



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

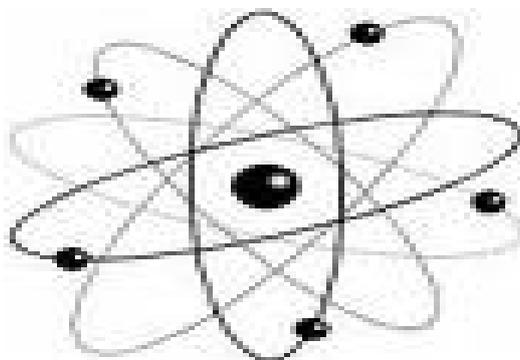


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Elaboration et Caractérisation du système
 $Sb_2O_3-PbO-ZnO$*

Presenté par:

Djamel Kermiche

Devant le Jury Composé par :

<i>Abdallah Attaf</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Malika Nouadji</i>	<i>M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Majda Hamzaoui</i>	<i>M.A « A »</i>	<i>Université Med Khider - Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire
2012-2013

R EMERCJEMENT

Avant tous, je remercie DIEU qui m'a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au département de sciences matière L'Université Mohamed Khider Biskra. A ce titre, je remercie tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin.

*Je remercie mon encadreur * **Malika Nouadji** * pour ses orientations constructives vers une vision appropriée de voir les choses ainsi que la façon de traiter et savoir surmonter les difficultés rencontrées par ses conseils riches et sa contribution durant les périodes de consultation.*

*je tiens à exprimer mes profondes gratitudees à « **Mr. Abdalla Attaf** » pour l'honneur qu'il nous fait en acceptons de présider le jury du ce mémoire et pour son aide et ses conseils.*

*Ainsi que « **Mr. Majda Hamzaoui** » qui a bien accepté de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives*

Je remercie en m'adressant en finalité à tous mes collègues de ma promotion pour leur soutien et encouragement

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- À ma *mère* et mon *père* pour leurs affections et amours
- À mes *frères* et mes *soeurs*
- À toute ma *famille*
- À mes amis (*Bellel, Khaled Loucef, Abdelwahabe, Abdelhakim Tabbi, Mohamed, Zahia Fayrouz, Rahma*)
- À la promotion de *2^{eme}* année *master* de matière
- À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.
- Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Djamel
Djamel

Sommaire

SOMMAIRE

Remariement	i
Dédicaces	ii
Sommaire	iii
Introduction générale	01
Bibliographie	03

Chapitre I Généralité sur les verres et les verres d'oxydes

I.1 Introduction	04
I-2 Généralité sur les verres et l'état vitreux	05
I-2-1 Historique	05
I-2-2 Définition du verre	05
I-2-3 Elaboration de verre	06
I-2-4 Définition de l'état vitreux	06
I-2-5 Structure du verre	08
* <i>La théorie du réseau aléatoire</i>	08
* <i>La théorie cinétique</i>	09
I-3 Généralités sur les verres d'oxydes	10
I-3-1 Verres d'oxydes	11
I-3-1-a Verre à un composant (formateurs de réseau).....	11
I-3-1-b Verres à deux composants	13
I-3-1-c Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes	14
I-3-2 Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen	15
I-4 Composition et applications de quelques verres d'oxydes	17
I-5 Relations propriétés- composition	18
Bibliographie	21

Chapitre II Système vitreux Sb_2O_3 -PbO-ZnO

II-1 Introduction	23
II-2 Généralités sur l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)	24

II-2-1 Historique	25
II-2-2 Caractéristiques générales de Sb_2O_3	26
II-3 SYNTHÈSE DES VERRES	28
II-3-1 Produits de départ	28
II-3-2 : Choix du creuset	28
II-3-3 Synthèse des verres	29
➤ La fusion de verre.....	30
➤ Recuit du verre	31
➤ Polissage de verre	31
II-4 Exploration des domaines vitreux.....	33
II-4-1 Système binaire	33
II-4-2 Systèmes ternaires à base d'oxyde d'antimoine	34
II-4-2-1 Système ternaire Sb_2O_3 - PbO - ZnO	34
II-5 METHODES DE CARACTIRISATION DES VERRES	35
II-5-1 Analyse thermique	35
II-5-1-a Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	36
➤ Principe d'analyse de la DSC	37
II-6 Caractéristiques du système ternaire Sb_2O_3 - PbO - ZnO	41
II-6-1 Système binaire : Sb_2O_3 - PbO	41
II-6-2 Système ternaire : Sb_2O_3 - PbO - ZnO	42
a) Lorsque PbO est constant	42
b) Lorsque ZnO est constant	43
c) Lorsque Sb_2O_3 est constant	44
II-7 Analyses mécaniques	46
II-7-1 Masse volumique et volume molaire	46
II-7-2 Résultats	47
II-7-3 Discussion	48
II-8 Conclusion.....	48
Bibliographie	49

Chapitre III ***Propriétés physiques et optiques dans les verres***
des systèmes Sb_2O_3 -PbO-ZnO

III-1 Introduction	52
III-2 Etude expérimentale	53
III-2-1 Préparation des verres	53
III-2-2 Analyse thermique	55
III-2-3 Analyse mécaniques	57
➤ Densité et volume molaire	58
➤ Microdureté	60
III-2-4 Analyse optiques	62
III-2-4-1 Domaine de transparence	62
III-2-4-2 Spectre UV- visible	65
III-2-4-3 Transmission infrarouge	66
III-3 Conclusion	67
Bibliographie	68
Conclusion Générale	70

Introduction générale

Introduction générale

Les verres d'oxydes métalliques lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) forment un groupe important de verres spéciaux qui, spécifiquement, sont libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes de bore, de silicium et du phosphore [1]. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le V_2O_5 [2-3], Ga_2O_3 [1], MoO_3 [2-4], WO_3 [5], Bi_2O_3 [6], TeO_2 [7-8] et Sb_2O_3 [9-10] 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 [11]. Par comparaison avec les verres d'oxydes courants, les caractéristiques générales des HMOG concernent 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 [12, 13,14].

Les verres d'antimonites basés sur Sb_2O_3 ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [9,14]. De plus nombreuses études ont été consacrées aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes analogies avec les verres de tellurates qui ont été plus largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous-famille très large [16].

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 [17]. 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 [18, 19]

Les verres binaires Sb_2O_3 - $PbCl_2$ présentent une bonne résistance à la dévitrification [13], 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 [20].

Notre travail est centré sur le verre ternaire du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$, avec une attention particulière sur les propriétés thermique et physique.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres : le premier effectue une présentation générale sur les verres et les verres d'oxydes lourds, Le deuxième chapitre concerne les propriétés thermiques du système vitreux. Après l'établissement des domaines vitreux du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ et de système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$. des caractérisations thermiques ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) pour déterminer les températures caractéristiques de ces verre et suivre l'évolution des propriétés thermiques et de la stabilité suivant la composition vitreuse et particulièrement l'influence de métal de transition. La suite de notre travail s'est axée sur le diagonale $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-xZnO}$ qui possède le domaine vitreux le plus large et les meilleurs critères de stabilité. Enfin, le troisième chapitre concerne l'étude des propriétés physique et optique de ce diagonale, l'évolution des propriétés a été étudiée en corrélation avec la composition vitreuse et en particulier suivant la concentration en oxyde de zinc.

Le mémoire se terminera par une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquantes et dégagera des perspectives pour de futures recherches et leurs applications.

Bibliographie

- [1] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [2] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180(1994) 58–65.
- [3] G.D. Khattak, N. Tabet, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 136 (2004) 257–264.
- [4] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *J. Optoelectron. Adv.Mater.* 11 (2009) 34–40.
- [5] B. Aitken, M. Djeneka, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent No. 376,399B (2002).
- [6] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [7] R. El Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [8] C.J. Hill, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [9] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [10] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.
- [11] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [12] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [13] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (984) 1317–1323.
- [14] R.E. d’Araujo, C.B. d’Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.
- [15] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhoulfi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003)-2307–2312.
- [16] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 631– 36.
- [16] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [18] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, *Opt. Mater.* 33 (2010) 107–111.
- [19] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, *Opt. Mater.* 33 (2011) 299–302.
- [20] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58.

Chapitre I

*Généralité sur les verres et les
verres d'oxydes*

I.1 Introduction

Le verre fait partie depuis longtemps de notre vie quotidienne, et il forme aujourd'hui, auprès des céramiques une classe à part entière dans la famille des matériaux. Les verres représentent la catégorie la plus importante des solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non cristallisés.

Les solides amorphes ne sont pas des matériaux nouveaux, car des matériaux vitreux de silice riche en fer ont été retrouvés sur la lune lors des missions Apollo et ils sont âgés de quelques milliards d'années. L'homme avait aussi fabriqué des matériaux vitreux, principalement à base de silice depuis plusieurs milliers d'années. Cependant, il y a du nouveau ; les études scientifiques sur les matériaux vitreux ont explosés ces dernières décennies, et on s'intéresse de plus en plus à de nouveaux matériaux qui peuvent donner la forme vitreuse.

Dans un solide amorphe, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X est aussi désordonné que dans un liquide ; l'ordre à longue distance qu'on retrouve dans les cristaux n'existe plus, il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique. Pour le verre, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse, qui marque le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux.

Les applications du verre sont innombrables et sont toujours en évolution. Elles ont été rendues possibles par les diverses propriétés et le nombre illimité de possibilités de compositions qui caractérisent le matériau verre.

Après un bref historique, nous essayerons de donner une définition acceptable du verre. Puis nous présenterons les systèmes vitreux et les différentes méthodes conventionnelles et non conventionnelles d'élaboration du verre. Nous proposerons en dernier une classification des verres d'oxydes.

I-2 Généralité sur les verres et l'état vitreux:**I-2-1 Historique :**

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés l'homme préhistorique pour couler sur une métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage....) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « flot » qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

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

I-2-2 Définition du verre:

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de côté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayon x c'est-à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n y a pas aucun périodicité dans l'arrangement des atome. Pour mieux comprendre de verre il faut passer à la définition du l'état vitreux comme nous verrons plus tard.

I-2-3 Elaboration 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'un phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur de fondre les 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.

I-2-4 Définition de l'état vitreux:

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, 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. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale.

Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V , en fonction de la température T (Figure I-1) [1]. En partant d'un liquide à température élevée, l'abaissement de température provoque d'abord une contraction du liquide (partie (1) sur la figure I-1). Lorsqu'on atteint le point de solidification (T_F), deux phénomènes peuvent se produire: le liquide peut se cristalliser (partie (2)), ce qui provoque une discontinuité ΔV_f dans la courbe de V en fonction de T , ou passe à l'état de liquide surfondu (partie (3)). Dans ce dernier cas, la courbe continue comme une prolongation de celle du liquide. L'abaissement de température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient d'expansion thermique égal à celui du liquide primitif. Ensuite, à partir

d'une certaine température T_g , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin (partie (2) et (4)). Ce coude dans la courbe de refroidissement marque le passage du liquide surfondu au verre et la température T_g est appelée température de transition vitreuse.

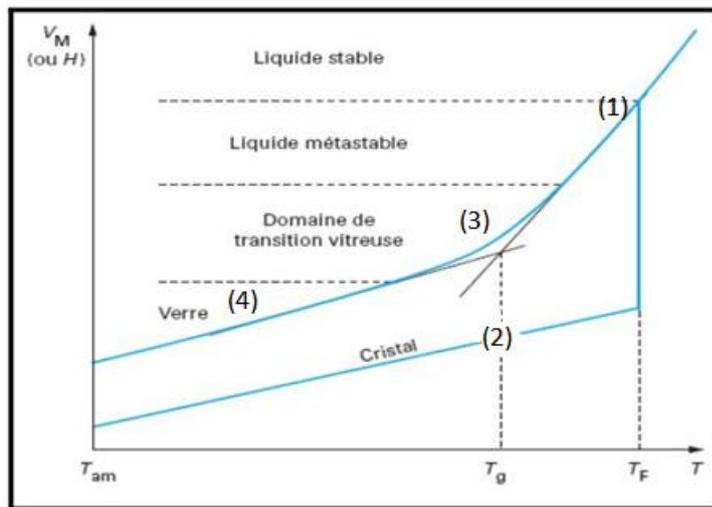


Figure I-1: Variation du volume spécifique V en fonction de la température T , définition de la température de transition vitreuse T_g .

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 une certaine valeur de température pour laquelle l'état d'équilibre interne du liquide n'est plus maintenu. Cette valeur de température correspond à la température T_g , obtenue pour une viscosité 10^{13} poises.

La température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement. Pour une vitesse lente, la température d'équilibre interne atteinte par le liquide surfondu est plus basse que si le refroidissement est rapide, et ainsi on obtient une température T_g plus basse.

La transition vitreuse correspond donc à l'intersection de deux échelles temporelles : l'une mesurant les propriétés physico-chimiques du liquide, telles que sa viscosité, l'autre permettant d'évaluer la réorganisation structurale interne de ce liquide.

La formation des verres est donc essentiellement un phénomène cinétique. 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-2-5 Structure du verre :

L'histoire du verre est paradoxale : bien qu'il soit l'un des plus anciens matériaux utilisés, sa structure n'est pas encore parfaitement connue. Ce n'est qu'en 1932 qu'une première théorie fut développée par Zachariasen : la théorie du réseau aléatoire. Les hypothèses sur la structure du verre sont ainsi regroupées en deux grands courants :

- les modèles atomistiques. Le plus connu est celui de Zachariasen, qui définit le verre comme un réseau continu.
- les modèles basés sur des considérations cinétiques de transformation de phase.

****La théorie du réseau aléatoire***

Cette théorie est basée sur un raisonnement empirique. Le postulat de départ suppose que le verre est un réseau tridimensionnel et que sa structure est composée de liaisons de polyèdres. La structure de base du réseau est donc le tétraèdre silicium-oxygène ; le silicium est connecté à 4 atomes d'oxygène. Et Zachariasen a défini des critères pour joindre les polyèdres pour que ce réseau s'apparente à ce lui d'un cristal. Un oxyde doit satisfaire les règles suivantes:

1. Chaque atome d'oxygène est lié au plus à deux cations.
2. Le nombre d'atome d'oxygène autour de chaque cation est trois au quatre.
3. Le polyèdre oxygène ne peut avoir que des sommets occupés et non des arêtes ou des faces.
4. Au moins trois sommets doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Outre ces quatre critères, trois autres règles, qui sont rappelées par Shelby, furent définies par Zachariasen pour des verres plus complexes [2]. ces travaux furent complétés par ceux de Warren pour aboutir à la structure du verre présentée sur la figure I-2 [3].

L'avantage de cette théorie est qu'elle permet d'expliquer de nombreuses propriétés du verre.

Elle se vérifie pour les verres à base d'oxydes (SiO_2) mais pas pour d'autres types de verres comme les verres composés de titane. Néanmoins cette approche a prévalu pendant de nombreuses années dans le monde scientifique malgré son manque de généralité.

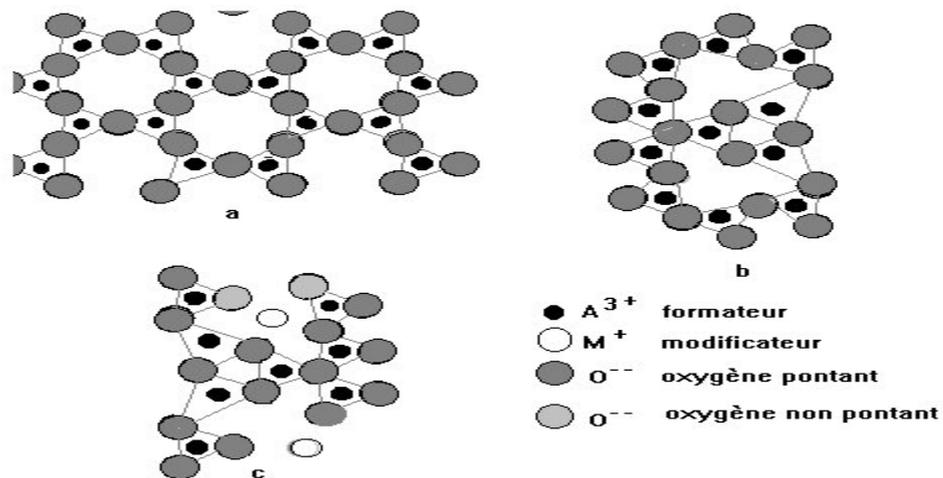


Figure I-2 Schématisation en deux dimensions d'un verre de formule A_2O_3 d'après Zachariasen a) Formule cristalline –b) verre mono composant (Forme vitreuse) –c) verre multi composant (D'après [5])

***La théorie cinétique**

La seconde théorie, dit *cinétique*, est basée sur les conditions de formation du verre et sur les liaisons interatomiques, tout comme la théorie précédente, elle repose sur des règles empiriques.

Le point de départ de cette théorie est la suivante : les liaisons covalentes, qui définissent la longueur des liaisons et l'angle ne sont pas compatibles avec les arrangements aléatoires d'atomes dans le verre. Selon cette théorie, les propriétés des silicates ne reposent pas sur la nature des ions du réseau mais sur les liaisons interatomiques. La connections entre la vitrification et les liaisons interatomiques dans la structure permet de déduire les propriétés du verre [4]

Cette dernière théorie amène à conclure que toutes les substances amorphes appartiennent à la famille des verres.

En conclusion, ces deux théories ne sont pas contredites par les mesures expérimentales et permettent d'expliquer la variation des propriétés des verres en fonction de leur composition.

I-3 Generalities sur les verres d'oxydes:

La structure des verres peut être étudiée à différents niveaux. Les méthodes traditionnelles de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui, dans la majorité des cas, est similaire à celui des phases cristallisées correspondantes. Mais les verres sont dépourvus d'ordre à longue distance : ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal. Entre ces deux limites, se situe la zone communément appelée « ordre à moyenne distance » sur laquelle portent toujours beaucoup d'études. Cette échelle de distance est déterminante dans la compréhension des mécanismes de diffusion ionique car c'est dans ce domaine que les ions peuvent interagir. C'est également celle qui va voir intervenir les mécanismes réagissant les propriétés physiques du verre (optiques, mécaniques).

La description microscopique la plus ancienne du verre, proposée par Zachariasen et introduite ci-dessus [6] a été reprise par Warren [7]. Elle considère l'existence d'une structure qui, pour des verres d'oxydes, suppose un enchainement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs. Pour cette raison ce modèle est appelé Random Network Model.

Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut sur les verres d'oxydes contenant des modificateurs. En effet, des simulations de dynamique moléculaire [8,9] en accord avec les données expérimentales de diverses techniques telles que l'absorption X (XAFS) [10] et la RMN MAS [11] ont montré l'existence d'une micro ségrégation des modificateurs. Ainsi, les alcalins ou les alcalino-terreux forment des canaux liés au réseau par des oxygènes non pontants. Proposé par Greaves et prenant en compte ces résultats, ce modèle peut être exploité pour décrire la conductivité ionique. Il s'applique dans le cas d'un verre ayant un réseau silicaté et contenant des alcalins : le modèle du réseau modifié aléatoirement (MRN : Modified Random Network) [12].

La Figure I-3, représentant ce réseau, met en évidence l'existence de zones riches en modificateurs. Des chemins de percolation disponibles à la migration des modificateurs peuvent être déterminés par connexion des oxygènes non pontants. On peut ainsi identifier les limites des chemins de conduction.

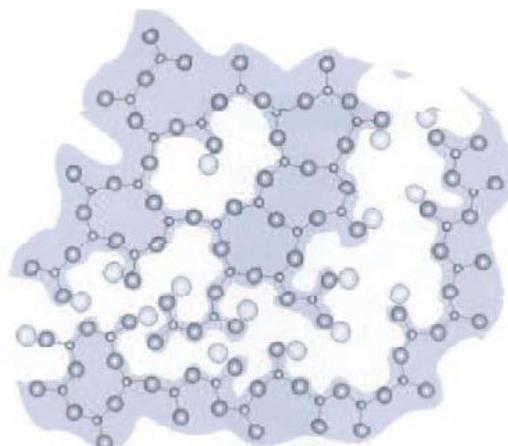


Figure I-3 : Représentation de la structure des verres selon le modèle de Réseau Modifié Aléatoirement (MRN) [13] : les grands cercles sombres représentent les atomes d'oxygènes, les petits les atomes formateurs et les grands cercles clairs modificateurs

I-3-1 Verres d'oxydes :

C'est la catégorie la plus importante des verres inorganiques ; les principaux verres sont les silicates, ils représentent plus de 95% du tonnage des verres produits industriellement.

I-3-1-a Verre à un composant (formateurs de réseau):

-Verre de silice (SiO_2): la silice occupe une position remarquable du fait de sa composition, parmi les formateurs à un constituant. Le verre de silice comme on a déjà décrit précédemment a une température de fusion très élevée (1710°C) ce qui rend son élaboration très difficile, mais aussi surtout à cause de la viscosité très élevée (10^5Pa.s) du liquide à cette température, ce qui conduit pratiquement à des opérations d'affinage très laborieuses. La silice vitreuse appelée aussi « quartz fondu » a une structure à base de tétraèdre SiO_4 formant

un réseau désordonné ; elle a des propriétés exceptionnelles, et présente en plus de son caractère réfractaire, une excellente résistance aux agents chimiques (sauf l'acide fluorhydrique et les alcalins), un faible coefficient de dilatation ($\sim 0,5 \times 10^{-6}$) qui lui procure une excellente résistance aux chocs thermiques, une bonne transparence aux rayonnements et une grande inertie chimique.

De part ses propriétés optiques, le verre de silice est utilisé pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optiques pour l'ultra-violet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs et les hublots de la navette spatiale.

La silice peut être obtenue par fusion de matières premières telles que le sable ou des grands cristaux de quartz naturels. Avec du sable, on obtient généralement un produit translucide, puisque le liquide renferme des bulles très difficile d'extraire, par contre, si on utilise des cristaux de quartz purs, on obtient un verre non diffusant utilisé particulièrement en optique. Il semble que la production industrielle du verre de silice ait connu un grand développement avec l'élaboration des dispositifs de chauffage électrique : arcs, résistors au carbone et fours à induction équipés d'inducteurs en carbone, molybdène, ou tungstène.

D'autres techniques nouvelles d'élaboration ont permis de remédier aux grandes difficultés rencontrées avec les méthodes vues précédemment. Parmi celles-ci, on peut citer celle de J.F.Hyde de la société Corning, créée en 1934. Il a démontré qu'on peut obtenir de la silice en vaporisant du chlorure de silicium liquide dans la flamme d'une torche de soudeur, on peut ainsi récupérer « une suie » de silice extrêmement fine, et par un traitement thermique de cette poudre et frittage, on peut ultérieurement produire des pièces massives. Avec une technique similaire, on a pu élaborer à partir de l'état gazeux de la silice et de l'oxyde de titane, qui ont permis de façonner les hublots de la navette spatiale, lui permettant de résister aux énormes chocs thermiques consécutifs à la rentrée dans l'atmosphère terrestre. De même on a pu réaliser ainsi le miroir du télescope spatial Hubble. Mais la principale application du verre de silice et surtout la silice hyper-pure réside dans la production des fibres pour les télécommunications [14].

En 1939, une autre méthode très différente de synthèse de silice transparente a été élaboré au sein de la même société Corning par H.P.Wood et M.E. Nord berg appelé le procédé VYCOR. Une fonte du système $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ donne lieu à une séparation de deux phases interconnectées en se refroidissant. L'une riche en silice a la composition suivante :

95%SiO₂,4%B₂O₃, 1%Na₂O, l'autre phase est un borosilicate de sodium qui est facilement soluble dans l'acide sulfurique. Le verre de ce système est élaboré après formage avec les méthodes conventionnelles d'élaborations. On traite ce verre par l'acide pour extraire la phase soluble de borosilicate de sodium et la phase restante riche en silice se consolide par le traitement de frittage qui se fait à des températures entre 900÷1200°C. Cette technique ne peut être utilisée que pour des objets à parois minces.

- Verre de B₂O₃ : L'anhydre borique est un oxyde qui donne facilement du verre au refroidissement, mais au contraire, l'état cristallisé est très difficile à obtenir dans des conditions normales. La structure de base de ce verre est l'unité triangulaire (BO₃). Des études du diagramme de rayons X [15,16] ont montré que l'enchaînement de ces trois unités(BO₃) constitue des groupements boroxols (B₃O₆), ces derniers forment alors un réseau irrégulier. Ce verre est hygroscopique, c'est pourquoi, il n'est jamais utilisé seul mais entre dans de nombreuses compositions vitreuses industrielles.

- Verre de P₂O₅ : L'anhydre phosphorique montre une aptitude facile à la vitrification au refroidissement et satisfait aussi aux conditions relatives aux réseaux de Zakariasen. Sa structure est basée de tétraèdres (PO₄) distordus, et l'une de ses quatre liaisons est double. Il ne peut être utilisé seul à cause de sa très grande hygroscopicité.

- Verre de GeO₂ : Cet oxyde existe sous deux formes cristallines : la première est de type rutile qui est stable jusqu'à la température de 1049°C avec une coordinance 6, et une deuxième de type quartz avec une coordinance 4, qui est stable au dessus de la dernière température jusqu'à la température de fusion 1116°C. C'est avec le deuxième type qu'on obtient facilement un verre au refroidissement. La structure vitreuse se fige en donnant une structure qui ressemble beaucoup à celle du verre de silice, qui est à base de tétraèdres (GeO₄) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La distance interatomique Ge-O est de 0,174nm et l'angle Ge-O-Ge moyen est de 133° [17]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle du verre B₂O₃, mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible.

I-3-1-b Verres à deux composants :

Des recherches poussées pour le développement de la technologie des conducteurs optiques (photoniques) ont conduit à préparer des verres binaires hyper purs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice. Ces verres sont synthétisés dans les systèmes suivants: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, et $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; et soit par fusion directe, soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants. Les verres binaires du système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ présente un coefficient de dilatation voisin de zéro, ils sont utilisés pour la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables.

I-3-1-c Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes :

Cette catégorie regroupe la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'association de divers oxydes permet de modifier considérablement la structure des verres et obtenir ainsi des propriétés très différentes. La structure associée à ces verres multi-composants est impossible à définir, et les méthodes de caractérisation qui existent ne permettent que l'étude de certains cas particuliers. On comprend donc, qu'on ajoutant des modificateurs de réseau, on ne connaît pas exactement la distribution des cations modificateurs dans les trous du réseau, même si des indications existent et qu'elle n'est pas aléatoire comme le voudrait l'hypothèse de Zachariasen. De la même façon, les diverses méthodes employant des sondes donnent très peu de renseignements sur la coordinance d'autres cations.

Il existe des verres technologiques qui contiennent un nombre important de composants souvent compris entre 10 à 20 ; ce nombre peut être intentionnels ou bien provenir des impuretés contenues dans les matières premières. Mais par souci d'interprétation et de simplification, on utilise des verres modèles qui sont formés par 2, 3, 4, etc composants. Ce nombre réduit facilite l'étude de ces systèmes et permet d'évaluer l'influence des différents oxydes. C'est ainsi par exemple l'étude du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ présente des données très précieuses sur les verres industriels silico-sodo-calciques qui dérivent de ce dernier par adjonction de nombreux composants secondaires.

Généralement, on classe les différents verres suivant le ou les formateurs principaux, et donc, on peut avoir les verres suivants :

- Les verres sodocalciques ou de silicates : c'est la famille dont l'usage est le plus répandu (bâtiments, transports, éclairages), elle représente plus de 90% de verres produits a cause de leur faible cout de matières premières et la température modérée d'élaboration.

- Les verres de plomb : ces verres sont largement utilisés dans la verrerie d'art, ainsi que l'optique instrumentale. On exploite leur propriétés d'absorption des rayonnements γ ou χ et on réalise avec des écrans de protection pour la radioscopie, les hublots d'observation pour l'industrie nucléaire, les enveloppes des tubes à rayon cathodiques pour l'absorption des rayons X émis par l'anticathode.

- Les verres borosilicates du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$: sont employés principalement en chimie et pharmacie et pour les arts culinaires (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de faible coefficient de dilatation (Grande résistance aux chocs thermiques).

- Les verres boroaluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: appelés verres « Cabal » sans ions alcalins, ils possèdent une résistivité élevée et trouvent une application en électrotechnique.

- Les verres de phosphates : malgré leur faible résistance hydrolytique, ils ont un intérêt économique à cause de leurs propriétés optiques. On peut leur introduire des quantités importantes de fer dans leur composition, ce qui permet d'absorber le proche infrarouge sans que leur transparence ne soit affectée dans le visible [18]. Donc, on réalise avec ce type des verres, des filtres pour objectifs de projection cinématographique qui ont l'avantage d'éviter l'échauffement de la pellicule. On produit aussi avec des verres de phosphates sans inclusions des lasers de grande puissance.

I-3-2 Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen :

Il existe plusieurs façons de classer les verres. Zachariasen [19] s'est particulièrement intéressé aux oxydes. En effet, il a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire plusieurs règles :

- L'échantillon contient un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène.
- Ces tétraèdres (cas du Silicium...) ou ces triangles n'ont de commun que les sommets

- Certains atomes d'oxygène ne sont simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Le tableau I-1 donne la classification des principaux oxydes dans la pratique :

Oxydesformateurs		Oxydesintermédiaires		Oxydesmodificateurs	
Symbole	Electronégativité du cation	Symbole	Electronégativité du cation	Symbole	Electronégativité du cation
SiO ₂	1.8	Al ₂ O ₃	1.5	Li ₂ O	1.0
B ₂ O ₃	1.9	PbO	1.8	Na ₂ O	0.9
P ₂ O ₅	2.1	ZnO	1.5	K ₂ O	0.8
GeO ₂	1.8	CdO	1.4	Rb ₂ O	0.8
As ₂ O ₅	2.0	TiO ₂	1.5	Cs ₂ O	0.7
As ₂ O ₃	1.6			CaO	1
V ₂ O ₅	2.0			La ₂ O ₃	1.2

Tableau I-1 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant [19]

Zachariasen définit trois types de cations selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux :

Les cations formateurs de réseau ont une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. La liaison entre un oxygène et un cation formateur sera donc plus covalente que celle entre un oxygène et un cation modificateur. Ces cations ont un rôle de polymérisation du réseau.

Les cations modificateurs de réseau ne constituent pas directement le réseau vitreux. Ils le dépolymérisent en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres.

Les cations intermédiaires peuvent avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre.

I-4 Composition et applications de quelques verres d'oxydes :

Les verres de silice sont les plus importants ; ils constituent la majorité des verres pour les applications usuelles (bâtiment, transports, éclairage....). Le tableau I-2, contient les compositions moyennes de quelques types de verres courants.

Les verres à base de borates ont un intérêt théorique : ils ont fait l'objet de très nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates, ce qui les rend plus accessibles à de nombreuses techniques expérimentales.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	MgO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃
- Verre plat: à glace et à vitre	72,5		1,5		13	0,3	9,3		3			0,1
- Verre à bouteilles	73		1		15		10					
- Verre pour ampoules électriques	73		1		16	0,6	5,2		3,6			0,05
- Borosilicate (Pyrex)	80,6	12,6	2,2		4,2		0,1		0,05			0,05
- Aluminosilicate (fibres)	54,6	8,0	14,8		0,6	0,6	17,4		4,5			
- Verre «cristal»	55,5					11,0				33		
- Verre d'optique (flint lourd)	28				1	1				70		
- Verre pour lampes à sodium		36	27					27	10			
-Verre protection contre radiations	29							9		62		
- Verre résistant à HF			18	72							10	

Tableau I-2: Composition (en % pondéral) de quelques verres industriels

Les verres de borosilicates du système SiO₂-B₂O₃-Na₂O sont employés principalement en chimie et pour un usage domestique (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de leur faible coefficient de dilatation (résistance au choc thermique).

Les boroaluminates du système CaO-B₂O₃-Al₂O₃ verres « Cabal » sans ions alcalins possèdent une résistivité élevées et trouvent des applications en électrotechnique.

Les verres à base de phosphates seuls, n'ont pas d'application pratique mais ont été très étudiés par chromatographie, cette technique permettant la séparation et l'analyse des divers anions constituant le réseau.

Les verres de germanates sont utilisés pour la transmission dans l'infra rouge moyen, mais, du fait de leur coût, présentent surtout un intérêt théorique. Ils ont une structure similaire à celle des silicates et sont étudiés parallèlement.

Les verres de vanadates ont des propriétés semi-conductrices. Les verres de titanates, molybdates ont un intérêt académique.

Les verres tellurates et les verres d'aluminates ont des propriétés de transmission dans l'IR intéressantes.

La structure de ces différents verres est inconnue dans le détail, les diverses méthodes d'analyse connues ne permettent qu'une vue fragmentaire. L'association de plusieurs techniques est nécessaire pour faire une approche structurale et identifier les groupements chimiques présents.

La distribution des cations modificateurs dans les interstices du réseau formateur n'est pas bien connue. Cependant des renseignements indiquent qu'elle n'est pas aléatoire. Des études par diverses méthodes employant des sondes permettent de déterminer la coordinence des cations.

I-5 Relations propriétés- composition :

Du fait de leur structure non cristalline, les verres possèdent un certain nombre de propriétés caractéristiques.

La dépendance de la température est typique, ils ne possèdent pas de point de fusion net, mais par élévation de la température ils se ramollissent progressivement en donnant naissance à un liquide de moins en moins visqueux. Les caractéristiques mécaniques changent progressivement et l'on passe sans discontinuité d'un solide élastique à un liquide visqueux.

Ce sont des solides hors équilibre, ils possèdent un excédent énergétique variable, d'où l'importance de l'histoire thermique et des conditions de stabilisation dans la définition précise de certaines propriétés.

Les propriétés sont de deux types :

- Celles qui sont liées à la structure et aux impuretés telles que les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique) et les différentes « pertes » (diélectriques, viscoélastiques).
- Celles qui dépendent seulement de la composition c.-à-d. en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins : par exemple la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité

diélectrique, etc. Ces propriétés sont souvent peu sensibles à l'ordre à longue distance et restent voisines de celles des cristaux de composition analogue.

Pour des propriétés insensibles à la structure, des relations d'additivité ont été proposées. Ces relations traitent le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété. Cette pratique est courante dans le cas des verres d'oxydes ou pour des raisons pratiques on cherche souvent à prévoir par le calcul les propriétés d'un verre complexe à partir de sa composition :

Une propriété X est exprimée par exemple sous la forme : $X = \sum C_i X_i$

C_i : coefficient de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant.

X_i : facteurs représentant la contribution d'un composant donné à la propriété X .

On utilise souvent les formules du type $X = A + \sum C_i X_i$

On utilise aussi des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc....).

Le verre ne doit pas être considéré comme un agrégat de ces différents oxydes qui perdent leur individualité lors de la formation du verre mais comme une solution solide complexe. En réalité de telles expressions ne sont que des formules d'interpolation, les coefficients X_i étant établis à partir de séries importantes de verres. Souvent d'ailleurs la validité des coefficients X_i est limitée à des intervalles bien déterminés ou bien subordonnée à une classe de verres déterminée (par exemple les borosilicates ou les verres contenant PbO , etc....)

oxyde	Volume spécifique : v $10^6(\text{m}^3\text{kg}^{-1})$	Coefficient de dilatation linéaire α $10^8(\text{K}^{-1})$	Module d'Young $E \cdot 10^{-8}$ (Nm^2)	Capacité calorifique C_p ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Conductivité thermique $K_T \cdot 10^3(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$
SiO ₂	4,35	2,67	7,0	8,00	12,85
B ₂ O ₃	5,26	0,33	-	9,51	6,66
P ₂ O ₅	3,92	6,67	-	7,96	-
Li ₂ O	-	6,67	-	-	-
Na ₂ O	3,85	33,3	6,1	11,2	5,40
K ₂ O	3,57	28,33	4,0	7,78	2,44
MgO	2,63	0,33	4,0	10,21	24,79
CaO	3,03	16,67	7,0	7,96	13,27
BaO	1,43	10,0	7,0	2,81	1,93
Al ₂ O ₃	2,44	16,67	18,0	8,68	15,57
TiO ₂	-	13,67	-	-	-
ZnO	1,69	6,00	5,2	5,22	8,46
PbO	1,04	13,0	4,6	2,14	3,18

Tableau I-3: Exemple de facteurs X_i pour le calcul des propriétés

de verres d'oxydes à partir de la composition

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [2] Shelby, J.E., "Introduction to Glass Science and Technology", Ed. Royal Society of Chemistry, (1997).
- [3] Warren, B.E., J. of Applied Physics, **13**, 602, (1942).
- [4] Smekal, A., J. Soc. Glass Technol., **35**, 411, (1951).
- [5] Zachariasen, W. H., Journal of Am. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932). SCHOLZE, H., **Le verre**, Institut du Verre, Paris, 1969, (a) p. 8, (b) p. 94, (c) p.78, (d) p. 186. SCHOLZE, H., **Le verre : nature, structure et propriétés**, Institut du Verre, Paris, 1969. ZARZYCKI, J., **Les verres et l'état vitreux**, Masson, Paris, 1982.
- [6] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., **54** (1932), 3841-3851.
- [7] J. Zarzycki, « les verres et l'état vitreux », ed. Masson (1982).
- [8] C. Huang et A.N. Cormack, *The structure of sodium silicate glass*, J. Chem.Phys., **93**(1990), 8180-8186.
- [9] B. Vessal, G.N. Greaves, P.T. Marten, A.V. Chadwick, R. Mole et S.N. Houde-Walter, ed. Nature **356**. (1992). 504.
- [10] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux et S.G. Gurman, ed. Nature **293**(1981). 611.
- [11] R. Dupree et D. Holland, "*Glasses and Glass Ceramics*". Chapman and Hall, ed. M.H. Lewis **1**. (1989), New York.
- [12] G.N. Greaves, *EXAFS and the structure of glass*, J. Non-Cryst. Solids, **71**(1985), 203-217.
- [13] T. Suzuki & A. Anthony. Mat, Res, Bull.,9 (1974),745.
- [14] R. Maurer, D. Beck & P. Schultz, "*Optical wave guide fibers*", US Patent N° 3711 262(1970).

- [15] R.L. Mozzi & B. E. Warren, "*The structure of vitreous boron oxide*", J,Appl,Cryst, 3(1970) 251-257.
- [16] J. Krogh-Moe, "*The structure of vitreous and liquid boron oxide*", J. Non Cryst,Solids1(1969) 269-284.
- [17] A.J.Leadbetter, A.C.Wright, A.J. Apling: "*Neutron scattering in amorphoussolids*", In:[188], 423-441.
- [18] A.G. Pincus, "*Glass compositions and methods of making same*", US PatentN°2 359 789 (1964).
- [19] H. Scholze, « *le verre: nature, structure et propriétés* », (1980), Paris : Institut du verre.

Chapitre II

Système vitreux Sb_2O_3 -PbO-ZnO

II-1 Introduction :

L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouveaux verres à base d'antimoine et de les caractériser. Cet oxyde a toujours été ajouté dans des matrices vitreuses auparavant comme agent d'affinage, pour éliminer les bulles de gaz. Mais, ainsi que l'a signalé Zachariasen [1], cet oxyde est un oxyde formateur, qui peut exister seul sous forme vitreuse [2, 3, 4], et il peut donner des verres binaires ou multi composants en lui adjoignant des oxydes alcalins [5, 6]. A la suite des travaux pionniers de Portier et Dubois [7, 8], différents verres oxyhalogénés à base de Sb_2O_3 ont été étudiés [9,10] ; ces verres sont souvent appelés verres d'antimoniate, alors que cette appellation doit concerner beaucoup plus les composants basés sur l'antimoine (V) sous forme d'oxyde Sb_2O_5 . Récemment, les mesures d'optique non linéaire menées avec un laser pulsé à 80 ps à 532 nm montrent un large coefficient d'absorption non linéaire supérieur à 20 cm/GW. Ce qui indique la possibilité d'utiliser ces verres d'antimonite, spécialement les verres oxyhalogénés de plomb, comme imitateurs optiques [11].

Notre but étant de synthétiser de nouvelle matrice vitreuse à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela d'y associer des oxydes modificateurs tels que, l'oxyde de plomb PbO, et l'oxyde du zinc ZnO,

Nous avons, en un premier temps, combiné l'oxyde d'antimoine avec l'oxyde de plomb, et l'on a rencontré des difficultés pour obtenir un verre stable parce que cette composition cristallise facilement, ce qui ne permet pas d'aboutir à des échantillons massifs. C'est pourquoi on a aussi ajouté l'oxyde de zinc. Un domaine vitreux a été déterminé dans le système ternaire basé sur le binaire Sb_2O_3 -PbO avec un autre oxyde de métaux de transition. Certaines compositions du ternaire Sb_2O_3 -PbO-ZnO ont été choisies pour des caractérisations mécaniques, thermiques, optiques.

Tous les échantillons obtenus, que ce soit dans le système binaire ou ternaire, ont fait l'objet d'une analyse thermique. L'objectif de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer la stabilité vis-à-vis de la dévitrification. La densité de ces verres a également été mesurée en fonction de la concentration en Sb_2O_3 pour le binaire et en fonction de la concentration en métal de transition pour le ternaire.

Plusieurs paramètres importants doivent être pris en considération avant de passer à l'étape de l'élaboration d'un verre : le type de verre que nous souhaitons obtenir, le choix des produits de départ et leur pureté, le creuset approprié.

Dans ce chapitre, le domaine vitreux de nouveau verre à base d'oxyde d'antimoine est présenté. Quelques propriétés thermiques et mécaniques de ces verres sont également rapportées.

II-2 Généralités sur l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) :

L'antimoine possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine Sb_2O_3 et sous forme d'oxyde Sb_2O_3 . Au moyen âge, l'antimoine était apprécié comme remède miracle. Une série de techniques de préparations de l'antimoine et de ses composés est décrit dans « *Currus triumphalis antimonii* » (le triomphe de l'antimoine) un manuel publié vers 1470 par ce même Basil Valentine.

Cet élément, relativement peu connu, est principalement utilisé en alliage avec le plomb et l'étain. Pour la soudure, on utilise des alliages contenant de 75 à 84% de plomb, de 14 à 20% d'antimoine et de 2 à 5% d'étain. L'addition d'antimoine augmente la dureté tandis que le point de fusion reste suffisamment bas. De même, au plomb des plaques d'accumulateurs, on ajoute de l'antimoine en une quantité d'environ 4% pour augmenter la dureté et la résistance à la corrosion. L'antimoine rentre aussi dans la composition de différents semi-conducteurs. Les semi-conducteurs d'antimoine de galium et d'indium ($GaSb$, $InSb$), sensibles à la lumière sont utilisés comme détecteurs infrarouges. Certains composés organiques de l'antimoine sont des antiparasitaires. Le plus ancien est l'émétique, préparé par dissolution du trioxyde d'antimoine dans du tartrate de potassium, qui est également un dépressif du système nerveux central. Finalement, on trouve aussi des applications de l'antimoine dans les peintures et la fabrication de matériaux ignifugés. Le tableau II-1 résume les principales caractéristiques de l'antimoine.

Antimoine	Sb
Numéro atomique	51
Masse atomique	121.75 u.a. ($2,02 \cdot 10^{-25}$ Kg)
Densité	6,692 g.cm ⁻³
Température de fusion	830.74°C
Structure électronique	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³

Tableau II-1 : Principales caractéristiques de l'antimoine.

II-2-1 Historique :

En 1923, l'oxyde d'antimoine était encore utilisé pour la coloration des verres de silice et des borosilicates en l'introduisant à hauteur de 10 à 30% et comme opacifiant pour les émaux sur porcelaine et sur verre [12]. Ce n'est qu'en 1951 que Coster *et al* font une étude sur le système Sb_2O_3 - Sb_2S_3 et découvrent que ce système forme un eutectique et près de ce dernier se forme un verre solide de couleur rouge [13]. A partir de cette découverte des verres transmetteurs dans l'infrarouge ont été synthétisés par King *et al* en 1958 avec le système ternaire K_2O - Sb_2O_3 - Sb_2S_3 [14]. Dans la même année, d'autres verres composés de Sb_2O_3 comme formateur sont développés par la même équipe. Ont été préparés d'autres verres transmetteurs en IR à une température de fusion 2500°C avec de l'oxyde d'antimoine (52 ÷ 80%) et l'oxyde de l'aluminium (7 ÷ 22%) et des alcalins tels que Na_2CO_3 et KNO_3 [15]. Ces verres formés contiennent Sb_2O_3 à une hauteur supérieure à 78% en masse. La transmission infrarouge atteint des longueurs d'ondes supérieures à 6,2 μm [16].

En 1960, Hedden *et al* [17] développèrent des verres d'antimonites contenant du MnO_2 , CO_3O_4 , As_2O_3 pour l'utilisation comme dosimètre avec intégration de haut dosage de radiation γ . L'année suivante, ce furent Nielson *et al* qui étudient les verres transmetteurs dans le système GeO_2 -PbO- Sb_2O_3 [18]. L'oxyde d'antimoine a été ajouté comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer la transparence dans l'infrarouge [19] et aussi comme formateur pour des verres de types (Sb_2O_3 -MmOn) [20, 21, 22]. Les travaux de Hasegawa *et al* [20] et de Cody [22, 23] concluent que la préparation de Sb_2O_3 vitreux -seul sans ajout- est impossible, alors que Bednarik *et al* [24] ou Miller [25] prétendent le contraire.

En 1984, Dubois *et al* [26] furent les premiers à déposer un brevet [27] sur les verres oxyhalogénés à base de Sb_2O_3 . Ils remarquent que ces verres présentent des performances supérieures par rapport aux verres d'oxydes lourds : leur coupure infrarouge intervient à une longueur d'onde légèrement supérieure, et leur température de fusion plus faible mène à une élaboration et une mise en forme plus aisée en fibre. Ces fibres optiques opèrent entre 2,5 et 3 μm ou l'atténuation théorique est de l'ordre de $10^{-1} dB / Km$.

II-2-2 Caractéristiques générales de Sb_2O_3 :

L'oxyde d'antimoine peut exister sous la forme de Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 . Il est de couleur blanche, il est largement utilisé comme retardateur synergique de flamme pour les produits d'usage courants, comme agent de finition dans les usines de verres et comme catalyseur dans les usines des différents types de polymères et plastiques. Un autre intérêt est qu'il permet de solubiliser les oxydes de terres rares dans les verres [28]. Le tableau 2 présente les variétés d'oxyde d'antimoine avec leurs caractéristiques physiques [29]. Le sesquioxyde d'antimoine Sb_2O_3 -improprement nommé trioxyde- est un oxyde très stable, il est insoluble dans l'eau, dans les acides nitrique et sulfurique [29].

Nom	Formule	Masse Molaire	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction	Densité (g/cm ³)	Tf (°C)	Te (°C)
tétra oxyde	Cervantite, nat Sb_2O_4 ($Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$)	307,5	Poudre blanche, 2,00	5,82	-0,930	-
tétra oxyde	Sénarmontite, nat Sb_2O_3 (ou Sb_4O_6)	291,5	Poudre blanche, 2,087	5,2	656	1550 subl
trioxyde	Valentinite, nat Sb_2O_3 (ou Sb_4O_6)	291,5	Coloré ; 2,18, 2,35, 2,35	5,67	656	1550

Tableau II-2 : Constantes physiques des constituants inorganiques.

L'oxyde d'antimoine III existe sous deux formes cristallines polymorphes : la sénarmontite est de forme cubique, qui consiste aux molécules de Sb_4O_6 à une basse température et la valentinite de structure orthorhombique, qui est composée de chaînes de pyramides trigonales de $[SbO_3]$. Au chauffage, la structure sénarmontite montrée sur la figure II-1(a) [30] présente une transition de phase solide-solide à une température élevée pour donner la forme valentinite stable figure II-1(b) [31].

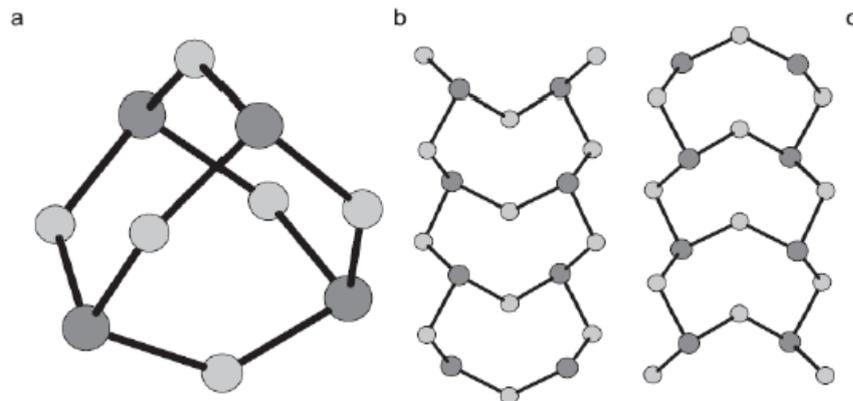


Figure II-1 : Les structures de : (a) α - Sb_2O_3 , sénarmontite [30], (b) β - Sb_2O_3 , valentinite [31], et (c) α - Sb_2O_4 , cervantite [32].

Le produit industriel d'oxyde d'antimoine utilisé pour notre travail au laboratoire est la forme cristalline orthorhombique (valentinite) ; sa courbe de diffraction rapportée à la figure II-2, telle que recueillie dans la littérature [33] est la suivante :

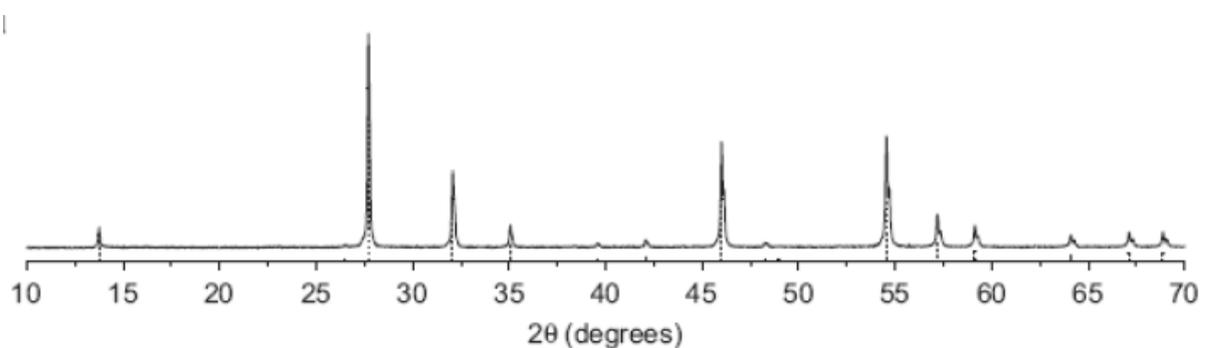


Figure II-2 : Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine industriel

Le Sb_2O_3 participe dans le réseau verre avec l'unité structurale SbO_3 qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes aux angles et une paire d'électrons d'antimoine s^2 (Sb^{3+}) dans le quatrième angle, localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb. La déformation de cette paire sous l'action d'un champ électrique peut amener probablement des verres basés sur cet oxyde à présenter une susceptibilité optique non linéaire [34].

II-3 SYNTHÈSE DES VERRES:

II-3-1 Produits de départ:

L'oxyde utilisé dans la synthèse des verres étudiés est des produits chimiques commerciaux ; ils sont livrés sous forme de poudre cristallisée, et ils proviennent de diverses origines. Ils sont présentés dans le tableau II-3.

Produit de départ	Masse molaire (g/mol)	Origine	Qualité	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	291.5g/mol	Across organics	99.6%	656
PbO	223.23g/mol	Alfa Aesar	97-99%	888
ZnO	81.65g/mol	Merck	99%	1975

Tableau II-3: caractéristiques physicochimiques des produits de départ

II-3-2 : Choix du creuset :

Etant donné la nature des produits de départ (antimoine, plomb, zinc), le creuset utilisé doit avoir une tenue chimique satisfaisante. L'or et le platine sont facilement endommagés en présence de métal (Sb, Pb, Cd), ce qui peut survenir à la suite de processus oxydo-réducteurs

incontrôlés. En conséquence, la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans deux types de creusets :

Tubes de verre soda calcique : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on aura recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieures à 1200°C, température que ne pourra atteindre la flamme du bec Mecker.

Tubes de silice : Ces creusets sont utilisés selon la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion.

II-3-3 Synthèse des verres:

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 3 ou 5g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'erreur commise sur les pesées étant 1mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN PLS360-3 Figure II-3, de précision 10^{-3} g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets sodocalcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre [35].



Figure II-3: Balance KERN PLS360-3

➤ **La fusion de verre:**

L'ensemble creuset-mélange est chauffé graduellement jusqu'à fusion à la température 800- 900°C (environ). Le temps de chauffe de 5 minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset. Le tableau II-3 présente les températures de fusion des produits chimiques utilisés pour la synthèse.

L'homogénéisation du mélange fondu est assurée par une agitation mécanique pendant quelques minutes. Le temps d'homogénéisation doit-être limité pour éviter toute évaporation de l'oxyde d'antimoine et de plomb et aussi pour minimiser l'attaque superficielle des parois du creuset. Le mélange est coulé à la température ambiante sur un moule en laiton sous forme de petites gouttelettes de 2 ou 3mm de diamètre [13] figure – II-4



Figure II-4 : Échantillon verre sous forme de gouttelettes.

L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, pour cela, deux modes de trempe sont généralement utilisés:

- (i) le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque. Le verre obtenu sera sous forme de lamelle de 0.5 mm d'épaisseur.
- (ii) Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ quatre heures à une température égale à T_g -20°C.

Nous avons utilisés le mode de trempe (ii) pour obtenir de verre massif [35].

➤ **Recuit du verre:**

Ensuite, les échantillons dans leurs moules sont placés dans un four et maintenus à cette température (T_g-20) dite « température de recuit » pendant 6 heures [13]. est le traitement thermique qui permet d'éliminer les contraintes résiduelles dans le verre.

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au-dessous de T_g), pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidit avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante. On a utilisé une étuve de type Heraeus qui a une température maximale de 310°C voir la Figure II-5.



Figure II-5: Etuve de type Heraeus

➤ **Polissage de verre:**

Les mesures élastiques et optiques nécessitent d'avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide des polisseuses. Premièrement, on a utilisé une machine de type PresiMecapol P 260 voir la figure II-6 à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin). Nous obtenons cette figure II-7.



Figure II-6: Polisseuse de type PresiMecapol P 260 [35].



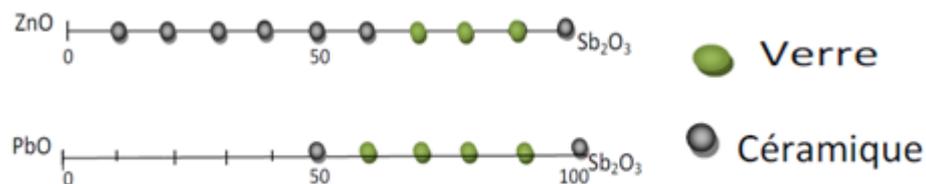
Figure II-7: photographie des échantillons verres polies.

II-4 Exploration des domaines vitreux :

La formation de verres à base d'oxyde d'antimoine a été explorée dans deux systèmes binaires et un ternaire. Dans tous les cas, les verres sont synthétisés dans des creusets de tube de verre sodocalcique. Le changement de creuset est mentionné selon le besoin.

II-4-1 Système binaire:

Une exploration de domaines vitreux binaires a été menée sur des oxydes intermédiaires cités dans la littérature, plus précisément les oxydes suivants : ZnO, PbO. L'étude a été faite en utilisant le mode préparatoire précédent, et la synthèse est pratiquée dans les tubes sodocalciques si la fusion des composants est atteinte facilement ; sinon on aura recours aux tubes de silice. Les systèmes binaires possibles sont schématisés sur la figure II-8.



**Figure II-8 : Zone vitreuse dans le système binaire Sb_2O_3 -MO
(MO= ZnO, PbO)**

Les oxydes ZnO et PbO sont classés comme étant des oxydes intermédiaires [36] puisque 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 [37].

Les verres binaires Sb_2O_3 -PbCl₂ présentent une bonne résistance à la dévitrification [38], mais peu d'informations semblent être disponibles sur les verres oxygénés 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 [39].

L'obtention d'échantillons vitreux de plus de 1mm d'épaisseur est très difficile dans le système binaire Sb_2O_3 -PbO. On peut obtenir du verre dans ce système mais par trempe rapide, ce qui indique que la vitesse de cristallisation est très élevée.

II-4-2 Systèmes ternaires à base d'oxyde d'antimoine :

Il est bien connu que l'addition d'un élément ou d'un composé dans un verre de base a pour effet de modifier ses propriétés chimiques, physiques et sa stabilité. Les oxydes Na_2O ou K_2O sont par exemple souvent ajoutés dans les verres de silice pour abaisser leurs températures caractéristiques [40]. Afin d'obtenir des verres suffisamment stables vis-vis de la cristallisation, les verres de fluorures développés pour le fibrage ont toujours des compositions assez complexes [41,42]. Bien que le verre de chalcogénure le plus connu As_2S_3 soit très stable, des adjuvants tels que le tellure, l'iode, ou le germanium y sont associés dans le but d'en faire varier les propriétés [43, 44]. Les verres de chalcogénures ont été développés pour la transmission de faisceaux lasers à $10.6\mu m$, avec des pertes raisonnables (2-3 dB/m). Ces verres multicomposants appartiennent aux systèmes Ge-Se-Te [45] ou Ge- Se-Te-As [46-47].

D'après les résultats observés dans les systèmes binaires, plusieurs combinaisons de systèmes ternaires sont possibles. Le choix s'est porté sur le binaire Sb_2O_3 -PbO comme base. Un troisième constituant contribuera certainement à la stabilité vitreuse. Nous rapportons ici un ternaire comportant ZnO. L'incorporation du métal de transition à ce système Sb_2O_3 -PbO nous a permis d'obtenir une composition vitreuse.

II-4-2-1 Système ternaire Sb_2O_3 -PbO- ZnO:

Dans l'étude précédente on a montré l'existence d'un domaine vitreux pour le système Sb_2O_3 -PbO, mais ce verre se révèle peu stable et cristallise rapidement. On peut es compter que l'adjonction d'un troisième élément permettra de le stabiliser. C'est dans ce but que nous avons exploré le système suivant : Sb_2O_3 -PbO-ZnO

La figure II-9, représentent la zone vitreuse pour le système ternaire.

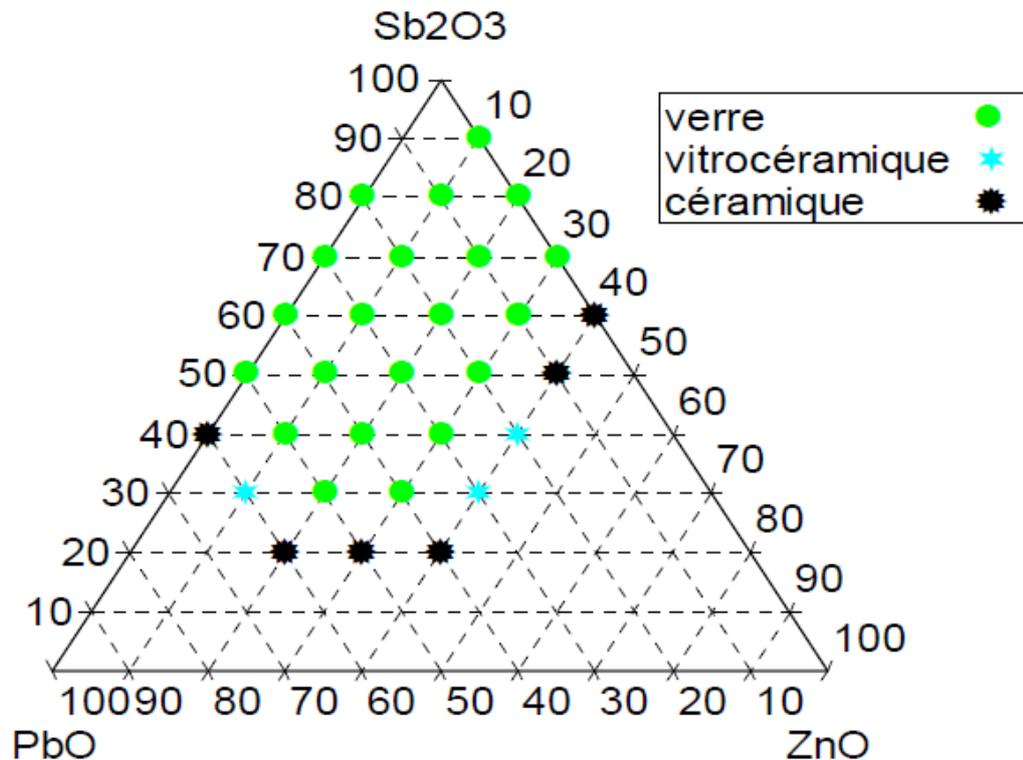


Figure II-9: Domaine vitreux du système ternaire
 Sb_2O_3 - PbO - ZnO

II-5 METHODES DE CARACTIRISATION DES VERRES:

II-5-1 Analyse thermique :

Le terme général d'analyse thermique désigne un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de température est contrôlé. Elles sont aussi appliquées d'une manière statique en régime isotherme ou isobare, pour réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

L'analyse thermique et la calorimétrie regroupent différentes techniques qui sont généralement classées en quatre grandes familles :

- L'analyse thermique différentielle (ATD) ;
- La calorimétrie, avec en particulier la calorimétrie différentielle programmée (DSC) ;
- La thermogravimétrie (ATG) ;
- L'analyse thermomécanique (TMA) avec en particulier la dilatomètre.

La température constitue un paramètre essentiel pour chacune des méthodes. Le comportement du matériau est analysé au chauffage ou au refroidissement. La mesure thermique utilisée dans ce travail est basée sur l'Analyse Enthalpique Différentielle ou la Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC). Le principe en est détaillé ci-après.

II-5-1-a Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) :

Les calorimètres différentiels à balayage permettent de déterminer les enthalpies des processus de changement d'état, en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon à étudier et une référence inerte : c'est l'analyse enthalpie différentielle (DSC).

Nous pouvons aussi déterminer, à l'aide de la DSC, la capacité calorifique, la pureté d'un échantillon. Par ailleurs cette technique peut fournir des informations concernant les diagrammes de phase et des paramètres cinétiques.

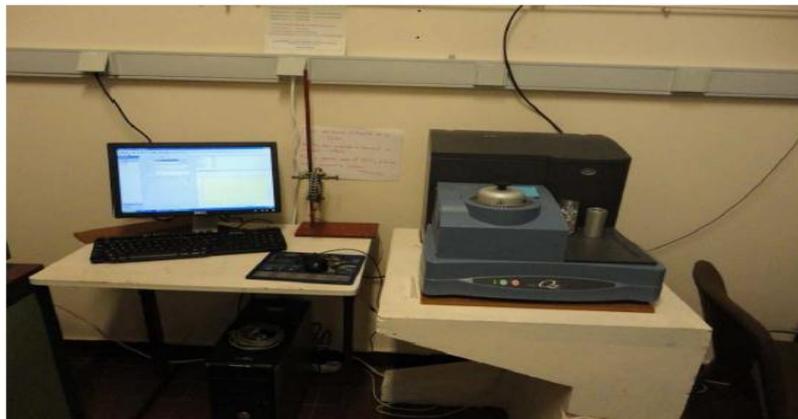


Figure II-10 : DSC TA Instrument INC

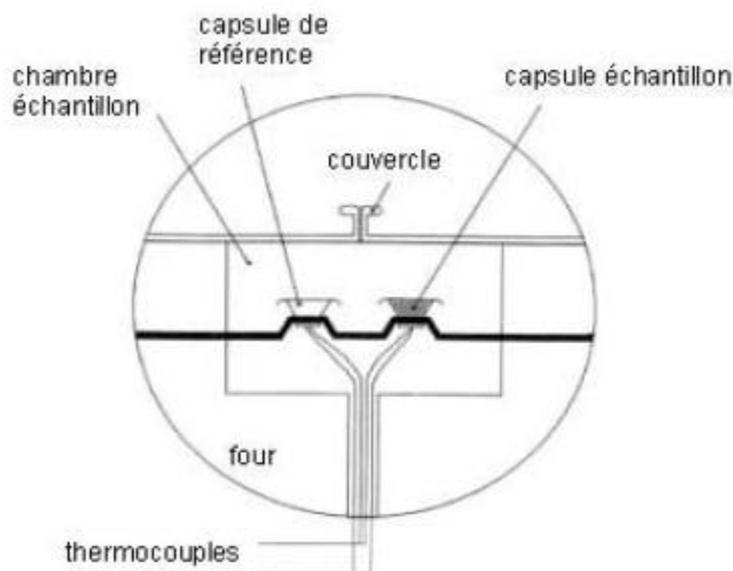


Figure II-11 : Schéma simplifié d'une cellule DSC

➤ Principe d'analyse de la DSC :

Les analyses thermiques effectuées dans ce travail de thèse ont été obtenus d'un DSC TA Instruments, (voir figure II-10). L'appareil a été préalablement calibré en utilisant des matériaux standards dont les températures de fusion sont connues. L'échantillon est pesé (environ 10mg) et introduit dans une capsule en aluminium (pouvant résister à une température de 600°C) scellée afin d'éviter tout risque de contamination de la cellule du four par des décompositions ou des dégagements gazeux. Une autre capsule vide de même nature est prise comme référence. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte du four sur les contacts hautement sensibles (thermocouples) (voir figure II-11). Les mesures sont effectuées en mode dynamique à une température de chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte (N_2) entre 100 et 550°C. L'erreur estimée est de $\pm 2^\circ C$ pour T_g et T_x et T_p . L'écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique (voir figure II-12).

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (en fonction de son C_p). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui s'étale 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 ». Le matériau devient mou et sa viscosité, quasi infinie dans l'état solide, décroît rapidement à mesure que la température augmente. La mobilité ionique est alors notable. De ce fait, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. On repère habituellement la température de début de cristallisation T_x (onset) et la température du sommet du pic de cristallisation T_p . Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé. A une température plus élevée, les phases cristallisées fondent à leur tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion. Ces trois phénomènes peuvent être observés sur la figure (II-12) ci dessous.

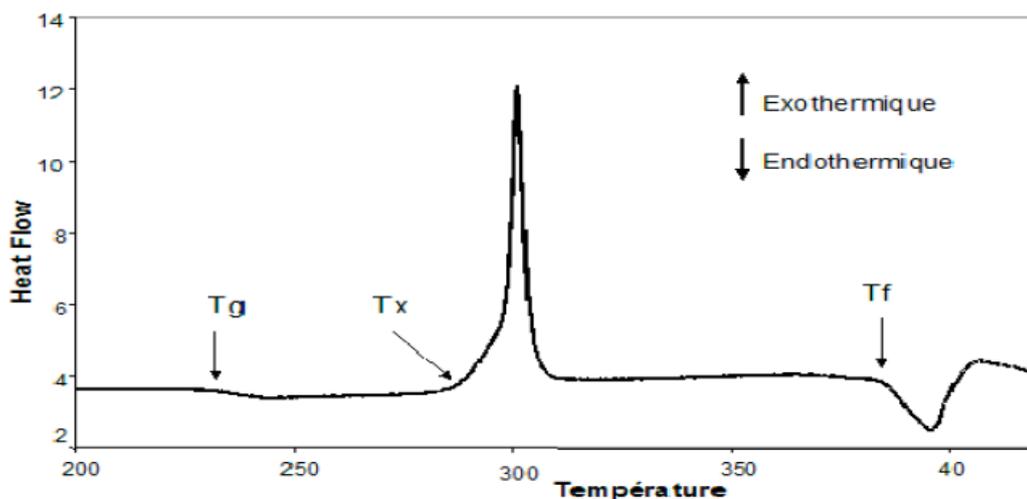


Figure II-12 : Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

La détermination des températures caractéristiques T_g , T_x , T_f (quand la fusion apparaît sur le thermogramme) se fait à partir de l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe.

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut être évaluée par différents paramètres numériques basés sur les températures caractéristiques. Le premier d'entre eux, dit critère de Hruby, est calculé à partir de la formule suivante [48]

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad \text{II-1}$$

Le facteur S, introduit plus tard [49] est donné par la relation suivante :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad \text{II-2}$$

Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est prise en compte également. Plus le pic est large c'est-à-dire ($T_c - T_x$) grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

Souvent, pour des raisons pratiques, on n'arrive pas à avoir les quatre températures caractéristiques. Un moyen plus simple pour estimer la stabilité du verre [50] consiste à prendre le domaine de stabilité thermique :

$$\Delta T = (T_x - T_g) \quad \text{II-3}$$

Pour cette différence et grande et plus le verre est stable lorsqu'il est chauffé au-dessus de la T_g . La stabilité des verres est un aspect d'une grande importance pour certaines opérations telles que le recuit ou le fibrage.

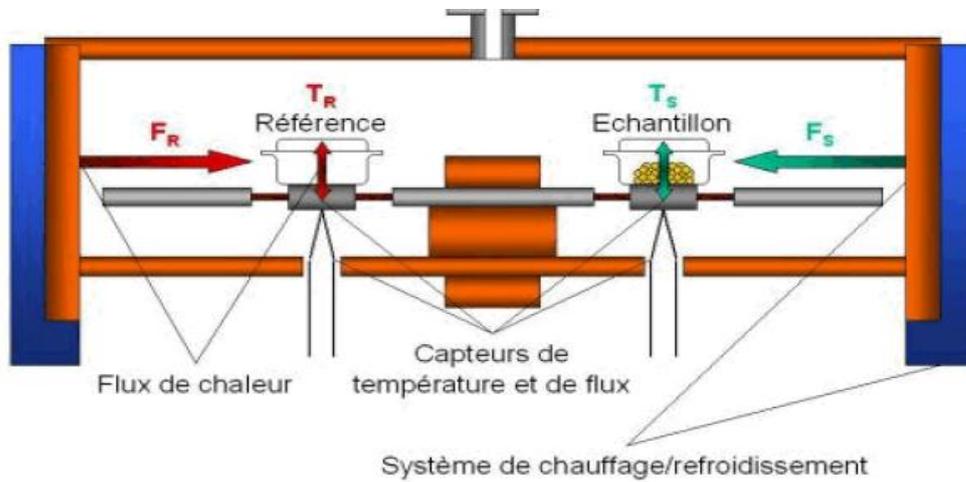


Figure II-13 : Schéma du principe de la DSC

T_R : Température de l'échantillon de référence

T_F : Température de l'échantillon

F_R : Flux de chaleur

La différence de flux de chaleur, requise pour maintenir les températures de l'échantillon (T_F) et de référence (T_R) identiques, est mesurée et est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps par l'échantillon.

Les données une fois recueillies représentent l'évolution du flux de chaleur intervenant dans la réaction en fonction du temps ou de la température. Les tests sont réalisés sous atmosphère inerte (azote ou argon) [51].

II-6 Caractéristiques du système ternaire Sb_2O_3 - PbO - ZnO :

II-6-1 Système binaire : Sb_2O_3 - PbO :

Le tableau II-4 rassemble les températures caractéristiques des verres élaborés dans le système binaire Sb_2O_3 - PbO .

Sb_2O_3	PbO	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_x-T_g (°C)	S (K)
80	20	275	423	460	148	20
70	30	279	427	473	148	24
60	40	287	461	/	174	/
50	50	290	411	443	121	13

Tableau II-4: Températures caractéristiques des verres $(100-x)Sb_2O_3$ - x PbO

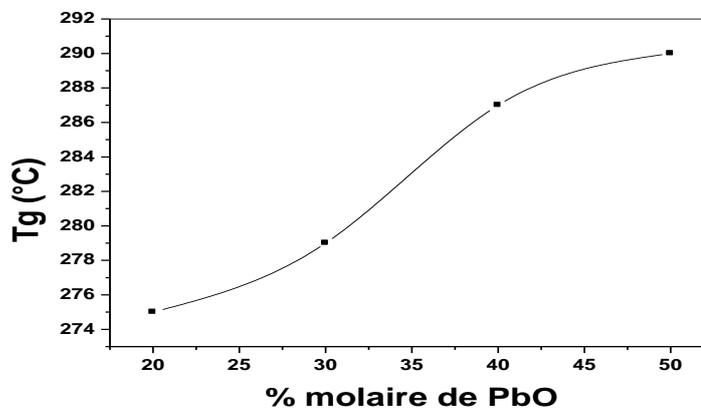


Figure II-14: Evolution de T_g en fonction du % mol de PbO dans le binaire

Sb_2O_3 - PbO

La figure II-14 représente l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur de PbO (% mol). L'examen de cette figure montre une évolution de la température de transition vitreuse, qui augmente avec le % de PbO , elle atteint sa valeur maximale (290°C) à une concentration de 50% de PbO . Comme nous l'avons déjà mentionné, on ne peut pas obtenir des pastilles plus de 1mm d'épaisseur pour ce système binaire Sb_2O_3 -

PbO. Il a donc été nécessaire d'ajouter un troisième élément pour étudier plus précisément les propriétés physiques, aboutissant ainsi à un système ternaire.

II-6-2 Système ternaire : Sb_2O_3 -PbO- ZnO :

Les tableaux II-5, 6,7 rassemblent les températures caractéristiques et les valeurs du facteur de stabilité S, calculées en fonction de la composition. L'incertitude sur les valeurs des températures mesurées T_g et T_x , est estimée à 1°C et celle sur ΔT à 2°C.

a) Lorsque PbO est constant :

Sb_2O_3	PbO	ZnO	T_g	T_x	T_p	$T_x - T_g$	S (K)
80	10	10	263	358	374	95	6
70		20	282	423	452	141	15
60		30	278	432	492	154	33
70	20	10	273	377	399	104	8
60		20	276	431	492	155	34
50		30	278	428	/	150	/
60	30	10	273	362	375	89	4
50		20	272	404	442	132	18
40		30	282	430	461	148	16
30		40	281	472	/	191	/
50	40	10	274	363	380	89	6
40		20	270	380	399	110	8
30		30	289	476	/	187	/
40	50	10	264	309	342	45	6

Tableau II-5: Températures caractéristiques des verres Sb_2O_3 -PbO- ZnO

Taux de PbO constant

b) Lorsque ZnO est constant :

Sb_2O_3	ZnO	PbO	T_g	T_x	T_p	$T_x - T_g$	S(k)
80	10	10	263	358	374	95	6
70		20	283	377	399	104	8
60		30	273	262	375	89	4
50		40	274	363	380	89	6
40		50	264	309	342	45	6
70	20	10	282	223	452	141	15
60		20	276	431	492	155	34
50		30	272	404	442	132	18
40		50	270	380	399	110	8
60	30	10	278	432	492	154	33
50		20	278	428	/	150	/
40		30	282	430	461	148	16
30		40	289	476	/	187	/
30	40	30	281	472	/	191	/

Tableau II-6: Températures caractéristiques des verres Sb_2O_3 -PbO-ZnO

Taux de ZnO constant

c) Lorsque Sb_2O_3 est constant :

Sb_2O_3	PbO	ZnO	T_g	T_x	T_p	T_x-T_g	S(k)
80	10	10	263	358	374	95	6
70	10	20	282	423	452	141	15
	20	10	273	377	399	104	8
60	10	30	278	432	492	154	33
	20	20	276	431	492	155	34
	30	10	273	362	375	89	4
50	20	30	278	428	/	150	/
	30	20	272	404	442	132	18
	40	10	274	363	380	89	6
40	30	30	282	430	461	148	16
	40	20	270	380	399	110	8
	50	10	264	309	342	45	6

Tableau II-7: Températures caractéristiques des verres Sb_2O_3 -PbO-ZnO
Taux de Sb_2O_3 constant

D'une manière générale, on observe d'après les tableaux précédents que la substitution de Sb_2O_3 par ZnO entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse.

Pour étudier l'influence de la composition sur la température de transition vitreuse et le facteur de stabilité T_x-T_g , on a choisi la loi de composition $(90-x)Sb_2O_3-10PbO-x ZnO$. Les évolutions de la transition vitreuse T_g et du facteur de stabilité thermique T_x-T_g de ces verres sont illustrées dans les figures II-15, 16 respectivement. On remarque que l'addition du 3^{ème} élément a pour effet d'augmenter T_g tandis que le facteur de stabilité présente un maximum pour un taux de 20% (mol) de ZnO.

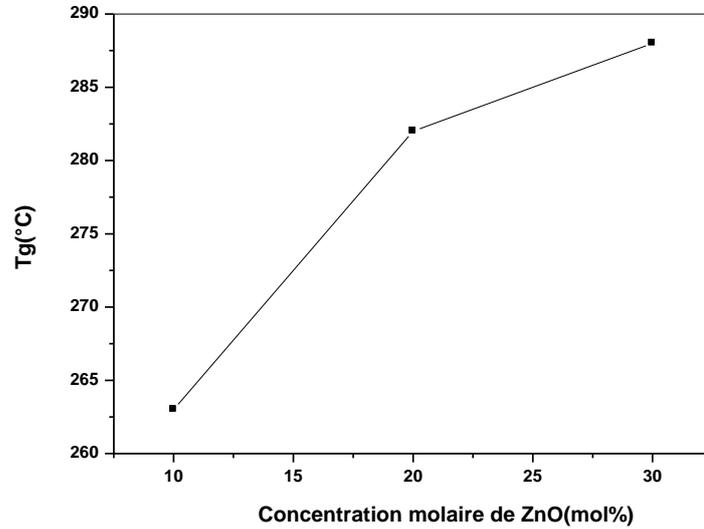


Figure II-15: Variation de la température de transition vitreuse T_g dans le système $(90-x)Sb_2O_3-10PbO-x ZnO$

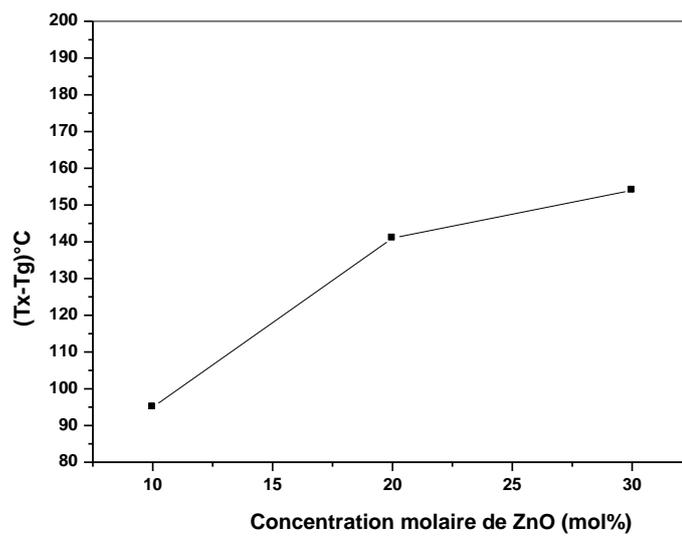
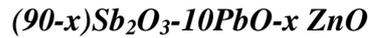


Figure II-16: Variation de facteur de stabilité (T_x-T_g) dans le système



II-7 Analyses mécaniques :

II-7-1 Masse volumique et volume molaire :

La masse volumique d'un verre appelée aussi densité représente la masse de ce verre par unité de volume. Cette grandeur est souvent exprimée en g/cm^3 , d'une manière générale la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. Par ailleurs elle permet de contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Ce dernier contient souvent des défauts intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui peuvent modifier les valeurs de sa masse volumique. C'est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses caractéristiques des matériaux, notamment le module d'élasticité.

Les masse volumique de nos échantillons vitreux on été déterminées par la méthode du pycnomètre à Hélium.

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS à déplacement d'hélium (He)) (voir figure II-17). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1cc, 3.5cc, 10cc).

Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi à la température ambiante. L'échantillon pesé (masse > 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une (ou de deux billes) 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 usuelle de la mesure est de $\pm 0.001 \text{ cm}^3$, soit 0.01% du volume maximum de la chambre [41].



Figure II-17 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS

II-7-2 Résultats:

Pour les verres préparés sous forme d'échantillons massifs, nous avons étudié l'influence de l'oxyde de métal de transition sur la masse volumique et le volume molaire tableau II-8.

Sb_2O_3	PbO	ZnO	Densité g/cm^3	Volume molaire Cm^3
80	20	00	5,580	11,94
80	10	10	5,447	11,00
70		20	5,415	10,93
60		30	5,305	10,99
70	20	10	5,654	10,07
60		20	5,642	11,00
50		30	5,474	11,21
60	30	10	5,918	11,11
50		20	5,972	10,95
40		30	5,864	11,08

50	40	10	6,213	11,18
40		20	6,229	11,14
30		30	6,239	11,11
40	50	10	6,510	11,34

Tableau II-8: Variation de la densité, le volume molaire des verres Sb_2O_3 -PbO- ZnO, Taux de PbO constant

II-7-3 Discussion :

· Pour notre système Sb_2O_3 -PbO-Zno on a étudié des échantillons dans lesquels la teneur en oxyde de plomb a été maintenu constante. Les observations suivantes ont été faites :

- De 10 à 20% de PbO la densité diminue avec la concentration de ZnO (diminution de Sb_2O_3).
- De 20 à 50% de PbO, la densité augmente avec la concentration de ZnO

II-8 Conclusion

Dans cette étude, nous avons explore 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 majeurs ont été étudiées, et permettent de préciser les relations propriétés/compositions.

Le verre a base le plus stable obtenu et le verre suivant $60Sb_2O_3$ -20PbO-20-ZnO. C'est ^précisément sur ce diagonale $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-x ZnO qui contient cette composition que nous allons concentrer dans le chapitre suivant. Afin d'étudier l'évolution des caractéristiques physiques avec la concentration.

Bibliographie

- [1] W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. , 54 , 3841 (1932).
- [2] J. F. Bednarik, J. A. Neely, Glastech. Ber., **55**(6), 126 (1982).
- [3] E. Kordes, Z. Phys. Chem., **B43**, 173 (1939).
- [4] A. Winter, Verres et Réfract., **9**, 147 (1955).
- [5] A. Winter, Verres Réfract., **36** (2), 353 (1982).
- [6] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids, **64**(12), 2307 (2003).
- [7] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mat. Res. Bull. , **19**, 1 (1984).
- [8] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, **88**, 355 (1986).
- [9] M. Nalin, M. J. Poulain, M. A. Poulain, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non Cryst. Solids **284**, 110 (2001).
- [10] M. Legouera, P. Kostka, M. Poulain, J. Chem. Phys. Solids, **65**, 901 (2004).
- [11] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett **81** (2002) 4694.
- [12] A. E. Pavlish, L. S. O'Bannon, Science, (Washington,DC,US) 118, (1952), 196-200.
- [13] Koster, Werner, Braumann, Franz, "The phase diag Sb_2O_3 - Sb_2S_3 ", Zeitschriftfue

- Metallkunde 42 (1951), 269-271.
- [14] King, W. Burnham; Kelly, D. George, "Infrared transmitting glasses in the system $K_2OSb_2O_3$ - Sb_2S_3 " . J. Am. Ceram. Soc. (1958).
- [15] King, W. Burnham; Hedden, Walter. A (Bradley mining Co). (1959)
- [16] Hedden, Walter. A; King, W. Burnham, J. Am. Ceram. Soc. 39 (1959).218-222.
- [17] W. A. Hedden, J. F. Kircher, B. W. King, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 413-415.
- [18] S. Nielson, W.D. Lawson, A.F. Fray, Infrared Physics, V1, Issue 1, March (1961), Pages 21-26.
- [19] K. Nassau, D. L. Chadwick, J. Am. Cer. Soc. 66, p.332 (1983).
- [20] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka. Phys. Chem. Glasses, 19, 2, P.28 (1978).[21] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mat. Res. Bull, **19**, 1317 (1984).
- [22] C. A. Cody, L. Di Carlo, R. K. Darlington, Inorg. Chem. 18, p. 1572 (1979).
- [23] J. P. Miller, C.A. Cody. Spectrochem. Acta, 38A, p.555 (1982).[24] J. K. Bednarik, J.A. Neely, Glastechn, Ber. 6, p. 126 (1982).
- [25] I.W. Donald, D.W. Mac Millan, J. Mater. Sci. 13, p. 2301 (1978).
- [26] B. Dubois et al. Mat. Res. Bull. Vol ; 19, pp. 1317-1323, 1984.
- [27] B. Dubois et J. Portier, Brevet Français N° 8400724 (1984).
- [28] R.E. Youngman, S. Sen, L.K. Cornelius, A.I.G. Ellison, Phys. Chem. Glasses 44.
- [29] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, J. Wiley Sons, 1999.
- [30] C. Svensson, Acta Crystallogr. B 31 (1975) 2016–2018.
- [31] C. Svensson, Acta Crystallogr. B 30 (1974) 458–461.
- [32] G. Thornton, Acta Crystallogr. B 33 (1977) 1271–1273.
- [33] R.G. Orman, D. Holland, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 2587–2596.
- [34] J. C. Sabaded, P. Armand, D. Cachau-herrailat, P. Baldeck, O. Doctot, A. Ibanez, E.

- Phillipot, Journal of Solid State Chemistry 132 (1997) 411.
- [35] J. F. Bednarik, J. A. Neely, Glastech.Ber, **55** (6), 126 (1982).
- [36] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [37] Koster, Werner, Braumann, Franz, "The phase diag Sb_2O_3 - Sb_2S_3 ", Zeitschrift fuer Metallkunde 42 (1951), 269-271.
- [38] King, W. Burnham; Kelly, D. George, "Infrared transmitting glasses in the system $K_2OSb_2O_3$ - Sb_2S_3 ". J. Am. Ceram. Soc. (1958).
- [39] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull. 19 (10) (1984) 1317–1323.
- [40] A. Winter, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 54–58.
- [41] Zarzycki « les verres et l'état vitreux » (Masson. Paris. 1982).
- [42] Zarzycki « les verres et l'état vitreux » (Masson. Paris. 1982).
- [43] Y. Mimura, H. Tokiwa, O. Shinbori-Electron. Lett. 20 (1984) 100-101.
- [44] T. Shibata et al. – Proc.3rd Int. Symp. On Halide Glasses, Rennes (June 1985).
- [45] J.A. Savage, S. Nielsen- J. Phys. Chem. Glasses 7 (1965) 195.
- [46] B. T. Kolomiets- Phys. StatusSolidi 7 (1964) 713.
- [47] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, **88**, 355 (1986).
- [48] T. Katsuyama, H. Matsumura- Appl. Phys. Lett. 49, 1 (1986) 22-23.
- [49] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 19-20,11 (1987)
- [50] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut du Verre (Paris), page 245 (1974) page 119.
- [51] L. Landau & E. Lifchitz, "Physique théorique", Tome 7, Théorie de l'élasticité, Chap.III, Edition Librairie du globe, (1990).

Chapitre III

*Propriétés physiques et optiques dans les
verres des systèmes Sb_2O_3 -PbO-ZnO*

III-1 Introduction :

Les verres d'antimonites basés sur Sb₂O₃ ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [1,9]. Un plus grand nombre de verres d'oxyhalogénures d'antimoine a été rapporté. Tous ces verres présentent d'étroites similarités avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. De façon générale, beaucoup de chlorures ou d'halogénures métalliques peuvent être incorporés dans les verres d'oxydes lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) pour aboutir à une sous-famille très large [10].

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 [11]. 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 [12-15].

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 Sb₂O₃-PbCl₂ présentent une bonne résistance à la dévitrification [2], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association Sb₂O₃-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 [16]. Ce chapitre est centré sur les verres ternaires du système ternaires Sb₂O₃-PbO-ZnO.

On aborde dans ce chapitre les propriétés physiques, mécaniques et optiques des échantillons vitreux dans le système Sb₂O₃-PbO-ZnO, avec pour objectif de mettre en évidence l'effet de l'oxyde de zinc sur les propriétés. A cette effet, une série d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale : (80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO avec (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30).

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. Nous quantifierons l'influence de la substitution de Sb₂O₃ par ZnO sur les principales caractéristiques physiques, à savoir la température de transition vitreuse, la masse volumique, le volume molaire et la microdureté Vickers. Des mesures de transmission optique dans les domaines UV-visible et infrarouge ont également été effectuées afin de délimiter le domaine de transparence de ces échantillons vitreux.

III-2 Etude expérimentale :

III-2-1 Préparation des verres :

Nom (80-x) Sb ₂ O ₃ -20PbO-x ZnO	% molaire en Sb ₂ O ₃	% molaire en ZnO	% molaire en PbO
SPZ00	80	0	20
SPZ5	75	05	20
SPZ10	70	10	20
SPZ15	65	15	20
SPZ20	60	20	20
SPZ25	55	25	20
SPZ30	50	30	20

Tableau III-1: Compositions des échantillons analysés

Les verres sont synthétisés par la méthode conventionnelle détaillée dans le chapitre précédent. Les matériaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc. 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 ($T_g - 20^\circ\text{C}$). 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.

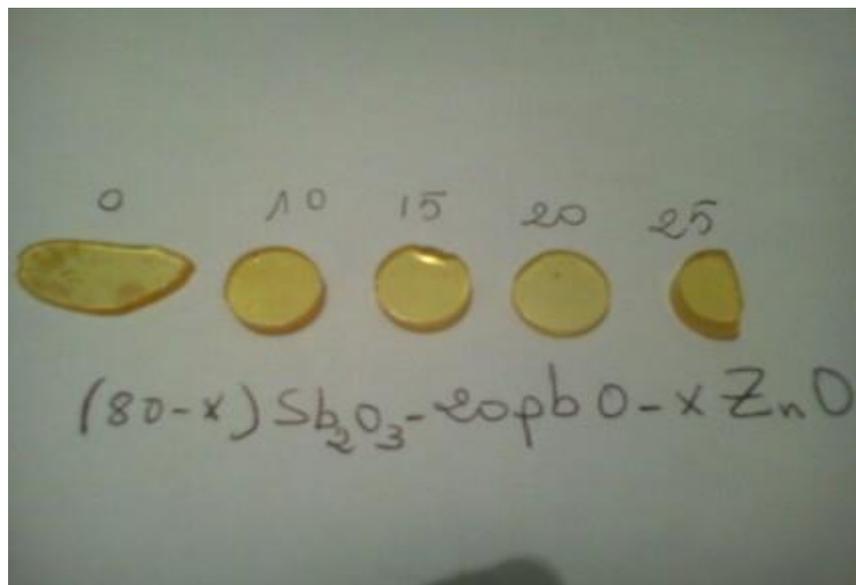
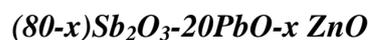


Figure III-1: Photographie des échantillons de verres polis du système



La série des échantillons de verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbO}-x \text{ZnO}$ pour lesquels l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de zinc apparaît à la figure III.1. Les échantillons sont partiellement transparents avec une couleur jaune. Tous ces verres sont stables dans l'atmosphère ambiante, même humide.

III-2-2 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 l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Différentiel Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent II. Les mesures son réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'hélium. L'erreur de mesure est estimée à moins de ±2°C. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans une capsule en aluminium.

Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillons sont reportés dans le tableau III-2, et ils incluent un facteur de stabilité recensé par la littérature [17]. Ce dernier est donné au tableau III.2 lorsqu'il est calculable :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad \text{III.1}$$

$$S = (T_x - T_g) (T_p - T_x) / T_g \quad \text{III.2}$$

Composition (80-x)Sb ₂ O ₃ -20PbO-x ZnO	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S(K)
00	274	424	458	150	17
05	272	366	411	94	16
10	283	443	474	160	2
15	284	429	463	145	17
20	286	431	492	145	30
25	306	440	>500	134	/
30	315	408	>500	93	/

**Tableau III-2 : Températures caractéristiques des échantillons vitreux du système
(80 -x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO (x= 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30**

En général, on sait que la température de transition vitreuse T_g dépend de la composition chimique. Un premier ensemble de mesures a été effectué en augmentant la concentration x de l'oxyde de zinc. La tendance générale est la croissance de la transition vitreuse avec l'incorporation de la quantité de ZnO, de 272°C ($x=5$) à 315°C ($x=30$). Curieusement l'évolution de la température de transition vitreuse suivant la composition n'est pas monotone. La température de transition vitreuse est plus basse que prévu pour $x=0$ et plus grande pour $x=30$. Les valeurs expérimentales sont confirmées par des mesures additionnelles, et des compositions intermédiaires sont caractérisées [18, 24]. Comme on peut le voir sur la figure III-2 qui illustre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, cette dernière augmente pour une concentration en zinc $0 < x < 30\%$ molaire.

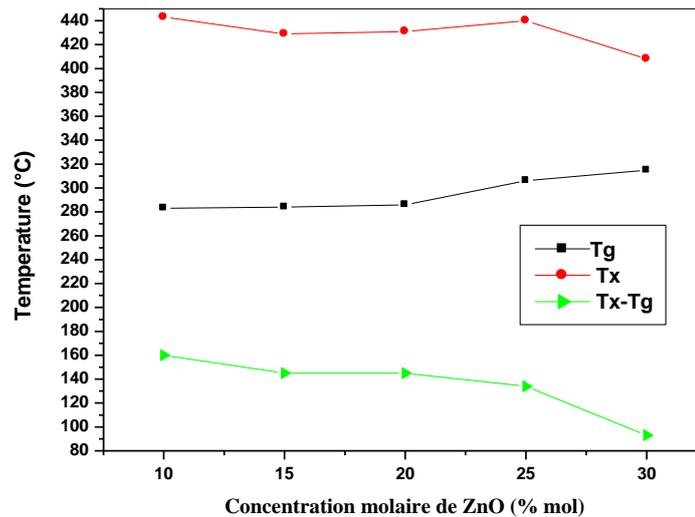


Figure III-2 : Evolution des températures caractéristiques en fonction de la concentration molaire de ZnO (80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO

La stabilité d'un verre peut être appréciée par la différence ($T_x - T_g$) ou avec le facteur de stabilité S , une valeur élevée correspondant à une bonne stabilité. La figure III-2 met en évidence les compositions les plus stables, à savoir celles dont la teneur en ZnO est comprise entre 10 et 25%. La stabilité maximale, S , est observée pour une teneur de 20% ZnO, elle

correspond à un maximum aussi bien pour le facteur S que pour ΔT . Le maximum des deux valeurs définit la composition la plus stable.

III-2-3 Analyse mécaniques :

Tandis que les composés cristallins ont une structure bien définie avec des positions atomiques définies par le type structural, Ce système vitreux est sujet à des modifications de structure lorsque les concentrations molaires changent.

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 de la densité, du volume molaire, de la dureté. Le tableau III-3 rassemble les propriétés mécaniques correspondant à chacune des compositions utilisées. .

Composants	densité (g/cm ³)	masse molaire (g/mole)	dureté Vickers (N/mm ²)	Volume molaire (cm ³ /mol)
PbO	6,64	223,2	60	23,15
ZnO	5,61	81,31	75-80	14,49
Sb ₂ O ₃	5,75	291,4	60-100	50,68

Tableau III-3 : Caractéristiques des produits de départ

➤ **Densité et volume molaire :**

Le tableau III-4 : regroupe les mesures de la masse volumique et le volume molaire sur les échantillons décrits dans le tableau III-1.

Echantillons	Densité en g/cm ³	Volume molaire cm ³ /mol
SbZ0	5.580	11.289
SbZ5	5.570	11.275
SbZ10	5.554	11.431
SbZ15	5.454	11.310
SbZ20	5.486	11.070
SbZ25	5.575	11.289

Tableau III-4: Valeurs de la densité et volume molaire des échantillons étudiés.

Les figures III-3,4 donnent la densité et le volume molaire en fonction de la concentration molaire de ZnO respectivement. La densité a été obtenue en utilisant un pycnomètre à hélium. Le pourcentage molaire de PbO est constant et égal à 20% pour toute concentration molaire de ZnO. Quand x augment de 0 à 15%, la densité du système diminue (la densité du Sb₂O₃ est plus élevée que celle de ZnO, tableau III-5). Lorsque la concentration de ZnO augmente delà de 15% (15% <x<30%), la densité augmente. Ceci peut être expliqué comme un processus d'intercalation d'espèces ioniques (Zn²⁺ et O²⁻) entre les couches de Sb₂O₃. L'interaction électrostatique entre les anions O²⁻ et les cations Zn²⁺ augmente la stabilité du système.

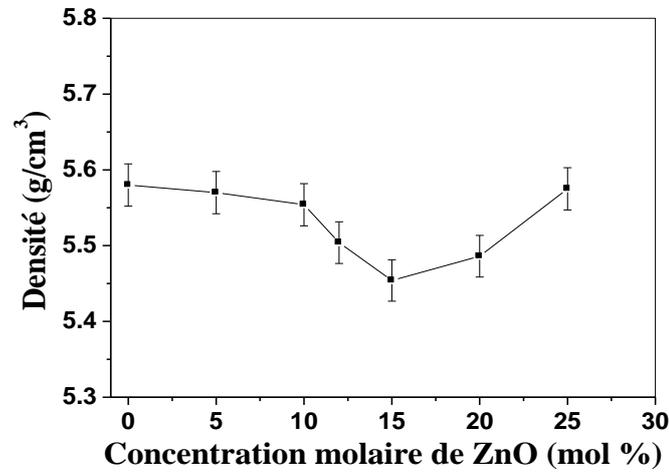


Figure III-3: Variation de la densité de système ternaire
 $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x ZnO$

Corrélativement, la figure III-4 trace l'évolution contraire du volume molaire, puisque le volume et la densité varient de façon inverse suivant la relation:

$$\text{volume molaire} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{densité}} \quad \text{III-1}$$

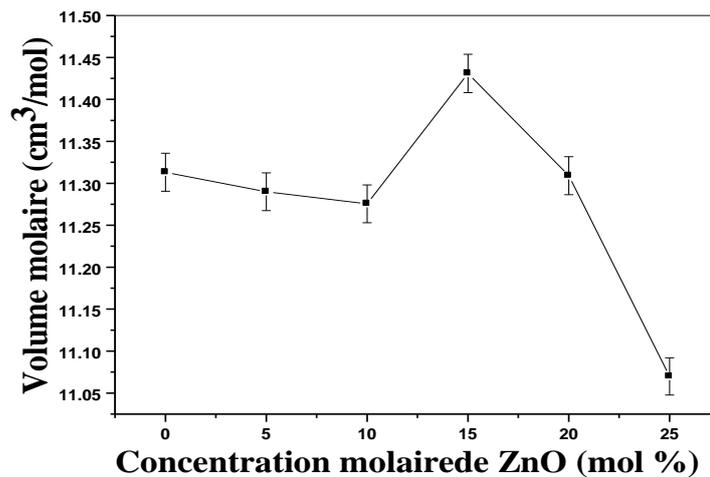


Figure III-4: Variation du volume molaire de système ternaire
 $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x ZnO$

➤ **Microdureté**

Le verre possède une dureté d'environ 6 sur l'échelle de dureté de MOHS. Cependant cette méthode de mesure qui est basé sur le test de rayage [25] est beaucoup trop imprécise. Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous avons optés pour la détermination de la dureté par empreinte de diamant ou microdureté avec la pyramide VICKERS. La microdureté caractérise la résistance d'un matériau à la pénétration. Nous avons utilisé cette méthode qui consiste à faire des tests d'indentations dans lesquels on presse un pénétrateur en diamant de forme pyramidale sur la surface du matériau pour mesurer la taille de l'empreinte [26]. La micro dureté Vickers Hv s'exprime par la mesure de la longueur des diagonales (Figure III-5) de l'empreinte en fonction de la charge par :

$$H_v = \frac{F}{9,81 S} = \frac{2F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{9,81 d^2} = \frac{0,1891F}{d^2} \quad \text{III.2}$$

Avec :

F : Charge appliquée (Kgf)

S : Surface de l'empreinte (mm²)

d : Valeur moyenne de la diagonale.

θ : Angle au sommet du pénétrateur (θ = 136°).

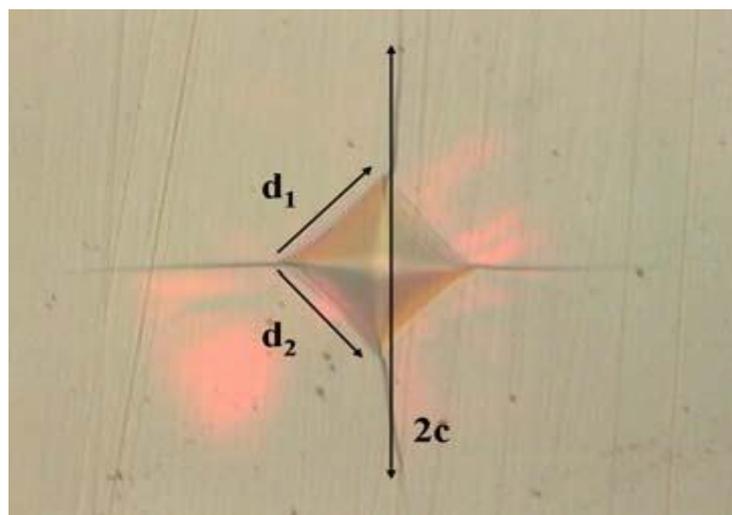


Figure II- 5. Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MXT 70. On applique une très faible charge de 50 g pendant un temps de cinq secondes. Pour le même échantillon, les valeurs de dureté présentent toujours une certaine dispersion. Il est donc indispensable de prendre la moyenne de dix mesures. Le tableau III-5 suivant rassemble les valeurs de la microdureté H_v^{50} de la composition. L'incertitude de mesure ΔH_v est égale à 1%.

Echantillons	Micro dureté H_v (N / mm ²)
SPZ05	252
SPZ 10	277
SPZ 15	314
SPZ 20	348
SPZ 25	380

Tableau III-5: Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés

D'après les résultats du tableau, on peut noter que nos verres sont très durs par rapport à la silice. La figure III-6 est relative au changement de la microdureté H_v^{50} en fonction du pourcentage de ZnO substitué. D'une manière générale, la valeur de cette propriété croît d'abord avec l'élévation de la quantité de ZnO.

Pour les verres, la microdureté est très sensible à la propriété de liaison [27]. Yamane et Mackenesie [28] ont estimé le nombre de microdureté par la relation suivante :

$$VHN = C\sqrt{\alpha\beta G} \quad \text{III-3}$$

Ou

C : est une constante.

α : facteur de résistance de la liaison.

β : le module volumique.

G : le module de cisaillement.

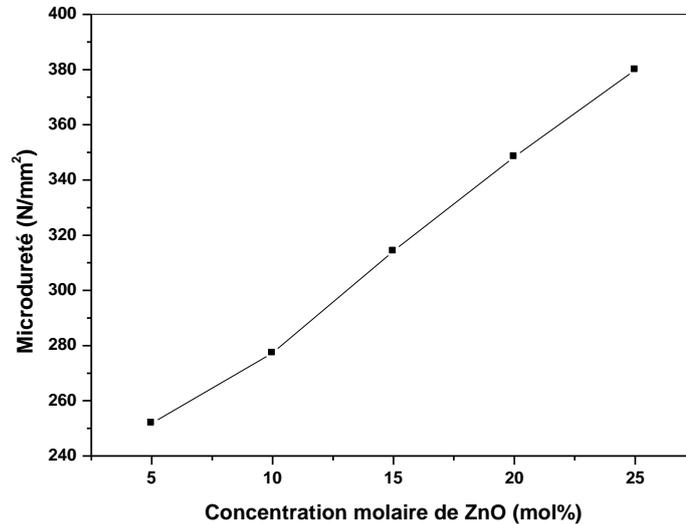


Figure III-6 : Evolution de la dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de ZnO.

La microdureté est reliée au point de dilatation Td [29]. Il a été confirmé que la microdureté des verres diminue systématiquement avec la diminution du point de dilatation. Et comme ce dernier est étroitement relié à la température de transition vitreuse, donc, l'évolution de la microdureté est cohérente avec les mesures de la température de transition vitreuse

III-2-4 Analyse optiques :

III-2-4-1 Domaine de transparence :

La transparence est une des propriétés les plus importantes du verre. Les verres d'oxydes laissent passer largement les rayonnements, mais souvent, deux mécanismes d'absorption sont rencontrés : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge.

- ❖ Les transitions électroniques : La limitation de la transparence du côté de l'ultraviolet vient des transitions des électrons de la composition vitreuse et qui peuvent être de nature très différentes : Dans un verre d'oxyde par exemple, les électrons sont liés généralement à leurs atomes. Les électrons des couches internes ont des mouvements extrêmement rapide dont la fréquence est la même que celle des rayonnements X (10¹⁹Hz). Par contre, les électrons de valence absorbent les photons dont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupé de la bande de conduction. L'absorption dans la silice se fait à des fréquences supérieures à $1,9 \cdot 10^{15}$ Hz, soit à des longueurs d'onde inférieures à 160 nm, et cette limite varie avec l'intensité du champ du cation. Des transitions électroniques se manifestent aussi, lorsque le verre contient des alcalins dans sa composition, car les électrons des oxygènes non-pontant sont liés moins solidement que ceux des oxygènes pontant. Un verre sodocalcique par exemple absorbe dès 300 nm. Certaines transitions concernent des cations bien spécifiques comme le Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} ; s'ils sont présents dans le verre, ils provoquent l'absorption du rayonnement ultraviolet. Un autre facteur important est qui dépend des propriétés des oxygènes qui entourent le cation, si ces derniers ont tendance à partager leurs électrons avec le cation, donc la fréquence de la bande d'absorption diminue fortement. La basicité optique d'un verre est une notion introduite par Duffy *et al* [30], et qui est proportionnelle au déplacement que subit la fréquence d'absorption dans le verre par rapport à celle de l'ion libre. La coupure aux courtes longueurs d'onde qui est généralement située dans le domaine UV-Visible est appelée band gap optique. On peut l'estimer par son coefficient d'absorption linéaire α , et on le détermine par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{III-4}$$

Avec

α : coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})

I_0 : intensité du rayonnement incident à une longueur d'onde donnée

I : intensité du rayonnement transmis

x : distance parcourue par le rayonnement dans le verre.

Le verre est absorbant s'il contient des colorants, la plupart des colorants sont de nature ionique. Les teintes sont produites aussi par des colloïdes ou par des solutions moléculaires. Le pouvoir d'absorption dans ce cas est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \delta c \quad \text{III-5}$$

Avec

δ : coefficient d'extinction molaire, (L. mol⁻¹.cm⁻¹).

c : concentration du colorant.

- ❖ Les vibrations moléculaires : l'absorption du rayonnement infrarouge pour un verre donné est due aux vibrations de groupes moléculaires dipolaires. Dans un verre de silicate, le tétraèdre SiO₄ peut interagir avec le champ électromagnétique, et deux modes principaux de vibration de ce dernier apparaissent, l'un est caractéristique de l'élongation, l'autre de la rotation des liaisons Si-O. Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multi phonon est donc due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons.

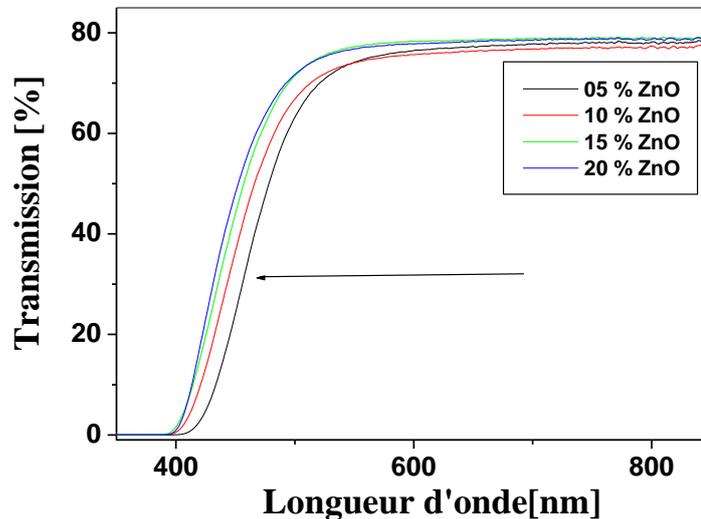
On peut déplacer la coupure multi phonon vers les grandes longueurs d'ondes, en réduisant la fréquence de vibration des groupes moléculaires. Ceci se produit lorsqu'on remplace l'oxygène d'un verre d'oxyde par des éléments plus lourds tels que : S, Se ou Te (Verres de chalcogénures), on peut aussi diminuer la force de liaison anion-cation, c'est le cas des fluorures.

La silice est un des meilleurs matériaux pour la transmission UV, en deçà même de 200nm sous faible épaisseur. Dans l'infrarouge une silice ultra pure (faible teneur en OH) peut transmettre jusqu'à 4 μ m. Pour les verres d'oxydes lourds, la frontière d'absorption se situe vers 5-6 μ m, ce qui interdit leur utilisation comme fibre au-delà de 3-4 μ m. Les verres fluorés sont encore transparents vers 7-8 μ m sous faible épaisseur, et jusqu'à 4,5 μ m sous

forme de fibres. Par contre la frontière d'absorption des verres de chalcogénures (spécialement à base de Se et Te) peut atteindre 20-25 μm sous un mm.

III-2-4-2 Spectre UV- visible :

Les mesures dans le domaine UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre variant opérant entre 200 nm et 3000 nm. La figure III-7 présente la limite de transmission dans ce domaine en fonction de la composition.



*Figure III-7 : Spectres de transmission UV-visible des échantillons vitreux du système
(80-x) Sb₂O₃-20PbO-x ZnO*

L'incorporation de l'oxyde de zinc a pour effet de déplacer la limite de transmission vers les plus basses longueurs d'ondes, donc de visible et infrarouge vers l'UV et aussi de diminuer la transmission.

III-2-4-3 Transmission infrarouge :

La transmission infrarouge est généralement limitée par la coupure multi phonon, qui est du principalement aux vibrations fondamentales des liaisons chimiques ou à des harmoniques de vibrations. La longueur d'onde d'absorption λ de ces énergies s'exprime par la relation suivante :

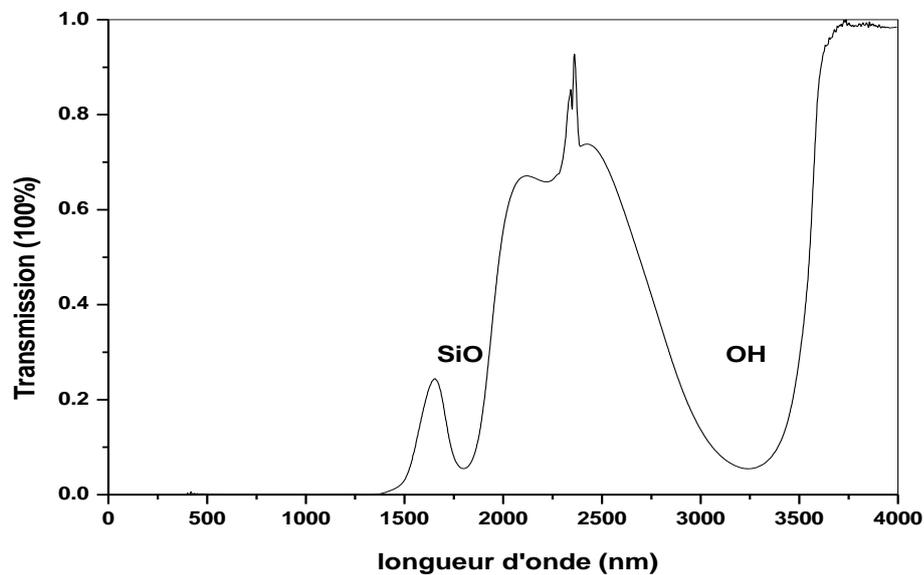
$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\mu/k} \quad \text{III-6}$$

Avec :

c : La vitesse de la lumière dans le vide

μ : La masse réduite des vibrateurs ou des groupements atomiques concernés.

K : la constante de force des liaisons interatomiques.



*Figure III-8 : Spectres de transmission infrarouge du système
(75-x) Sb₂O₃-20PbO- 05ZnO*

La figure III-8 donne la courbe de transmission infrarouge. Pour une concentration molaire de 5% ZnO, sur la cette figure on peut observer les bandes d'absorption extrinsèques dans le spectre infrarouge : OH et SiO. Les conditions de traitement, à savoir l'atmosphère ambiante et le creuset de silice, rendent compte de la présence de ces impuretés. Ce même comportement est observé à toutes les concentrations de ZnO.

III-3 Conclusion

L'investigation du système ternaire Sb₂O₃-PbO-ZnO a mis en évidence une large zone vitreuse formée qui s'étend du Sb₂O₃ au ZnO. Les quelques compositions vitreuses étudiées sont très stable envers la cristallisation. Les températures caractéristiques, la densité, la microdureté ont été mesurés ; particulièrement les verres avec la composition (80 - x) Sb₂O₃-20PbO-x ZnO, pour quantifier l'effet de la substitution de Sb₂O₃ par ZnO dans le verre de base 80Sb₂O₃- 20PbO. L'évolution de la plupart des propriétés physiques en fonction de la quantité du Zinc est non monotone, avec des changements à 5% mol et 15-30% mol de ZnO. Ce comportement est probablement relié aux changements du nombre de coordination du cation du Zinc et à la topologie du réseau. Cette hypothèse doit être confirmée par d'autres investigations structurales.

Bibliographie

- [1] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [2] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19(10) (1984) 1317–1323.
- [3] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non- Cryst Solids* 284 (2001) 110–116.
- [4] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 117–122.
- [5] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1153–1164.
- [6] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* ymp. 1 (2009) 339–342.
- [7] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [8] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.
- [9] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 2307–2312.
- [10] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 631–36.
- [11] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [12] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, *Opt. Mater.* 33 (2010) 107–111.
- [13] K. Li, H. Fan, G. Zhang, G. Bai, S. Fan, J. Zhang, L. Hu, *J. Alloys Compd.* 509(2011) 3070–3073.
- [14] X.P. Jiang, Z.M. Yang, T. Liu, S.H. Xu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 103–113.
- [15] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, *Opt. Mater.* 33 (2011) 299–302.

- [16] A. Winter, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 54–58.
- [17] A. Dietzel, Glasstech. Ber. 22 (1968) 41–50.
- [18] H. Mori, T. Kitami, H. Sakata, J. Non Cryst. Solids, **168** (1-2), 157 (1994).
- [19] C. Narayana Reddy, V. C. Veeranna Gowda, R. P. Sreekanth Chakradhar, J. Non Cryst. Solids, **354** 32 (2007).
- [20] A. Nicula, E. Culea, I. Lupsa, J. Non Cryst. Solids, **79**(3), 325 (1986).
- [21] V. Rajendran, N. Palanivelu, B. K. Chaudhuri, K. Goswami, J. Non Cryst. Solids, **320**, 195 (2003).
- [22] S. Sen A. Ghosh, J. Non Cryst. Solids **258**, 29 (1999)
- [23] M. Amano, K. Suzuki, H. Sakata, J. Mater. Sci., **32**, 4325 (1997).
- [24] C.Kittel, « *Physique de l'état solide* », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [25] C.Kittel, « *Physique de l'état solide* », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [26] H. Scholze, “*Le verre nature, structure et propriétés*”, Institut de Verre, Paris, P 36, 179-290 (1974).
- [27] J. Zarzycki, Materials Science and Technology, Vol.9, Weinheim, New York, 1991.
- [28] M. Yamane, J. D. Mackenzie, J. Non Cryst. Solids, **15**(2), 153 (1974).
- [29] J. E. Shelby, “*Introduction to Glass Science and Technology*”, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1997.
- [30] Duffy J.A., Ingram M.D., “*Establishment of an optical scale for lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses*”, J. Am.Chem. Soc. 93(24), 6448-6454(1971).

Conclusion générale

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 et d'analyse thermique et physique. De plus, l'évolution des propriétés physiques avec la composition a également été étudiée.

A l'issue de ce travail les résultats obtenus pour la matrice vitreuse étudiée peuvent se résumer comme suit :

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. Des synthèses ont été effectuées dans des systèmes binaires, et un ternaire, en combinant $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ avec un autre oxyde de métal de transition. Leurs caractéristiques thermiques traduisent une grande stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

En particulier nous nous sommes concentrés sur les séries $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-x ZnO}$. 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.

Les propriétés thermiques et optiques de système vitreux dépendent fortement de la composition vitreuse et plus particulièrement de la concentration en ZnO. L'incorporation du zinc s'accompagne d'une augmentation des températures de transition vitreuse ($T_g \sim 315^\circ\text{C}$ pour les échantillons contenant de fortes concentrations en oxyde de zinc).

Les variations de la densité et du volume molaire sont quasi-linéaires suivant la concentration en ZnO. Les valeurs de la densité et du volume molaire diminuent avec la concentration en oxyde de zinc, les valeurs de la dureté Vickers augmentent avec la teneur

en ZnO.

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

Résumé

Résumé

Des études récentes sont faites sur les verres d'oxydes à base d'antimoine et notre but est d'étudier l'effet des métaux de transition sur les propriétés physiques des verres à base Sb_2O_3 .

En premier lieu, les domaines de composition vitreuse ont été établis pour divers systèmes binaires ainsi que pour le système Sb_2O_3 - PbO - ZnO . Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les températures caractéristiques ont été mesurées pour un très grand nombre d'échantillons. Elles concernent, outre la transition vitreuse, le début de cristallisation, et la cristallisation et ainsi formées. L'évolution de ces températures avec la composition a été menée suivant des lignes sélectionnées dans le diagramme ternaire. Par ailleurs, les facteurs de stabilité calculés à partir ces températures ont permis de définir les compositions les plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

Ensuite l'étude se concentre sur l'étude des propriétés physiques et optiques de verres appartenant au système ternaire Sb_2O_3 - PbO - ZnO en définissant une loi de composition de formule générale : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$ - 20PbO - $x\text{ZnO}$. Cette étude a permis de déterminer l'influence de la teneur en zinc sur la température de transition vitreuse, la densité, la microdureté Vickers, la transmission dans UV et l'Infrarouge.

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

Abstract

Recent studies are made on the oxide glasses based on antimony and our aim is to study the effect of transition metals on the physical properties of glasses based Sb_2O_3 .

First, the glass composition ranges were established for various binary systems and for Sb_2O_3 -PbO-ZnO system. The glassy nature of the samples was confirmed by calorimetric analysis highlighting the phenomenon of glass transition. The characteristic temperatures were measured for a large number of samples. These include, besides the glass transition, the beginning of crystallization, and crystallization and thus formed. The evolution of these temperatures with the composition was conducted along lines selected in the ternary diagram. Moreover, the stability factors calculated from these temperatures have helped define the compositions of the most stable vis-à-vis the devitrification.

Then the study focuses on the study of the physical and optical properties of glasses belonging to the ternary system Sb_2O_3 -PbO-ZnO by defining one composition laws of general formula $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ - 20PbO - $x\text{ZnO}$. This study determined the influence of zinc content on the glass transition temperature, density, Vickers microhardness and the transmission in UV and the Infrared.

Keywords: oxide glasses, glassy domains, physical and thermal properties of optical, density

ملخص

الدراسات التي أجريت مؤخرا على زجاج أكسيد الأنثيمون و هدفنا هو دراسة تأثير المعادن الانتقالية على الخصائص الفيزيائية للزجاج الذي يستند على Sb_2O_3 .

أولاً، تم إنشاء مجالات تكوين الزجاج لمختلف الانظمة الثنائية والنظام الثلاثي Sb_2O_3 - PbO - ZnO تم تأكد من طبيعة العينات الزجاجية عن طريق التحليل الكالوري و تسليط الضوء على ظاهرة التحول الزجاجي. تم قياس درجات الحرارة المميزة لعدد كبير من العينات. هي تتعلق بالتحول الزجاجي ، بداية التبلور و التبلور، وقد أجريت تطور درجات الحرارة هذه مع التشكيل التالي للخط المحدد في المخطط الثلاثي وقد ساعدت درجات الحرارة المحسوبة من تحديد المركبات الأكثر استقرارا لإعادة التزجيج.

تم تركز الدراسة على دراسة الخصائص الفيزيائية والبصرية للزجاج الذي ينتمي إلى النظام الثلاثي Sb_2O_3 - PbO - ZnO من خلال تحديد قانون من الصيغة العامة $(80-X) Sb_2O_3$ - $20PbO$ - $xZnO$. هذه الدراسة سمحت بتحديد تأثير تركيز الزنك في درجة حرارة التحول الزجاجي، الكثافة، الصلابة ، ناقل الحركة في الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء.

كلمات المفتاحية: أكسيد الزجاج ، التحول الزجاجي ، الخواص الحرارية ، الفيزيائية ، انتقال و الكثافة

Résumé

Des études récentes sont faites sur les verres d'oxydes à base d'antimoine et notre but est d'étudier l'effet des métaux de transition sur les propriétés physiques des verres à base Sb_2O_3 .

En premier lieu, les domaines de composition vitreuse ont été établis pour divers système binaires ainsi que pour le système Sb_2O_3 -PbO- ZnO. Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les températures caractéristiques ont été mesurées pour un très grand nombre d'échantillons. Elles concernent, outre la transition vitreuse, le début de cristallisation, et la cristallisation et ainsi formées. L'évolution de ces températures avec la composition a été menée suivant des lignes sélectionnées dans le diagramme ternaire. Par ailleurs, les facteurs de stabilité calculés à partir ces températures ont permis de définir les compositions les plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

Ensuite l'étude se concentre sur l'étude des propriétés physiques et optiques de verres appartenant au système ternaire Sb_2O_3 -PbO-ZnO en définissant une loi de composition de formule générale : $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-xZnO$. Cette étude a permis de déterminer l'influence de la teneur en zinc sur la température de transition vitreuse, la densité, la microdureté Vickers, la transmission dans UV et l'Infrarouge.

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

Abstract

Recent studies are made on the oxide glasses based on antimony and our aim is to study the effect of transition metals on the physical properties of glasses based Sb_2O_3 .

First, the glass composition ranges were established for various binary systems and for Sb_2O_3 -PbO-ZnO system. The glassy nature of the samples was confirmed by calorimetric analysis highlighting the phenomenon of glass transition. The characteristic temperatures were measured for a large number of samples. These include, besides the glass transition, the beginning of crystallization, and crystallization and thus formed. The evolution of these temperatures with the composition was conducted along lines selected in the ternary diagram. Moreover, the stability factors calculated from these temperatures have helped define the compositions of the most stable vis-à-vis the devitrification.

Then the study focuses on the study of the physical and optical properties of glasses belonging to the ternary system Sb_2O_3 -PbO-ZnO by defining one composition laws of general formula $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-xZnO$. This study determined the influence of zinc content on the glass transition temperature, density, Vickers microhardness and the transmission in UV and the Infrared.

Keywords: oxide glasses, glassy domains, physical and thermal properties of optical, density

ملخص

الدراسات التي أجريت مؤخرا على زجاج أكسيد الأنثيمون و هدفنا هو دراسة تأثير المعادن الانتقالية على الخصائص الفيزيائية للزجاج الذي يستند على Sb_2O_3 .

أولا، تم إنشاء مجالات تكوين الزجاج لمختلف الانظمة الثنائية والنظام الثلاثي Sb_2O_3 -PbO-ZnO تم تأكيد من طبيعة العينات الزجاجية عن طريق التحليل الكالوري و تسليط الضوء على ظاهرة التحول الزجاجي. تم قياس درجات الحرارة المميزة لعدد كبير من العينات. هي تتعلق بالتحول الزجاجي ، بداية التبلور و التبلور، وقد أجريت تطور درجات الحرارة هذه مع التشكيل التالي للخط المحدد في المخطط الثلاثي وقد ساعدت درجات الحرارة المحسوبة من تحديد المركبات الأكثر استقرارا لإعادة التزجيج.

تم تركيز الدراسة على دراسة الخصائص الفيزيائية والبصرية للزجاج الذي ينتمي إلى النظام الثلاثي Sb_2O_3 -PbO-ZnO من خلال تحديد قانون من الصيغة العامة $(80-X) Sb_2O_3-20PbO-xZnO$. هذه الدراسة سمحت بتحديد تأثير تركيز الزنك في درجة حرارة التحول الزجاجي، الكثافة، الصلابة، ناقل الحركة في الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء.

كلمات المفتاحية: أكسيد الزجاج ، التحول الزجاجي ، الخواص الحرارية ، الفيزيائية ، انتقال و الكثافة

