



République Algérienne Démocratique et
Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique



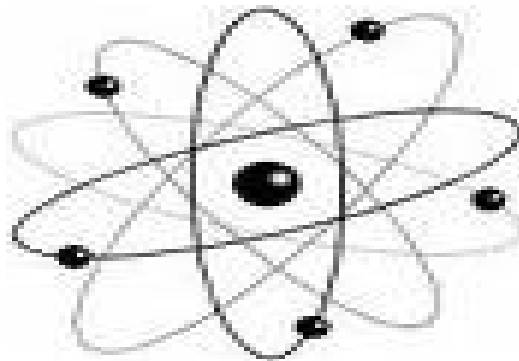
Université Med Khider Biskra

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 :*

Etude structurale des verres
quaternaire à base de Sb_2O_3

Presenté par:

Fertas walid

Devant le Jury Composé par :

SaadRa hmane	<i>Profes seur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Présid ent</i>
S Toufik	<i>Profes seur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rappo rteur</i>

Année Universitaire
2012-2013

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
À mes chers parents,
À mes frères et mes soeurs
À toute ma famille
À toutes mes amis et collègues
A eux tous, je souhaite un avenir plein
de joie, de bonheur et de succès*



REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu
puissant qui nous a
Donné la force et le courage pour continuer
et avoir aidé et éclairer le chemin
Pour la réalisation de cet humble travail.

Nous exprimons toute gratitude à notre
encadreur

Pr : Soltani Mohamed Toufik pour ses
conseils pendant notre travail de fin d'étude.

Enfin nous remercions, avec toute la suprême
sincérité tout ceux qui nous ont aidé de près
ou de loin à terminer et réaliser ce mini projet
de fin d'étude.

Et le jury : Dr S Rahmane et Dr S hachani
Nous voudrions aussi que tous enseignants du
département de science de la matière qu'ils
trouvent ici notre reconnaissance et notre
gratitude ici l'expression de notre profond
respect et nos remerciements toutes mes
amis.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Généralité sur le verre

I-1 définition d'un verre	1
I-2 classification de verre	2
I-2-1 classification de verre celui les oxydes formateur	2
I-2-2 classification des verres d'oxydes selon zachariasen.....	3
I-3 relations propriétés-composition	4
I-4 les compositions d'un verre	5
I-4-1 les oxydes formateurs.....	6
I-4-2 les oxydes intermédiaires	6
I-4-3 les oxydes modificateurs.....	7
I-5 théorie cinétique (hypothèse de TAMMAN)	7
I-6 les différents types de verres.....	8
I-6-1 verres naturels.....	8
I-6-2 verres industriels	9
I-7 formation d'un verre silice.....	11
I-7-1 verre à un composant (formateurs de réseau).....	11
I-7-2 verres à deux composants	14
I-5-3 verres formés par l'association des formateurs avec d'autres	14
I-8 verre d'oxydes d'antimoine	16
I-8-1 rappel historique des verres de Sb_2O_3	16
I-8-2 définition les verres d'antimoine	17
I-8-2-1 la structure d'oxyde d'antimoine.....	17
I-8-2-2 les propriétés physiques et chimiques d'oxyde antimoine	18
I-8-3 caractéristiques générales de Sb_2O_3	19

Chapitre II : Les Méthodes de caractérisation des verres

II- Rappels sur les méthodes de caractérisation des verres	21
II-1 les méthodes physiques	21
II-1-1 diffractions aux rayons x.....	21
II-1-2 les propriétés optiques.....	23
II-1-3 transmission infrarouge	23
II-2 méthode thermique.....	28
Calorimétries différentielles à balayage (DSC)	28

Chapitre III : Les techniques expérimentales et résultat

III-1 préparation de verre	31
III-1-1 les compositions de verre : (Sb ₂ O ₃ - Li ₂ O- WO ₃ - PbO).....	31
III-1-2 la synthèse des verres	32
III-1-3 recuit du verre	33
III-2 les températures caractéristiques de verre (Sb ₂ O ₃ -10Li ₂ O-WO ₃ -PbO)	34
III-3 recristallisation de verre	34
III-4 résultats et discussions	35
III-4-1 spectre de diffraction aux rayons x	35
III-4-2-spectre infrarouge	39
Conclusion générale	43

Liste de Tableaux

Liste de Tableaux

Tableau I-1 : classification des oxydes selon zachariassen et électronégativité du cation correspondant.

Tableau I-2 : exemple de facteurs X_i pour le calcul des propriétés de verres d'oxydes à partir de la composition.

Tableau I-3 : Constantes physiques des constituants inorganiques.

Tableau II-1 : Quelques méthodes de caractérisation des matériaux non cristallins. (FDR) Fonction de distribution radiale .

Tableau II-2 : Domaines spectraux dans L'IR.

Tableau III-1 : les pourcentages des oxydes formateur de système de verre (Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO).

Tableau III-2 : Températures caractéristiques des verres étudiés.

Tableau III-3: recristallisation des échantillons des verres (Sb_2O_3 - $10Li_2O$ - WO_3 - PbO).

Liste de figures

Liste de figures

- Figure I-1:** Structure amorphe d'un verre.
- Figure I-2 :** Insertion d' Al_2O_3 dans le réseau.
- Figure I-3 :** Formation d'une paire d'oxygènes non pontants.
- Figure I-4 :** variation de la vitesse de germination I et de la vitesse de croissance U, En fonction de la température.
- Figure I-5:** Illustration schématique de l'effet de l'addition d'oxyde alcalin (exp Na_2O) à la silice.
- Figure I-6 :** la forme de trioxyde d'antimoine.
- Figure I-7:** La structure d'oxyde d'antimoine.
- Figure II-1 :** Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.
- Figure II-2 :** modes de « stretching » symétrique (à gauche) et anti-symétrique (au centre) et mode de « bending » (à droite) pour une molécule d'eau. Les flèches blanches indiquent le déplacement des atomes d'hydrogène (clairs) par rapport à l'atome d'oxygène (foncé).
- Figure II-3 :** Spectromètre Infrarouge : ce dispositif permet d'obtenir des spectres d'absorption Infrarouge.
- Figure II-4 :** Courbe de DSC d'un échantillon d'un verre.
- Figure II-5 :** descriptif des appareils thermiques différentiels DSC et ATD.
- Figure III-1 :** Balance KERN PLS360-3.
- Figure III-2 :** Formation de système de verre dans le système : (Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO).
- Figure III-3 :** Procédure de synthèse des verres.
- Figure III-4 :** Etuve recuit des verres de type Heraeus.
- Figure III-5 :** four Nabertherm 30-3000 ° C controllers B170.
- Figure III-6 :** Spectre de diffraction de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.
- Figure III-7 :** Spectre de diffraction de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.
- Figure III-8 :** Spectres de DRX des verres cristallisés 10Pb et 20Pb.
- Figure III-9 :** Fiche PCPDFWIN Li_2PbO_3 .
- Figure III-10 :** Fiche PCPDFWIN Li_2WO_3 .
- Figure III-11 :** Fiche PCPDFWIN $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$.
- Figure III-12 :** Spectre FTIR de PbO , Sb_2O_3 valentinite et Sb_2O_3 sénarmontite.

Liste de figures

Figure III-13 : Spectres infrarouges dans l'intervalle [4000-1000 cm^{-1}] des verres étudiés.

Figure III-14 : Spectres infrarouges dans l'intervalle [1100-400 cm^{-1}] des verres étudiés.

Résumé

L'oxyde d'antimoine est utilisé dans la fabrication de nouveau verre, puisque il caractérisé par sa faible température de synthèse, procédé de synthèse classique a l'air, durabilité chimique et pas d'effet de toxicité, qualité optique optimale, et sa largeur de transmission infrarouge.

Dans ce mémoire, nous avons étudié la structure des verres dans le système quaternaire (Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO) par l'utilisation des spectres de diffraction DRX et les spectres FTIR des pastilles de KBr des verres cristallisés. Le dépouillement des spectres de DRX a révélé la présence de trois phases cristallines Li_2PbO_3 , Li_8PbO_6 et $Li_2W_5O_{16}$ en plus des phases sénarmontite et valentinite de Sb_2O_3 . PbO joue le rôle formateur et modificateur alors que les ions de tungstènes occupent des sites hexagonaux. Par ailleurs, l'analyse des spectres FTIR des verres ayant un taux de PbO allant de 10 à 50 (% mol) a révélée que PbO joue un rôle de modificateur de réseau seulement.

الملخص :

يعتبر أكسيد الانتيموان الأكسيد الأكثر استعمالا في صناعة الزجاج . حيث يتميز بانخفاض في درجة تحضيره . و بإمكانية تحضيره في الهواء . النقاوة الكيميائية الكبيرة . عدم وجود خطورة أثناء تحضيره بالإضافة إلى خصائصه الضوئية العالية . و اتساع نفاذية الموجات تحت الحمراء

تم تحضير الزجاج بإتباع الطرق المعروفة . حصلنا على زجاج رباعي - (Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO)

الزجاج هو عبارة عن جسم صلب غير متبلور . في الجانب التطبيقي قمنا بإعادة بلورة الزجاج ثم دراسته ب DRX التي بينت وجود أطوار تحتوي على أكسيد الرصاص . و كذلك طيف الأمواج تحت الحمراء التي أثبتت وجود

عصابة امتصاص التي تتزايد بزيادة نسبة أكسيد الرصاص

Introduction générale:

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) ouvrent des perspectives prometteuses par rapports aux verres classiques de silice, ces verres se caractérise par une faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé et un spectre de transmission infrarouge plus étendu; Ils possèdent également des propriétés optiques non linéaire pour être utilisés comme matériaux pour l'optique active.

Récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine au vue de ces qualités comme les verres d'oxydes lourd et dans ce contexte, des verres quaternaires du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PbO}$ ont été étudiés.

Ce travail concerne l'étude structurale de ces verres par utilisation de la spectroscopie vibrationnelle infrarouge FTIR des pastilles de KBr et le dépouillement des spectres de diffraction aux rayons X des verres recristallisés.

L'articulation de ce mémoire suit le cheminement suivant :

Le premier chapitre de ce mémoire effectue une présentation générale sur les verres et donne une description aux oxydes formateurs de verre, on dressera un classement des grandes familles de verres et donne une idée sur la transition vitreuse des verres basée sur l'oxyde d'antimoine et les méthodes caractérisation de verre notamment la diffraction aux rayons X DRX et la spectroscopie infrarouge.

La première partie de ce chapitre est consacré présentée les différentes étapes de préparation des verres de la composition $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PbO}$. Dans la deuxième partie on expose les différents résultats tirés de notre travail avec des interprétations mettant en lieu l'étude structurale de ces verres.

Enfin, une conclusion générale clôture ce travail.

I-1 Définition d'un verre:

Le dictionnaire indique le mot « verre » vient du mot latin « vitrum » et désigne « une substance minérale transparente et isotrope ».

Les verres sont des solides fragiles et généralement transparents préparés par fusion d'un mélange complexe contenant de la silice. Ils se trouvent également sous forme d'obsidienne, de tectites, de fulgurites à l'état naturel. Le verre est une substance amorphe composée principalement de silice fondue à haute température, à laquelle on ajoute des silicates, des borates, etc. Il est refroidi jusqu'à devenir rigide sans qu'il y ait cristallisation. En général transparent, le verre peut également être translucide ou opaque suivant sa composition.

Les emplois du verre sont très variés, de l'utilisation quotidienne à la haute technologie : les verres de vitrages, les verres coulés (architecture), les verres creux (bouteille), les fibres de verre (isolement électrique), les verres d'optique (lentille), les verres à base de plomb (prisme, nucléaire), les verres photochimiques (flash d'appareil photo), les vitrocéramiques, les fibres optiques, les verres au fluor (plasma), etc..... [1].

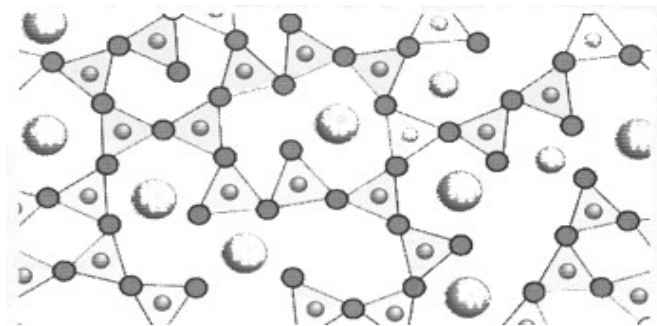


Figure I-1 :

Structure

amorphe d'un verre.

Pour toutes ces raisons, le scientifique a abandonné le mot « transparent », et ne l'a remplacé, ni par un mot équivalent, ni par un mot général. Il a choisi une définition basée sur la structure du verre : « le verre est un solide amorphe ».

Cette définition est :

-Nécessaire et suffisante pour caractériser les verres : tous les solides amorphes sont des verres, et tous les verres sont des solides amorphes, les vitrocéramiques sont considérés alors comme un matériau composé de deux phases, une phase dispersée, formée de cristaux et une phase vitreuse qui sert à coller les cristaux.

-Capable d'expliquer simplement les propriétés fondamentales du verre : nous verrons dans le chapitre suivant, qu'en dehors de la conductibilité thermique et électrique et de la transparence, toutes les propriétés du verre peuvent être expliquées par la structure amorphe [2].

I-2 Classification de verre :

I-2-1 Classification de verre selon les oxydes formateurs :

Généralement, on classe les différents verres selon les oxydes 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 à cause de leur faible coût de matières premières et la température modérée d'élaborations.

Les verres de plomb : ces verres sont largement utilisés dans la verrerie d'art, ainsi que l'optique instrumentale. On exploite leurs propriétés d'absorption des rayonnements gamma ou X et on réalise avec des écrans de protection pour la radioscopie, les hublots d'observation pour l'industrie nucléaire, les enveloppes des tubes à rayons 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 (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 $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$: 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 sont 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 [3]. Donc, on réalise avec ce type de 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.

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

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

IL existe plusieurs façons de classer les verres. Zachariasen 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.

Ce tableau est donne la classification des principaux oxydes dans la pratique :

Oxydes formateur		Oxydes intermédiaires		Oxydes modificateurs	
Symbol e	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 : classification des oxydes selon zachariasen et électronégativité du cation correspondant.

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

- Les cations formateurs de réseau ont une électronégativité plus élevée que celle du cation modificateur. 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-3 Relations propriétés-composition :

Du fait 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.

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 types :

- Celle 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, etc. ces propriétés sont souvent peu sensible 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 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 :

$$X = \sum C_i X_i \dots \dots \dots (I-1)$$

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

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

On utilise souvent les formules du type :

$$X = A + \sum C_i X_i \dots \dots \dots (I-2)$$

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

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 : $V \cdot 10^6 (\text{m}^3 \text{kg}^{-1})$	Coefficient de dilatation linéaire $A \cdot 10^{-6} (\text{k}^{-1})$	Module D'Young $E \cdot 10^{-8} (\text{Nm}^2)$	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	4.35	2.67	7.0	8	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	7.78	2.44
MgO	2.63	0.33	4	10.21	24.79
CaO	3.03	16.67	7	7.96	13.27
BaO	1.43	10	7	2.81	1.93
Al ₂ O ₃	2.44	16.67	18	8.668	15.57
TiO ₂	-	13.67	-	-	-
ZnO	1.69	6	5.2	5.22	8.46
PbO	1.04	13	4.6	2.14	3.18

Tableau I-2 : exemple de facteurs X_i pour le calcul des propriétés de verres d'oxydes à partir de la composition [4].

I-4 Les compositions d'un verre :

Les verres d'oxydes sont des matériaux transparents en l'absence d'impuretés. Ils sont aussi très résistants aux agents chimiques sauf à l'acide fluorhydrique HF et à certaines bases et sont de bons isolants thermiques (du fait de leur faible coefficient de dilatation thermique) et électriques. Il existe des verres d'oxydes à l'état naturel qui sont issus de la fusion des roches volcaniques : les obsidiennes par exemple... Les oxydes contenus dans les verres sont classés suivant leur fonction à l'intérieur du réseau, il existe ainsi des oxydes formateurs, des oxydes modificateurs et enfin des oxydes intermédiaires [5].

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

I-4-1 Les oxydes formateurs :

Forment le réseau du verre, ce sont des oxydes qui donnent naissance à un verre par refroidissement du composé fondu. Le composé le plus important est la silice SiO_2 mais sont aussi formateurs GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 et TeO_2 . Dans un verre composé uniquement d'oxydes formateurs de réseau, tous les oxygènes sont pontants.

I-4-2 Les oxydes intermédiaires :

Ont un comportement différent suivant la composition : soit ils s'insèrent dans le réseau vitreux tels des oxydes formateurs, soit, ils se comportent en tant que modificateurs. Les oxydes intermédiaires les plus utilisés sont : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2 et ZrO_2 . Prenons l'exemple de la figure I.4 et ajoutons de l'alumine Al_2O_3 . On a déjà une rupture de pont et sachant que les rayons ioniques de Al^{3+} et Si^{4+} sont proches, l'atome d'Aluminium s'insère dans le réseau vitreux (site tétraédrique) et l'ion Na^+ sert d'ion compensateur de charge. Ainsi, pour qu'un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu'il trouve dans son environnement un compensateur de charge (figure 2). De plus, a dans le cas où il y a autant d'atomes Na que d'atomes Al, il n'y a plus d'oxygènes non pontants.

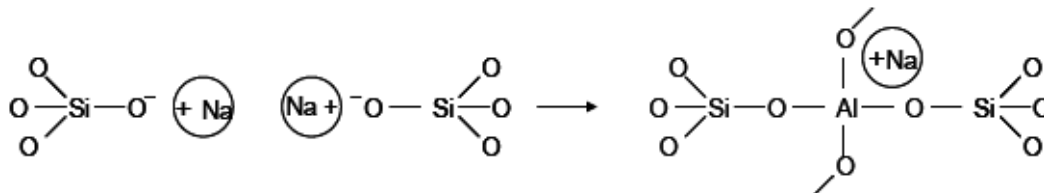


Figure I-2 : Insertion d' Al_2O_3 dans le réseau

Dans le cadre de notre étude, nous étudierons notamment l'introduction de l'alumine qui est un oxyde intermédiaire dans une matrice de silice sans compensateur de charge : l'alumine se comportera comme un oxyde modificateur.

I-4-3 Les oxydes modificateurs :

Les plus courants sont les oxydes alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O et Cs_2O) et les oxydes alcalino-terreux (MgO , CaO et BaO). L'introduction de tels oxydes provoque

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

une rupture de ponts Si-O-Si par exemple pour un verre de silice pure ce qui engendre la formation d'oxygènes non-pontants selon le principe suivant (figure 3) :

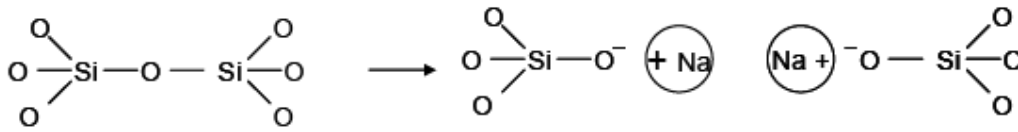


Figure I-3 : Formation d'une paire d'oxygènes non pontants.

L'atome d'oxygène porteur de la charge $-$ est fortement polarisable (sa polarisabilité dépend du contre-ion), par conséquent, l'interaction avec la lumière sera plus importante donc l'indice de réfraction d'un verre comportant des oxygènes non pontants sera plus élevé.

Les oxydes modificateurs de réseau dépolymérisent le réseau vitreux, ainsi, le verre sera moins visqueux, sa température de transition vitreuse sera plus faible et son coefficient de dilatation sera plus important que celui de la silice pure [6].

I-5 Théorie cinétique (hypothèse de TAMMAN) :

Cette hypothèse développe les idées que le verre est une liquide surfondue aptitude à la vitrification d'un liquide se détermine par la fonction thermique de la vitesse de formation des germes des cristaux I et de la vitesse de croissance des cristaux germés U (figure 4). Plus est la vitesse de refroidissement de la fonte plus est la possibilité de vitrification.

TAMMAN a mis en usage les notions de l'intervalle de transformation (vitrification) et les températures T_g (température de transformation) et T_f température de fusion). Il pensait que le ramollissement du verre et les variations des propriétés physiques dans l'intervalle de transformation sont déterminés par le fait que les molécules du verre commencent à bouger possédant de telle façon le caractère des mouvements propre à l'état liquide et gazeux.(figure 4) :

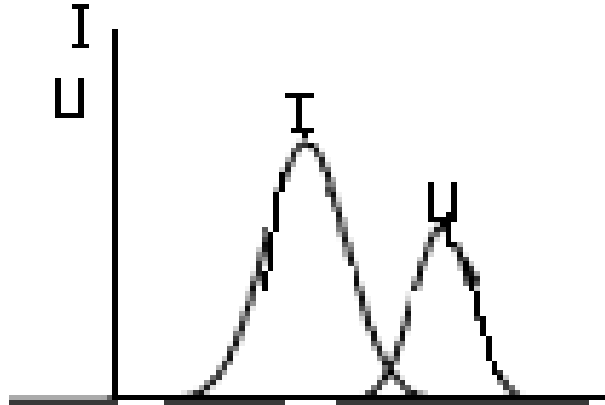


Figure I-4 : variation de la vitesse de germination I et de la vitesse de croissance U, En fonction de la température.

Pour qu'un liquide forme un verre il faut qu'on puisse le refroidir assez rapidement pour éviter la cristallisation. Lorsque le liquide entre en surfusion au dessous de T_f . La croissance peut théoriquement se produire en T_f et T_1 ; ce cependant la formation des germes initiaux nécessaires avant que la croissance puisse progresser se produit quant à elle est entre T_1 et T_2 . Pour éviter donc la cristallisation, il faut refroidir dans l'intervalle $[T_1, T_2]$ [7].

I-6 Les différents types de verres :

I-6-1 Verres naturels :

Les verres naturels sont formés dans la nature soit par des processus qui engendrant une élévation de température suivie d'un refroidissement brutal soit rarement, par des processus biologiques.

La vitrification naturelle se produit en général lorsque la lave éjectée par les volcans arrive à la surface de la croûte terrestre et subit un refroidissement brutal ou trempe rapide, on peut citer :

- les obsidiennes ayant une composition voisine de celle des verres industriels, ils sont colorés en noir, gris, brun rouge, par des impuretés (Fe, Mn, etc.) et contiennent moins de 3% d'eau.
- Les Pechstein sont colorés en noir, vert bleu ou rouge et contiennent plus de 3% d'eau.

I-6 -2 Verres industriels :

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance. Dans ce qui suit, nous passerons rapidement en revue les principaux types des verres.

I-6-2-1 Verres d'oxydes lourds :

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à bas d'oxydes légers tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes lourds tels que GeO_2 , As_2O_3 [8], Sb_2O_3 [9], TeO_2 [10]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 6-7 μm . Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux.

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

I-6-2-2 Verre d'halogénures :

Les verres d'halogénures (fluores et chlorures) forment une autre famille de verres inorganique. La famille des verres constitués à partir de BeF_2 est connue depuis fort longtemps. BeF_2 est un composé qui, à l'état liquide, peut être trempé pour former un verre. Les fluorobrylates ne présentent pas d'industriel en raison de leur réactivité vis-à-vis de l'eau atmosphérique. Les fluorures étant fortement ioniques, la cristallisation lors du refroidissement de la fonte est souvent inévitable. Dans ce cas le liquide ne peut être transformé en un verre. Cependant, l'effet de désordre structural occasionné par un mélange adéquat de divers fluorures entraîne une compétition entre les espèces cristallisations pouvant apparaître lors du refroidissement. Cette compétition peut être mise à profit pour interdire la transformation verre cristal. La mise en forme, et en particulier le fibrage en continu des verres de fluorures nécessitent une optimisation des compositions.

Les composés ZrF_4 , AlF_3 et GaF_3 se sont révélés être essentiels à l'obtention de verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Dans les verres à bases de ZrF_4 , on constate que l'ion zirconium est entouré d'un nombre variable d'ion F^- [11]. Cette disparité entre les polyèdres et le fait que les distances Zr-F soient très variables occasionnent un désordre analogue à la mixité des liaisons (liaisons partiellement

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

ionique et covalente). Ces derniers verres de fluorure à base d'atomes lourds transparents dans le visible transmettent aussi dans l'infrarouge (au moins jusqu'à 8 μ m). Leurs principales applications résident dans l'optique IR (fenêtre spectrale de l'atmosphère 3-5 μ m) et dans l'amplification optique pour les fibres optiques utilisées dans les télécommunications. Le verre de fluorure commercialisé est le ZBLAN qui est issu d'un mélange de fluorures de zirconium, baryum, aluminium et sodium. Les chlorures de métaux de transition peuvent pour certaines compositions et vitesses de trempe, donner lieu à des verres dont l'intérêt est essentiellement scientifique.

I-6-2-3 Verres chalcogénures :

Les éléments chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure, associés à des éléments des groupes IV et V sont à base des verres de chalcogénures. Le soufre comme le sélénium forment des verres usuels sont formés à partir associations d'éléments IV-VI ou IV-V. dans le ternaire Ge-As-Se le domaine de vitrification est très étendu.

Les verres de chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible et transparent dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10 μ m. Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente. Leur indice de réfraction est élevé est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion. Ce sont des matériaux de choix pour l'optique associée à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8-12 μ m) et pour le laser CO₂ dont la longueur d'onde d'émission est située à 10.6 μ m.

I-6-2-4 Verres métalliques :

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types : alliages métal-métalloïde (M₁M₂...), et alliages métal-métal.

Les verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement. Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes ; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées.

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

Les verres métalliques ont une forte résistance à la corrosion. Leur comportement est soit ferrimagnétique. La supraconductivité a été observée dans certains cas avec des températures de transition, soit plus élevées, soit plus basses que pur les phases cristallisées.

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Une vitrification superficielle de tels alliages par laser permet de les utiliser comme revêtement anti-corrosion.

I-6-2-5 Verres organiques :

Il s'agit de polymères vitreux. Ils sont largement utilisés en pratiques. On en connaît l'appellation commerciale : *plexiglass*, *altuglass* et équivalents. Ce sont des polyméthylmethacrylates. Il en existe beaucoup d'autres, comme ceux basés sur les radicaux vinyloxy, les poly carbonates nombre de composés organiques forment aussi des verres par refroidissement contrôlé. Ainsi le salol, le glycérol [12].

I-7 Formation d'un verre silice:

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-7-1 Verre à un composant (formateurs de réseau):

- Verre de silice (SiO₂): 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 (10⁵Pa.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 SiO₄ formant un réseau désordonné ; elle a des propriétés exceptionnelles, en plus de la réfractérité, une excellente résistance aux agents chimiques (sauf l'acide fluorhydrique et les alcalins), un faible coefficient de dilatation (~0,5×10⁻⁶) qui leur procure une très bonne résistance aux chocs thermiques, une bonne transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique.

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

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 lesquelles, on peut citer celle de J.F.Hyde de la société Corning, crée 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 les hublots de la navette spatiale pour résister aux énormes chocs thermiques suite à la rentrée dans l'atmosphère terrestre. De même qu'on a pu réaliser le miroir de télescope spatial Hubble ; mais la principale application de verre de silice et surtout la silice ultra-pure réside dans la production des fibres pour les télécommunications [13].

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. Nordberg appelé le procédé VYCOR. Une fonte du système $\text{SiO}_2\text{.B}_2\text{O}_3\text{.Na}_2\text{O}$ donne deux phases interconnectées en se refroidissant, l'une riche en silice formée de la composition suivante : 95% SiO_2 , 4% B_2O_3 , 1% Na_2O , 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

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

entre 900÷1200°C. Cette technique ne peut être utilisée que pour des objets à parois minces.

- Verre de B_2O_3 : 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 (BO_3). Des études du diagramme de rayons X [14,15] ont montré que l'enchaînement de ces trois unités (BO_3) constitue des groupements boroxols (B_3O_6), ces derniers forment alors un réseau irrégulier. Ce verre est coûteux et hygroscopique : c'est pourquoi, il n'est jamais utilisé seul mais entre dans de nombreuses compositions vitreuses industrielles.

- Verre de P_2O_5 : 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 (PO_4) distordus, et l'une de ses quatre liaisons est double. Il ne peut être utilisé seul à cause de sa grande hygroscopicité.

- Verre de GeO_2 : 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 tétraèdre (GeO_4) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La distance interatomique

Ge-O est de 0,174 nm et l'angle Ge-O-Ge moyen est de 133° [16]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle du verre B_2O_3 , mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible.

I-7-2 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: $SiO_2-B_2O_3$, SiO_2-GeO_2 , $SiO_2-P_2O_5$, et SiO_2-TiO_2 ; et soit par fusion directe, soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants.

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

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-7-3 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 donne 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. 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 permet l'étude de ces systèmes et de voir 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 sodo-calciques 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 à cause de leur faible coût 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 X 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.

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

- 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 (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 [17].

- Les oxydes dits formateurs de verre sont ceux qui sont aptes à la vitrification seuls ; Le plus important de ces formateurs pour ces applications est la silice SiO_2 ; sa température de fusion est très élevée 1725°C , et le liquide résultant à cette température est très visqueux, ce qui rend difficile les opérations d'élaboration et de mise en forme. Pour diminuer la température de fusion et fluidifier le liquide, on sait depuis longtemps qu'il faut ajouter un fondant. Considérant le cas de l'addition de Na_2O à la silice, on a donc un support d'oxygène supplémentaire, ce qui modifie et provoque la coupure des chaînes -O-Si-O-Si-O du réseau continu de la silice par l'introduction d'oxygènes non pontants.

Ce processus est montré sur la figure N°5 et il n'est pas limité aux verres de silice seulement, mais il peut se produire dans d'autres systèmes d'oxydes. Les oxygènes non pontant amènent une charge négative qui est compensée par l'ion Na^+ voisin. On appelle les oxydes qui produisent cet effet et affaiblissent le réseau **des modificateurs** de réseau. Les oxydes alcalins introduisent des discontinuités dans le réseau de silice, ce qui entraîne une réduction de la viscosité [18].

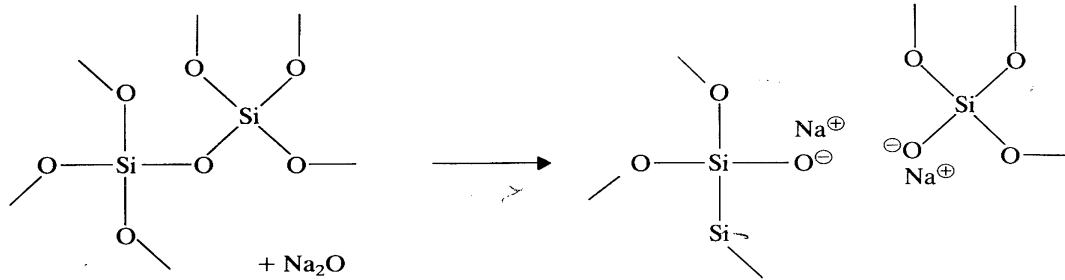


Figure I-5: Illustration schématique de l'effet de l'addition d'oxyde alcalin (exp Na₂O) à la silice [19].

I-8 Les verres d'oxydes d'antimoine :

I-8-1 Rappel historique des verres de Sb₂O₃ :

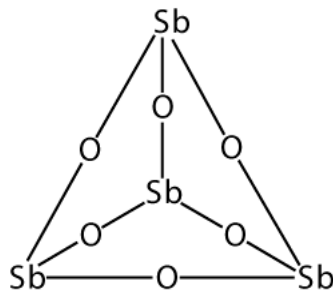
L'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ a été considéré comme formateur de verre d'après Zachariazen en 1928 [20]. En 1939 Kordes rapporte qu'il a obtenu un verre pur Sb₂O₃ sous certaines conditions : fusion en nacelle scellée et hypertrempe [21]. Hedden et Kinde en 1956 [22] ont obtenu des systèmes ternaires Sb₂O₃-Al₂O₃-R₂O (R = Na, K), les systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mol) de bore tels que Sb₂O₃-B₂O₃-R₂O (R=Li, Na, K) [23]. Les verres d'antimoine se caractérisent par une large fenêtre de transmission dans l'infrarouge comme ont démontré les verres Sb₂O₃-Tl₂O₃ ou Sb₂O₃-Cs₂O₃ [24].

En 1984, Dubois et al. [25] sont, sans doute, les premiers à s'intéresser de très près aux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine. Un grand nombre de compositions vitreuses à base d'oxyde d'antimoine et d'halogénures ont été mis en évidence. L'ensemble des résultats obtenus par Dubois et al. ont fait l'objet d'un brevet [26]. Ahmed et Holland ont obtenu des systèmes Sb₂O₃-PbCl₂-ZnCl₂ [27]. M.Glémot présente les verres Sb₂O₃-PbCl₂-NaCl₂ et Sb₂O₃-PbCl₂-MCl₂ (avec M= Sr, Ba, In, BiO) [28].

Les verres d'antimoine se caractérisent par une large fenêtre de transmission dans l'infrarouge jusqu'à 8µm et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, une stabilité thermique élevée. Ces verres sont caractérisés par de faibles duretés (<300Kg/mm²) en comparaison avec celles des verres silicatés (500-700Kg/mm²) ou boratés (300-500Kg/mm²) [29]. La température de synthèse ces verres au alentour de 700-900°C suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice (1700°C) [30].

I-8-2 Définition Les verres d'antimoine :

L'antimoine se distingue par un grand éclat et il possède une couleur blanc d'argent tirant un peu sur le bleuâtre et d'autant plus que le métal est moins pur. Précipite par le zinc de ses dissolutions, il forme une poudre noire. L'antimoine fondu présente, lorsqu'il s'est solidifié lentement, une structure grossièrement lamelleuse ; si le métal s'est au contraire refroidi rapidement, sa structure est grenue et cristalline. L'antimoine, comme ses isomorphes le bismuth, l'arsenic et le tellure, cristallise dans les formes du système hexagonal. Son poids spécifique serait entre 6,6 et 6,8. D'après Schröder il s'élève à 6,697 (celui de l'eau à 4° étant 1) [31].



Trioxyde d'antimoine

Figure I-6 : la forme de trioxyde d'antimoine.

I-8-2-1 La structure d'oxyde d'antimoine:

Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃, existe sous deux variétés cristallines : la sénarmontite, variété cubique qui est stable jusqu'à 570°C ; et la valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de 650°C [32]. Ces deux structures sont schématisées sur la figure (7) :

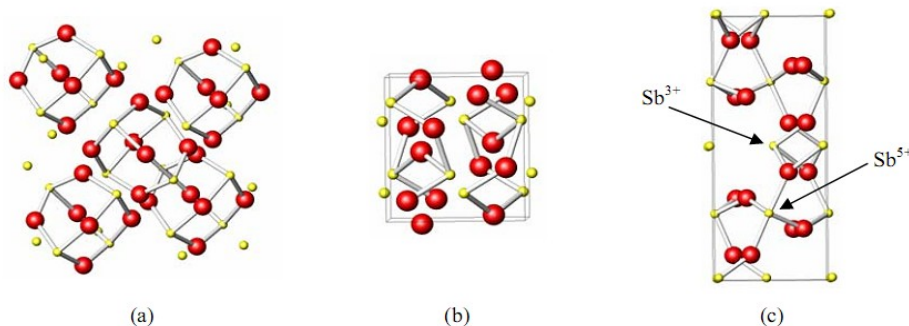
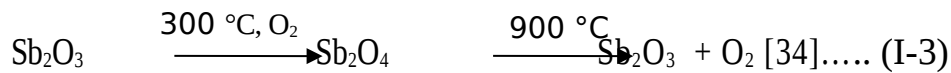


Figure I-7: La structure d'oxyde d'antimoine.

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes, Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones [33]. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine.

Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb (III, V) [1]. Sb_2O_4 se décompose au-delà de $900^\circ C$ en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxyde. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



Le Sb_2O_3 participe dans le réseau verre avec l'unité structurale SbO_3 et peut être considéré comme des tétraèdres à trois oxygènes aux angles et une seule paire d'électrons d'antimoine (Sb^{3+}) dans le quatrième angle, localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb. La déformation de cette paire peut amener probablement des verres à base de cet oxyde à présenter une susceptibilité optique non linéaire [35].

I-8-2-2 Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde d'antimoine :

I-8-2-2-1 Les propriétés physiques:

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic (moins de 1 %, pouvant être ramené à moins de 0,1 % dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau (0,014 g/l à $30^\circ C$). Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- ✓ Masse molaire : 291,52.
- ✓ Point de fusion : $656^\circ C$ (en l'absence d'oxygène).
- ✓ Point d'ébullition : $1\ 425^\circ C$ (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre Cette température)
- ✓ Densité : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique)

- ✓ Tension de vapeur : 133 Pa à 574 °C
- ✓ Densité de vapeur (air = 1) : 19,8 à 1 560 °C [36].

I-8-2-2-2 Propriétés chimiques:

Le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition du verre et de la solution altérante. Ce mécanisme est lent à température ambiante.

Le trioxyde d'antimoine est amphotère. Dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides polyantimoniés complexes ; dans les solutions basiques, il se dissout avec formation d'antimoniates. C'est un réducteur, il est cependant facilement réductible en antimoine ; et en trihydrure d'antimoine SbH_3 , gaz très toxique [37].

I-8-3 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 polystères et plastiques. Un autre intérêt est qu'il permet de solubiliser les oxydes de terres rares dans les verres [38]. Le tableau N°3 suivant présente les variétés d'oxyde d'antimoine avec leurs caractéristiques physiques [39]. Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 est un oxyde très stable, il est insoluble dans l'eau, dans les acides nitriques et sulfuriques [40].

CHAPITRE 01 : Généralité sur le verre

Nom	Formule	Mol wt	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction	Densité	T _f (°C)	Te (°C)
tétraoxyde	Cervantite, nat Sb ₂ O ₄ (Sb ₂ O ₃ .Sb ₂ O ₅)	307,5	Poudre blanche, 2,00	5,82	-0,930	-
trioxyde	Sénarmontite, nat Sb ₂ O ₃ (ou Sb ₄ O ₆)	291,5	Poudre blanche, 2,087	5,2	656	1550 subl
trioxyde	Valentinite, nat Sb ₂ O ₃ (ou Sb ₄ O ₆)	291,5	Coloré ; 2,18, 2,35, 2,35	5,67	656	1550

Nom	Formule	Mol wt	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction	Densité	T _f (°C)	Te (°C)
tétraoxyde	Cervantite, nat Sb ₂ O ₄ (Sb ₂ O ₃ .Sb ₂ O ₅)	307,5	Poudre blanche, 2,00	5,82	-0,930	-
trioxyde	Sénarmontite, nat Sb ₂ O ₃ (ou Sb ₄ O ₆)	291,5	Poudre blanche, 2,087	5,2	656	1550 subl
trioxyde	Valentinite, nat Sb ₂ O ₃ (ou Sb ₄ O ₆)	291,5	Coloré ; 2,18, 2,35, 2,35	5,67	656	1550

Tableau I-3 : Constantes physiques des constituants inorganiques

II Rappels sur Les Méthodes de caractérisation des verres :

Divers méthodes physiques sont mises en œuvre pour caractériser les verres. Dans la plupart des cas, la diffusion des rayonnements est le moyen le plus fructueux. Le tableau suivant présente ces méthodes et leur type de caractérisation.

Méthode	Type de caractérisation
diffraction X	FDR, cristallinité, nature des produits de cristallisation
diffraction de neutrons	FDR, cristallinité, nature des produits de cristallisation
Infrarouge, Raman	symétries locales
Microscopie électronique	ordre à moyenne distance, texture
RMN	symétries locales, propriétés dynamiques
Mössbauer	symétries locales, déplacement chimique
EXAFS	Déplacement chimique, FDR
RPE	impuretés paramagnétiques, défauts paramagnétiques
spectroscopie UV, visible	transitions électroniques, sondes locales
ATD, DSC	Températures caractéristiques, capacité thermique.

Tableau II-1 : Quelques méthodes de caractérisation des matériaux non cristallins.

(FDR) Fonction de distribution radiale [41].

II-1 Les Méthodes physiques :

II-1-1 Diffraction aux rayons X:

Cette méthode de routine, facile à mettre en œuvre ne s'applique qu'à des systèmes à l'état cristallin (arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs). Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires (d), plus ou moins denses, qui sont désignés par leurs indices de miller (h, k, l). Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique)



Figure II-1 : Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE

Le verre contrairement au cristal présente un désordre qui peut être observé en diffraction x (voir Figure II-1). En effet, les spectres de DRX présentent des larges bosses (halos) créés par des distributions de raies liées au désordre structurale, avec l'absence de raies discrètes caractérisant une substance cristalline.

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

Cette technique est utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par:

Si λ est la longueur d'onde de la radiation et d est la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant, alors les directions 2θ de l'espace dans lesquelles on aura des pics d'intensité (le 0 pour 2θ étant la direction du faisceau incident) vérifient :

$$2d\sin\theta=n\lambda\dots\dots\dots (II-1)$$

Avec :

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
 θ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X [42].

II-1-2 Les Propriétés optiques :

La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les notions de transmission et réflexion qui en découlent. Si l'on y ajoute l'absorption, la diffusion et la dispersion de la lumière, on a une description assez complète de l'interaction entre le verre et la lumière. Certains composants du verre peuvent absorber sélectivement une ou plusieurs longueurs d'onde de la lumière blanche : la conséquence en est la couleur des verres.

II-1-3 Transmission Infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 700nm et 1mm. L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR : de 0,7 μm à 1,4 μm), IR moyen (MIR :

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

de 1,5 à 3 μm) et IR lointain (de 3 μm à 1 000 μm). Leurs limites approximatives sont mentionnées dans le tableau suivant :

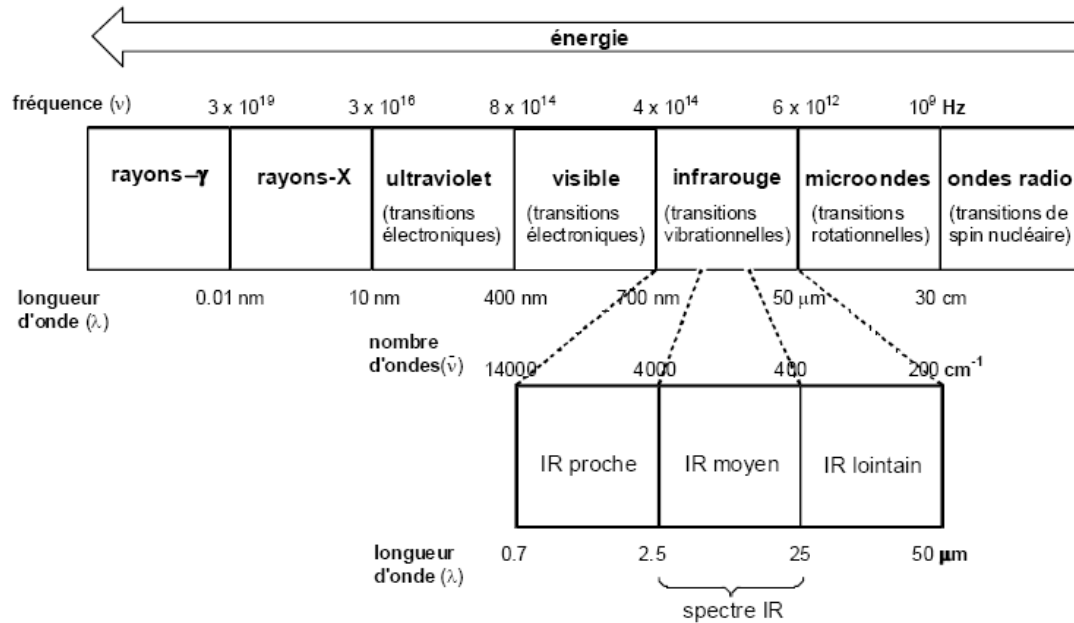


Tableau II-2 : Domaines spectraux dans L'IR.

Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant de verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques qui sont déterminés par les masses des atomes constituants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région 1 à 100 μm qui correspond au domaine de la spectrographie infrarouge.

Ces absorptions sont quantifiées; la coupure multiphonon dépend des masses des atomes X, Y et de la force du lien:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f}} \dots\dots\dots (II-2)$$

Avec c : célérité de la lumière.

f : constante de force de la liaison.

$\mu = M_X M_Y / (M_X + M_Y)$: masses réduite des vibrations.

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

Les vibrations de liaison de faible fréquence de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds (faible μ et μ élevée) [9,10] dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes.

A- Rappels sur la spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires car les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau.

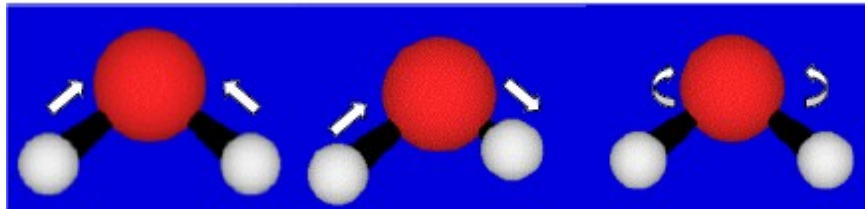


Figure II-2 : modes de « stretching » symétrique (à gauche) et anti-symétrique (au centre) et mode de « bending » (à droite) pour une molécule d'eau. Les flèches blanches indiquent le déplacement des atomes d'hydrogène (clairs) par rapport à l'atome d'oxygène (foncé).

Dans le cas de matériaux vitreux, l'interprétation des spectres infrarouge s'appuie sur l'attribution des spectres de phases cristallines voisines à condition que les unités structurales, existant dans le cristal, soient de même type que celles présentes dans les verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires mais avec un élargissement des bandes.

B- Le dispositif théorique :

L'analyse par infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Les composés organiques ont en effet la particularité de posséder des liaisons inter-atomiques qui entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques.

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corrélés à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même (C-H, C-O, C-C, ...) mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge. Le spectre infrarouge d'une solution organique comme le vin ou le moût présente donc des absorptions, à certaines longueurs d'onde, caractéristiques des différentes molécules présentes. Cet appareil permet la détection de nombreux paramètres.

C- Le dispositif expérimental :

Il existe deux sortes de spectromètres Infrarouge : les spectromètres à balayage et les spectromètres à transformée de Fourier. Au laboratoire, nous disposons d'un spectromètre Infrarouge Perkin Elmer GXFT-IR (figure II-3) à transformée de Fourier (interféromètre de Michelson) dont le principe est schématisé ci-dessous.

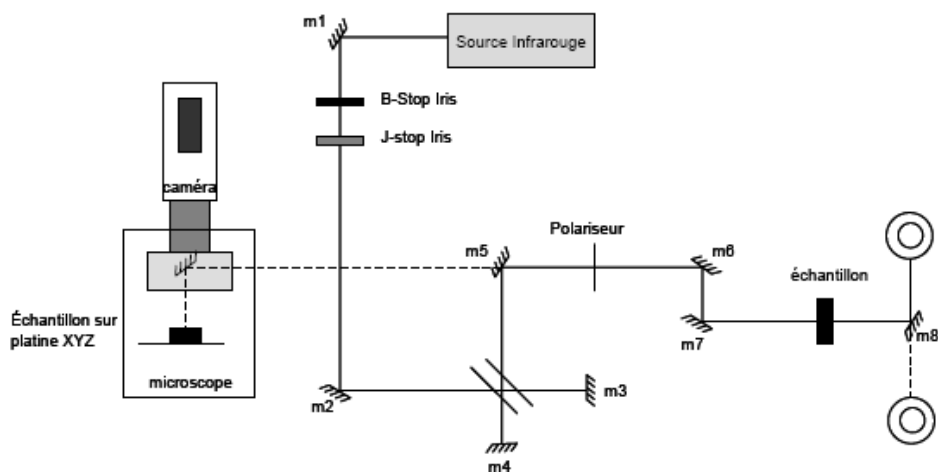


Figure II-3 : Spectromètre Infrarouge : ce dispositif permet d'obtenir des spectres d'absorption Infrarouge.

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

Il est possible aussi de sélectionner la zone sondée grâce à l'objectif du microscope et de faire soit des mesures en réflexion soit en transmission.

Deux types de sources étendues sont disponibles :

Une lampe halogène tungstène protégée par du quartz qui produit le rayonnement proche Infrarouge. Un filament chauffé à 1350 K qui fournit le rayonnement dans le moyen et lointain IR.

Le faisceau Infrarouge émis par la source est réfléchi sur le miroir fixe m1 puis passe à travers le B-Stop (beamsplitter stop) dont l'ouverture (21,2 mm) définit l'énergie du faisceau qui arrive sur l'interféromètre de Michelson et empêche ainsi la saturation du détecteur. Puis, il passe par le J-Stop (Jacquinot stop) qui joue sur la résolution de l'appareil. Dans le cadre de notre étude, le J-stop a un diamètre de 12,5 mm, ce qui correspond à une résolution de l'interféromètre de 4 cm^{-1} . Après l'interféromètre, le faisceau peut être soit dirigé vers le microscope soit vers le détecteur MIR (Medium Infra-Red) ou FIR (Far Infra-Red). Dans le premier cas, il est possible de choisir la taille de la surface que l'on veut analyser puis d'effectuer des mesures en réflexion et en transmission. Dans le second cas, le miroir mobile m5 tourne afin de rediriger le faisceau sur l'échantillon : la configuration est macroscopique car le faisceau n'est pas focalisé sur la surface.

En ce qui concerne le détecteur, l'appareil dispose d'un détecteur pyroélectrique (composé d'un cristal de sulfate de triglycérine), le DTGS (Deuterated TriGlycerine Sulfate) refroidi par effet Peltier. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de Fourier [41].

II-2 Méthodes thermiques :

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC):

La DSC est un instrument qui permet de déterminer le comportement thermique des matériaux. Cette technique est basée sur le principe de mesurer le flux thermique pour que la température de l'échantillon augmente d'une façon régulière. (vitesse de chauffe = 10°C); ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre C_p à une température donnée.

Comme le verre est défini comme un liquide surfondu figé. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température donnée, appelée température

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

de transition vitreuse T_g . La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci, le verre est mou. La mobilité ionique est alors négligeable. De ce fait, les différents constituants du verre pourront migrer dans la phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable: les cristaux. Le début de cette transformation verre - cristal a lieu à une température donnée notée T_x . La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré sera notée T_p . Après la cristallisation vient la fusion. La température à laquelle s'opère cette transformation est notée T_f [48].

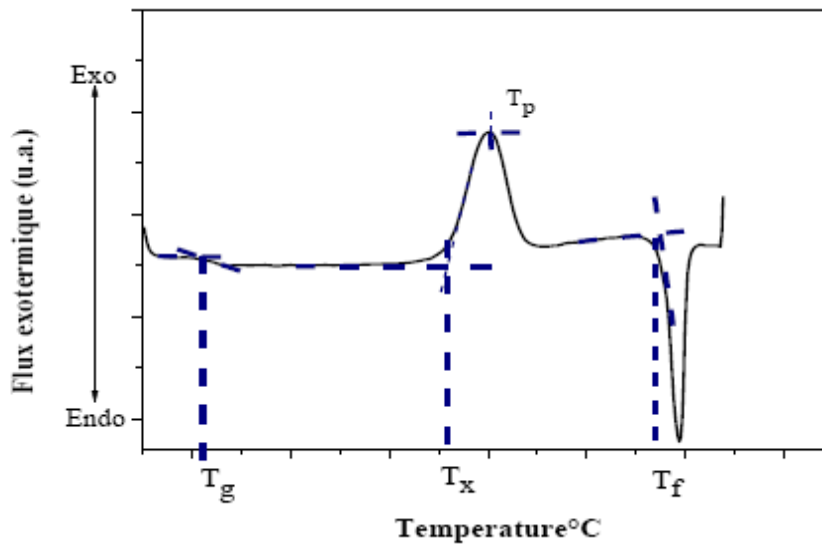


Figure II-4 : Courbe de DSC d'un échantillon d'un verre.

A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse T_g , traduite par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermogramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : La température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation T_p au sommet du pic.

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

Après le pic de cristallisation, la matière se trouve dans un état solide et le thermogramme se présente en un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé. L'augmentation de température conduise à la fusion de l'échantillon qui se manifeste par un pic endothermique, car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion T_f au début de ce pic de fusion.

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

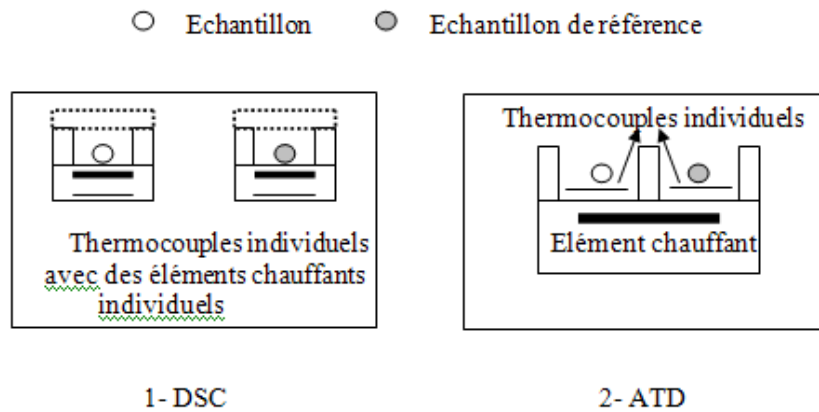


Figure II-5 : descriptif des appareils thermiques différentiels DSC et ATD [22].

Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, un échange de chaleur accompagne ces transformations. Ces changements peuvent être reproduits en augmentant la température du matériau. L'enregistrement de ces expériences peut avoir lieu grâce aux techniques ATD ou DSC. La description de ces deux techniques sera comme suit :

Le but des systèmes thermiques est d'enregistrer la différence entre les changements des enthalpies que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps.

La différence entre les deux techniques réside dans le fait que la DSC est pourvu de deux éléments chauffants, l'un pour la nacelle renfermant l'échantillon et l'autre pour la nacelle renfermant la référence (Figure II-5). Ainsi la température de la tête de mesure de référence l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la tête de la référence s'ajuste de façon continue et automatique.

CHAPITRE 02 : Les Méthodes de caractérisation des verres

Les échantillons de 10 à 20mg sont mis dans des nacelles en aluminium avec des couvercles scellés. La détermination des différentes températures caractéristiques des verres ne nécessite pas de mettre d'échantillon référence dans la deuxième nacelle. L'analyse s'effectue par l'enregistrement du changement de chaleur exothermique ou endothermique en élevant la température avec une loi de chauffe bien déterminée (souvent la vitesse de montée de la température est de 10°C/min). La température maximale utilisée est 600°C limitée par utilisation de nacelles en aluminium. La courbe de DSC d'un échantillon de verre aura la forme décrite dans la figure 4, où l'on remarque qu'il y a différentes inflexions de la courbe dans plusieurs régions.

La température de transition vitreuse T_g est déterminée par l'intersection du palier de la ligne de base et la ligne oblique de l'inflexion endothermique. Elle décrit le changement d'état du verre par le passage de l'état solide à l'état semi liquide. Ces deux états sont caractérisés par des chaleurs spécifiques différentes ce qui explique l'inflexion endothermique observée au passage de la température T_g . Dans l'état semi liquide, le verre est dans un état mou. La viscosité du verre atteint des valeurs permettant la mobilité d'ions qui constituent le verre, ce qui facilite le réarrangement structural pour donner naissance à une structure stable thermodynamiquement : c'est le cristal. Cette formation s'accompagne d'un dégagement important de chaleur, le sommet de ce pic détermine la température de fin de cristallisation T_p , alors que la température de début de cristallisation T_x est déterminée par l'intersection de la ligne horizontale et la ligne oblique du pic exothermique. L'augmentation de la température permet d'atteindre la fusion de l'échantillon qui se manifeste par un pic endothermique. La détermination de la température de fusion T_f par l'intersection du palier de cristallisation et la ligne oblique de l'inflexion endothermique [2].

III-1 Préparation de verre :

Le verre est préparé par un mélange de 3g des produits de départ selon les compositions choisies et mixés dans des creusets sodocalcique (chauffé à température voisinant 800°C). 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-1), de précision 10^{-3} g. Le mélange est ensuite mis dans les creusets pour ensuite procéder à la synthèse du verre. Les oxydes alcalins ajoutés sont sous forme de carbonate qui donne lieu à des composés oxydes par dégagement de CO_2 lors de la fusion du verre.



Figure III-1: Balance KERN PLS360-3.

III-1-1 Les compositions de verre : (Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO)

La série de verre du système quaternaire Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO choisie pour notre étude ont des concentrations molaires selon le tableau III-1. Le rapport $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{WO}_3=6$ est maintenu constant et les différents verres élaborés ont un taux de PbO variable de 10 (% mol) en substituant Sb_2O_3 alors que l'oxyde alcalin reste constant 10 (% mol).

Chapitre 03 : Techniques expérimentales et résultats

Verre	FRACTION MOLLAIRE%			
	Sb ₂ O ₃	Li ₂ O	WO ₃	PbO
SLWP1	68.57	10	11.43	10
SLWP2	60	10	10	20
SLWP3	51.43	10	8.57	30
SLWP4	42.86	10	7.14	40
SLWP5	34.29	10	5.71	50

Tableau III-1 : les pourcentages des oxydes formateur de système de verre (Sb₂O₃- Li₂O- WO₃- PbO).

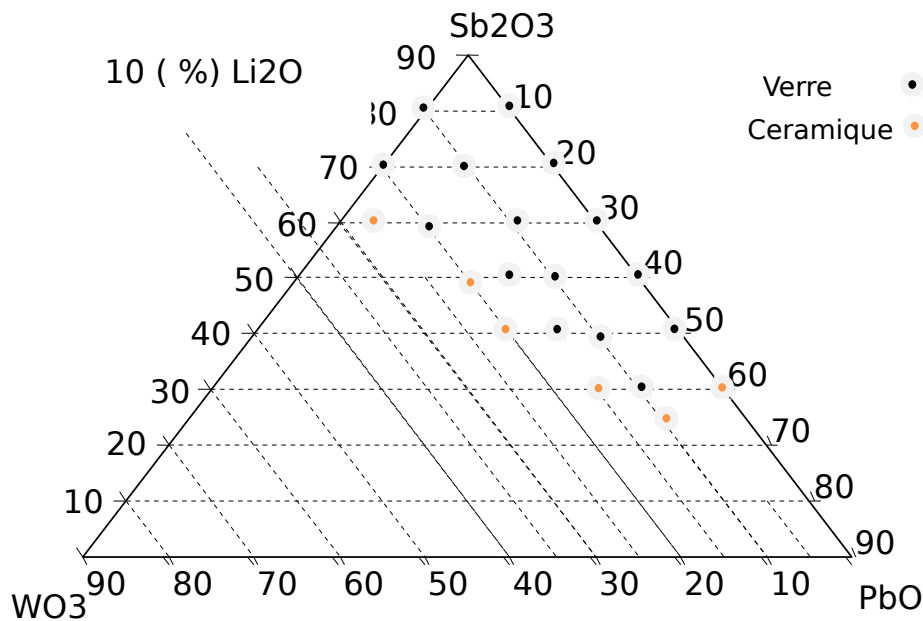


Figure III-2 : Formation de système de verre dans le système : (Sb₂O₃- Li₂O- WO₃- PbO).

III-1-2 La synthèse des verres:

Le creuset est chauffé à température voisinant 900°C sur une flamme d'un bec benzène. L'oxyde de lithium qu'est ajouté sous forme de carbonate donnant lieu a des composés oxydes par dégagement de CO₂, visible sous forme de fumée après barbotage dans le bain de fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes compté dés la fusion totale du bain – visible à travers le creuset- cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collées sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton

Chapitre 03 : Techniques expérimentales et résultats

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

a. 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.

b. 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 $T_g-20^\circ\text{C}$.

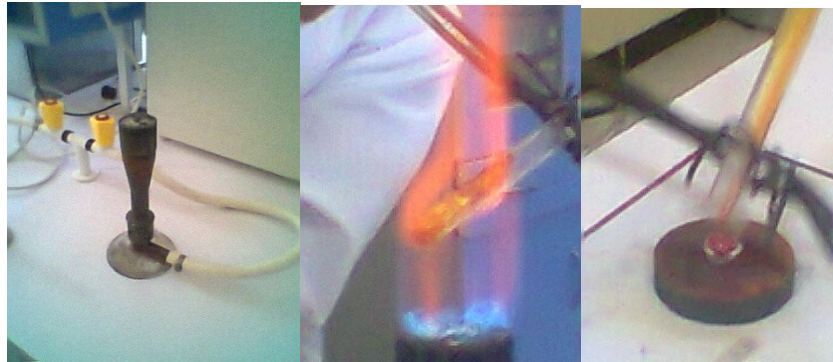


Figure III-3 : Procédure de synthèse des verres.

III-1-3 Recuit du verre:

Le recuit pendant plusieurs heures à la température voisinant à température de transition vitreuse (270°C) 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 refroidi 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 (III-2).



Figure III-4: Etuve recuit des verres de type Heraeus.

III-2 Températures caractéristiques :

Les températures caractéristiques et le critère de stabilité thermique des échantillons des verres élaborés dans le système (Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 - PbO) ont été déterminés par l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ils sont présentés dans le tableau III-2.

Composition	Tg	Tx	Tc	Tx-Tg	densité
SLWP1	287	382	428	95	5.443
SLWP2	290	390	420	100	5.67
SLWP3	290	363	420	70	5.899
SLWP4	286	366	394	80	6.149
SLWP5	280	351	394	71	6.384

Tableau III-2 : Températures caractéristiques des verres étudiés.

III-4 Recristallisation des verres:

Les verres sont mis dans le four avec réglage de température et temps défini pour provoquer la recristallisation de verre. La température choisie est inférieure à la température de cristallisation T_p pour provoquer une cristallisation homogène et pas subite. Pour se faire, les verres sont dévitrés à la température 405°C avec un temps de maintien égale à 4 heure. Cette opération est effectuée dans un four à moufle du type Nabertherm B170 tel qu'il illustré dans la figure III-5.



Figure III-5: four Nabertherm 30-3000 ° C controllers B170.

Percentage (%)	50% PbO	40% PbO	30% PbO	20%PbO	10%PbO
Avant la recristallisation					
Après la recristallisation					

Tableau III-3: recristallisation des échantillons des verres (Sb_2O_3 -10 Li_2O - WO_3 -PbO).

III-4 Résultats et discussions :

III-4-1 Spectre de diffraction aux rayons X :

A- Spectre de Sb_2O_3 :

Les diffractogrammes X obtenus pour la poudre d'antimoine commerciale et l'antimoine fusionné et refroidie sont représentés sur la figure III-6. La poudre commerciale se cristallise dans une structure appelée sénarmontite, tandis que la poudre ayant subi la fusion se cristallise dans une structure dite valentinite. De ce fait, la structure du verre de Sb_2O_3 étant similaire au verre cristallisé est similaire à la

valentinite qui est constituée par une double chaîne infinie formant un empilement lamellaire bidimensionnelle.

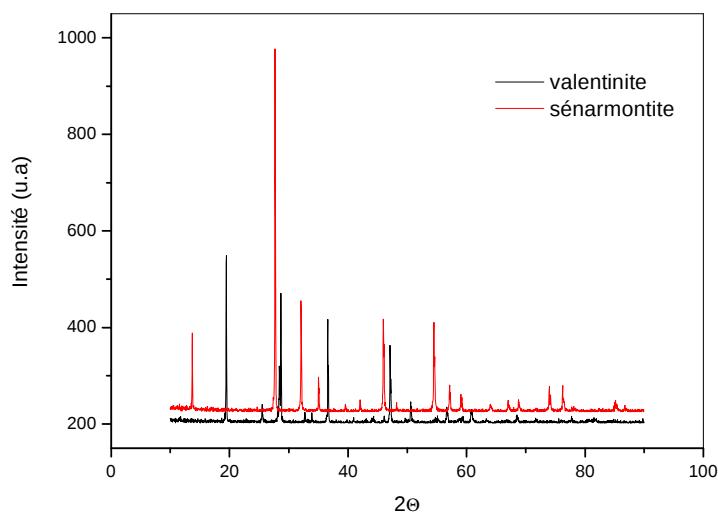


Figure III-6 : Spectre de diffraction de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.

B- Spectres des verres élaborés :

Sur la figure III-7, on représente les spectres de diffraction aux rayons X DRX des verres recristallisés contenant 10 et 20 (% mol) de PbO . On peut constater que les pics les plus intenses correspondent à Sb_2O_3 dans ces deux formes cristallines : Sénarmontite (traits noirs) et valentinite (traits rouge). La présence des formes de l'oxyde d'antimoine pourrait bien traduire la transition de la sénarmontite vers la valentinite au cours du traitement thermique subit aux verres. L'influence des autres composés (PbO , WO_3 et Li_2O) est infiniment observée.

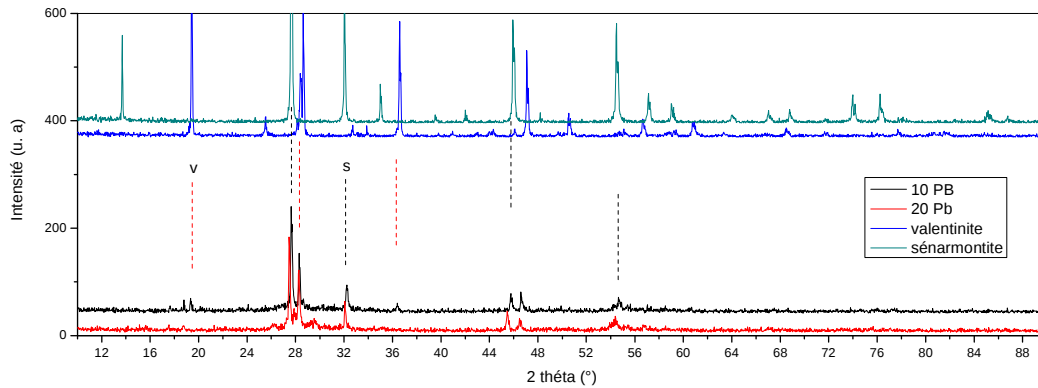


Figure III-7 : Spectre de diffraction de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.

L'analyse des phases cristallines observées dans les spectres est effectuée par l'utilisation du logiciel PCPDFWIN des données de diffraction aux rayons X.

Sur les spectres de DRX des verres nommées 10Pb et 20Pb, le dépouillement a été fait sur les possible phase composées des contributions de tous les oxydes du verre à savoir Sb_2O_3 , Li_2O , WO_3 , PbO et en plus possibilité d'incorporation des molécules d'eau dans le verre. Notre analyse à mener à identifier les phases suivantes : Li_2PbO_3 , Li_8PbO_6 et $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$. Les fiches PCPDF des trois phases sont illustrées dans les figures III- 9, 10 et 11.

Dans la première phase Li_2PbO_3 de structure monoclinique, l'oxyde de plomb occupent des sites tétraonaux de la sorte $[\text{PbO}_4]$, signifiant un rôle formateur de PbO . Alors que dans phase Li_8PbO_6 de structure rhomboïdale ou les ions Pb sont entourés de six oxygènes et occupent des sites hexagonaux. Dans ce cas l'oxyde de plomb joue le rôle de modificateur de réseau par la création d'unités hexagonales $[\text{PbO}_6]$. Par cette analyse on peut conclure que l'oxyde de plomb entre dans le verre par la création d'unités $[\text{PbO}_4]$ et $[\text{PbO}_6]$.

L'oxyde de tungstène, bien que son taux est très bas pourra bien former une phase cristalline $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$. Cette phase pourra être écrite de la sorte $\text{Li}_2\text{O}-5\text{WO}_3$. Dans ce cas, les ions de tungstène sont de valence 6 (W^{6+}) et occupent des sites hexagonaux.

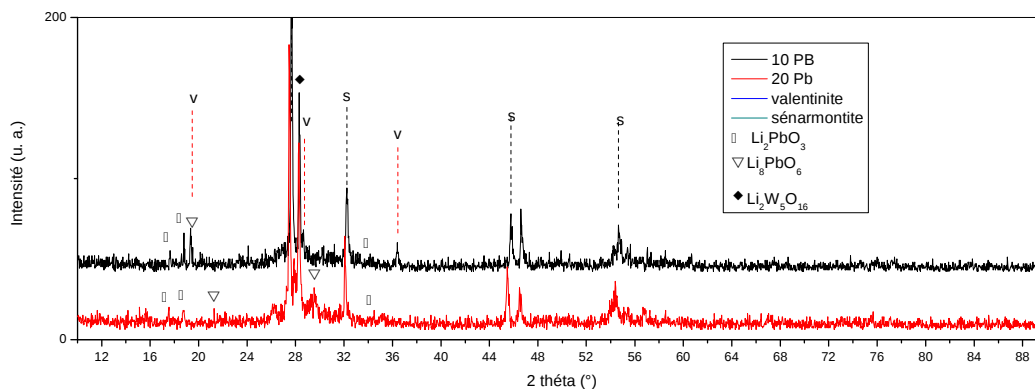


Figure III-8: Spectres de DRX des verres cristallisés 10Pb et 20Pb.

37-0906 Wavelength= 1.54056 *

Li2PbO3

Lithium Lead Oxide

2θ	Int	h	k	l
17.559	100	[0	0	2]
18.893	25	1	1	0
20.611	25	0	2	1
23.799	15	1	1	2
27.786	12	1	1	2
32.511	5	0	2	3
33.160	60	2	0	0
33.160	60	1	3	1
34.773	40	1	3	1
34.773	40	2	0	2
35.471	15	0	0	4
38.009	5	2	2	1
38.913	5	0	4	1
39.738	1	2	2	2
40.498	30	2	0	2
40.606	50	1	3	3
42.006	2	0	4	2
43.082	5	1	1	4
44.497	20	1	3	3
44.548	10	2	0	4
48.923	2	0	2	5
50.924	2	2	4	1
50.924	2	1	5	0

Rad.: CuKα λ: 1.54178 Filter: d-sp: Guinier
 Cut off: Int.: Film I/lor.:
 Ref: Brazel, B., Hoppe, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., 38, 661 (1983)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)
 a: 5.4860(16) b: 9.4951(22) c: 10.2735(27) A: 0.5778 C: 1.0820
 α: β: 100.11(3) γ: Z: 8 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.785 Dm: 6.800 SS/FOM: F20 = 25(.0175 , 45)

Heating of mixtures of Rb2 Pb O3 and Li2 O in Ag-cylinders at 600 C, 100 days. High temperature form. C.D. Cell: a=10.274, b=9.495, c=5.486, β=100.11, a/b=1.0820, c/b=0.5778, S.G.=A2/a(15). Quartz. PSC: mC48. Mwt: 269.08. Volume[CD]: 526.84.

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 1.30

Figure III-9 : Fiche PCPDFWIN Li₂PbO₃.

Chapitre 03 : Techniques expérimentales et résultats

36-1348		Wavelength= 1.54056					*
Li8PbO6		2 θ	Int	h	k	l	
Lithium Lead Oxide		16.971	50	0	0	3	
		19.301	100	1	0	1	
		21.681	75	0	1	2	
		29.411	35	1	0	4	
		32.211	25	1	1	0	
		34.171	25	0	1	5	
		36.632	60	1	1	3	
		37.832	20	0	2	1	
		39.182	20	2	0	2	
		44.172	15	0	2	4	
		44.672	10	1	0	7	
		47.662	5	2	0	5	
		47.842	35	1	1	6	
		50.332	8	0	1	8	
		50.522	15	2	1	1	
		51.612	18	2	1	2	
		52.632	5	0	0	9	
		55.742	10	1	2	4	
		56.172	5	0	2	7	
		57.462	18	3	0	0	
		58.723	13	2	1	5	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Mono d-sp: Guinier Cut off: Int.: I/lor.: Ref: Brazel, B., Hoppe, R., Z. Anorg. Allg. Chem., 515, 81 (1984) Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}$ (148) a: 5.5509(4) b: c: 15.6413(17) A: C: 2.8178 α : β : γ : Z: 3 mp: Ref: Ibd. Dx: 4.282 Dm: 4.240 SS/FOM: F $_{21}$ = 98(.0097 , 22)							
Quartz used as an internal stand. PSC: hR15. To replace 26-851. Mwt: 358.72. Volume[CD]: 417.38.							

Figure III-10 : Fiche PCPDFWIN Li₂WO₃.

28-0600		Wavelength= 1.54056				
Li2W5O16		2 θ	Int	h	k	l
Lithium Tungsten Oxide		14.068	2			
		14.414	2			
		14.978	2			
		18.906	<2			
		24.780	10			
		28.217	100			
		28.493	45			
		30.484	<2			
		33.928	2			
		35.597	2			
		36.649	2			
		37.120	7			
		38.268	<2			
		38.609	<2			
		46.283	<2			
		49.496	5			
		50.077	10			
		54.231	<2			
		55.294	<2			
		57.166	2			
		57.953	5			
		58.763	<2			
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: d-sp: Cut off: Int.: Estimation I/lor.: Ref: Parmentier et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 1743 (1972) Sys.: S.G.: a: b: c: A: C: α : β : γ : Z: mp: Ref: Dx: Dm: SS/FOM: F = Mwt: 1189.12.						

Figure III-11 : Fiche PCPDFWIN Li₂W₅O₁₆.

III-4-2 Spectroscopie infrarouge :

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectromètre Brucker. Le domaine de mesure s'étend de 4000 à 400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹.

En pratique, on prépare des pastilles à base de bromure de potassium KBr, ou une petite quantité de matière est diluée afin d'avoir un bon signal et éviter sa saturation, donc, pour ne pas observer une accumulation de bandes d'absorption. On pèse une quantité de 200mg de fine poudre de KBr et 2mg de l'échantillon de verre étudié.

Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis en met le

mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression ; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 10mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans l'appareil de mesure d'absorption dans l'infrarouge pour déterminer sa transmittance dans la région de longueur d'onde colore fixer.

A. Spectre infrarouge d'antimoine :

Les spectres FTIR de Sb_2O_3 (poudre de départ) et Sb_2O_3 trempé sont totalement différents, le premier correspond à la variété cristalline sénarmontite et le second à la valentinite. Toutes ces deux variétés ont été décrites au chapitre I. Puisque au cours du chauffage, Sb_2O_3 subit un changement de structure à une température supérieure à 600°C , soit une transition de structure de la sénarmontite à la valentinite. Les verres à base de Sb_2O_3 ont une structure vitreuse similaire à la valentinite. Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et l'oxyde de plomb, sont représentés dans la figure III-12. La variété de Sb_2O_3 sénarmontite présente les modes de vibration ν_1 (952cm^{-1}), ν_2 (600cm^{-1}), ν_3 (750cm^{-1}) et ν_4 (500cm^{-1}). Alors que le spectre de la variété valentinite présente un changement vers les petites longueurs d'ondes ν_1 (690cm^{-1}), ν_2 (539cm^{-1}), ν_3 (590cm^{-1}) et ν_4 (463cm^{-1}).

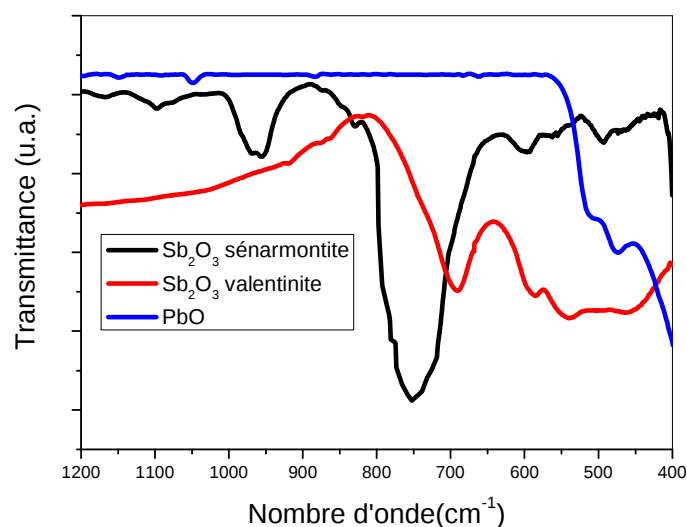


Figure III-12 : Spectre FTIR de PbO , Sb_2O_3 valentinite et Sb_2O_3 sénarmontite.

B- Spectre infrarouge les échantillons de verre: ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PbO}$) :

Chapitre 03 : Techniques expérimentales et résultats

Spectres infrarouges dans l'intervalle [4000-1000 cm^{-1}] :

La figure II-13 illustre les spectres FTIR dans l'intervalle [4000-1000 cm^{-1}] des verres élaborés. On constate la présence d'une large bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} , qui est assignée au mode de vibration des ions hydroxyle (OH). Cette bande provient de la contamination par l'eau durant le procédé de synthèse. Une seconde bande d'absorption intense est observée alentour de 1624 cm^{-1} qui correspond aux groupements de H₂O et sa présence est due essentiellement à l'eau adsorbée à la surface des pastilles de KBr lors des mesures. Une autre bande centrée vers 2400 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de la molécule CO₂ et qui provient généralement de l'atmosphère de la cellule de mesure du Spectrophotomètre.

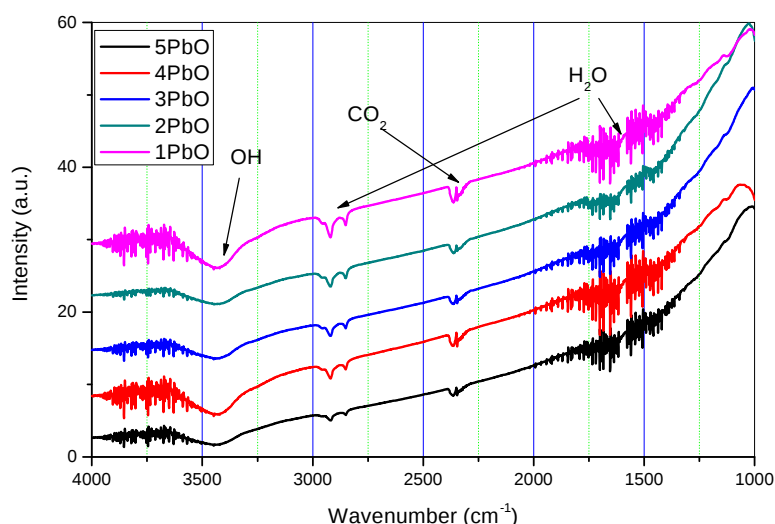


Figure III-13 : Spectres infrarouges dans l'intervalle [4000-1000 cm^{-1}] des verres étudiés.

Spectres infrarouges dans l'intervalle [1100-400 cm^{-1}] des verres étudiés :

La figure III-14 illustre les spectres FTIR dans l'intervalle [1100-400 cm^{-1}] des verres élaborés. On observe la présence de trois bandes d'absorption situées à 450, 590 et 700 cm^{-1} qui sont attribuées à la variété valentinite de Sb₂O₃. L'effet d'insertion de PbO est manifesté par le déplacement du centre de la bande à 590 cm^{-1} vers les petits nombres d'onde. On peut suggérer que ce déplacement est dû à l'effet de la taille de l'ion Pb supérieure à celle de l'antimoine. L'insertion de Pb dans des sites substitutionnels de Sb par création des liaisons Pb-O moins fortes et donc de faible

Chapitre 03 : Techniques expérimentales et résultats

énergie. Le nombre de ces liaisons augmentent avec le taux de PbO, ce qui se manifeste par le déplacement de cette bande vers les nombre d'ondes inférieurs.

La bande située vers 930 cm^{-1} , est attribuée Si-O (Creuset).

L'effet d'incorporation de PbO est manifesté par la présence d'une bande d'absorption centrée vers 800 cm^{-1} . Au fur et à mesure que le taux de PbO augmente, l'intensité de cette bande augmente. D'après les spectres de la figure des produits de départ, l'oxyde de plomb présente des bandes d'absorption dans la région inférieure à 600 cm^{-1} attribuées aux unités tétraogonales $[\text{PbO}_4]$. Dans ce cas on peut suggérer que la bande d'absorption vers 800 cm^{-1} pourra être attribuée à la présence de liaisons Sb-O-Pb. Les ions d'antimoine sont de valence +5 et occupent des sites hexagonaux accommodés à un environnement hexagonal créé par la présence des ions de plomb. Les ions Pb^{2+} occupent dans ce cas les sites hexagonaux. Donc l'oxyde de plomb joue un rôle modificateur par la création d'unités $[\text{PbO}_6]$.

Par ailleurs les bandes d'absorption liées à la présence du tungstène ne peuvent pas être identifiées dans cette étude du au faible taux de WO_3 présent dans le verre...

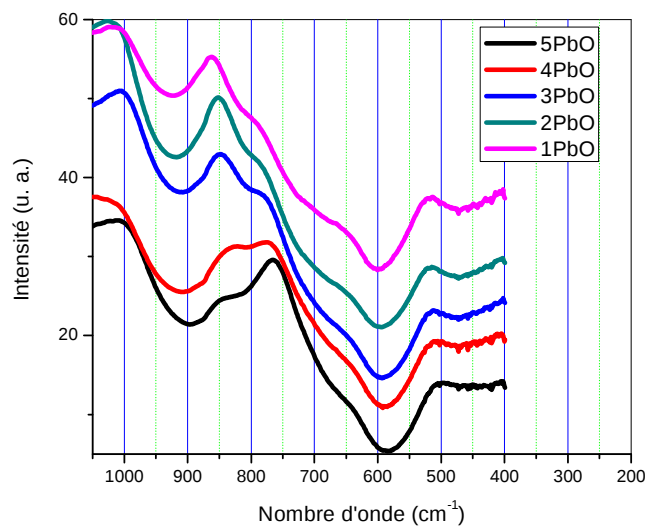


Figure III-14: Spectres infrarouges dans l'intervalle $[1100\text{-}400\text{ cm}^{-1}]$ des verres étudiés.

Conclusion générale :

Cette étude nous a permis d'explorer la structure des verres quaternaires dans le système $((90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-x\text{PbO})$. Dans ces verres le taux de Li_2O est constant et égale à 10 (% mol), le taux $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{WO}_3=6$ est maintenu constant alors que l'oxyde de plomb varie de 10 à 50 (% mol). L'étude de la dévitrification a été effectuée sur les verres contenant 10 et (20 % mol) de PbO seulement pour faute de moyens.

Cette étude a été menée par des analyses de diffraction aux rayons X et les spectres FTIR des pastilles de KBr pour clarifier la structure de ces verres et surtout savoir le rôle des PbO et WO_3 dans ces verres. Le dépouillement des spectres de DRX a révélé la présence de trois phases cristallines en plus des phases sénarmontite et valentinite de Sb_2O_3 . Elles concernent les phases. Li_2PbO_3 , Li_8PbO_6 et $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$. La structure cristalline de ces phases a révélé que PbO joue le rôle formateur et modificateur alors que les ions de tungstènes occupent des sites hexagonaux.

Par ailleurs, l'analyse des spectres FTIR des verres ayant un taux de PbO allant de 10 à 50 (% mol) a révélée que PbO joue un rôle de modificateur de réseau seulement.

Bibliographie:

- [1] AZZEDINE AYADI « technologie de verre » P : 10-11.
- [2] H guezzoun, thèse de magister 2012
- [3] THESE, de doctorat, M. Bernard CHAMPAGNON {Influence des effets thermiques et mécaniques} 2004.
- [2] AZZEDINE AYADI « technologie de verre » P : 15-16.
- [4] M Nouadji , these de doctorat , 22/05/2012,P : 20-26
- [5] R. Maurer, D. Beck & P. Schultz, “*Optical wave guide fibers*”, US Patent N° 3 711 262 (1970).
- [6] R.L. Mozzi & B. E. Warren, “*The structure of vitreous boron oxide*”, J. Appl.Cryst, 3 (1970) 251-257.
- [7] J. Krogh-Moe, “*The structure of vitreous and liquid boron oxide*”, J. Non-Cryst.Solids 1 (1969) 269-284.
- [8] A.J.Leadbetter, A.C.Wright, A.J. Apling: “*Neutron scattering in amorphous solids*”. In: [188], 423-441.
- [9] A.G. Pincus, “*Glass compositions and methods of making same*”, US Patent N° 2 359 789 (1964).
- [10] S.R. Elliott, « *Physics of amorphous materials* », Longman, New-York (1989)
- [11] H.Scholze, “*Le verre, Nature, Structure et propriétés*”, Springer, Berlin (1977).
- [12] SUN (K.H.). – J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277-281.
- [13] E. Cordes, Z. Phys. Chem, B 43 (1939) 173-190.
- [14] W. A. Hedden et B. W. King, J.Am.Ceram. Soc, 39 (1956) 218.
- [15] A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongre β, Brusel (1965)
- [16] A. Winter, Verres Refract., 36. (1982), 353. Brevet Français n° 1544060 (1967).
- [17] B. Dubois et al., Mat. Res. Bull., Vol ; 19, pp. 1317-1323, (1984).
- [18] B. Dubois et J. Portier, Brevet Français n° 8400724 (1984).
- [19] M. M. Ahmed et D. Holland, Glass Techn, 28 (1987) 141.
- [20] M. P. Glimot, Thèse de l’université de Rennes, (1999).

- [21] Scholze, "Le verre -Nature, structure et propriétés" Institut du Verre, Paris, P.36, 179 et 290 (1974).
- [22] Soltani. M. T. Thèse, Université de Biskra, (2005).
- [23] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* 114, 61-66, (1987).
- [24] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [25] KIRK-OTHMER- *Encyclopedia of chemical technology*, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [26] SUN (K.H.). – *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30 (1947) 277-281.
- [27] PACAL P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592-597.
- [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*, John Wiley Sons, 1999.
- [30] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2016–2018.
- [31] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 458–461.
- [32] R. G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick. (2005).
- [33] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, (1957) 138.
- [44] A. Makishima and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, (1973) 12,35.
- [35] J. Zarzycki, *Le Verre et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, (1982) 227.
- [36]. J. Portier, *Les matériaux non cristallins*, pages WEB.
- [37] Gaëlle UZU, Thèse, **Le 30 Octobre 2009**,58.
- [22] Soltani. M. T. Thèse, Université de Biskra, (2005).
- [38] J. L. McNaughton et C. T. Mortimer, *La Calorimétrie Différentielle à Balayage, IRS ; Physical Chemistry Series 2, Volume 10*, Butterworths, London, (1975).
- [1] h guezzoun, thèse de magister 2012
- [39] S bourahla, mémoire de magister, 16 / 10 / 2007
- [40] A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN, *Cours de Spectroscopie Infrarouge, M9*, Master sciences analytiques. FSR, 1.

[41] V martinez, thèse de doctorat, 12 octobre 2004,42.

[42] Thèse, de Gaëlle UZU, Le 30 Octobre 2009,58.