion

Dans cette étude, nous avons exploré les domaines de formation vitreuse de plusieurs systèmes binaires et ternaire, 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

### III.1 Introduction

Des verres d'oxyde métalliques lourds on fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés spécifiques qui peuvent être séduisantes tant aux buts fondamentaux et pour les applications potentielles [24-25]. Particulièrement, ces verres présentent une faible énergie de photons, une transmission infrarouge étendue, indice de réfraction élevée et un grand non linéarité optique [26,27], en comparaison avec des verres d'oxyde actuels. Parmi eux, une attention particulière a été portée sur les verres antimonite parce qu'ils se forment facilement dans un très grand nombre de systèmes chimiques [28,29]. L'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  participe au réseau vitreux avec des unités structurales tétraédriques  $SbO_3$  avec l'oxygène placé à trois coins et la paire solitaire d'électrons d'antimoine ( $Sb^{3+}$ ) localisé au quatrième coin dans la troisième direction équatoriale des atomes de Sb. Cette caractéristique pourrait faire des verres à base de  $Sb_2O_3$  appropriés pour des applications potentielles dans les dispositifs d'optique non linéaire, comme commutateurs optiques, ultra-rapides, des limiteurs de puissance, etc. [29,30]. Ce travail concerne la caractérisation de nouveaux verres  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $ZnO$  (SPZO) et  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $ZnO$  (SPZS), ont étudiant leurs propriétés thermiques et physico-chimiques de base.

Les propriétés physiques des verres dépendent de leur structure et de leur composition. Il nous a donc paru essentiel de suivre l'évolution de ces propriétés suivant la composition pour en extraire les règles générales, à partir desquelles, il est possible de conférer à un verre une propriété souhaitée par un simple ajustement de sa composition.

Les verres binaires  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$  présentent une bonne résistance à la dévitrification [31], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association  $Sb_2O_3$ - $PbO$ . L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de



réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [32]. Ce chapitre est centré sur les verres ternaires du système ternaires  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $ZnO$  et  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $ZnS$ .

On aborde dans ce chapitre les propriétés physiques et mécaniques des échantillons vitreux dans les deux systèmes  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $ZnO$  et  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $ZnS$ , avec pour objectif de mettre en évidence l'effet de l'oxyde de zinc, et sulfure de zinc sur les propriétés. A cette effet, deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale :  $70Sb_2O_3-(30-x)PbO-x ZnO$  et  $70Sb_2O_3-(30-x)PbO-x ZnS$  avec ( $x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$ )

Les échantillons seront soumis à des mesures physiques variées. Nous présenterons d'abord l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Une analyse chimique de quelques verres a permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analyser. Nous quantifierons l'influence de la substitution de  $Sb_2O_3$  par  $ZnO$  et  $ZnS$  sur les principales caractéristiques physiques, à savoir la température de transition vitreuse, la masse volumique, le coefficient de dilatation, les modules élastiques et la micro dureté Vickers.

### III.2 Etude expérimentale

#### III.2.1 Préparation des verres :

Nom		% molaire en Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% molaire en ZnO(ou ZnS)	% molaire en PbO
(1) 70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-x)PbO-x ZnO				
(2) 70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-x)PbO-x ZnS				
(1)	SPZO00	70	0	30
	SPZO0.5	70	0.5	29.5
	SPZO1.0	70	1.0	29
	SPZO1.5	70	1.5	28.5
	SPZO2.0	70	2.0	28
	SPZO2.5	70	2.5	27.5
	SPZO3.0	70	3.0	27
(2)	SPZS00	70	0	30
	SPZS0.5	70	0.5	29.5
	SPZS1.0	70	1.0	29
	SPZS1.5	70	1.5	28.5
	SPZS2.0	70	2.0	28
	SPZS2.5	70	2.5	27.5
	SPZS3.0	70	3.0	27

**Tableau III.1:** Compositions des échantillons analysées

Les verres avec les compositions de départ de 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xZnO

et 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xZnS, ou x= 0.5-3.0 % mol sont synthétisés par la méthode conventionnelle. Les produits commerciaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine

(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥99% (Acros)), l'oxyde de plomb (PbO ≈ 99% (Alfa Aesar)), l'oxyde de zinc et sulfure de zinc (ZnO et ZnS ≈99% de Sigma Aldrich). Les poudres sont mélangées dans des proportions appropriées pour donner une masse de 5g dans un tube de silice. Une fusion rapide a été réalisée par chauffage à la flamme jusqu'à ce qu'un liquide transparent soit obtenu. Suite à cela, la masse fondue a été coulée sur une plaque de laiton ou aplatie entre deux plaques de métal. Le moule de coulée est habituellement préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub> -20°C). Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant six heures afin d'éliminer les contraintes mécaniques résultants des gradients de températures induits lors de la coulée. Enfin, les verres sont polis à l'eau avec des papiers abrasifs pour les mesures physiques.

Le tableau III.1 ci-dessous rassemble les compositions molaires et les noms des échantillons étudiés tout au long de notre travail.



**Figure III.1:** Photographie des échantillons de verres polis du système

La série des échantillons de verres du système 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-x Zn (O ou S)

pour lesquels l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de Zinc ou du Sulfure apparaît à la figure III.1. Les échantillons sont transparents avec une couleur jaune, le

verre de base 70Sb2O3-30PbO est de couleur jaune,. Tous ces verres sont stables dans l'atmosphère ambiante, même humide.

### III.2.2 Microanalyse chimique :

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été portées de l'utilisation de diffractomètre Philips PW3020. La composition de verre a été analysée en utilisant le Microscope Electronique à Balayage et l'Energie Dispersif RX, le spectromètre radiographique (SEM-ED), (JSM 6400 Joël et Oxford Link ISIS). Des matériaux cristallins sont utilisés comme références standards. L'erreur expérimentale dépend de l'élément choisi, comme le signal au ratio sonore est plus petit pour des atomes plus légers.

### III.2.3 Analyse thermique :

Les températures caractéristiques des échantillons de verre (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 l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent II. Les mesures sont réalisées par un appareil DSC *Q20* (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de chauffage de 20 K.min<sup>-1</sup>[31]. Avec la sensibilité meilleure que 0.1°C, l'exactitude évaluée de température est  $\pm 2$  K pour la température de transition vitreuse  $T_g$  et  $\pm 1$  K pour la température du sommet de cristallisation  $T_p$ . La différence  $\Delta T = T_x - T_g$  donne une évaluation de stabilité contre la dévitrification. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans une capsule en aluminium. Le coefficient de dilatation thermique (CTE) a été mesuré dans une configuration à partir de TMA 2940 de TA en utilisant des échantillons cylindriques de 4mm de diamètre et de 6mm de hauteur. Avant la mesure, les échantillons ont été recuits à 250°C pendant 8h et refroidis dans le four de recuit. L'analyse de diffraction de

rayons X (RX) confirme l'état amorphe et l'uniformité des échantillons étudiés puisque des modèle XRD exposent seulement les halos typiques de phases amorphes [33] et aucun sommet de diffraction. Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillons sont reportés dans le tableau III.2.

**(a) : système SPZ : 70Sb2O3-(30-x) PbO- x ZnO**

X (mol%)	Tg(°C)	Tx(°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Hv(N/mm <sup>2</sup> )
0.5	285	497	5.817	303
1	271	417	5.813	316
1.5	271	399	5.786	326
2	272	400	5.805	326
2.5	273	409	5.750	328
3	278	446	5.729	351

**(b) : système SPZ: 70Sb2O3-(30-x) PbO- x ZnS**

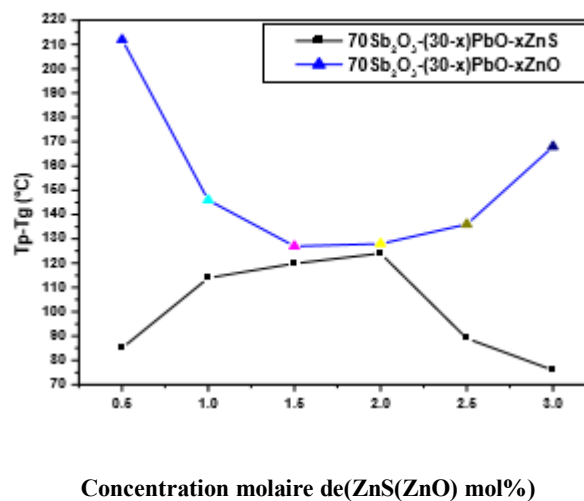
X (mol%)	Tg(°C)	Tx(°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Hv (N/mm <sup>2</sup> )
0.5	261	346	5.779	345
0.75			5.716	340
1	264	378	5.752	333
1.5	268	388	5.715	314
2	271	395	5.735	303
2.5	271	360	5.688	295
3	272	348	5.665	284

**Tableau III.2:** Paramètre physico-chimiques des verres étudié (a) et (b).

Les données de DSC et les paramètres physicochimiques de base tels que la densité ( $\rho$ ) et la microdureté Vickers (HV) des deux systèmes sont résumés dans le Tableau III.2. Les

températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de cristallisation ( $T_x$ ) varient de manière négligeable et ne montre presque aucune dépendance à la concentration ZnO (ZnS). La composition avec 0.5% mol ZnO a une valeur maximale de  $T_g=285^\circ\text{C}$ , semblable à celui de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbO}$  ( $286^\circ\text{C}$ ). Par conséquent, la stabilité thermique, déterminée de la différence  $\Delta T=T_x-T_g$ , présente la valeur la plus élevée pour l'échantillon avec  $x=0.5\%$  mol ZnO, comme cela représenté sur la figure III. 2. Il devrait être noté que pour le système SPZO les valeurs de  $T_p$  excèdent le  $T_g$  par un  $130\text{-}210^\circ\text{C}$  et pour le système SPZS par  $80$

$120^\circ\text{C}$ , les valeurs contenant ZnO sont plus stables contre la dévitrification [36]. La dépendance de  $\Delta T$  dans la composition ZnO (ZnS) conduit au différent comportement pour les deux systèmes de verres. En particulier la diminution à  $1.0\%$  mol de ZnO et l'augmentation au  $1.5\%$  mol ZnO est observée, d'une autre manière, le comportement contraire est observé pour le système à base de ZnS. la dépendance compositionnel du coefficient de dilatation (CTE) est représenté sur la figure III 3. Il s'avère que la dépendance de CTE n'est pas monotone l'augmentation de ce paramètre jusqu'à  $1.5\%$  mol ZnO est suivie en diminuant, tandis qu'une diminution allant jusqu'à  $1.0\%$  mol ZnS et rapide augmentation au-delà de  $1.5\%$  mol ZnS est établi.



**Figure III.2 :** Variation des facteurs de stabilité thermique ( $T_p-T_g$ ) dans les deux systèmes

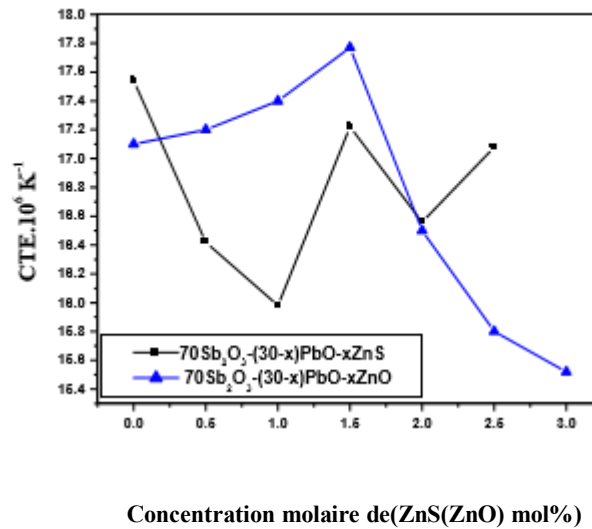


Figure III. 3: Variation du coefficient de dilatation thermique dans les deux systèmes

### III.2.4 Analyse mécanique

Les propriétés mécaniques du verre dépendent de l'énergie de cohésion, elle-même liée aux forces de liaison chimique. Afin de vérifier l'effet de la concentration molaire de chaque composant du système vitreux sur le comportement mécanique, nous avons réalisé des mesures du module de Young, de la densité, du volume.

➤ Densité et volume molaire

Le tableau III.2: regroupe les mesures de la masse volumique sur les échantillons décrits dans le tableau III.1.

La densité a été déterminée en utilisant un pycnomètre à hélium (Micrometrics.AccuPyc 1330), avec ±0.001g/cm<sup>3</sup> exactitude. Les valeurs de microdureté ont été prises par le testeur de micro dureté numérique Matzuzawa MXT 70 en utilisant la charge 100 g.

Les valeurs de densité diminuent négligeable dans la gamme de 5.82-5.73 g.cm<sup>-3</sup> pour SPZO et de 5.78-5.66 g.cm<sup>-3</sup> pour le système SPZS (Tableau III.1.), comme s’attend à l’esprit pour avoir la petite variation de concentrations de ZnO (ZnS).L’influence de la substitution ZnO/ZnS sur ces paramètres est illustrée sur la Figue III.4. La tendance générale est comme suit : les valeurs Vm à être plus élevés pour les échantillons à base de ZnS avec un maximum à 1.5 (3.0) % mol ZnS ou à 1.5 (3.0) % mol ZnO, respectivement

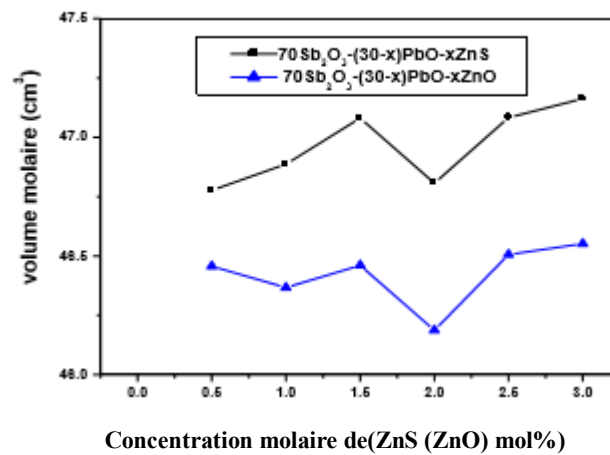


Figure III. 4: Variation du volume molaire dans les deux systèmes

➤ Micro dureté et module d’Young

Le verre possède une dureté d’environ 6 sur l’échelle de dureté de MOHS. Cependant cette méthode de mesure, basée sur le test de rayage [34], est beaucoup trop imprécise. Parmi des nombreuses méthodes proposées, nous avons optés pour la détermination de la dureté par empreinte de diamant ou microdureté avec pyramide VICKERS. Pour caractériser la dureté du verre. La microdureté Vickers (HV) est obtenue en mesurant la longueur diagonale (d) de l’indentation produite par la pénétration de pyramide à base carrée d’indentation avec la charge appliquée (F) :

$$HV = 0.1891 F/d^2 \quad (\text{N. mm}^2)$$



Les valeurs de HV sont calculées pour chaque échantillon en utilisant la zone résiduelle moyenne de 10 empreintes (Tableau III.1). Notez qu'ils augmentent de 303 à 370 kg/mm<sup>2</sup> pour le système SPZO, cependant, une diminution de 345 à 280 kg/mm<sup>2</sup> est observée quand ZnS est substituée par ZnO. La variation du module d'Young, tracé sur la figure III.5, montre le même comportement tandis que ses valeurs augmentent de 37 à 40 GPA jusqu'à 2.5 %mol ZnO, une diminution légère de 37 à 35 GPA est trouvée pour le système SPZS

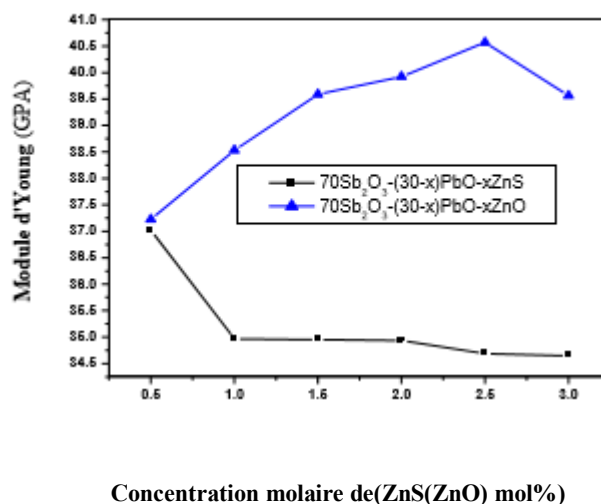


Figure III.5 : Variation de module d'Young dans les deux systèmes

### III.3 Discussion

On ne connaît pas parfaitement la structure des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PbO-ZnS étudié, mais il y a une preuve forte que le réseau vitreux consiste en pyramides Sb<sub>3</sub> partageant des coins. On peut considérer ces pyramides comme des unités pseudotetrahedrale comme les paires solitaires S<sub>2</sub>des électrons des cations Sb<sup>3+</sup> sont situées le long du quatrième

axe du tétraèdre. En outre, il ya une possibilité pour une partie d'ions d'antimoine pour l'état oxyder

Sb<sup>5+</sup> dans les masses fondues de verre fond et participer au réseau de verre avec des unités structurales SbO<sub>4</sub> [36,37]. La tendance des propriétés physicochimiques en ce qui concerne la composition chimique se rapporte à l'évolution de la force de liaison moyenne et aussi sur la structure de verre. Inversement, comme la structure de verre est mal connue, cette variation peut apporter de nouvelles informations structurales. La valeur de température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) se rapporte à la structure de verre et la force obligatoire. En outre, le modèle de réseau prévoit que T<sub>g</sub> doit diminuer à mesure que la connectivité du réseau diminue, ou autrement, comme des augmentations de concentration de modificateurs. Un exemple classique est de la silice par rapport au verre sodocalcique. On s'attendait donc que l'addition des composés de modifier ZnO (ZnS) à Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aboutisse à la diminution de T<sub>g</sub>. Cependant, la variation de T<sub>g</sub> avec la composition dans ces systèmes n'adapte pas cette vue simple. Bien que des composés cristallins possèdent une structure bien définie qui ne change pas significativement quand les dimensions composantes varient d'une façon limitée, les systèmes vitreux sont soumis aux modifications structurales quand la concentration molaire change. Depuis les propriétés physicochimiques examinées, telles que le coefficient de dilatation thermique, la densité, le volume molaire, la compacité, la micro-dureté et module d'Young, sont sensibles structure, il est raisonnable d'évaluer l'effet de la concentration molaire de chaque composant sur leur changement. Particulièrement la compacité est une mesure du changement normalisé du volume atomique moyen en raison des interactions chimiques des éléments formants le réseau concernant, par conséquent, est associé avec le volume libre et la souplesse du réseau. En ce qui concerne la mesure de la micro dureté, quand un pénétrateur pénètre dans un solide, l'appliqué charge produit un champ de contraintes, composé de deux

éléments : (i) hydrostatique, conduisait à densification sans un changement de forme et (ii) dévia torique

volume la conservation et la changer la forme. Ces composantes du champ de contrainte d'abord provoquer une déformation élastique, et après dépassant la limite d'élasticité, chacune des composantes continue à se déformer plastiquement le matériau. Bien que le  $d$  diagonale dans la relation (3) est obtenue par la mesure, après le retrait de charge, il est comme que la variation de la longueur en diagonale sur le déchargement est très petite [38] et presque négligeable par rapport à la longueur de la diagonale elle-même. Les résultats obtenus soulignent l'effet significatif de l'addition de petites quantités de ZnO et ZnS sur les propriétés physiques. La baisse de la stabilité de verre de ZnS incorporation suggère que ce sulfure agit comme un agent de nucléation à de faible concentration ( $< 0.5\% \text{mol}$ ). Cependant, cet effet n'augmente pas avec le contenu ZnS, le coefficient de dilatation thermique semble être étonnamment sensible à ces changements de composition. Alors que CTE est généralement en corrélation avec  $T_g$  ce n'est pas le cas ici car  $T_g$  ne varie pas de façon significative. Ensuite, cette baisse de la valeur CTE reflète les changements structurels. A cet égard, il ya une certaine similitude entre les évolutions CTE (Fig. 3). Il est reconnu que zinc forme généralement tétraèdre avec de l'oxygène et le soufre et ces unités structurales favorables à une ouverture et une structure moins compacte. Une telle structure permet atomes vibrant sous excitation thermique à déplacer vers des espaces vides, ce qui à son tour limite l'expansion volumique prévu silice vitreux et silice de dioxyde de titane dopé font des exemples typiques de ce comportement, module d'Young diminue avec plus ZnS et elle augmente avec l'incorporation de ZnO, ceci est cohérent avec la plus grande résistance de la liaison Zn-O par rapport à la liaison Zn-S. en outre , on peut s'attendre la réduction de nombre d'atomes d'oxygène non-pontant dans le verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  de départ, qui devrait augmenter la rigidité du matériau.

### III.5 Conclusion

De nouveaux verres  $Sb_2O_3-PbO-ZnO$ ,  $Sb_2O_3-PbO-ZnS$  ont été préparés et étudiés par les propriétés physicochimiques. Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), la cristallisation ( $T_p$ ) et le coefficient de dilatation thermique (CTE) ont été déterminées. Les mesures mises en œuvre par DSC montrent que la stabilité thermique  $\Delta T = T_x - T_g$  est beaucoup plus grande pour les verres SPZO (130-210°C) en comparaison à ceux SPZS (80-120°C). Les paramètres tels que la densité ( $\rho$ ), la microdureté (HV) et leurs dérivées comme le volume molaire ( $V_m$ ) et le module d'Young sont également étudiés et par conséquent, on considère l'évolution en ce qui concerne la composition.

# **Conclusion général**

## Conclusion générale

Cette mémoire a porté sur de nouvelles compositions vitreuses pouvant servir de matrice d'accueil pour des éléments actifs. Pour atteindre cet objectif notre étude a été consacrée à l'obtention de verres à base d'oxyde d'antimoine et de zinc assez stables vis-à-vis de la dévitrification. En premier lieu on a rappelé des notions de base sur les verres et les verres d'oxyde lourds, les techniques de synthèse, thermique et mécanique. De plus, l'évolution des propriétés physiques avec la composition a également été étudiée. Nous avons mis en évidence de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine et on a pu déterminer dans une phase préliminaire leurs propriétés thermiques, leur masse volumique, et leur volume molaire. Deux systèmes ternaires ont été explorés:  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$  (ou S). Ils présentent une bonne stabilité thermique et ils sont d'élaboration facile. Des synthèses ont été effectuées dans le système binaire, et ternaire, en combinant  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et l'oxydes de zinc et sulfure de zinc. Leurs caractéristiques thermiques traduisent une grande stabilité vis-à-vis de la dévitrification. Nous nous sommes concentrés sur les séries  $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnO}$  et  $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ (30-x)PbO-x ZnS}$ . Des échantillons massifs ont été obtenus ce qui a constitué un excellent point de départ pour notre recherche. Les résultats ont mis en évidence une évolution non monotone des propriétés physiques en fonction du paramètre de composition, et une première explication était mise sur le compte du changement de coordinence cationique. L'étude de propriétés physiques avait confirmé que l'addition de  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnS}$  et les mesures mises en œuvre par DSC montrent que la stabilité thermiques  $\Delta T = T_p - T_g$  est beaucoup plus grande

pour les verre SPZO en comparaison à ceux SOZS donne une structure plus rigide (augmentation de la température de transition vitreuse, ainsi que les valeurs de la densité( $\rho$ ) et la micro-dureté(HV), d'autre part, les résultats du modules élastiques supposent une variation de la structure des verres d'oxyde d'antimoine. L'ensemble des résultats obtenus dans cette mémoire souligne l'intérêt de ZnO et ZnS qui, dans ce type de verre, peut conduire à des verres optimisés pour diverses application

# **Bibliographie**



## Bibliographie

- [1] Jean. Phalippou, Verres ‘Aspects théoriques’, cours de l’université de Montpellier II .
- [2] S. Leparmentier, Thèse de doctorat de l’université de Limoges, (2010).
- [3] J.Zarzycki, “Les Verres et l’Etat Vitreux”, Edition Masson(Paris), (1982).
- [4] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [5] H, GUEZZOUN, Mémoire de magister de l'université KASDI MERBAH – OUARGLA.
- [6] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [7] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin 2006.
- [8] T. LOMBARDO, Thèse doctorat de l'université de Paris XII, (2002).
- [9] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [10] W.H. Zachariansen, J.Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- [11] S.LAHLIL, Thèse de doctorat de l’université de Pierre et Marie Curie, (2008).
- [12] S.E.Golunski et D.Jackson, Appl.Catal.48(1989) ,123-135.
- [13] R. G. Orman, Mémoire Master de l'université de Warwick, (2005).
- [14] S.Houhou, Mémoire Magistère d’université Biskra.
- [15] P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592597.
- [16] Livage Revue Verre, Vol. 11, n°4, (2005).
- [17] A. Abreal, Les couleurs dans les minéraux, (2002), Page WEB.

- [18] Pr. Lounis Chekour, Département de Physique, Université Mentouri de Constantine.
- [19] H. Scholze. Le Verre : Nature, Structure et Propriété. 2ème édition Institut du Verre Paris, (1980).
- [20] J. Blitz, Fundamentals of ultrasonics. 2nd ed. New York : Plenum Press, (1967).
- [21] D. F. Gaitan and L. A. Crum, Frontiers of Nonlinear Acoustics. New York : Elsevier Applied Science. pp 49-463, (1990).
- [22] W. P. Masson, Physical Acoustics : Principles and Methods. Vol 1, Part A. New York : Academic Press, Chapters 3-5, (1964).
- [23] D. Ensminger, Ultrasonics : Fundamental, Technology, Applications. 2nd ed. New York Marcel Dekker, Inc, (1988).
- [24] M . HAMZAOUI, , Thèse doctorat de l'université de Biskra,(2013)76.86
- [25] W.H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses 19 (1978) 121.
- [26] J.C. Lapp, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1992) 1543.
- [27] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds.
- [28] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys.
- [29] ] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull 19 (1984)1317.
- [30] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non-Cryst Solids 284 (2001) 110.
- [31] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull. 19 (10) (1984) 1317–1323.

- [32] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58.
- [33] M. Nouadji, A. Attaf, R. El-Abdi, M. Poulain, *J. Alloys Comp.* 511 (2012) 209.
- [34] Y. Taïbi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *J. Optoelectr, Adv Mater.*
- [35] C.Kittel, « *Physique de l'état solide* », 7ème édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [36] T. Satyanarayana, M.G. Brik, N. Venkatramaiah, I.V. Kityk, J. Kazimierz,
- [37] T. Satyanarayana, I.V. Kityk, M. Piasecki, P. Bragiel, M.G. Brik, Y. Gandhi,  
N.Veeraiah, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 245104.
- [38] T. Satyanarayana, I.V. Kityk, K. Ozga, M. Piasecki, P. Bragiel, M.G. Brik, V. Ravi  
Kumar, N. Veeraiah, A.H. Reshak, *J. Alloys Comp.* 482 (2009) 283.

# Résumé

Des études récentes sont fait sur les verres d'oxydes à base d'oxyde d'antimoine qui a attiré l'attention des chercheurs à cause de sa faible température de synthèse et l'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet d'oxyde de Zinc et sulfure de Zinc de verres ternaires des systèmes  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$  (ou  $\text{ZnS}$ ), qui est élaborés par voie classique sur les propriétés physiques.

Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les mesures des températures caractéristiques ont révélé la grande stabilité thermique de ces verres. L'incorporation de l'oxyde de Zinc ou sulfure de Zinc provoque une augmentation des propriétés physiques des verres tels que la densité 5.817-5.799 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et la micro dureté 303-351 ( $\text{Kg}.\text{mm}^{-2}$ ) dont le système SPZO et pour l'autre système (SPZS), la densité 5.779-5.665( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et la micro dureté 345-384 ( $\text{Kg}.\text{mm}^{-2}$ ).

L'ensemble des résultats obtenus dans ce mémoire soulignent l'intérêt de  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnS}$  qui, dans ce type de verre, peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications photoniques.

**Mots clés :** verres d'oxydes, domaines vitreux, propriétés thermiques et physique, densité

## المخلص

هناك دراسات أجريت مؤخرا على زجاج أكسيد الانتيومون الذي جلب اهتمام الباحثين لانخفاض درجة تحضيره و هدفنا هو دراسة تأثير الأكسجين وسلفير على الخصائص الفيزيائية للزجاج الذي يستند على  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير كل من أكسيد الزنك وسلفير الزنك لزجاج ثلاثي النظام  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$  (ou  $\text{ZnS}$ ) تم الحصول عليه باتباع الطرق المعروفة سابقا وقياس درجة الحرارة المميزة اثبت الاستقرار الحراري للعينات المحضرة بإدخال أكسيد الزنك أو سلفير الزنك أدى الى زيادة في الخصائص الفيزيائية كالكتافة -5.779-5.665( $\text{g}/\text{cm}^3$ )والقساوة SPZO 303-351 ( $\text{Kg}.\text{mm}^2$ )وقرينة الانكسار أما نظام SPZS تكون فيه الكتافة -5.779-5.665( $\text{g}/\text{cm}^3$ )والقساوة 345-384 ( $\text{Kg}.\text{mm}^2$ ).

و على الاجمال النتائج المتحصل عليها في هذه المذكرة تحدد لنا اهمية  $\text{ZnO}$  و  $\text{ZnS}$  لهذا النوع من الزجاج والقدرة على

تسيير الزجاج على المختلف التطبيقات الضوئية

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزجاج, التحول الزجاجي, الخواص الحرارية و الفيزيائية, الكتافة