



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

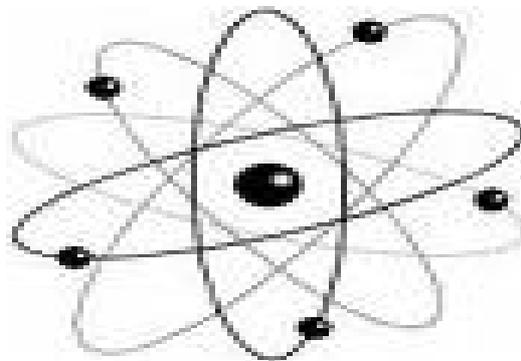


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique photovoltaïque



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Synthèse et étude de la recristallisation
des verres ternaires
 $Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3$*

Présenté par :

Bouslit Sonia

Devant le Jury Composé par :

F. Mohammédi

M. C. A

Université Med Khider- Biskra

Président

M.T. Soltani

Professeur

Université Med Khider- Biskra

Rapporteur

S. Hachani

M.C. B

Université Med Khider - Biskra

Examineur

Année Universitaire

2012-2013

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

À mes frères et sœurs

À toute ma famille

À toutes mes ami(e)s et collègues.

Remerciement

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

J'adresse mes remerciements à monsieur Softani. Mohamed Toufik, professeur à l'université de Biskra pour m'avoir proposé ce sujet et pour l'aide qu'il m'a attribué tout au long de ce travail.

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

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

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

SOMMAIRE

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux	iii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I GÉNÉRALITE SUR LES VERRES	
I.1.Introduction	3
I.2.Historique	4
I.3. Définition d'un verre	5
I.4.Élaboration de verre	5
I.5.Définition thermodynamique de l'état vitreux	5
I.6.Classification des oxydes selon Zachariasen	7
I.6.1.Les oxydes formateurs de réseau	8
I.6.2.Les oxydes modificateurs de réseau	8
I.6.3.Les oxydes intermédiaires de réseau	8
I.7. Propriétés des verres	9
I.7.1.Optique	9
I.7.2.Autres propriétés	10
I.8.L'oxyde d'antimoine.....	11
I.8.1.Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et leur propriété	12
I.8.2.Intérêt des verres de Sb_2O_3	13
I.9.Notion de couleur dans les verres	14
I.9.1.Couleurs dues aux ions des métaux de transition	14
I.9.2.La coloration par les centres colores	15
I.9.2.1.Un électron piégé dans un défaut interstitiel	15
I.9.2.2.Une lacune – un électron manquant	16
Bibliographie	18
CHAPITRE II MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	
II.1.Introduction.....	20
II.2.Synthèse des verres	21
II.2.1.Produits de départ	21
II.2.2.Choix de creuset	21

II.2.3.Synthèse de verre	22
II.2.4.Contrôle optique.....	24
II.3.Les méthodes de caractérisation du verre	25
II.3.1.Diffraction aux rayons X	25
II.3.2.Analyse thermique	27
II.3.2.1.Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	27
II.3.2.2.Four Nabertherm.....	31
Bibliographie	32
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISSCUSIONS	
III.1.Introduction	34
III.2. domaine vitreux	35
III.3.Verres du système ternaire (80-x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-xMoO ₃	36
III.3.1.Préparation des échantillons	36
III.4.Étude de la recristallisation.....	38
III.4.1.Etude de la recristallisation par DSC.....	38
III.4.1.1.Traitement isotherme.....	39
III.4.1.2.Traitement non isotherme.....	40
III.4.1.2.1.Méthode pseudo isotherme.....	40
III.4.1.2.2.Méthode Non isotherme	41
III.4.1.3.Exploitation des résultats et interprétations.....	42
III4.2.Etude de la recristallisation par DRX.....	47
Bibliographie	50
CONCLUSION GÉNÉRALE	51

Liste des figures

Figure I-1 : Variation du volume spécifique avec la température.....	6
Figure I-2 : Schémas illustrant chacune règles de Zachariasen	7
Figure I-3 : Action des atomes de Sodium sur le réseau de Silice	8
Figure I-4 : Insertion Al_2O_3 dans le réseau.....	9
Figure I-5 : Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorures ($53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}$) et d'un verre de chalcogénures ($\text{Te}_2 \text{ Se}_3 \text{ I As}_4$)	10
Figure I-6 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite	12
Figure I-7 : Emission d'un atome de fluor et délocalisation d'un électron dans le site vacant Cet électron peut être excité par absorption de lumière de basse énergie.....	16
Figure I-8 : Emission d'un électron lorsqu'il y a substitution d'un cation par un cation de degré d'oxydation plus faible absorption de lumière de haute énergie	17
Figure II-1 : Balance OHAUS	22
Figure II-2 : Bec benzène.....	23
Figure II-3 : Etuve de type Heraeus	24
Figure II-4 : microscope optique (UNITRON MS)	25
Figure II-5 : Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.....	26
Figure II-6 : Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal	27
Figure II-7 : Cellule chauffante d'un appareil de DSC : les fours contenant l'échantillon (à gauche) et la référence (à droite) sont pourvus d'éléments chauffants individuels.....	28
Figure II-8 :L'appareil DSC.....	29
Figure II-9 : Courbe DSC du verre	29
Figure II-10 : Four Nabertherm	31
Figure III-1 : Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$	35
Figure III-2 : Photographie des verres avant la recristallisation du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$	37
Figure III-3 : Photographie des verres après la recristallisation du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$	37
Figure III-4 : Fraction cristallisée en fonction du temps de maintient.....	39

Figure III-5 : Courbes de DSC de 70 Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 10 MoO ₃ Vitreux à différentes lois de chauffe	43
Figure III-6 : Courbes de DSC de 60 Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 20 MoO ₃ Vitreux à différentes lois de chauffe	43
Figure III-7 : Courbes de DSC de 50 Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 30 MoO ₃ Vitreux à différentes lois de chauffe	44
Figure III-8 : Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 70Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 10 MoO ₃	45
Figure III-9 : Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 60Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 20 MoO ₃	45
Figure III-10 : Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 50Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 30 MoO ₃	46
Figure III-11 : Spectre DRX des phases cristallisées pour le verre SLM10 en comparaison par Sb ₂ O ₃ sénarmontite ou valentinite, Sb ₂ O ₄	47
Figure III-12 : Spectre DRX des phases cristallisées des verres SLM20 et SLM30.....	48
Figure III-13 : Schéma de l'octaèdre Li ₂ MoO ₇ avec deux oxygènes non-pontant liés à deux ions Li.	48
Figure III-14 : Fichier PCPDFWIN de LiSbMo ₂ O ₈ et Li ₂ Mo ₂ O ₇	49

Liste des tableaux

Tableau I-1 : propriétés des verres et leurs applications.....	11
Tableau I-2 : Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine.....	13
Tableau I-3 : Coordinence des ions des métaux de transition déterminée par la théorie du champ des ligands.....	15
Tableau II-1 : Caractéristiques physicochimique des produits de départ	21
Tableau III-1 : Composition des échantillons de verre	36
Tableau III-2 : Températures caractéristiques, stabilité thermique des verres de système (80-x)Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- x MoO ₃	42
Tableau III-3 : Calculs des paramètres de la méthode non isotherme pour 70Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 10 MoO ₃ , 60 Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 20 MoO ₃ , 50 Sb ₂ O ₃ -20 Li ₂ O- 30 MoO ₃	44
Tableau III-4 : Valeurs de l'énergie d'activation des verres SLM10-SLM20-SLM30 calculée par les méthodes Chen et Ozawa.....	46

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le verre est un matériau connu depuis longtemps est obtenu par refroidissement d'un liquide surfondu. Avec le passage d'années le verre devient de plus en plus présent dans plusieurs domaines grâce à ces qualités uniques ce qui a élargi son champ d'application : Communication par fibres optique, fibroscopie, vision nocturne, écran numériser, domaine militaire...

Les verres d'oxyde lourds ont des indices de réfraction plus élevé que les verres ordinaires et leur fenêtre optique s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge. Récemment, les recherches se sont tournées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 qui fait partie des verres d'oxydes lourds. Ce verre possède une transparence dans l'IR jusqu'à $8\mu m$.

Le but recherché dans ce travail réside dans

- 1- Elaboration des verres dans le système : $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x=10, 20, 30) MoO_3$.
- 2- Etude de recristallisation par DRX.
- 3- Etude de la recristallisation par DSC (méthode non isotherme).

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

Le deuxième chapitre nous présentons la description des différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour la synthèse des verres du système ternaire $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$, ainsi qu'une description détaillée des techniques adoptées dans cette étude : Il s'agit de la diffraction aux rayons x et la technique de l'analyse thermique différentielle (DSC).

Le troisième et dernier chapitre rassemble les résultats des mesures et leurs interprétations basés essentiellement sur la structure des verres.

Enfin, on résume l'essentiel de ce travail dans la conclusion.

Chapitre I

Généralité sur les verres

I.1. Introduction

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

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

I.2. Historique

Le verre a toujours été un élément du développement des techniques. Les verres naturels (obsidienne) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèche. Au troisième millénaire avant J.-C. le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des poteries céramiques. Le verre massif, sous forme de pâte de verre, fait son apparition en Mésopotamie, puis en Égypte. Les compositions verrières ne sont d'ailleurs pas très éloignées des compositions actuelles. On y retrouve les composants majeurs du verre à vitre : la silice, SiO_2 , l'oxyde de sodium, Na_2O , et l'oxyde de calcium, CaO . À cette époque, le verre est un matériau de décoration (collier en perles de verre) et, plus rarement, un objet ayant une fonction de récipient. Le verre creux est tout d'abord réalisé à l'aide d'un noyau de sable ou d'argile trempé dans le bain en fusion ou sur lequel était enroulé un cordon de ce liquide visqueux. La réalisation d'objets creux par soufflage est découverte par les Phéniciens 300 ans environ avant J.-C. Pendant plusieurs siècles, les progrès du verre sont associés aux techniques d'élaboration et de mise en forme. Les premiers verres plats semblent avoir été fabriqués à l'époque romaine. Ils sont obtenus par soufflage d'une ampoule de verre qui, après ouverture, était étalée sous forme de disque. Les verres colorés, dont la composition comporte souvent une quantité non négligeable de K_2O , entrent dans la confection des vitraux.

En 1675, les verriers anglais commercialisent le verre au plomb. L'indice de réfraction élevé de ce verre le fait associer au cristal de roche. Il conserve, de nos jours, le qualificatif abusif de « cristal ». Une dizaine d'années après, le procédé de coulée sur table permet une production intensive, bien que discontinue, de larges plaques de verre à vitre. Actuellement, le liquide est directement déversé en continu sur un bain d'étain liquide sur lequel il flotte.

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

I.3. Définition d'un verre

L'état amorphe, appelé également état vitreux, peut être défini comme étant un liquide figé métastable ou un solide amorphe désordonné. En effet, un verre est un composé dont les atomes ne respectent pas un ordre à moyenne ou grande distance, à la différence de l'état cristallin. La structure d'un verre est ordonnée à courte distance et manque d'ordre au-delà, tels les liquides, à cause de leur viscosité très élevée. [2]

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». Elle est parfois simplifiée sous forme d'une définition pratique : « le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu ». [3]

I.4. Élaboration de verre

On peut obtenir le verre par trois voies différentes :

1) A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.

2) A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

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

I.5. Définition thermodynamique de l'état vitreux

Suivant la définition la plus complète, l'état vitreux est un état thermodynamiquement métastable, sorte d'intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide. La structure du verre est d'ailleurs parfois considérée comme une photographie de la structure du liquide surfondu à la transition vitreuse.

Une telle définition générale ne préjuge pas de la composition chimique ou des conditions d'obtention du verre. Elle introduit le concept de transition vitreuse. Lors de celle-ci, si les propriétés thermodynamiques du premier ordre (volume, enthalpie) varient de manière continue, les propriétés du second ordre (coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique) varient brutalement (figure I-1). La température de transition vitreuse (notée T_g) est définie généralement comme la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu atteint 10^{12} Poise. En dessous de cette température, on considère qu'on a atteint l'état solide. [5]

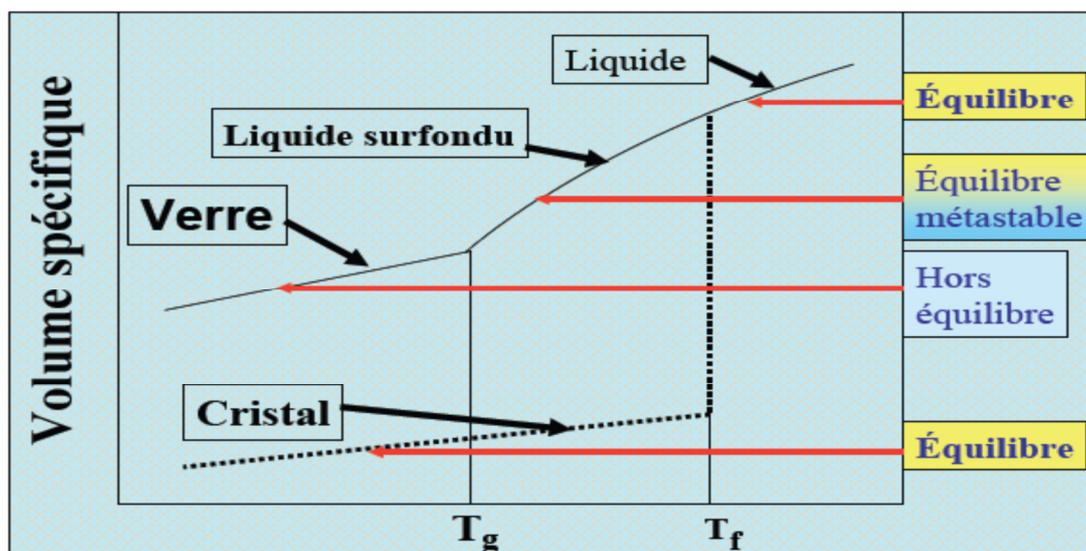


Figure I-1: Variation du volume spécifique avec la température.

A la température T_g , qui correspond à une augmentation importante de la viscosité du liquide, la variation du volume présente une discontinuité. Le système quitte l'état métastable d'équilibre thermodynamique et devient hors d'équilibre, c'est-à-dire **instable thermodynamiquement**, ce qui caractérisera l'état vitreux. Toutefois, c'est un état que l'on peut qualifier de « persistant » et son évolution naturelle sera la cristallisation au bout d'un temps plus ou moins long selon le degré de stabilisation du verre. Cette « persistance » de l'état vitreux provient du fait que le temps de relaxation du verre, vers l'état thermodynamiquement stable qui est l'état cristallin, devient très important comparé au temps de l'observation. Dans cette description, la température de transition vitreuse dépendra de la vitesse de refroidissement et elle disparaîtra, tout au moins théoriquement,

lors d'un refroidissement infiniment lent [6].

I.6. Classification des oxydes selon Zachariasen

En 1932, Zachariasen [7] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes.

Un oxyde simple A_xO_y donne naissance à un verre, si :

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

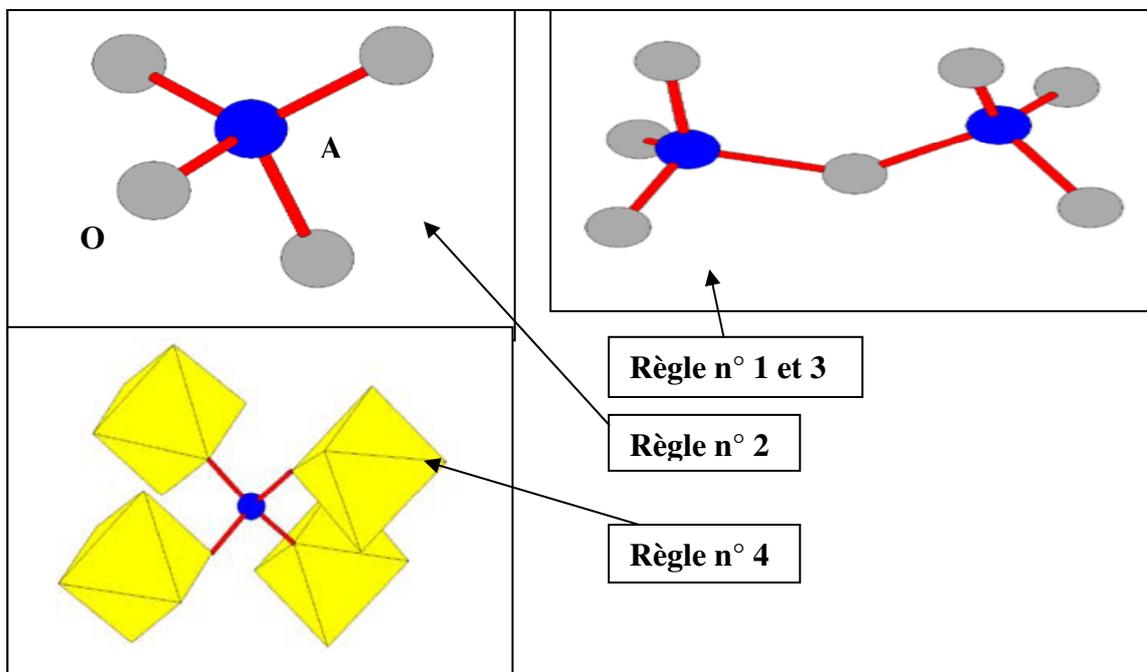


Figure I-2: Schémas illustrant chacune des règles de Zachariasen [6].

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

I.6.1. Les oxydes formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments formateurs les plus courants sont le silicium Si (sous sa forme oxyde SiO_2), le bore B (sous sa forme oxyde B_2O_3), le phosphore P (sous sa forme oxyde P_2O_5), le germanium Ge (sous sa forme oxyde GeO_2) et l'arsenic As (sous sa forme oxyde As_2O_3). Ces oxydes simples forment facilement des verres par refroidissement.

I.6.2. 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 une rupture de ponts Si-O-Si par exemple pour un verre de silice pure ce qui engendre la formation d'oxygènes non-pontants selon le principe suivant

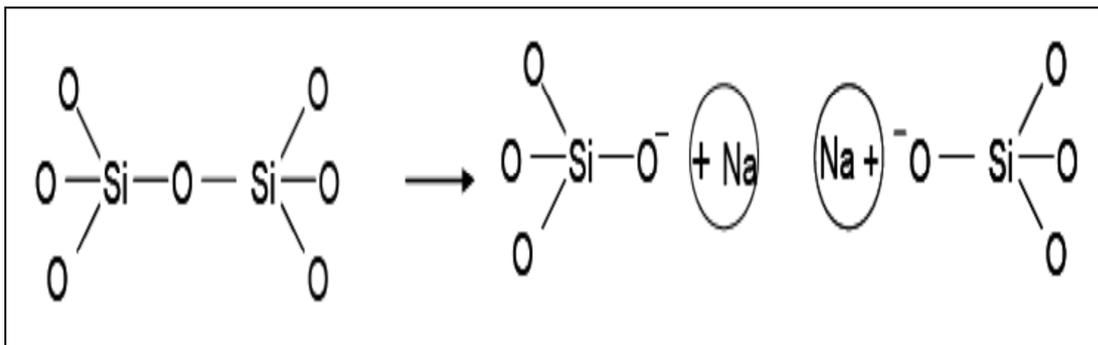


Figure I-3: Action des atomes de Sodium sur le réseau de Silice [8].

I.6.3. 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.3 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 I-4). De plus, dans le cas où il y a autant d'atomes Na que d'atomes Al, il n'y a plus d'oxygènes non pontant.

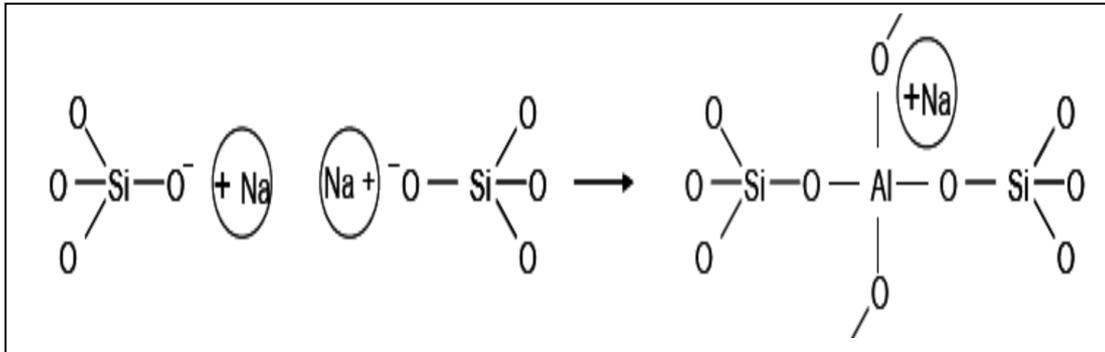


Figure I-4: Insertion Al_2O_3 dans le réseau [8].

I.7. Propriétés des verres

Le verre ne possède pas de propriétés réellement introuvables dans les autres matières. Son intérêt vient plutôt du fait qu'on parvient à y rassembler des caractéristiques qui se ne réunissent pas en dehors des verres. Par exemple, la transparence, qui lui assure un monopole pour les vitrages, est une propriété partagée avec les polymères mais ces derniers n'ont pas les résistances suffisantes à la rayure et à la chaleur.

I.7.1. Optique

Les verres présentent des propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique. Elles leur permettent d'être retenus pour la plupart des applications optiques dans le domaine du visible. Leur meilleur atout est la transparence. Elle peut être expliquée comme suit : Lorsqu'on excite un verre par une onde électromagnétique, on rencontre deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires.

Les électrons, liés à leurs atomes, vibrent à une période propre qui correspond à des vibrations véhiculées dans un domaine correspondant au domaine ultraviolet des ondes électromagnétique, ce qui limite la transparence dans l'ultraviolet. Tandis que les atomes

eux-mêmes, liés dans le réseau vitreux, vibrent beaucoup plus lentement à des fréquences correspondant à celles de l'infrarouge, d'où la transparence limitée dans l'infrarouge. Pour élargir ce domaine de transparence du côté infrarouge comme le montre la figure I-5, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir soit en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te, soit en diminuant la force de liaison anion-cation [9].

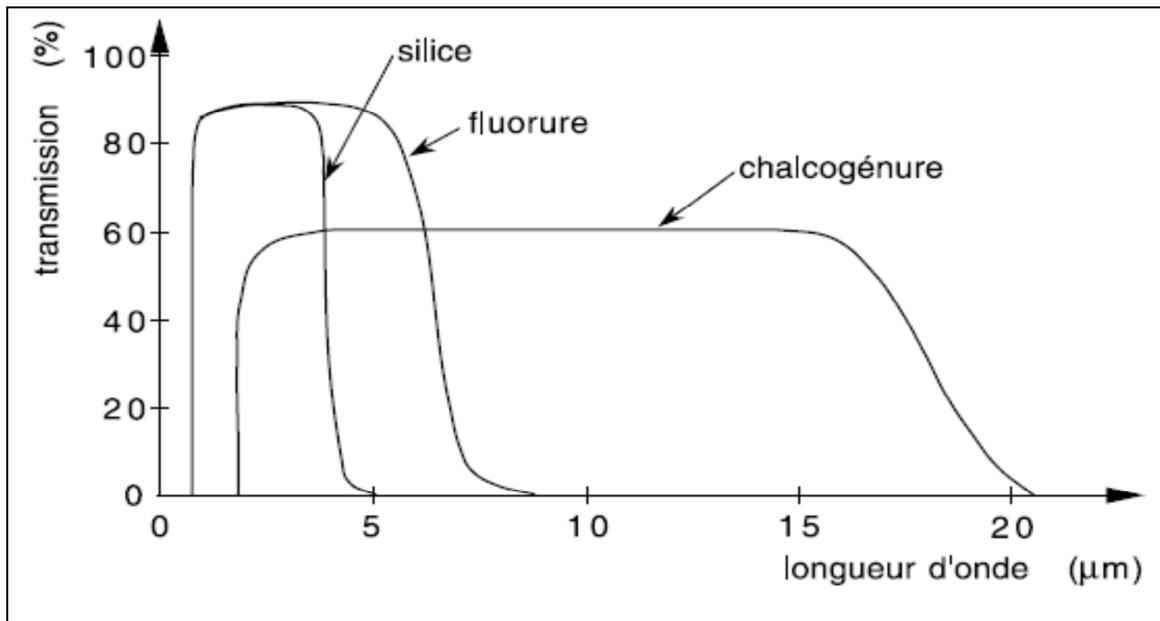


Figure I-5: Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorures ($53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}$) et d'un verre de chalcogénures ($\text{Te}_2 \text{ Se}_3 \text{ I As}_4$) [10].

I.7.2. Autres propriétés

En plus de la transparence, d'autres propriétés jouent un rôle variable selon le domaine d'application : l'inertie chimique, la résistance thermique, la résistance mécanique et la résistivité électrique qui permet l'emploi du verre comme isolant. Le Tableau 1 donne une idée des domaines d'application de quelques unes de ces propriétés [9].

		Propriété					
		transparence	Inertie chimique	Thermo-plasticité	Réfractarité	Résistance mécanique	Isolant électrique
Application	Vitrage	***	**	**	*	**	*
	Emballage	**	**	***	*	**	*
	Culinaire	*	**	**	***	*	*
	Fibre d'isolation		**	***	*	**	
	Fibre de renforcement	**	**	***	*	***	***
	Eclairage	***	*	***	***	*	*
	Optique et télécommunication	***	*	*	*	*	
	Industrie électrique		**	**	*	**	***
	Laboratoire	*	***	***	***	*	*
	Vitrification des déchets		***	**	*	*	

Tableau I-1: propriétés des verres et leurs applications [10].

* propriété pas trop importante.

** propriété importante.

*** propriété indispensable.

I.8. L'oxyde d'antimoine

Il existe sous nombreux formes, les trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et tétrioxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5).

A l'état naturel, (Sb_2O_3) existe sous deux formes : la phase cubique, connue sous le nom de sénarmontite et la phase orthorhombique connue sous le nom de valentinite. De

la même manière, le tétraoxyde (Sb_2O_4) est présent sous la forme orthorhombique (α) appelée cervantite, et sous la forme monoclinique (β), appelée clino-cervantite [11].

Il peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (cervantite). Le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'enter-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin [12], il est stable jusqu'à 1000 °C [13].

Le pentoxyde d'antimoine est formé d'une seule valence Sb^{+5} , formant une molécule Sb_4O^{10} ou les ions Sb sont entourés de quatre oxygènes avec l'un d'eux faisant une liaison double [14].

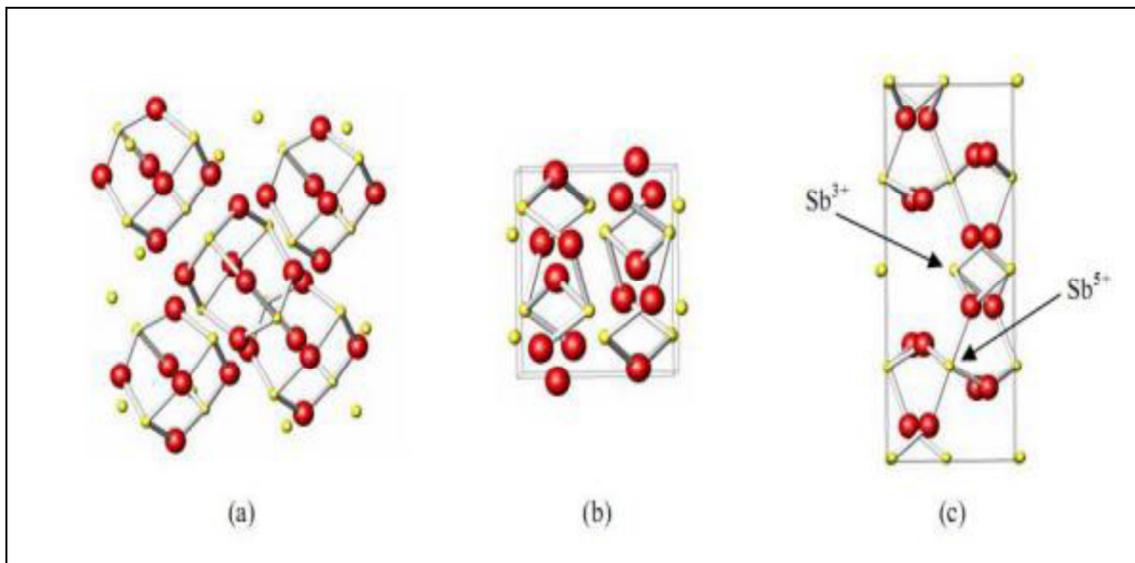


Figure I-6: Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

I.8.1. Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et leur propriété

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fines sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement.

Les deux formes de trioxyde d'antimoine, la sénarmontite et la valentinite ont des propriétés quelque peu différentes. La sénarmontite est un minéral de structure cubique, de

couleur blanche et stable à basse température jusqu'à 570°C, tandis que la valentinite, également de couleur blanche, est un minéral de structure orthorhombique, métastable en dessous de préalable température [13,15].

Point de fusion	640°C et 655°C en dépendance avec le taux de chauffage.
Masse molaire	291,52 g / mol
Point d'ébullition	1425°C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
Densité	5,2(cubique), 5,67(orthorhombique).
Tension de vapeur	133Pa à 574°C
Densité de vapeur (air=1)	19,8 à 1560°C

Tableau I-2: Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine [13,4].

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique [15].

I.8.2.Intérêt des verres de Sb_2O_3

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

- Température de synthèse au alentour de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.
- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 .

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

➤ Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur [16].

I.9. Notion de couleur dans les verres

La couleur n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau. Celui-ci n'apparaît coloré que lorsqu'il est éclairé par la lumière. La couleur naît de l'interaction rayonnement/matière [17].

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

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

I.9.1. Couleurs dues aux ions des métaux de transition

Dans un minéral, sont présents également les anions ou ions négatifs (O^{2-}). Ces anions créent autour des cations de ces éléments de transition avec qui ils sont en coordination un champ électrostatique par leur nuage électronique, appelé de manière impropre « champ cristallin ». Compte tenu qu'il s'agit d'interactions entre un cation et ses ligands, on préfère parler de la « théorie des ligands ».

Selon la nature de l'ion, en particulier le nombre d'électrons 3d dont il dispose et de sa coordination ou nombre de ligands associés (coordination tétraédrique ou octaédrique), les interactions entre le cation métallique et ses ligands ne sont pas les mêmes. Par exemple, l'ion cobalt dans les verres silicatés donne une coloration d'un bleu profond, par ailleurs, il donne une coloration rose dans les verres riches en B_2O_3 [18].

Le tableau (I-3) rassemble les ions des éléments de transition, leurs coordinences et la couleur généralement observée

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

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

I.9.2. La coloration par les centres colorés [4]

Les défauts présents dans la matière peuvent également être responsables de la coloration. Ces défauts habituellement appelés centres colorés, peuvent être principalement de deux ordres :

I.9.2.1. Un électron piégé dans un défaut interstitiel

Cet ion peut être piégé soit dans un site lacunaire en ion ou dans un défaut de Frenkel ou dans une impureté interstitielle.

La fluorine est colorée en violet par la présence de défauts de Frenkel par manque d'un anion F^- . Cet anion peut manquer soit pour des raisons d'exposition à hautes énergies qui a causé son départ (rayons X) ou à une croissance dans un environnement déficitaire en F^- par rapport à la stoechiométrie en Ca^{2+} . Le trou ou lacune est considéré comme ayant une charge négative et un électron e^- vient en substitution de l'anion F^- . Or, cet électron peut avoir différents niveaux d'excitation, et ce sont les mouvements de l'électron entre ces niveaux d'énergie qui sont responsables de la couleur.

L'absorption de ces défauts intervient généralement dans les ondes de faibles énergies (jaune-rouge).

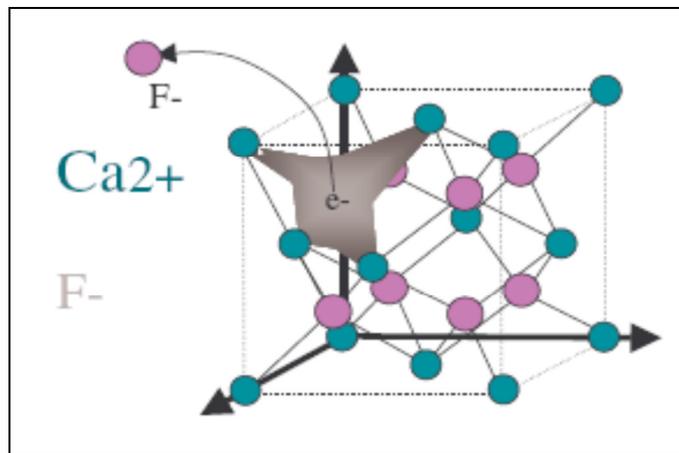


Figure I-7: Emission d'un atome de fluor et délocalisation d'un électron dans le site vacant Cet électron peut être excité par absorption de lumière de basse énergie

I.9.2.2. Une lacune – un électron manquant

La substitution d'un cation par un autre de degré d'oxydation inférieur suivi par l'éjection d'un électron provenant d'un anion adjacent peut provoquer l'apparition de trous. Par exemple, dans le quartz fumé, un cation Si^{4+} est remplacé par un cation Al^{3+} . Un anion O^{2-} voisin possède alors un électron e^- qui n'est pas mis en valence avec le cation Al^{3+} . Cet électron peut alors être arraché sous l'effet de la lumière, et naviguer de l'un de ses niveaux d'énergie possibles à un niveau supérieur. Ces mouvements de saut de l'électron entre ses niveaux d'énergie causent la coloration, en absorbant la lumière dans le visible. Un mécanisme analogue par substitution d'un Si^{4+} par un Fe^{3+} conduit à la couleur violette de l'améthyste.

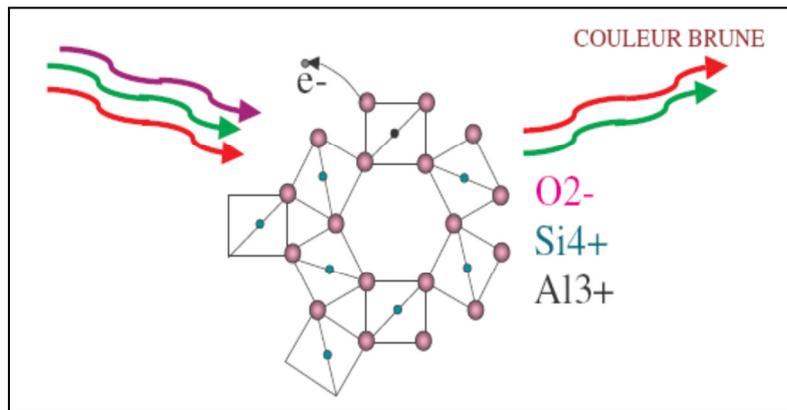


Figure I-8: Emission d'un électron lorsqu'il y a substitution d'un cation par un cation de degré d'oxydation plus faible absorption de lumière de haute énergie.

Bibliographie

- [1] Jean. Phalippou, Verres 'Aspects théoriques', cours de l'université de Montpellier II
- [2] S. Leparmentier, Thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2010).
- [3] J.Zarzycki, "Les Verres et l'Etat Vitreux", Edition Masson(Paris), (1982).
- [4] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [5] Richet,P, "Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie", Belin,(2000).
- [6] Videau Jean-Jacques et Le Flem Gilles, "Les Verres Phosphates", CNRS, université de bordeaux, (2010).
- [7] W.H. Zachariansen, J.Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- [8] Valérie Martinez, Thèse de doctorat de l'université de Claude Bernard – Lyon1, (2004).
- [9] M.El Jouad, Thèse de doctorat de l'université d'Angers, France, (2010).
- [10] Le verre science et technologie ; James Barton et Claude Guillemet, 2005.
- [11] S.LAHLIL, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, (2008).
- [12] S.E.Golunski et D.Jackson, Appl.Catal.48(1989) ,123-135.
- [13] R. G. Orman, Mémoire Master de l'université de Warwick, (2005).
- [14] S.Houhou, Mémoire Magistère d'université Biskra.
- [15] P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592-597.
- [16] M. T. Soltani, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [17] Livage Revue Verre, Vol. 11, n°4, (2005).
- [18] A. Abreal, Les couleurs dans les minéraux, (2002), Page WEB.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

II.1. Introduction

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

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

II.2. Synthèse des verres

II.2.1. Produits de départ

Les oxydes de départ sont utilisés dans la synthèse des verres ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Acros, Merk ou Fluka.

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

Produit de départ	Masse molaire	Densité (g/cm ³)	T _f (°C)
Sb ₂ O ₃	291.5	5.2 (sénarmontite) 5.67 (valentite)	656
Li ₂ CO ₃	73.88	2.6	720
MoO ₃	143.94	4.692	795

Tableau II-1:Caractéristiques physicochimique des produits de départ.

II.2.2. Choix de creuset

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

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

➤ *Creuset en sodocalcique*

Ils sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur 40% (mol) dans la composition de verre. La température d'amollissement ce creuset est prochain de 800°C. Une proportion inférieure à 3.5% (mol) de SiO₂ introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.

➤ *Creuset en silice*

Ils peuvent résister à des températures de fusion supérieures à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Ils sont utilisés pour des rapports d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La proportion de SiO₂ qui introduit ajoute un taux de 5% dans le verre.

➤ *Creuset en carbone vitreux*

Ces creusets sont utilisés pour les mesures optiques.

Pour cette travaille, la synthèse des verres est réalisée dans des creusets en sodocalcique. Ils sont déformés lors de la synthèse des verres.

II.2.3. Synthèse de verre

La masse du verre est de 3g. De précision 10⁻³g. L'oxyde d'antimoine et les autres oxyde sont pesés selon les compositions choisies (figure II-1) et mixés dans des creusets de verre sodocalcique, les composés alcalins ajoutés (oxyde de lithium Li₂O) sont sous forme de carbonate (Li₂CO₃) qui réagit avec des composés oxydes par libération de CO₂ lors de la fusion de produits.



Figure II-1: Balance de OHAUS

➤ **La fusion de verre**

Le creuset est chauffé à température supérieure 800°C sur une flamme d'un bec benzène. Le CO_2 est dégagée de l'oxyde de lithium, visible sous forme de fumée temps la fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes, l'actionnement de creuset permet l'homogénéisation du fondu et l'absence des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre présente sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.



Figure II-2: Bec benzène

➤ **Le coulage de verre**

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

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

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

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

➤ **Recuit des verres**

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

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

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



Figure II-3: Etuve de type Heraeus.

II.2.4. Contrôle optique

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



Figure II-4: microscope optique (UNITRON MS).

II.3. Les méthodes de caractérisation du verre

II.3.1. Diffraction aux rayons X

Cette technique utilisée pour identifier et caractériser la nature et la structure des matériaux cristallins [1]. 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 l'équation :

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

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



Figure II-5: *Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.*

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

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

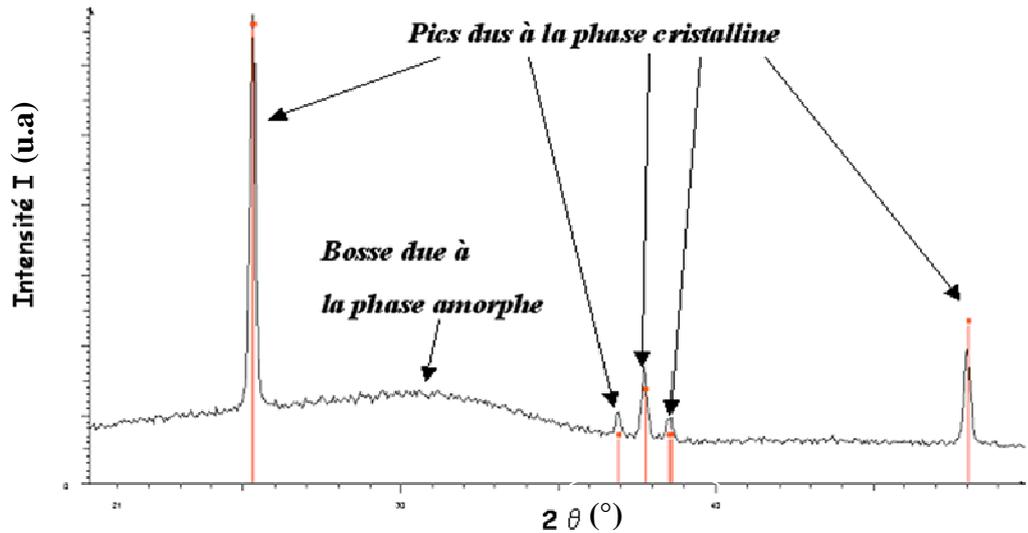


Figure II-6: Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal [2].

II.3.2 Analyse thermique

II.3.2.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Est un appareil qui mesure les variations de la chaleur d'un corps en fonction de T. et permet de déterminer la valeur de température de changement d'état avec un dégagement ou absorption de chaleur, donc le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement.

Le verre est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela:

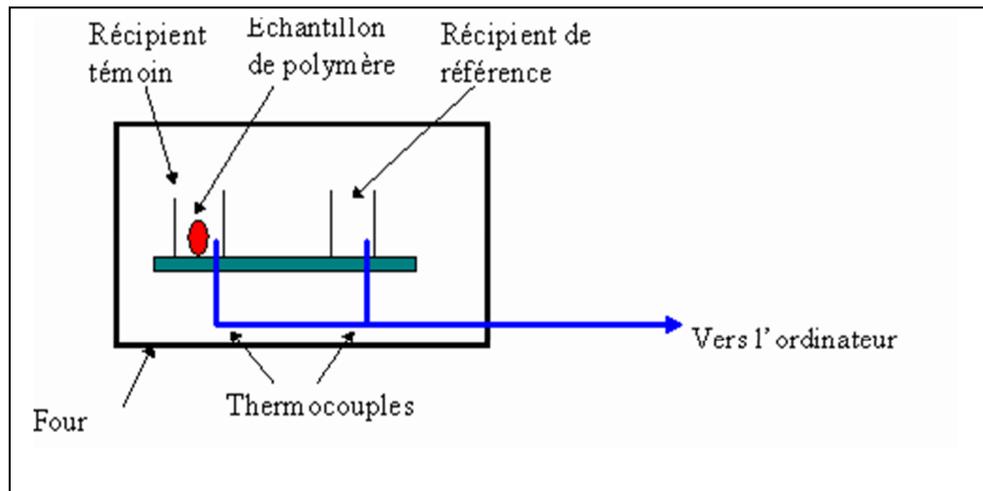


Figure II-7: Cellule chauffante d'un appareil de DSC : les fours contenant l'échantillon (à gauche) et la référence (à droite) sont pourvus d'éléments chauffants individuels.

Il y a deux capsules, l'une porte échantillon et l'autre est vide c'est appelé le récipient de référence, dans un four qui chauffe habituellement à quelque température et temps comme $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Ils sont retirés à l'ordinateur par deux thermocouples, l'ordinateur est calculé la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et les convertit en flux de chaleur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de verre représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence [3].



Figure II-8: L'appareil de DSC

La courbe suivant est expliquée le flux thermique absorbé ou dégagé par l'échantillon.

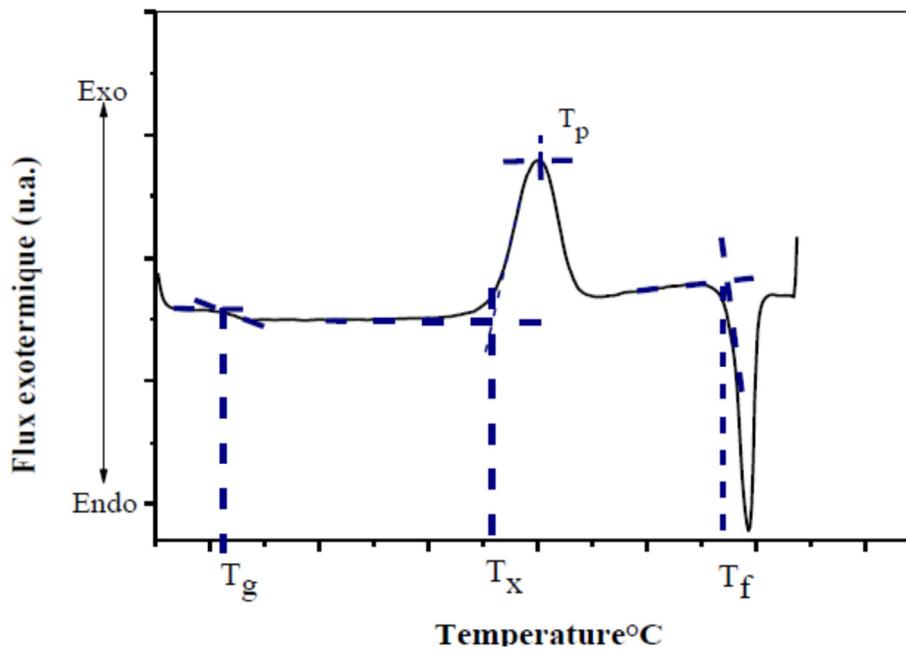


Figure II-9: Figure Courbe DSC du verre [4].

Dans un premier temps, l'échantillon ne subit aucune transformation thermique, c'est ni réaction absorbé ou dégagé.

Une réaction endothermique se portée correspondant à la déviation de courbe, ce qui signifie la température de transition vitreuse T_g .

Quand le verre dépasse cette température, la viscosité est affaiblissement qui permet les atomes pour réarrangées et le verre cristallisé qu'il se trouve a la stabilité thermique avec un dégagement de l'énergie excès. Ce phénomène est exothermique est donne le pic de cristallisation (pic exothermique).

Il existe deux températures caractéristiques importantes :

T_x : la température de début de cristallisation.

T_p : la température au sommet du pic.

Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau dans un état solide et thermogramme présente un palier correspondant au c_p de l'état cristallisé.

Le thermogramme présente un pic endothermique c'est le cas de cristal fondu, donc cette fusion nécessite une absorption de chaleur, on signifie la température de la fusion par T_f .

Il ya également une caractéristique du verre est la stabilité thermique selon la relation

$$\Delta T = T_x - T_g$$

Cette caractéristique peut déterminer la stabilité de verre, quand ΔT est grand, le verre sera plus stable et l'inverse.

II.3.2.2. Four Nabertherm

L'échantillon de verre est posé dans le four avec réglage de température et temps défini pour provoquer la recristallisation de verre, pour cette travaille le verre de $(80-x)$ Sb_2O_3 - $20\text{Li}_2\text{O}_3$ - $x\text{MoO}_3$ et $X=10, 20,30$; sont dévitrées à température de l'intervalle (360-405°C) avec temps entre 4-8 heure.



Figure II-10: Four Nabertherm.

Bibliographie

- [1] Pr. Lounis Chekour, Département de Physique, Université Mentouri de Constantine.
- [2] H. Schyns, Verres, S.3.2, Chimie Des Matériaux(2008).
- [3] <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html> Page web
- [4] Guezzoun Hanane, mémoire de magister de l'Université d'Ouargla (2012).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1.Introduction

Le but de notre travail est l'étude de la recristallisation d'une nouvelle matrice vitreuse à base d'oxyde d'antimoine avec addition d'un oxyde modificateur Li_2O_3 et d'un oxyde intermédiaire MoO_3 qui pourra jouer le rôle de modificateur ou formateur de verre.

Dans ce chapitre, on va exposer la méthode de synthèse des verres élaborés dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. L'étude de la recristallisation de ces verres a été effectuée par l'utilisation de la méthode non isotherme (à l'aide de la DSC) et l'identification des phases cristallines sont analysées par méthode de la diffraction aux rayons x.

III.2. Le domaine vitreux

Dans ses travaux, M.T.Soltani et Hamzaoui [1, 2] rapporte, l'existence de verres ternaire stables dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$. La figure (III.1) montre les domaines vitreux dans les systèmes ternaires ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$).

Sur ce diagramme on remarque que les domaines vitreux du ternaire s'élargissent vers des régions riches en oxyde de molybdène jusqu'à 70% de MoO_3 .

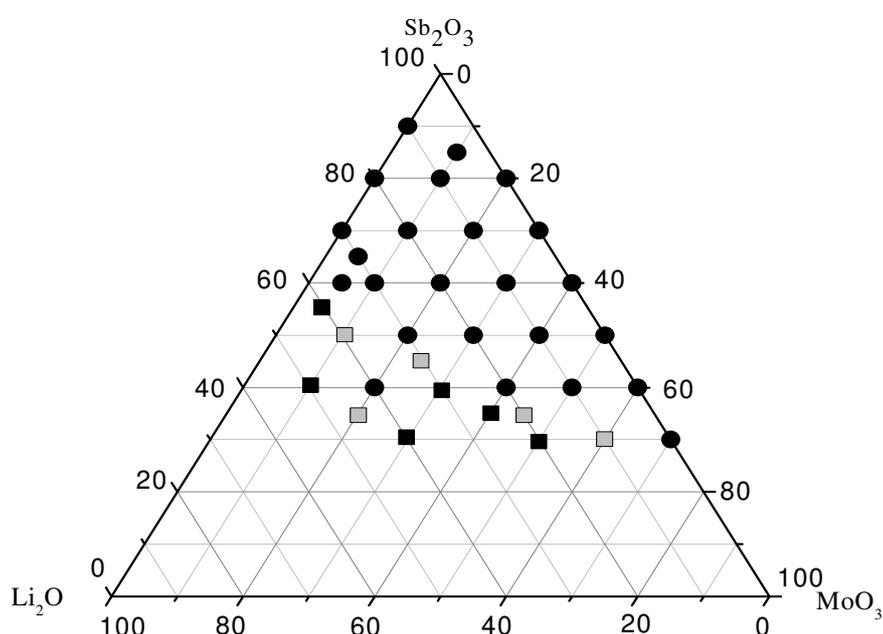


Figure III-1: Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$.

- Verre
- Vitrocéramique
- Céramique

Au commencement, on a préparé des verres massifs (chapitre II), les compositions de ce système ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de lithium reste constante (20%). Le taux en Sb_2O_3 et MoO_3 sont variables selon la composition du verre dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$.

III.3. Verres du système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$

III.3.1. Préparation des échantillons

Pour étudier la recristallisation des verres, on a élaboré des échantillons (chapitre II) par utilisation des poudres commerciales (Acros) de l'oxyde d'antimoine (>99%), le carbonate de lithium (>99%) et l'oxyde de molybdène (>99%). Une pesée de 3g est effectuée pour chaque échantillon. Les poudres sont mélangées et introduites dans un tube de verre sodocalcique et chauffé jusqu'à la fusion du mélange (vers 900°C) sur une flamme de bec benzène pendant 5 à 8 minutes. Ensuite le fondu est coulé dans une plaque en laiton préchauffé à une température inférieure à la température de la transition vitreuse. Alors un recuit thermique des échantillons pour éliminer toutes les contraintes résultant de la coulée.

Dans le tableau suivant on présente les compositions molaires des échantillons des verres étudiés. La nomenclature choisie représente Sb_2O_3 par S, Li_2O par L et MoO_3 par M.

Nom	% molaire en Sb_2O_3	% molaire en Li_2O	% molaire en MoO_3
SLM10	70	20	10
SLM20	60	20	20
SLM30	50	20	30

Tableau III-1: Composition des échantillons de verres.

Les verres massifs élaborés avant et après la recristallisation sont illustrés sur les photos de figure III-2 et III-3 respectivement.



Figure III-2: Photographie des verres avant la recristallisation du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$.

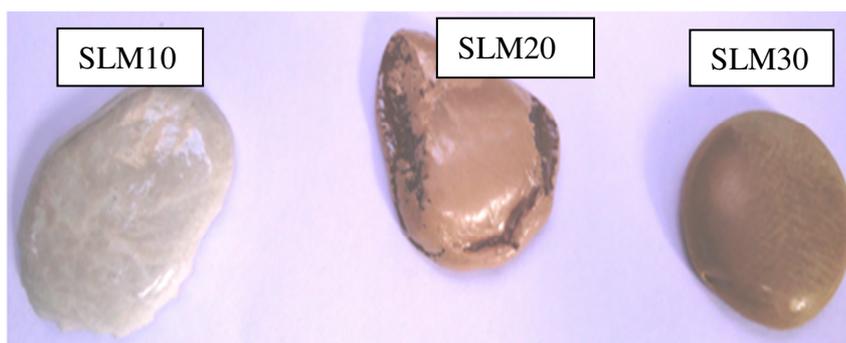


Figure III-3: Photographie des verres après la recristallisation du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$.

On remarque que tous les verres sont transparents à la lumière et leur couleur change du jaune clair au rouge foncée lorsque la proportion du molybdène augmente.

Après la dévitrification les échantillons ne deviennent plus transparents et la couleur de chaque échantillon se dégrade vers les couleurs plus ou moins jaunes grises.

III.4.Étude de la recristallisation

III.4.1.Etude de la recristallisation par DSC

La dévitrification c'est la locution de deux phénomènes : La germination (précipitation de germes ou nucléation) et la croissance cristalline à partir des germes [2].les deux phénomènes peuvent être exprimés par de multiples relations qui dérivent d'approches théoriques. Kolmogorov a modélisé une relation qui localise la dévitrification [3] puis cette relation a été remaniée est connue sous le nom de relation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [4,5] selon l'équation :

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_v \int_{\tau}^{t'} (U d\tau)^m dt \right] \quad (\text{III.1})$$

Avec x : fraction cristallisée

g : facteur dépendant de la forme de la croissance cristalline.

I_v : taux de nucléation.

U : taux de croissance cristalline.

m : entier ou demi-entier dépendant du mécanisme de croissance.

Cette équation pourra être écrite sous une forme plus simple (en tenant compte de l'indépendance des termes I_v et U en fonction du temps) :

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (\text{III.2})$$

Ou : t : temps (s).

n : coefficient d'Avrami.

k : facteur qui tient compte des vitesses de nucléation et de croissance (s^{-1}).

La dévitrification est généralement effectuée dans un four à. Il y à deux méthodes pour étudier la recristallisation : Traitement isotherme et traitement non isotherme.

III.4.1.1. Traitement isotherme

La méthode isotherme repose sur des traitements de durées différentes à des températures fixes [6]. Elle consiste à mesurer la réaction exothermique du phénomène de la recristallisation de la réaction au cour du temps et les transformations qu'il subit. On trace le diagramme $dH/dt=f(t)$, puis détermine la fraction cristallisée x au temps t_x . x est le rapport de l'aire partielle comprise entre t_0 et t_x sur l'aire totale du pic de cristallisation [7,8].

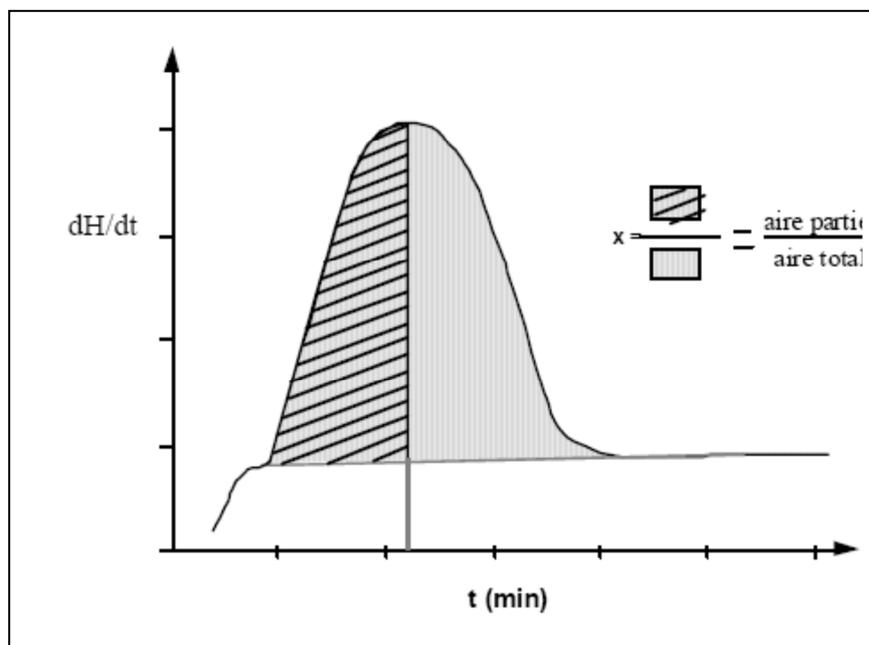


Figure III-4: Fraction cristallisée en fonction du temps de maintien.

La détermination du coefficient d'Avrami est possible en prenant de la forme logarithmique de l'équation (III.2) :

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln k + n \ln t \quad (\text{III.3})$$

L'extrapolation linéaire de la pente de la droite obtenue à partir de l'équation (III.3) permet de tirer le coefficient d'Avrami n .

Le paramètre k de l'équation (III.2) dépend de la température suivant une relation de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-E_{act}/RT) \quad (\text{III.4})$$

Avec k_0 : facteur de fréquence (s^{-1}).
 E_{act} : énergie d'activation (J/mol).
 R : constante des gaz parfaits (J/K. Mol).
 T : température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

La relation qui l'accès au calcul de l'énergie d'activation est sous forme :

$$\ln k = \ln k_0 - E_{act}/RT \quad (\text{III.5})$$

En traçant $\ln k = f(1/T)$, la pente de la droite extrapolée donne la valeur de E_{act} . Le calcul du coefficient d'Avrami permet de déduire le mécanisme de croissance des germes de cristallisation.

III.4.1.2. Traitement non isotherme

III.4.1.2.1. Méthode pseudo isotherme

Le coefficient d'Avrami n peut être aussi calculé à partir de cette méthode qui se base sur la mesure du déplacement du pic de cristallisation pour différentes vitesses de chauffe. Ozawa propose d'enregistrer les flux exothermiques de DSC pour différentes vitesses de chauffe.

En posant :

$$T = T_0 + \alpha t$$

Avec T : Température à l'instant t ($^{\circ}\text{K}$).

T_0 : Température à partir de laquelle on a appliquée la vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{K}$).

α : Loi de chauffe ($^{\circ}\text{K}/\text{min}$).

En transposant t dans l'équation (III.2) et tenir l'expression logarithmique, on aura

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(T - T_0) - n \ln(a) \quad (\text{III.6})$$

Si l'on fixe T le terme $n \ln(T - T_0)$ sera constant. Le calcul du coefficient d'Avrami n est obtenu de la pente de la droite $\ln(\alpha) = f(\ln(-\ln(1-x)))$.

La détermination de l'exposant d'Avrami peut être déterminée aussi en utilisant les calculs menés par Piloyan et al [9] sur la relation :

$$\frac{d(\ln \Delta y)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{n E_{act}}{R} \quad (\text{III.7})$$

Ou Δy : représente la distance entre le point y de la courbe de DSC et la ligne de base.

T : la température au point y.

III.4.1.2.2. Méthode Non isotherme

C'est la méthode la plus simple et la plus juste pour la détermination de l'énergie d'activation E_a de la cristallisation. Elle consiste à mesurer le déplacement du pic de cristallisation T_p à partir des courbes de DSC pour différentes lois de chauffe.

Divers auteurs ont rédigé des relations qui permettent de calculer l'énergie d'activation E_a . On donne les relations les plus connues :

$$\text{Ozawa[9]} \ln a = \ln(k_0 E_a / R) - 1/n \ln(-\ln(1-x)) - 2 \ln E_a / (RT_p) - E_a / (RT_p) \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Chen[10]} \ln(T_p/a) = E_a / RT_p + (1/n) \ln(-\ln(1-x)) - \ln k_0 / 2 \quad (\text{III.9})$$

Dans les deux cas, le calcul de l'énergie d'activation suit la relation générale [11] :

$$\ln\left(\frac{T_p^m}{a}\right) = \frac{E_a}{RT} + cte \quad (\text{III.10})$$

Ou

α : Loi de chauffe.

T_p : Température du pic de cristallisation.

E_a : L'énergie d'activation.

R : constante des gaz parfaits (J/K. Mol)

T : température (°C).

L'exposant m est égal à 0 dans la relation de Chen, et à 2 pour Ozawa. La valeur de E_a/R est déduite de la pente de la droite tracée.

III.4.1.3. Exploitation des résultats et interprétations

Les températures caractéristiques des verres à savoir T_g , T_x , T_p et T_f sont regroupées dans le tableau 1, on y trouve aussi les valeurs du facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$.

Composition vitreuse (en % molaire)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
SLM10	281	409	436	128
SLM20	289	442	466	153
SLM30	274	403	447	129

Tableau III-2: Températures caractéristiques, stabilité thermique des verres de système $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$.

Les données indispensables à l'étude non isotherme requises à partir des courbes de DSC présentées dans la figure III-5, III-6, III-7 sont collectées sur le tableau III-2.

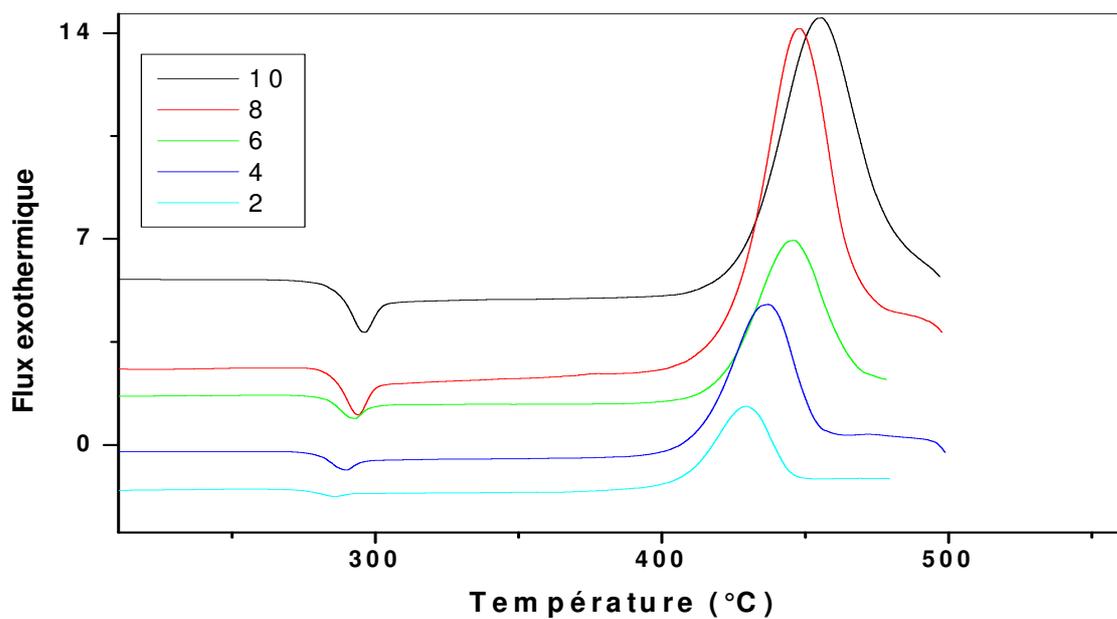


Figure III-5: Courbes de DSC de 70 Sb₂O₃-20 Li₂O- 10 MoO₃ vitreux à différentes lois de chauffe.

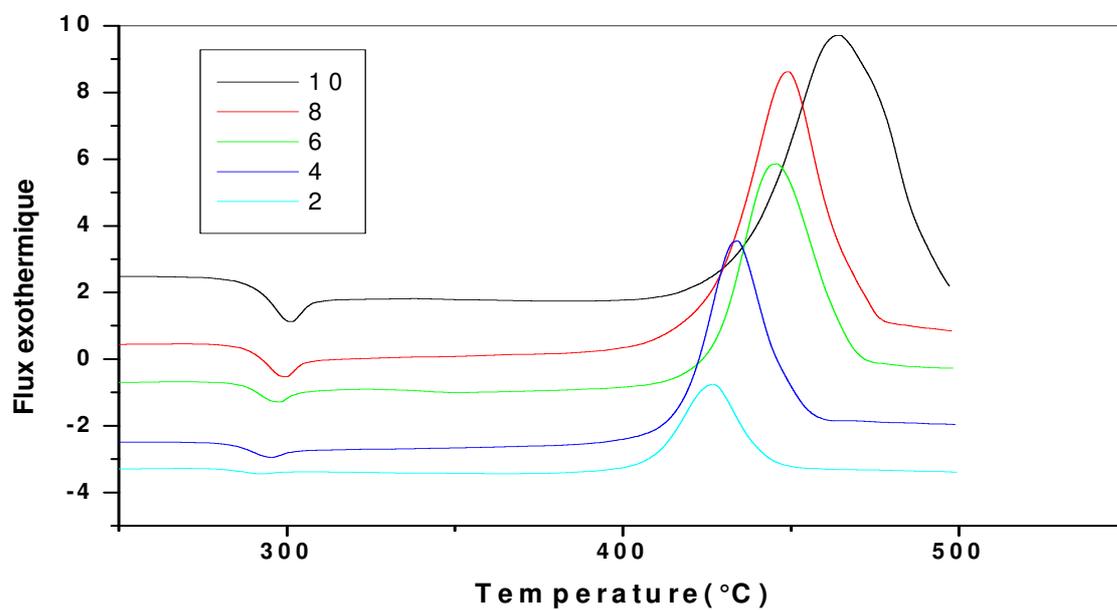


Figure III-6: Courbes de DSC de 60 Sb₂O₃-20 Li₂O- 20 MoO₃ vitreux à différentes lois de chauffe.

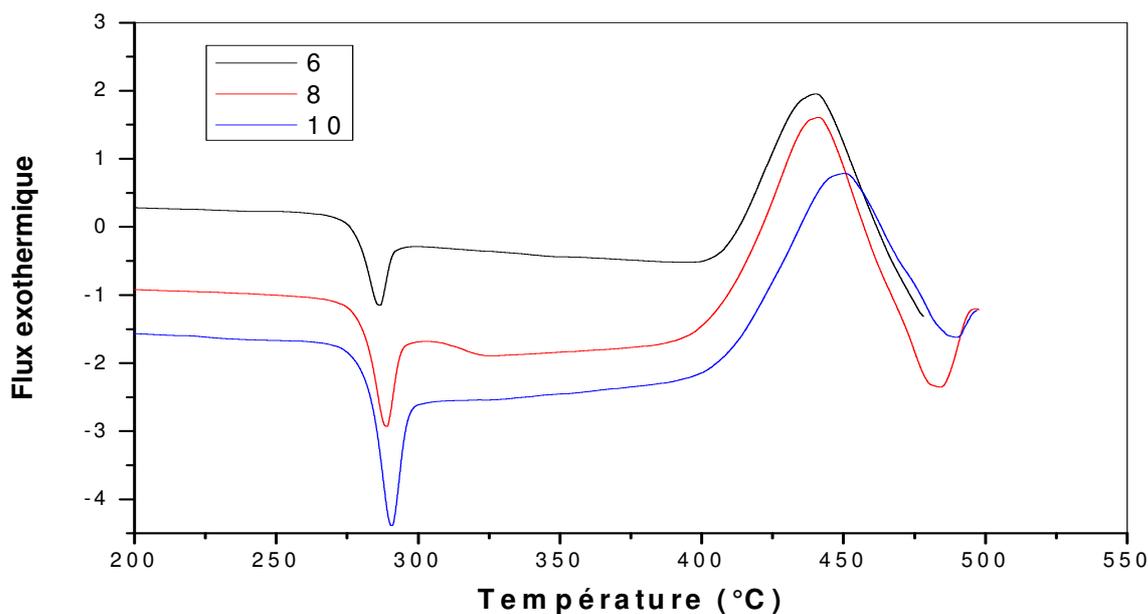


Figure III-7: Courbes de DSC de 50 Sb_2O_3 -20 Li_2O - 30 MoO_3 Vitreux à différentes lois de chauffe.

Composition	α ($^{\circ}K/min$)	$\ln(\alpha)$	T_p ($^{\circ}k$)	$10^3/T_p$ ($^{\circ}K^{-1}$)	$\ln(T_p^2/\alpha)$
SLM10	10	2,30259	728,7554	1,3722	10,88009
	8	2,07944	721,2818	1,38642	11,08262
	6	1,79176	719,1821	1,39047	11,36447
	4	1,38629	710,0224	1,40841	11,7443
	2	0,69315	702,3994	1,42369	12,41586
SLM20	10	2,30259	737,5247	1,35589	10,90401
	8	2,07944	722,354	1,38436	11,08559
	6	1,79176	718,8256	1,39116	11,36348
	4	1,38629	707,117	1,41419	11,7361
	2	0,69315	699,8184	1,42894	12,40849
SLM30	10	2,30259	723,3904	1,38238	10,86531
	8	2,07944	714,1859	1,4002	11,06285
	6	1,79176	713,1982	1,40213	11,34776

Tableau III-3: Calculs des paramètres de la méthode non isotherme pour 70 Sb_2O_3 -20 Li_2O - 10 MoO_3 , 60 Sb_2O_3 -20 Li_2O - 20 MoO_3 , 50 Sb_2O_3 -20 Li_2O - 30 MoO_3 .

Les figure III-7, III-8, III-9 sont représentées la détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour les verres 70Sb₂O₃-20 Li₂O-10 MoO₃, 60 Sb₂O₃-20 Li₂O- 20 MoO₃, 50 Sb₂O₃-20 Li₂O- 30 MoO₃.

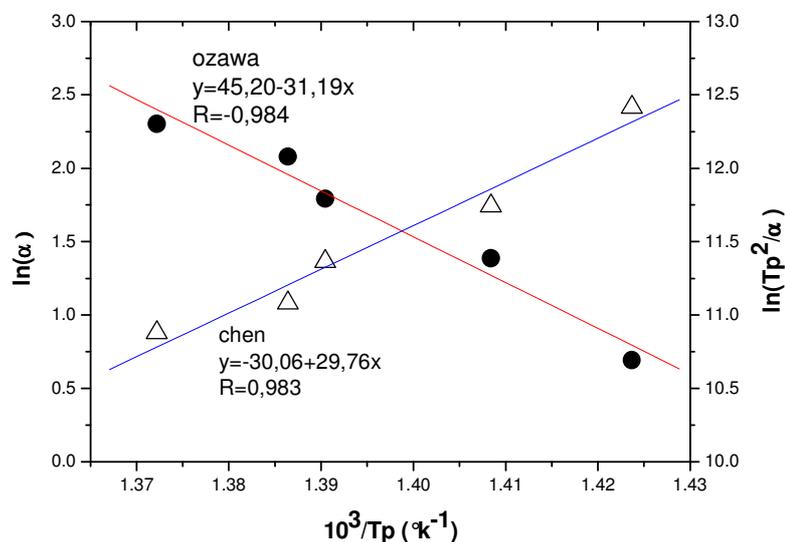


Figure III-8: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 70Sb₂O₃-20 Li₂O- 10 MoO₃.

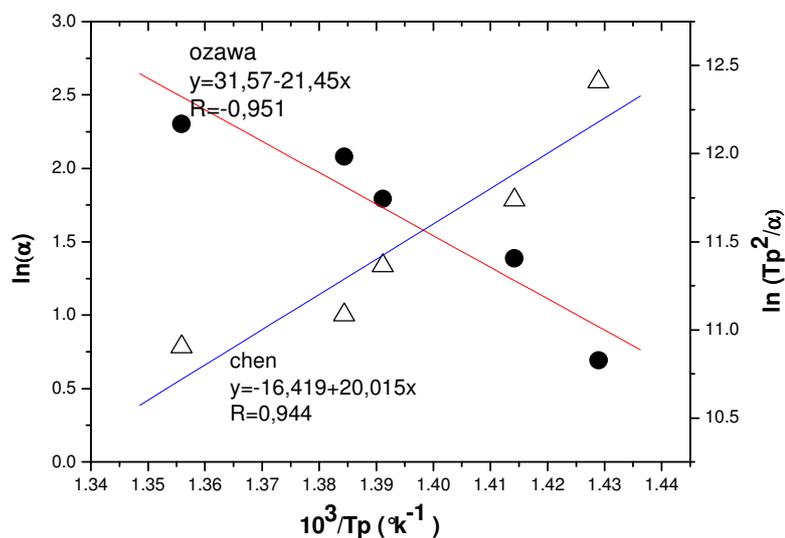


Figure III-9: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 60Sb₂O₃-20 Li₂O- 20 MoO₃.

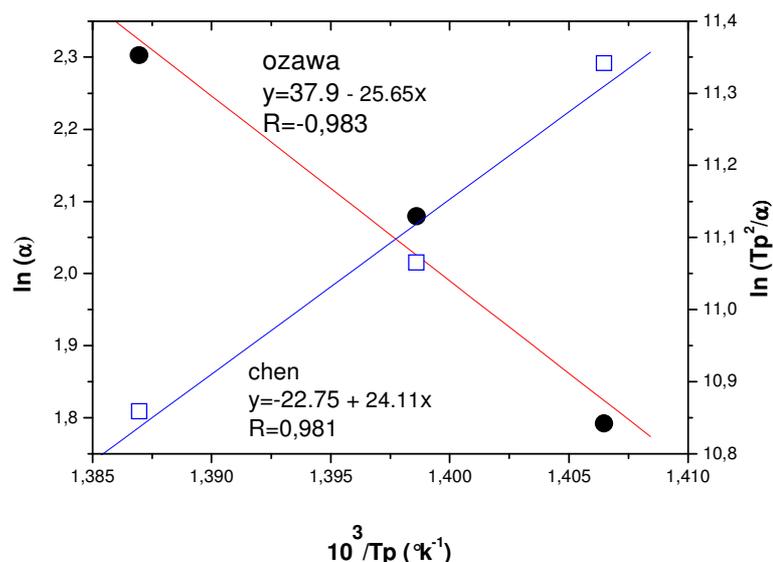


Figure III-10: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire $50\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}30\text{MoO}_3$.

L'énergie d'activation à la recristallisation de verre dans le système vitreux $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}x\text{MoO}_3$ trouvée par les deux méthodes regroupées dans le tableau III-4, est pratiquement du même ordre et prend une valeur moyenne $59.14\text{ Kcal mole}^{-1}$ pour le verre SLM10, $39.76\text{ Kcal mole}^{-1}$ pour SLM20 et $48.44\text{ Kcal mole}^{-1}$ pour SLM30. Cette valeur est inférieure à celle des verres ZBLA standard (95 Kcal mole^{-1}) [12] et inférieure à celles de Sb_2O_3 ($64,85\text{ Kcal mole}^{-1}$) [8].

Ce résultat donne la définition de l'énergie d'activation à la recristallisation, en effet, une valeur basse signifie une bonne résistance à la dévitrification [13]. On remarque aussi que les valeurs de E_{act} suit le même ordre du facteur de stabilité thermique ΔT , puisque le verre contenant 20 (% mol) est le plus stable ce qui donne une valeur de l'énergie d'activation la moins basse.

Composition	Energie d'activation (Kcal.mol-1)	
	chen	ozawa
SLM10	59.14 ± 6.374	61.98 ± 6.368
SLM20	39.76 ± 7.95	42.62 ± 7.959
SLM30	48.44 ± 9.54	51.3 ± 9.54

Tableau III-4: Valeurs de l'énergie d'activation des verres SLM10-SLM20-SLM30 calculée par les méthodes Chen et Ozawa.

III.4.2. Etude de la recristallisation par DRX

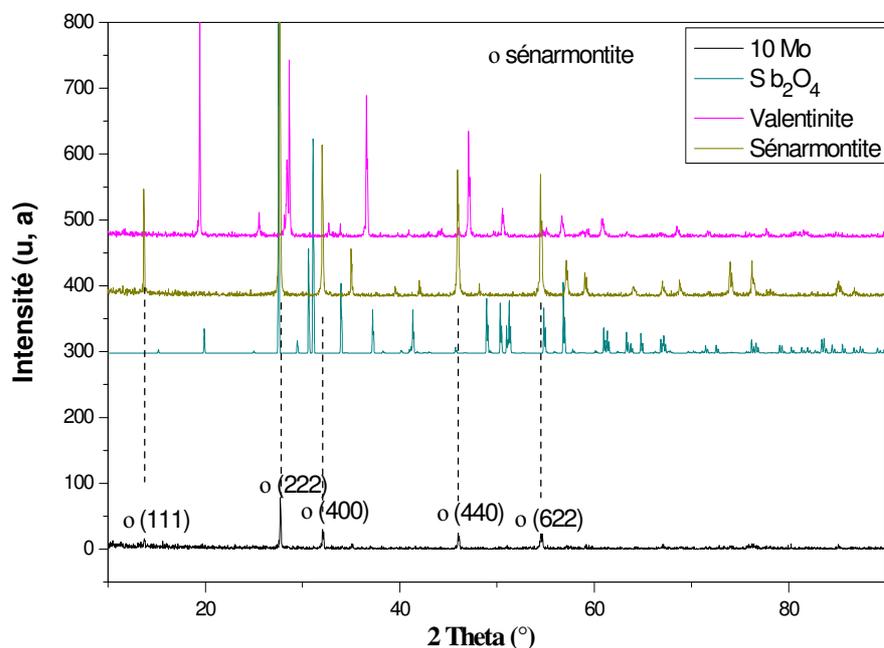


Figure III-11: Spectre DRX des phases cristallisées pour le verre SLM10 en comparaison par Sb_2O_3 sénarmontite ou valentinite, Sb_2O_4 .

L'étude DRX des verres cristallisés dans la composition $70Sb_2O_3-20 Li_2O-10MoO_3$ (SLM10) révèle qu'il s'agit seulement de la phase cristallisée de Sb_2O_3 sénarmontite. Il n'y a aucune nouvelle phase associant le Li_2O ou MoO_3 , à cause peut-être de leur faible concentration dans le verre. Concernant MoO_3 , on peut suggérer que le molybdène occupe des sites substitutionnels de l'antimoine et de ce fait, il entre dans le verre comme étant oxyde modificateur, par contre le lithium occupe l'espace vide entre les couches de Sb_2O_3 .

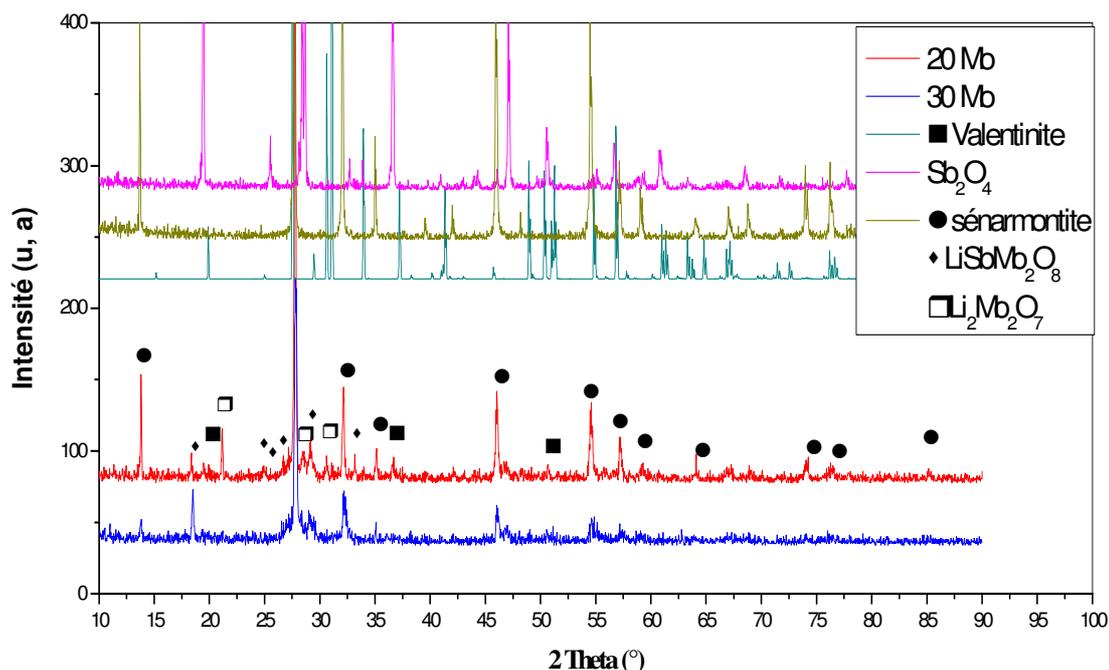


Figure III-12: Spectre DRX des phases cristallisées des verres SLM20 et SLM30.

Par ailleurs, dans le verre ternaire $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O}\text{-}20\text{MoO}_3$ une nouvelle phase qui commence à apparaître : il s'agit de la phase $\text{LiSbMo}_2\text{O}_8$. Cette phase a été signalée par Lii en 1991[14]. Les octaèdres de MoO_6 déformés sont liés à quatre Mo-O, un octaèdre LiO_6 et un octaèdre Sb-O. Il ya aussi apparition d'une nouvelle phase $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Sa présence pourra être due à la compensation des charges de Li^+ par l'insertion d'octaèdre $[\text{MoO}_6]^{2-}$. Deux oxygènes chargés négativement vont assurées la charge de deux ions Li^+ selon le schéma suivant :

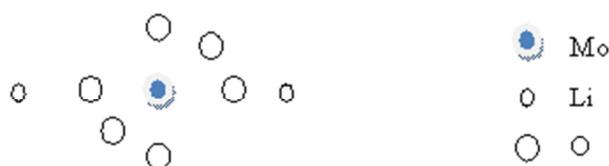


Figure III-13: Schéma de l'octaèdre Li_2MoO_7 avec deux oxygènes non-pontant liés à deux ions Li.

Dans le verre $50\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O}\text{-}30\text{MoO}_3$, trois phases sont détectées : Sb_2O_3 sénarmontite, Sb_2O_3 valentinite, $\text{LiSbMo}_2\text{O}_8$ avec disparition de la phase $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. La présence de la phase valentinite pourra être attribuée à la transition sénarmontite-valentinite.

Les phases cristallisées $\text{LiSbMo}_2\text{O}_8$ et $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ont été extraites des fichiers du logiciel PCPDFWIN de l'année 1997 et qui sont illustrés sur les figures III-14.

47-0470					Wavelength= 1.54056				
LiSbMo208					2 θ	Int	h	k	l
Lithium Antimony Molybdenum Oxide					8.342	12	2	0	0
					16.685	14	4	0	0
					18.457	13	1	1	0
					21.955	14	3	1	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Beta d-sp: Diff.					24.178	11	1	1	1
Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.:					25.092	38	6	0	0
Ref: Lii, K., Chueh, B., J. Solid State Chem., 93, 503 (1991)					26.025	81	3	1	1
					28.765	100	3	1	1
					30.220	51	5	1	1
					32.351	14	2	0	2
					32.815	31	0	0	2
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)					33.652	29	8	0	0
a: 21.630(7) b: 4.9285(17) c: 5.5404(14) A: 4.3888 C: 1.1242					34.182	17	5	1	1
α : β : 100.35(3) γ : Z: 4 mp:					36.418	13	0	2	0
Ref: Ibid.					40.264	13	4	2	0
					42.994	21	8	0	2
					44.785	18	6	2	0
					45.425	20	6	0	2
Dx: 5.128 Dm: SS/FOM: F ₂₅ = 16(.0188 , 84)					49.843	36	0	2	2
					50.583	39	11	1	1
Color: Olive					53.077	18	3	1	3
Sb2 O3, Li2 Mo O4 and Mo O3 were mixed and pressed into a pellet, then sealed in a silica tube and fired at 510 C for 5 hours. The product was cooled to 470 C at a rate of 2 C per hour, held at 470 C for 2 days, then furnace cooled to room temperature. Lattice parameters refined starting from single-crystal data. Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=21.655(5), b=4.932(1), c=5.546(1), β =100.34(2). C.D. Cell: a=21.342, b=4.929, c=5.540, β =94.45, a/b=4.3304, c/b=1.1242, S.G.=I2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mC48. Mwt: 448.57. Volume[CD]: 581.02.					54.510	16	5	1	3
					56.402	24	11	1	1
					57.636	36	3	1	3
					59.597	18	6	2	2

24-0641					Wavelength= 1.54056									
Li2Mo207					2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Lithium Molybdenum Oxide					12.599	10				35.00	30			
					14.113	40				37.00	5			
					15.898	35				37.80	10			
					17.305	10				39.204	10			
Rad.: λ : Filter: d-sp:					19.981	30				39.800	10			
Cut off: Int.: Estimation I/ICor.:					20.785	10				41.107	15			
Ref: Reau, Fouassier, Bull. Soc. Chim. Fr., 398 (1971)					21.290	30				41.503	10			
					22.902	5				42.214	10			
					23.453	<5				44.996	10			
					23.901	5								
					24.992	100								
Sys.: S.G.:					25.502	20								
a: b: c: A: C:					26.110	15								
α : β : γ : Z: mp:					26.586	30								
Ref:					27.593	5								
					28.126	5								
					28.401	60								
					28.775	5								
Dx: Dm: SS/FOM: F =					29.554	15								
					30.698	20								
					33.203	30								
Mwt: 317.76.					33.810	5								

Figure III-14: Fichier PCPDFWIN de $\text{LiSbMo}_2\text{O}_8$ et $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Bibliographie

- [1] M. Hamzaoui, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2013).
- [2] H. Scholze, Le verre : Nature structure et propriétés, Institut du verre (1980) Paris.
- [3] A. N. Kolmogoroff, Izvestiya Akad. Nauk URSS, Ser. Math. 1(1937) 355.
- [4] W. A. Johnson and R. F. Mehl, Trans. Am. Inst. Mining Met., 135 (1939) 416.
- [5] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177.
- [6] H. Vigouroux, Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1, (2012).
- [7] F. Dimier, Thèse de doctorat de l'école des mines de paris, (2003).
- [8] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [9] T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965)188.
- [10] H. S. Chen, J. Non-Cryst. Solids, 27, (1978) 257.
- [11] M. Poulain, Thermochemica Acta, 280, (1996) 343.
- [12] V. I. Arbutov, B. B. Bkina, Sov. J. Glass. Phys. Chem., 16 (4) (1990) 317.
- [13] M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids, 140 (1992) 1.
- [14] K. H. Liu, B. R. Chueh, J. Sol. State. Chem, 93 (1991) 503.

CONCLUSION GÉNÉRALE

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

- 70 Sb_2O_3 -20 Li_2O -10 MoO_3 .
- 60 Sb_2O_3 -20 Li_2O - 20 MoO_3 .
- 50 Sb_2O_3 -20 Li_2O - 30 MoO_3 .

Notre travail a débuté par l'étude de la dévitrification des verres ternaires pour les systèmes en utilisant la méthode non isotherme pour calculé l'énergie d'activation et l'utilisation de diffraction aux rayons X pour déterminer les phases cristallisée dans chaque verre.

L'analyse a révélée les résultats suivants :

- L'énergie d'activation des verres étudiés se situent dans l'intervalle 40-60 Kcal/mole. Le verre contenant 20 (% mol) présente l'énergie d'activation la moins basse justifiant sa stabilité thermique la plus élevée.
- Les différentes phases présentent dans les verres sont essentiellement le Sb_2O_3 (avec la présence de la phase sénarmontite et valentinite), une phase $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ qui apparaisse dans le verre contenant 20 (% mol) et une dernière phase $\text{LiSbMo}_2\text{O}_8$ qui apparaisse dans les deux verres contenant 20 et 30 (% mol).
- Finalement que l'oxyde de molybdène(MoO_3) joue un double rôle dans ces verres, à faible teneur il est modificateur et à partir de > de 20 (% mol) il joue le rôle de formateur réseau par la création d'unités structurales similaires à celles présentent dans la phase $\text{LiSbMo}_2\text{O}_8$.

الملخص

أكسيد الأنتيموان من مكونات الزجاج الثقيلة أصبح مؤخرا محل اهتمام الكثير من الباحثين نظرا لخصائصه الضوئية العالية: قرينة الانكسار كبيرة، و شفافيته للأشعة تحت الحمراء إضافة إلى سهولة تحضيره.

الهدف من هذا العمل هو دراسة تبلور زجاج ثلاثي في النظام $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ تم الحصول عليه بإتباع الطرق المعروفة سابقا.

تمت ملاحظة تبلور التراكيب الزجاجية، ثم قياس طاقة التبلور باستعمال DSC والتي تبين أن الزجاج مقاوم للتبلور. DRX- يوضح الأطوار البلورية المختلفة الموجودة في التراكيب.

Résumé

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

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de la recristallisation de verres ternaires de nouveaux systèmes vitreux $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$, élaborés par voie classique.

L'étude de la recristallisation a été faite dans chaque composition avec la détermination de l'énergie d'activation à la recristallisation E_a et la détermination des phases cristallines présentes dans les verres par l'utilisation de la diffraction aux rayons X DRX.

Abstract

Antimony oxide of heavy glass components has recently become the focus of many researchers due to its high optical characteristics: a high refractive index, a large transparency in the infrared and a simple synthesis procedure.

The objective of this work is to study the crystallization of three glasses in the system $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ obtained by following the previously known methods.

The study of the recrystallization has been carried out on three different glass compositions by determining the activation energy and the different crystalline phase in the ternary system by the use of X ray diffraction.