



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

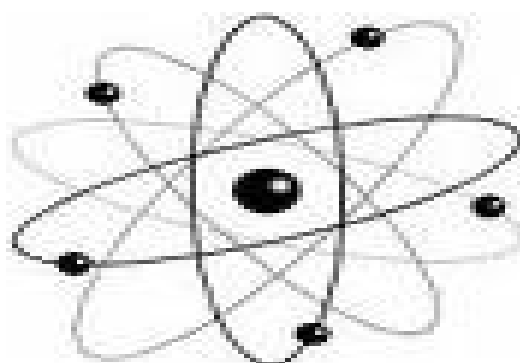


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Energétique



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Synthèse et caractérisation des verres à
base d'antimoine*

Présenté par:

Dounia Khelfa

Devant le Jury Composé par :

Souad Hachani

M.C « A »

Université Med Khider- Biskra

Président

Malika Nouadji

M.C. « A »

Université Med Khider- Biskra

Rapporteur

Mansoura Mancer

M.A « B »

Université Med Khider – Biskra

Examineur

Année Universitaire
2017-2018

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier et glorifier en premier, Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le force et la possibilité d'accomplir ce travail.

Tous le respect et les mots de remercies à mon encadreur Dr. Malika Nouadji, pour ses aides, ses conseils directifs, et ses suivis durant la réalisation de cette étude.

Je remercie vivement Dr. Souad Hachani la président de jury, l'examineur Dr.Mancer Mansoura, qui ont biens accepté de juger mon travail et Dr. Mourad BAAZOUZI pour sont aide et ses conseils.

L'amour et le soutien de mes parents restent un port de sécurité et de sérénité dans ma vie, dans les meilleurs moments et dans les pires. Qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de mes sincères gratitudes et reconnaissances.

Je voudrais également remercier mes proches et mes amis pour leur écoute, leur présence et leur confiance ainsi que tous ceux et celles qui ont permis l'élaboration de ce travail en me livrant leur témoignage et leur expérience.

DEDICACES

Par le soin d'Allah et tout le courage et la patience qu'il m'a apporté de ces années d'étude que j'arrive aujourd'hui à voir le fruit de mon travail ce modeste mémoire.

Je dédie la présente mémoire à mes chères bien aimés parents que dieu lui accorde une longue vie.

A ma sœur : Zineb, mes frères : Mourad, Rachid, Okba, Ramzi.

A mes chers amis et mes collègues.

A la famille Khelfa

Je dédie aussi tous mes respects et toutes mes appréciations ceux qui ont aidé pendant toute ma carrière.

Vous étiez tous grand soutien pour moi. Merci infiniment.

Dounia Khelfa

Sommaire

Remerciements.....	<i>i</i>
Dédicaces	<i>ii</i>
Sommaire	<i>iii</i>
Liste des figures	IV
Liste des Tableaux	V
Introduction générale	01
Bibliographie	04

Chapitre I : Généralités sur les verres et en particulier sur les verres d'oxydes

I.1 Introduction.....	05
I.2 Généralité sur les verres et l'état vitreux.....	05
I.2.1 Histoire.....	05
I.2.2 Définition de verre.....	06
I.2.3 Elaboration de verre.....	06
I.2.4 Température de transition vitreuse.....	06
I.3 Généralités sur les verres d'oxydes.....	09
I.3.1 Verre d'oxyde.....	10
I.3.1.1 Verre à un composant (formateur de réseau).....	10
I.3.1.2 Verres à deux composants.....	11
I.3.1.3 Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes.....	11
I.3.2 Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen.....	13
I.4 Composition et applications de quelques verres d'oxydes	14

I.5 Relations propriétés- composition	16
I.6 L'oxyde d'antimoine	19
I.6.1 Structure d'oxyde d'antimoine.....	19
I.6.2 Le trioxyde d'antimoine Sb ₂ O ₃ et leur propriété.....	19
I.6.3 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine.....	20
I.7 Les métaux de transition	21
Bibliographies	22

Chapitre II : Techniques Expérimentale

II.1 Introduction	23
II.2 Analyse thermique	23
• Analyse Enthalpique Différentielles (DSC).....	24
➤ Transformation mesurées par la DSC.....	26
➤ Principe d'analyse de la DSC.....	26
• Analyse Thermomécanique (Thermo Mechanical Analysis).....	29
➤ Principe de TMA.....	30
II.3 Analyse mécanique	32
• La densité.....	32
➤ Principe de fonctionnement.....	32
• Microdureté Vickers.....	33
➤ Principe de fonctionnement.....	34
Bibliographies	37

Chapitre III : Systèmes vitreux à base d'antimoine

III.1 Introduction	38
III.2 Procédure expérimentale	39
III.2.1 Produit de départ.....	39

III.2.2 Choix de creuset.....	39
III.2.3 Synthèse des verres	40
• La fusion de verre	41
• Le coulage.....	41
• Recuit du verre.....	42
• Polissage.....	43
III.3 Exploration des domaines vitreux.....	44
III.3.1 Système binaire à base d'oxyde d'antimoine.....	44
III.3.2 Système ternaire Sb_2O_3 -PbO-MO (M= Zn,Mn).....	45
III.4 Quelques propriétés thermiques et physiques.....	47
III.4.1 Propriétés thermiques.....	47
III.4.1.a Système binaire : Sb_2O_3 -PbO.....	47
III.4.1.b Système ternaire Sb_2O_3 -PbO-MO (M=Zn, Mn).....	48
III.4.2 Propriétés physique : la densité et volume molaire du système Sb_2O_3 -PbO-MO (M=Zn, Mn)	51
III.4.2.1 Présentation.....	51
III.4.2.2 Résultats.....	51
III.4.2.3 Discussion.....	52
III.5 Conclusion.....	53
Bibliographies.....	54

Chapitre IV : Propriétés mécaniques et thermiques des verres Sb_2O_3 -PbO- MnO(ZnO)

IV.1 Introduction.....	55
IV.2 Etude expérimentale.....	56

IV.2.1 Préparation des verres.....	56
IV.2.2 Etude du système (80-x)Sb ₂ O ₃ -20PbO-xZnO.....	58
➤ Analyse thermique.....	58
❖ Coefficient de dilatation thermique.....	60
➤ Analyse mécanique.....	61
❖ Densité et volume molaire.....	61
❖ Microdureté.....	63
IV.2.3 Etude du système 60Sb ₂ O ₃ -(40-x)PbO-xMnO.....	66
➤ Analyse thermique.....	66
➤ Analyse mécanique.....	68
❖ Densité.....	68
❖ Microdureté.....	69
IV.3 Conclusion.....	71
Bibliographies.....	71
Conclusion Générale.....	72

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les verres et en particulier sur les verres d'oxydes

Figure 1 : Variation du volume spécifique V ou l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide.....	07
Figure 2 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition.....	08
Figure 3 : Représentation de la structure des verres selon le modèle de réseau Modifié Aléatoirement : les grands cercles sombres représentent les atomes d'oxygènes, les petits les atomes formateurs et les grands cercles clairs modificateurs.....	10
Figure 4 : structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.....	19

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Figure 1 : DSC TA Instrument INC.....	25
Figure 2 : Schéma d'une cellule de DSC.....	25
Figure 3 : Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre.....	27
Figure 4 : Analyseur thermomécanique TMA 2940 (TA Instruments).....	30
Figure 5 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.....	31
Figure 6 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1130 MICRO METRICS.....	33
Figure 7 : Microduromètre Matsuzawa MXT.....	35
Figure 8 : Micrographie d'une déformation sous l'indentation d'un verre.....	35

Chapitre III : Systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine

Figure 1 : Balance KERN ABS 220- 4N.....	41
Figure 2 : Echantillon verre sous forme gouttelettes.....	41
Figure 3 : Photographie des échantillons verres polie.....	42
Figure 4 : Etuve de type nûve FN 400.....	43
Figure 5 : Polisseuse de type PRESI minitech 233.....	43
Figure 6 : Zone vitreuse dans le système binaire Sb_2O_3 -MO (M=Mn, Zn, Pb).....	44
Figure 7 : Domaine vitreuse du système ternaire Sb_2O_3 -PbO-MnO.....	46
Figure 8 : Domaine vitreuse du système ternaire Sb_2O_3 -PbO-ZnO.....	46
Figure 9 : Evolution de Tg en fonction du % mol de PbO dans le binaire Sb_2O_3 -PbO.....	48

Chapitre IV : Propriétés mécaniques et thermiques des verres Sb_2O_3 -PbO-MnO(ZnO)

Figure 1 : Photographie des échantillons des verres polis du système $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-xZnO.....	57
Figure 2 : Evolution des températures caractéristiques en fonction de la concentration molaire de ZnO dans le système $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-xZnO.....	59
Figure 3 : Variation de coefficient de dilatation thermique du système ternaire $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-xZnO.....	60
Figure 4 : Variation de la densité de système ternaire $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-xZnO.....	62
Figure 5 : Variation de volume molaire de système ternaire $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-xZnO.....	63

Figure 6 : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.....	64
Figure 7 : Evolution de la dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de ZnO du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbO}-x\text{ZnO}$	65
Figure 8 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du % mol de MnO dans le système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x\text{MnO}$	67
Figure 9 : Evolution de stabilité Tx-Tg en fonction du % mol de MnO dans le système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x\text{MnO}$	67
Figure 10 : Variation de la densité du système ternaire $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x\text{MnO}$	69
Figure 11 : Evolution de la microdureté en fonction de la concentration molaire de MnO du système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x\text{MnO}$	70

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les verres et en particulier sur les verres d'oxydes

Tableau 1 : Classification des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant.....	13
Tableau 2 : Composition (en% pondéral) de quelques verres industriels.....	15
Tableau 3 : Exemple de facteurs Xi pour le calcul des propriétés de verres d'oxydes à partir de la composition.....	18
Tableau 4 : Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine.....	20

Chapitre II : Techniques expérimentales

Tableau 1 : Exemple de techniques d'analyse thermique.....	24
---	----

Chapitre III : Systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine

Tableau 1 : Fournisseur, qualité et masse molaire des produits de départ.....	39
Tableau 2 : Température de fusion des produits chimiques de départ.....	40
Tableau 3 : Températures caractéristiques des verres (100-x) Sb ₂ O ₃ -x PbO.....	47
Tableau 4 : Températures caractéristiques des verres Sb ₂ O ₃ -ZnO, Taux de PbO constant.....	49
Tableau 5 : Températures caractéristiques des verres Sb ₂ O ₃ -MnO, Taux de PbO constant.....	50
Tableau 6 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres Sb ₂ O ₃ -PbO-ZnO, Taux de PbO.....	51

Tableau 7 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres Sb_2O_3 - PbO - MnO , Taux de PbO52

Chapitre IV : Propriétés mécaniques et thermiques des verres Sb_2O_3 - PbO - MnO (ZnO)

Tableau 1 : Composition des échantillons analysés des verres des deux systèmes :

(1) $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-xZnO$. (2) $60Sb_2O_3-(40-x)PbO-xMnO$56

Tableau 2 : Températures caractéristiques des échantillons vitreux du système $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-xZnO$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$).....58

Tableau 3 : Caractéristiques des produits de départ.....61

Tableau 4 : Valeurs de la densité et volume molaire des échantillons étudiés de système $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-xZnO$62

Tableau 5 : Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés du système $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-xZnO$64

Tableau 6 : Températures des échantillons vitreux du système : $60Sb_2O_3-(40-x)PbO-xMnO$66

Tableau 7 : Valeurs de la densité des échantillons étudiés du système $60Sb_2O_3-(40-x)PbO-xMnO$68

Tableau 8 : Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés de système $60Sb_2O_3-(40-x)PbO-xMnO$69

Introduction Générale

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'oxydes métalliques lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) forment un groupe important de verres spéciaux qui, spécifiquement, sont libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes de bore, de silicium et du phosphore [1]. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le V_2O_5 [2], Ga_2O_3 [1], MoO_3 [2], WO_3 [3], Bi_2O_3 [4], TeO_2 [5,6] et Sb_2O_3 [7,8] en tant que créateurs de verre principal, la recherche générique se concentre plutôt sur les tellurites et antimonites. Les verres de germanates -en particulier les germanates de plomb- ont été développés il y a longtemps et se situent à la frontière entre silicates et HMOG [9]. Par comparaison avec les verres d'oxydes courants, les caractéristiques générales des HMOG concernent une faible température de fusion, une basse énergie des phonons, une large étendue de transmission IR, un indice de réfraction élevé et une grande non linéarité optique [10, 11,12].

Les verres d'antimonites basés sur Sb_2O_3 ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [7,13]. De plus nombreuses études ont été consacrées aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes analogies avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous-famille très large [14].

Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [15]. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites [16, 17].

Les verres binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ présentent une bonne résistance à la dévitrification [11], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [18].

Notre travail est centré sur les verres ternaires du système ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ avec une attention particulière sur les propriétés mécaniques et thermiques. L'oxyde de manganèse et l'oxyde de zinc ont été choisis comme le troisième composant pour les futures mesures thermique et mécanique.

Le but de ce travail est se base essentiellement sur la mesure des propriétés mécaniques et thermique sur les verres à base d'antimoine et voir surtout l'effet de la substitution de MnO et ZnO a la place de l'oxyde d'antimoine sur ces propriétés. Les oxydes MnO et ZnO sont classés comme étant des oxydes intermédiaires puisque ils ne forment pas de verre à eux tous seuls, mais en revanche, leur addition à l'oxyde d'antimoine contribue à la vitrification du réseau. Nous avons alors concentré nos efforts sur l'étude de matériaux entièrement oxygénés. L'articulation de ce mémoire suit le cheminement suivant :

Le premier effectue une présentation générale sur les verres et les verres d'oxydes lourds, en rappelant la définition e leurs méthodes d'élaboration. Une partie est réservée aux verres d'oxyde d'antimoine. Dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons la notion de métaux de transition.

Le second chapitre regroupe les détails sur l'appareillage et les dispositifs expérimentaux auxquels nous avons en recours durant cette mémoire.

Le troisième chapitre concerne les propriétés thermiques du système vitreux. Après l'établissement de domaine vitreux du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, et des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ ($M=\text{Zn}, \text{Mn}$). Des caractérisations thermiques ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage DSC pour déterminer les températures caractéristiques de ces verres et suivre l'évolution des propriétés thermiques et de la stabilité suivant la composition vitreuse et particulièrement l'influence de métaux de transition.

Le quatrième chapitre concerne sur l'étude des propriétés mécanique et thermique des deux systèmes $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbO}-x \text{ ZnO}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x \text{ MnO}$, l'évolution de ces propriétés a été étudiée en corrélation avec la composition vitreuse.

Enfin, on résume l'essentiel de ce travail dans une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants.

Bibliographies

- [1] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [2] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180(1994) 58–65.
- [3] B. Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent N°. 376,399B (2002).
- [4] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [5] R. El Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [6] J. Hill, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [7] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [8] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.
- [9] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [10] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [11] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggenmuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (984) 1317–1323.
- [12] R.E. d’Araujo, C.B. d’Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.
- [13] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003)-2307–2312.
- [14] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983).631-36.
- [15] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [16] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, *Opt. Mater.* 33 (2010) 107–111.
- [17] M. Lezid, M. Legouera, F. Goumeidane, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2984–2988.
- [18] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58

Chapitre I

Généralités sur les verres et en particulier
sur les verres d'oxydes

I.1 Introduction

Depuis longtemps, le verre signifie une partie importante dans la vie à cause de 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, ... Ensuite, une représentation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 , leur intérêt. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons la notion de métaux de transition.

I.2 Généralités sur les verres et l'état vitreux

I.2.1 Histoire

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme daté de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C, et le soufflage au premier siècle.

Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite «float», qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

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

I.2.2 Définition de verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité dans le langage sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution [1].

Un matériau cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide. L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus [2].

L'ASTM (American Society for Testing Materials) définit le verre comme un produit inorganique coulé de l'état liquide vers un état solide sans cristallisation (l'absence de la diffraction de rayon X) [3].

I.2.3 Elaboration 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 du verre sous forme de couches minces, cette méthode est applicable aux 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 le fait de fondre les matériaux principaux pour obtenir un liquide surfondu qu'il est suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

I.2.4 Température de transition vitreuse

Les verres présentent le phénomène de transition vitreuse caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement (ou du chauffage) d'un corps au voisinage inférieur de sa température de fusion (voir figure I.1). On peut remarquer que lors du refroidissement lent d'un liquide vitrifiable jusqu'à sa température de fusion notée T_f , celui-ci se solidifie. La solidification a lieu à température constante dans le cas d'un corps pur ou d'un mélange eutectique comme c'est le cas sur la figure proposée. Dans le cas contraire, il se fait à

température variable mais cela n'invalide pas les observations relatées ici. Au cours de la solidification, le volume spécifique (ou tout autre grandeur thermodynamique du système cristallin plus organisé et plus dense. La cristallisation implique des réarrangements locaux au sein du liquide, elle a donc une cinétique donnée. Un refroidissement suffisamment rapide permet d'empêcher la cristallisation. Dans ce cas, on conserve la structure du liquide qualifié de surfondu jusqu'à une température T_g de transition vitreuse. Durant ce refroidissement, le liquide est hors équilibre thermodynamique. A la transition vitreuse, la viscosité du liquide est tellement élevée que l'on obtient un matériau solide amorphe possédant une structure proche de celle du liquide. Un solide vitreux est ainsi moins dense que son homologue cristallisé : son volume spécifique est plus élevé. Cet état est dit métastable [4].

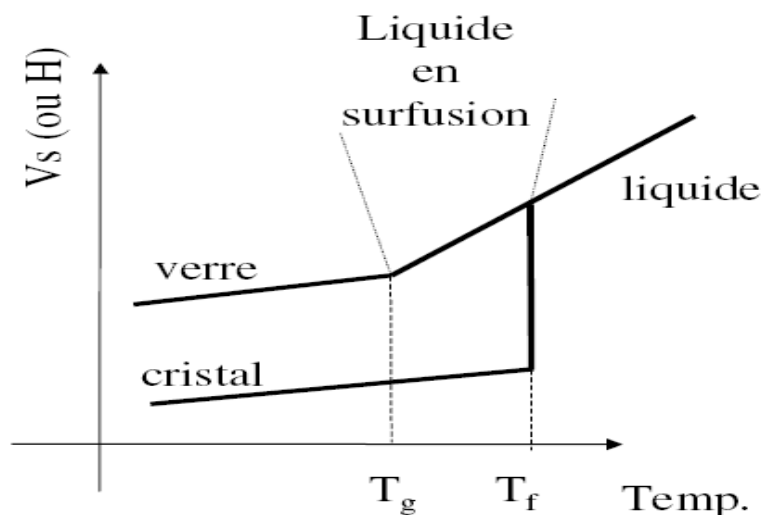


Figure I.1 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température. T au cours d'un refroidissement d'un liquide [1].

La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse v de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure I. 2).

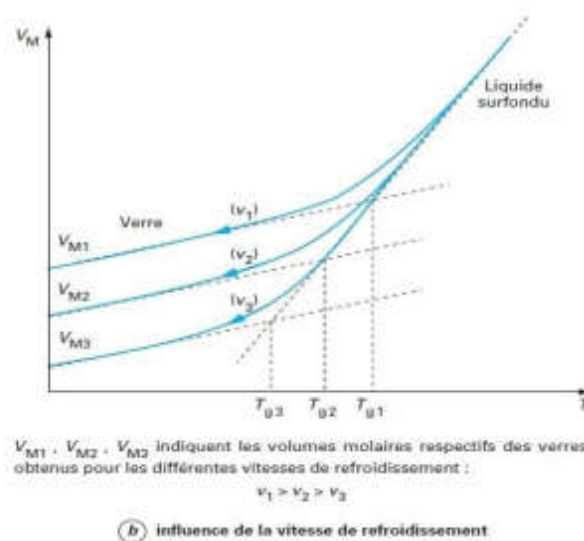


Figure I. 2 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition.

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre.

A température ambiante (figure I.1), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille [4].

I.3 Généralités sur les verres d'oxydes

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

La description microscopique la plus ancienne du verre, proposée par Zachariasen et introduite ci-dessus a été reprise par Warren [1]. Elle considère l'existence d'une structure qui, pour des verres d'oxydes, suppose un enchaînement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs. Pour cette raison ce modèle est appelé Random Network Model.

Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut sur les verres d'oxydes contenant des modificateurs. En effet, des simulations de dynamique moléculaire en accord avec les données expérimentales de diverses techniques telles que l'absorption X (XAFS) et la RMN MAS ont montré l'existence d'une micro ségrégation des modificateurs. Ainsi, les alcalins ou les alcalino-terreux forment des canaux liés au réseau par des oxygènes non pontant. Proposé par Greaves et prenant en compte ces résultats, ce modèle peut être exploité pour décrire la conductivité ionique. Il s'applique dans le cas d'un verre ayant un réseau silicaté et contenant des alcalins : le modèle du réseau modifié aléatoirement (MRN : Modified Random Network) [5].

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

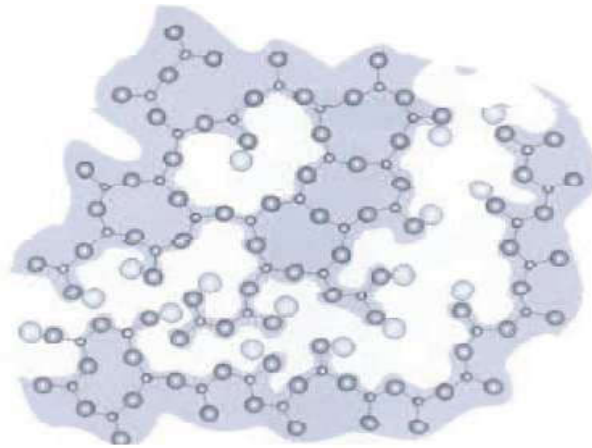


Figure I.3: Représentation de la structure des verres selon le modèle de réseau Modifié Aléatoirement [6]: les grands cercles sombres représentent les atomes d'oxygènes, les petits les atomes formateurs et les grands cercles clairs modificateurs.

1.3.1 Verres d'oxydes

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

1.3.1.1 Verre à un composant (formateurs de réseau)

- **Verre de silice (SiO_2)**

Les verres de silice sont le plus important et représentent plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée (1750-2000° C), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{m}$. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de $10^{-7} (\text{K}^{-1})$ qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

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

- **Verre de B_2O_3**

L'anhydride Borique est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. La structure de base est l'unité triangulaire. Il n'est jamais utilisé seul à cause de sa forte hygroscopicité, mais entre dans de nombreuses compositions de verres industriels.

- **Verre de P_2O_5**

L'anhydride phosphorique montre une aptitude facile à la vitrification au refroidissement. 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 très grande hygroscopicité.

- **Verre de GeO_2**

Forme un verre iso structural de la silice à base de tétraèdres (GeO_4). [7]

I.3.1.2 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. Les verres binaires du système SiO_2-TiO_2 présente un coefficient de dilatation voisin de zéro, ils sont utilisés pour la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables.

I.3.1.3 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 dans les trous du réseau, même si des indications existent et qu'elle n'est pas aléatoire comme le voudrait l'hypothèse de Zachariassen. De la même façon, les diverses méthodes employant des sondes donnent très peu de renseignements sur la coordinance d'autres cations.

Il existe des verres technologiques qui contiennent un nombre important de composants souvent compris entre 10 à 20 ; ce nombre peut être intentionnels ou bien provenir des

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

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

* **Les verres sodocalciques ou de silicates** : c'est la famille dont l'usage est le plus répandu (bâtiments, transports, éclairages), elle représente plus de 90% de verres produits 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.

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

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

* **Les verres de phosphates** : malgré leur faible résistance hydrolytique, ils ont un intérêt économique à cause de leurs propriétés optiques. On peut leur introduire des quantités importantes de fer dans leur composition, ce qui permet d'absorber le proche infrarouge sans que leur transparence ne soit affectée dans le visible [5]. 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.

I.3.2 Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen :

Il existe plusieurs façons de classer les verres. Zachariasen [8] 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 d'oxygène ne sont simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

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

Oxydes formateurs		Oxydes intermédiaires		Oxydes modificateurs	
Symbole	Electronégativité du cation	Symbole	Electronégativité du cation	Symbole	Electronégativité De 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 ₃	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 [8].

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

- ❖ Les cations formateurs de réseau ont une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. La liaison entre un oxygène et un cation formateur sera donc plus covalente que celle entre oxygène et un cation modificateur. Ces cations ont un rôle de polymérisation du réseau.
- ❖ Les cations modificateurs de réseau ne constituent pas directement le réseau vitreux ils le dépolymérisent en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres.
- ❖ Les cations intermédiaires peuvent avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre.

I.4 Composition et applications de quelques verres d'oxydes

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.5 Relation propriétés-composition

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

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

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

Les propriétés sont de deux types :

- ❖ Celles qui sont liées à la structure et aux impuretés telles que les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique) et les différentes « pertes » (diélectriques, viscoélastiques).

- ❖ Celles qui dépendent seulement de la composition c_i , -à-d, en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins : par exemple la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique, etc.

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

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

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

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

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

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

Le verre ne doit pas être considéré comme un agrégat de ces différents oxydes qui perdent leur individualité lors de la formation du verre mais comme une solution solide complexe.

En réalité de telles expressions ne sont que des formules d'interpolation, les coefficients X_i étant établis à partir de séries importantes de verres. Souvent d'ailleurs la validité des coefficients X_i est limitée à des intervalles bien déterminés ou bien subordonnée à une classe de verres déterminée (par exemple les borosilicates ou les verres contenant PbO , etc.,...)

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

Tableau I.3 : Exemple de facteurs X_i pour le calcul des propriétés de verres d'oxydes à partir de la composition.

I.6 L'oxyde d'antimoine

I.6.1 Structure d'oxyde d'antimoine :

Il existe sous nombreux formes, le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et tétraoxyde 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 clinocervantite [9].

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, il est stable jusqu'à 1000 °C [10].

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.

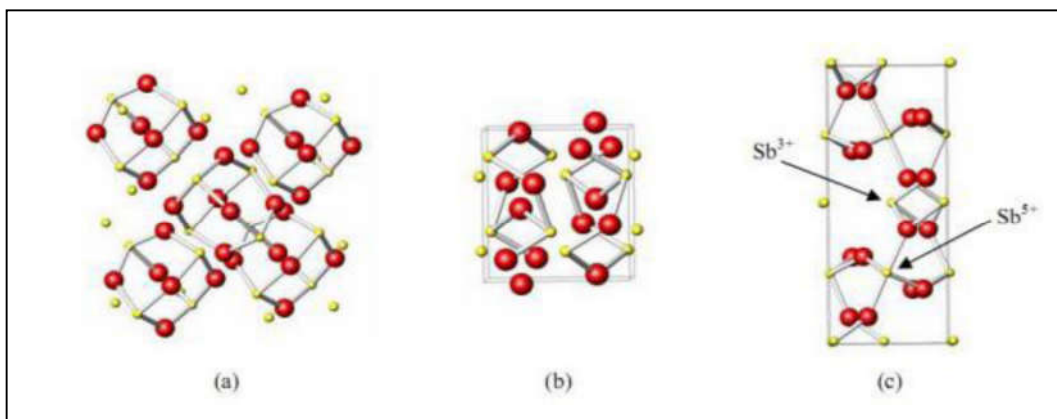


Figure I.4 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite [10].

I.6.2 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 [10].

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.4: Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine [11].

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 [5].

I.6.3 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine

L'intérêt porté à la synthétisation 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 8µm 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.

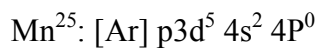
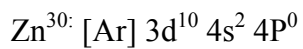
I.7 Les métaux de transition

On appelle métal transition un élément chimique du bloc d du tableau périodique qui n'est ni un lanthanide ni un actinide, Ces éléments chimiques ont souvent une densité et une température de fusion et vaporisation élevées. Il existe plusieurs élément de métaux de transition par exemple Ni, Cr, Co, Cu.....

Les métaux de transition possèdent quelques propriétés physiques et chimiques communes :

- Ce sont de bons conducteurs de l'électricité de la chaleur.
- Ils forment des alliages importants se combinant entre eux ou avec d'autres métaux.
- La taille des atomes des métaux de transition est pratiquement semblable.

Dans ce mémoire nous somme intéressé à l'étude des verres a base d'oxyde d'antimoine ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$) dans les quels se trouvent les métaux de transition suivant : le zinc (Zn) et le manganèse (Mn) ayant les configurations électronique ces dessous :



Bibliographie

- [1] J.Zarzyski, les verres et l'état vitreux 1982 : Mason-Paris.
- [2] Guillemet, J.B.e.C ; LE VERRE Science et technologie, EDP Science ed 2005.
- [3] Oussama Mouawad, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, (2014).
- [4] Fayçal Goumeidane, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2012).
- [5] Malika Nouadji, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (mai 2012).
- [6] T.Suzuki & A. Anthony, Mat, RES, Bull, 9(1974) ,745.
- [7] Djamel Yezli, Thèse de doctorat de l'université de Skikda, (2017).
- [8] H.Scholze, 'le verre : nature, structure et propriété', (1980), Paris, Institut du verre.
- [9] Sophia Lahlil, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, (2008).
- [10] R.G.Omran, Thèse de Master de l'université de Warwick, (2005).
- [11] L.Chref Khodja, Mémoire de Magister de l'université de Biskra, (2010).

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1 Introduction

Divers méthodes physiques sont mise en œuvre pour caractériser les matériaux. Dans la plupart des cas, la diffusion des rayonnements électromagnétique est le moyen le plus fructueux (RX, UV, RMN et RPE), ces méthodes utilisés soit pour étudier la structure des matériaux, soit pour mesuré directement les différents propriétés de la matière (propriété électronique, thermique, mécanique, magnétique).

Ce chapitre est consacré à l'étude de la Technique de Caractérisation des systèmes vitreux, de leurs propriétés thermiques et mécaniques. Dans une première partie nous détaillons les techniques de caractérisation thermiques que nous avons utilisées : DSC et TMA, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux mesure mécaniques : la dureté Vickers et la densité.

II.2 Analyse thermique

L'analyse thermique est une technique qui permet de connaitre le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et de déterminer la valeur de ses températures caractéristiques. En effet lorsqu'un matériau subit une transformation physique ou chimique, ce changement est accompagné d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. On dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. Il consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations du flux thermique de l'échantillon.

L'analyse thermique et la calorimétrie regroupent différentes techniques qui son généralement classées en cinq grandes familles. Cette technique représentée dans le tableau II.1 ce dessous :

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (TGA)	La variation de masse	Thermo balance
Analyse thermique différentielle (ATD)	Différence de température	Appareille ATD
Calorimétrie différentielle Programmée (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC
Analyse thermomécanique (TMA)	Volume ou longueur, la dilatation thermique	Dilatomètre
Thermoluminescence (TLA)	Emission de la lumière	Photo détectrice

Tableau II.1 : Exemple de techniques d'analyse thermique [1].

Les méthodes thermiques utilisées dans ce travail sont basées sur :

- ❖ L'analyse Enthalpique Différentielle ou la Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC).
- ❖ Analyse dilatométrique.

Le principe en est détaillé ci-après.

- **Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) :**

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) permet de tracer l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température, c'est une technique thermique déterminant la variation de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée.

Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température de cette transformation et dans quantifier la chaleur.

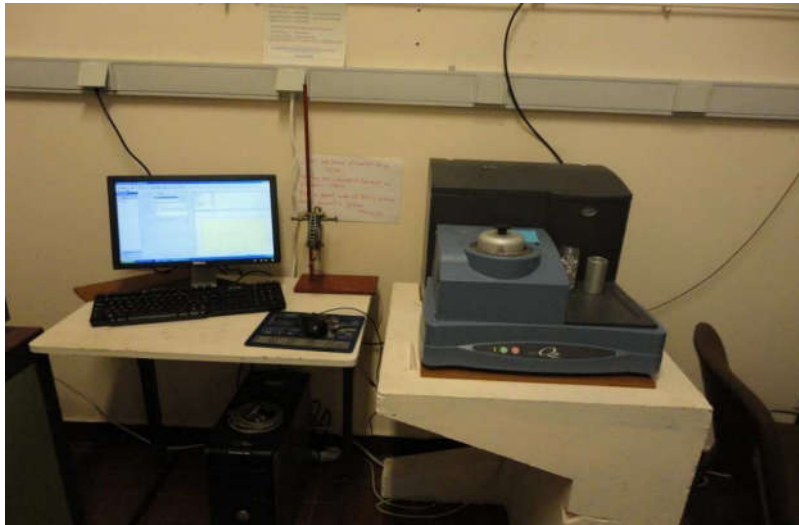


Figure II.1 : DSC TA Instrument INC.

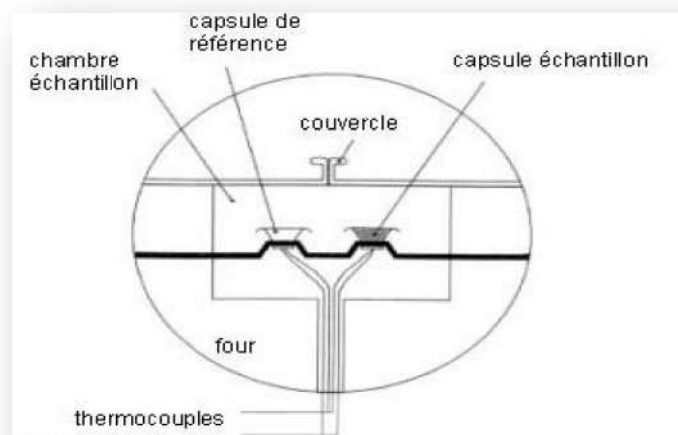


Figure II.2 : Schéma d'une cellule de DSC.

En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence.

➤ **Transformation mesurées par la DSC**

Un très grand nombre de transformation physique ou chimique peuvent avoir lien à un échantillon lorsqu'il est soumis à une chauffe ou un refroidissement : changement de phase, cristallisation, fusion, évaporation, pureté, transition vitreuse, chaleur spécifique, humidité,....

➤ **Principe d'analyse de la DSC**

Les analyses thermiques effectuées dans ce travail ont été obtenus d'un DSC TA Instruments, (voir figure II.1). L'appareil a été préalablement calibré, il existe deux sortes de calibration de DSC qui doivent être effectuées régulièrement.

A. Calibration de la ligne de base :

Cette opération est effectuée généralement par le constructeur, la DSC fournie pour la première fois doit être déjà calibrée. La ligne de base calibrée doit constituer d'un palier horizontale continue (ne comportant pas des pics ou des perturbations).

B. Calibration de la température :

La calibration s'effectue avec des échantillons standards (Pb, Sn, Au, In,....), ces sont des matériaux de haute pureté et qui doivent être certifiés comme matériau de référence dont les températures de fusion sont connues et d'enthalpie de transition sont déterminées pour chaque matériau.

L'échantillon est pesé (environ 10 mg) et introduit dans une capsule en aluminium (pouvant résister à une température de 600 °C) avec un couvercle scellés afin d'éviter tout risque de contamination de la cellule du four par des décompositions ou des dégagements gazeux. Une autre capsule vide de même nature est prise comme référence. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte du four sur les contacts hautement sensibles (thermocouples) (voir figure II.2) avec une vitesse de montée en température régulière de 10°C/min), L'erreur estimée est de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ pour T_g , T_x et T_p et sous atmosphère inerte (azote ou argon) entre 100 et 550°C.

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

A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui s'étale sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C_p du solide au solide au C_p du liquide) correspond à la « transition vitreuse ».

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 pic endothermique. La détermination de la température de fusion T_f par l'intersection de palier de cristallisation et la ligne oblique de l'inflexion endothermique.

Ces trois phénomènes peuvent être observés sur la figure II.3 ci-dessous.

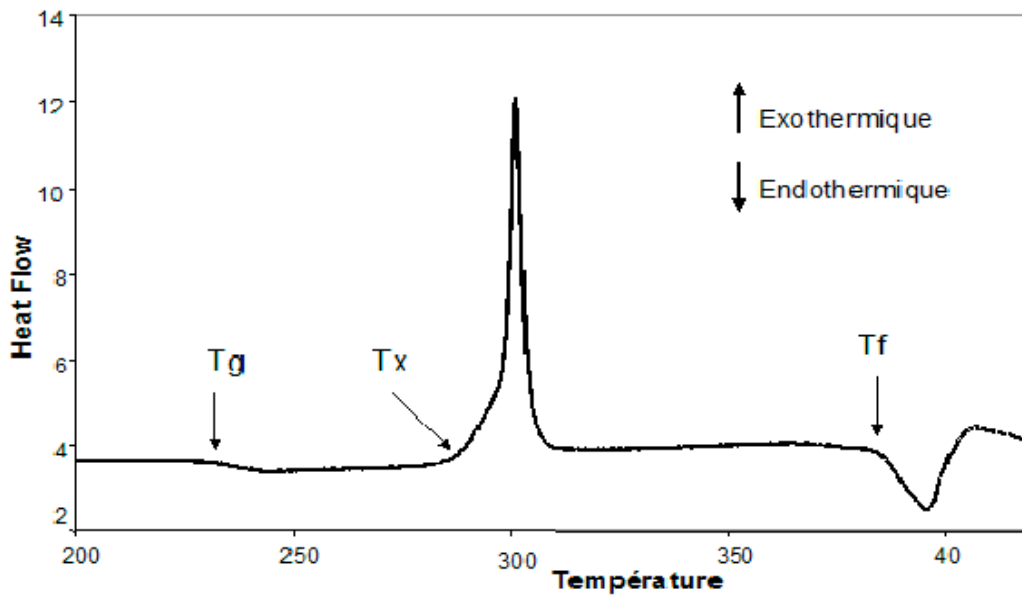


Figure II.3 : Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser.

Un premier facteur dit critère de Hruby qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé partir de la formule suivante [2] :

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

Plus Hr est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation.

Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain [3] tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large c'est-à-dire $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification, est donnée par l'expression :

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

Souvent, pour des raisons pratiques, on n'arrive pas à avoir les quatre températures caractéristiques. Un moyen plus simple pour estimer la stabilité du verre [4] consiste à prendre le domaine de stabilité thermique :

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

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100 °C est considéré comme assez stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage).

- **Analyse Thermomécanique (Thermo Mechanical Analysis) :**

L'analyse thermomécanique est une technique mesurant la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La contrainte peut correspondre à une compression, une traction ou une flexion ; Cette technique est surtout utilisée pour des matériaux polymères et composites (ramollissement, transition vitreuse, dégradation, réticulation) sous contrainte variée, pour l'étude des films et des fibres, pour le frittage des céramiques, pour l'étude du comportement mécanique des alliages métalliques, et d'une façon générale pour la mesure des coefficients de dilatation.

La dilatation thermique des matériaux est une propriété importante que la viscosité, c'est une conséquence directe de l'allongement des liaisons interatomiques provoqué par l'augmentation de l'agitation thermique avec la température on caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire α . Expérimentalement, la détermination de α repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{L-L_0}{L_0 \Delta T} \quad \text{II.4}$$

Avec :

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

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

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La détermination du coefficient de dilatation thermique est primordiale car il permet de caractériser la résistance du verre aux chocs thermiques. Il faut noter que le coefficient de dilatation d'un verre est faible, plus sa résistance aux chocs thermique n'est grande.

L'étude de la dilatation au voisinage de la transition vitreuse permet d'une part d'étudier le phénomène de relaxation structurale du verre, d'autre part il influe sur la valeur du coefficient dn/dT qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température ce qui

constitue un critère de sélection des verres destinés à l'étude de la diffusion ou à la fabrication des fibres optiques.

Les mesures de coefficient de dilatation ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermomécanique TMA 2940 (TA Instruments) qui mesure l'allongement en fonction de la température. (Voir figure II.4)



Figure II.4 : Analyseur thermomécanique TMA 2940 (TA Instruments)

➤ Principe de TMA

Un soin particulier doit être apporté à la préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles et polies. Les échantillons sont mis sous forme de disques d'épaisseurs comprises entre 4 et 6 mm et d'un diamètre de 5 à 10 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde-échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ qui permet d'obtenir des résultats fiables. Le chauffage est effectué sous atmosphère neutre d'argon (Ar) entre l'ambiante et une température $T_g - 20^{\circ}\text{C}$, (avant ramollissement de l'échantillon) puisque notre but n'est pas de déterminer les températures de transition et de ramollissement dilatométrique, mais seulement les coefficients de dilatation thermique.

En fonction du chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement de l'échantillon sous influence du chauffage.

Les résultats sont exprimés tels que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation du couple dimension-température ($\Delta L/L_0=f(T)$) et cela avec une erreur d'environ $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$. Le coefficient de dilatation est calculé dans un intervalle de température entre 100-200°C.

La figure II.5 présente l'allure typique de l'élongation d'un verre fonction de la température. Cette dernière n'est pas totalement linéaire, c'est pourquoi nous calculons le coefficient α pour intervalle de température déterminé. En plus du coefficient, on peut déterminer la température de transition vitreuse dilatométrique T_g et la température de ramollissement dilatométrique T_r .

Dans la pratique, on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de température considéré [3] à titre d'exemple le coefficient de dilatation thermique d'un verre de silice vaut : $\alpha_{20-300} = 9.35 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$. Généralement l'erreur relative commise sur le calcul est inférieure à 2% [5].

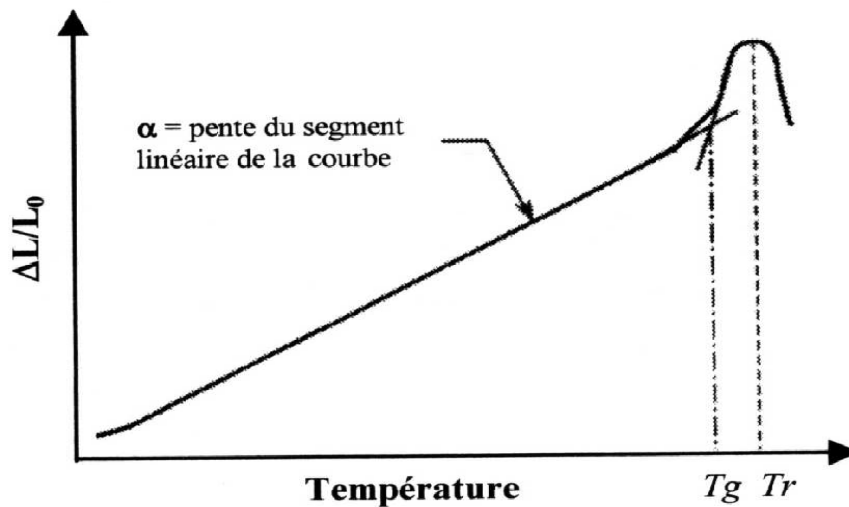


Figure II.5 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.

II.3 Analyses mécaniques

Les propriétés élastiques et mécaniques sont des paramètres importants dans la caractérisation des matériaux. Notre intérêt dans ce travail est de mesurer la dureté et la masse volumique en utilisant respectivement les méthodes suivantes : la microdureté Vickers et la méthode du pycnomètre à Hélium. Ces essais nous ont permis de mieux comprendre le comportement des verres sous sollicitation. Les différentes techniques utilisées sont détaillées dans ce qui suit :

- **La densité :**

La densité d'un verre appelée aussi masse volumique représente la masse de ce verre par unité de son volume. Cette grandeur souvent exprimée en g/cm^3 , elle ne constitue pas une caractéristique majeure, mais par contre, elle a une grande importance pour le calcul d'autres propriétés. Cette propriété dépend de la composition chimique de la structure et de la température. D'une manière générale la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. Par ailleurs elle permet de contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Ce dernier contient souvent des défauts intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui peuvent modifier les valeurs de sa masse volumique. C'est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses caractéristiques des matériaux, notamment le module d'élasticité.

On peut la mesurer par la méthode du pycnomètre qui permet d'atteindre la quatrième décimale. Ou par la méthode est celle de la poussée hydrostatique.

La densité de nos échantillons vitreux ont été déterminées par la première méthode.

➤ **Principe de fonctionnement**

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMETRITIC à déplacement d'hélium (He)) (voir figure II.6). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1cc, 3.5cc, 10cc) Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante. L'échantillon pesé (masse > 1g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une bille (ou de deux billes) dont le volume est initialement connu.

L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui a pu intervenir sur un même échantillon. Elle est de $\pm 0.001\text{g/cm}^3$, soit 0.01% du volume maximum de la chambre.



Figure II.6 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMETRITICS.

- **Microdureté Vickers :**

La dureté peut être définie comme une mesure de la résistance à la déformation plastique localisée. Les méthodes de mesure de la dureté sont basées sur la pénétration forcée d'un indenteur à la surface d'un matériau. Une valeur de dureté est déterminée par la mesure de la dimension ou de la profondeur de l'empreinte faite par l'indenteur soumis à des charges et des vitesses d'application contrôlées.

Il existe différents essais selon la forme du pénétrateur (Vickers (tête pyramidale), Brinell (tête sphérique).....etc.) et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur).

La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre. Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais peut l'être également appliqué aux céramiques et verre avec de très faibles charges.

D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau.

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{II.5}$$

Avec :

H : la dureté du matériau (Pa)

P : la charge appliquée (Newton)

A : l'aire de contact entre l'indenteur et la surface du matériau (m²)

Dans notre cas, la dureté des verres a été évaluée par la microdureté VICKERS. La dureté Vickers notée HV dite microdureté s'est imposée dans la détermination de la dureté des verres pour sa simplicité d'exécution et la rapidité d'acquisition des résultats.

➤ **Principe de fonctionnement :**

Le principe d'essai de dureté Vickers consiste à appliquer sur une surface polie et plane d'un échantillon une méthode charge F à l'aide d'un poinçon appelé indenteur (pénétrateur) qui consiste en une pointe en diamant sous forme pyramidale à base carré dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires vaut 136°. Le pénétrateur exerce une pression perpendiculairement à la surface de l'échantillon durant un temps t (temps de charge sous l'action de la charge P en imprimant sur cette surface une empreinte qui demeure après décharge. Les dimensions de l'empreinte caractérisées par les diagonales d₁ et d₂ permettent de déterminer la valeur de la dureté. Cet essai est le plus précis et permet de tester des pièces fines.

L'appareil utilisé est un microduromètre Matsuzawa MXT à lecture directe. Les essais que nous avons réalisés avec une très faible charge (m=50 et 100g) sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres de côté et fissures obtenues après une mise en charge de durée t=10s sont mesurées de microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude très localisée de la surface (voir figure II.7).



Figure II.7 : Microduromètre Matsuzawa MXT.

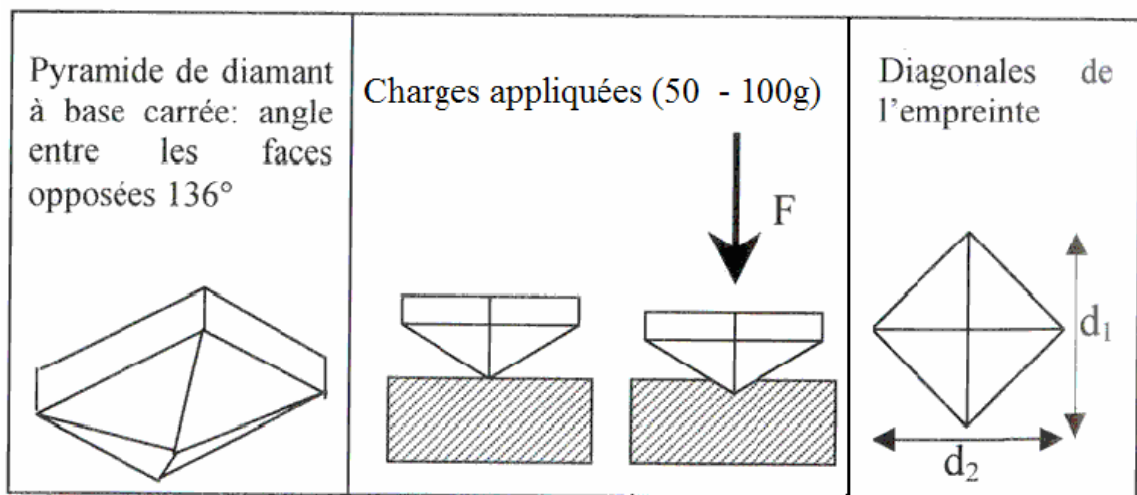


Figure II.8 : Micrographie d'une déformation sous l'indentation d'un verre.

Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur d du diagonale de la base carré de l'empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales (voir figure II.8) est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation :

$$Hv = \frac{F}{9.81S} = \frac{2F \sin(\frac{\theta}{2})}{9.81 d^2} = 0.1981F/d^2 \quad \text{II.6}$$

Avec :

Hv : La dureté Vickers est exprimée en Kg/mm^2 .

F : La charge appliquée (N).

S : Surface de l'empreinte (mm^2).

d : Valeur moyenne de la diagonale.

θ : Angle au sommet du pénétrateur ($\theta=136^\circ$).

Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. Une valeur moyenne a été calculée à partir d'une dizaine de mesures successives réalisées pour chaque échantillon à l'erreur sur la lecture des diagonales qui est estimée à environ $\Delta d = \pm 0.5 \mu\text{m}$.

A titre d'exemple, un verre soda calcique possède une dureté Vickers d'environ 550 Kg/mm^2 alors que pour les verres de chalcogénures, Hv est de l'ordre de 130 à 200 Kg/mm^2 .

Bibliographies

- [1] Thermal Analysis (3rd Edition), W. Wendlandt, John Wiley and Sons (USA),1986.
- [2] A.Dietzel, Glastech. Ber, 22(7), 41 (1968).
- [3] M. Saad, M.Poulain, Mat. Sci. Forum 19-20,11 (1987).
- [4] A.Dietzel, Glastech. Ber. 22, 41(1968)
- [5] J.L.Nc Naughton et C. T. Mortimer, La Calorimétrie Différentielle à Balayage, IRS, Physical Chemistry Series 2, Volume 10, Butterworths, London, (1975).

Chapitre III

Systemes vitreux à base d'antimoine

III.1 Introduction

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

Notre but étant de synthétiser de nouvelles matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela d'y associer des oxydes intermédiaires tels que l'oxyde de manganèse MnO, l'oxyde de plomb PbO, l'oxyde du zinc ZnO.

Nous avons, en un premier temps, combiné l'oxyde d'antimoine avec l'oxyde de plomb, et l'on a rencontré des difficultés pour obtenir un verre stable parce que cette composition cristallise facilement, ce qui ne permet pas d'aboutir à des échantillons massifs. C'est pourquoi on a aussi ajouté divers oxydes : l'oxyde de manganèse, l'oxyde de zinc.

Un domaine vitreux a été déterminé dans des systèmes ternaires basés sur le binaire Sb_2O_3 -PbO avec des autres oxydes de métaux de transition.

Certaines compositions du ternaires Sb_2O_3 -PbO-MnO et Sb_2O_3 -PbO-ZnO ont été choisies pour des caractérisations mécaniques, thermiques.

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

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

Dans ce chapitre, les domaines vitreux de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine sont présentés. Quelques propriétés thermiques et mécaniques de ces verres sont également rapportées.

III.2 Procédure expérimentale

III.2.1 Produit de départ

Les produits de départ utilisés sont des produits chimiques commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine (trioxyde d'antimoine) Sb_2O_3 est de type sénarmontite. Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés sont livrés sous forme de poudre cristallisée, et ils proviennent de diverses origines. Le tableau III.1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que les qualités et la masse molaire des produits de base.

Produit	Origine	Qualité	La masse molaire (g/mol)
Sb_2O_3	Across organics	99.6%	291.5 g/mol
MnO	Alfa Aesar	99%	70.94g/mol
PbO	Alfa Aesar	97-99%	223.23g/mol
ZnO	Merck	99%	81.65g/mol

Tableau III.1 Fournisseur, qualité et masse molaire des produits de départ.

III.2.2 Choix de creuset

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

Etant donné la nature des produits de départ (antimoine, plomb, manganèse, zinc), le creuset utilisé doit avoir une tenue chimique satisfaisante. L'or et le platine sont facilement endommagés en présence de métal (Sb, Pb, Cd), ce qui survient à la suite de processus oxyde-réducteurs incontrôlés. En conséquence, la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans deux types de creusets :

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

Dans tous les cas, le creuset de silice ne présente aucune dégradation chimique. Ce dernier est réutilisé après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage. Le nettoyage des creusets se fait à l'aide d'acide fluorhydrique pour les creusets en verre de silice [2].

III.2.3 Synthèse des verres

La méthode de synthèse des échantillons vitreux dépend également de la composition étudiée. En particulier, la température de fusion varie selon les produits de départ utilisés. Le tableau III.2 présente les températures de fusion des produits de départ utilisés pour la synthèse.

Produits	Température de fusion °C
Sb₂O₃	656
PbO	888
ZnO	1975
MnO	1246

Tableau III.2 : Température de fusion des produits chimique de départ.

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 3 ou 5g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'erreur commise sur les pesées étant 1 mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN ABS 220-4N (figure III.1), de précision 10⁻⁴g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets sodocalcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre [3].



Figure III.1 Balance KERN ABS 220-4N

- **La fusion de verre**

L'ensemble creuset-mélange est chauffé graduellement jusqu'à fusion à la température 80-900°C (environ). Le temps de chauffe de 5 minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset.

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



Figure III.2 : Echantillon verre sous forme gouttelettes.

- **Le coulage**

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

- Le liquide fondu est coulé en petites gouttelettes de 2 mm sur une plaque de laiton [2].
- Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque les verres obtenus dans ce cas, se présentent sous forme de lamelles transparentes dont les épaisseurs ne dépassent pas les millimètres.
- Le liquide fondu est coulé sur plaque (moule) de silice (ou en laiton) préalablement chauffé à une température proche de la température de transition vitreuse (T_g), suivi instantanément d'un recuit dans une étuve ; La durée de chauffe est environ 6 heures à une température égale à $T_g-20^\circ\text{C}$ avec une vitesse de l'ordre de quelques milliers à quelques centaines de $^\circ\text{K/s}$.

Cette méthode conduit à des échantillons massifs (voir figure III.3)

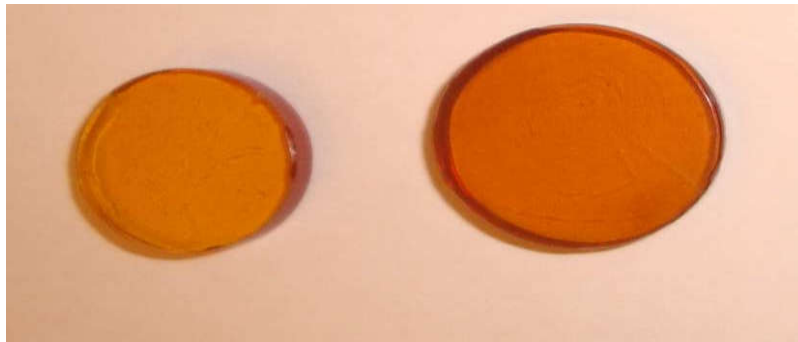


Figure III.3 : Photographie des échantillons verres polis.

- **Recuit du verre**

Ensuite, les échantillons dans leurs moules sont placés dans un four et maintenus à cette température (voisin de T_g) dite « température de recuit » pendant quelques heures [4] et le traitement thermique qui permet d'éliminer les 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 qui provoquent la fissuration et la fracture du verre. Puis on refroidit avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante. On a utilisé une étuve de type nùve FN400 qui a une température maximale de 300°C (voir figure III.4)



Figure III.4 Etuve de type nève FN400

- **Polissage de verre**

Le polissage est une opération nécessaire pour mesurer différentes propriétés physiques du verre. Pour nos verres ont été polis manuellement à l'aide des polisseuses.

Premièrement, on a utilisé une machine de type PRESI minitech 233 (voir la figure III.5) à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 400 », « 800 », « 1200 », « 2400 », du plus grossier au plus fin).



Figure III.5 : Polisseuse de type PRESI minitech 233

III.3 Exploration des domaines vitreux

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

III.3.1 Système binaire à base d'oxyde d'antimoine

Une exploration de domaines vitreux binaires a été menée sur des oxydes intermédiaires cités dans la littérature, plus précisément les oxydes suivants: MnO, ZnO, PbO. L'étude a été faite en utilisant le mode préparatoire précédent, et la synthèse est pratiquée dans les tubes sodocalciques si la fusion des composants est atteinte facilement ; sinon on aura recours aux tubes de silice. Les systèmes binaires possibles sont schématisés sur la figure III.6.

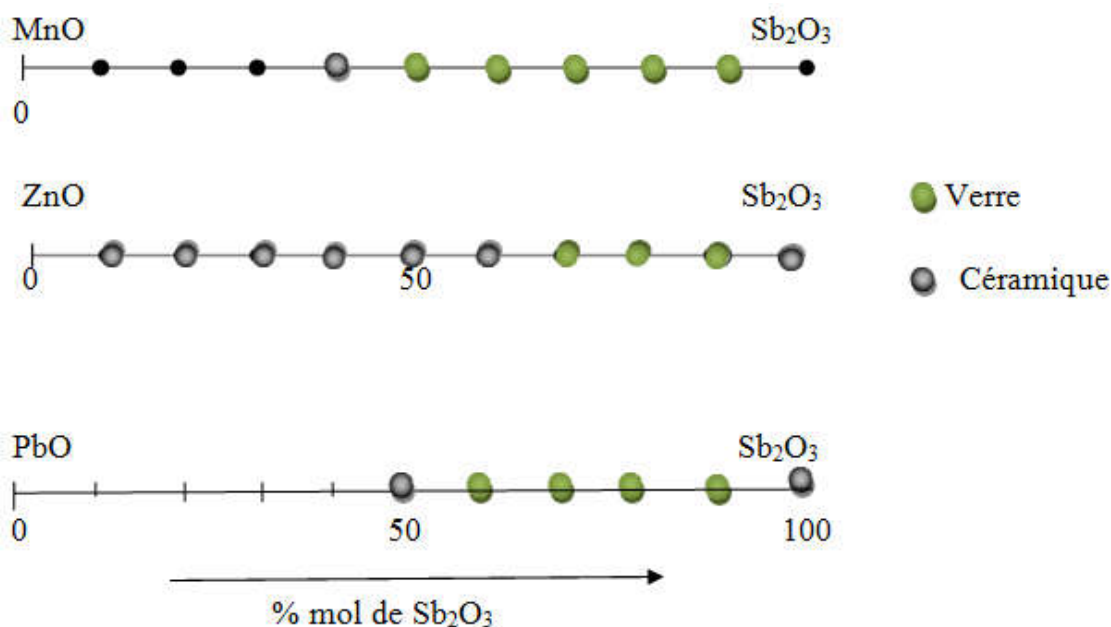


Figure III.6 : Zone vitreuse dans le système binaire Sb_2O_3 -MO (M=Mn, Zn, Pb).

Les verres binaires Sb_2O_3 - $PbCl_2$ présentent une bonne résistance à la dévitrification [5], mais peu d'informations semblent être disponibles sur les verres oxygénés Sb_2O_3 - PbO . L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [6].

Le système binaire Sb_2O_3 - PbO a été étudié par Dubois qui a trouvé que l'addition d'oxyde de plomb à l'oxyde d'antimoine conduit à un verre qui cristallise rapidement. J'ai été amenée à faire les mêmes constatations en voulant faire des échantillons de quelques

mm d'épaisseur. La température de la plaque métallique sur laquelle on effectue la coulée doit donc être ajustée avec soin.

L'obtention d'échantillons vitreux de plus de 1mm d'épaisseur est très difficile dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. On peut obtenir du verre dans ce système mais par trempe rapide, ce qui indique que la vitesse de cristallisation est très élevée.

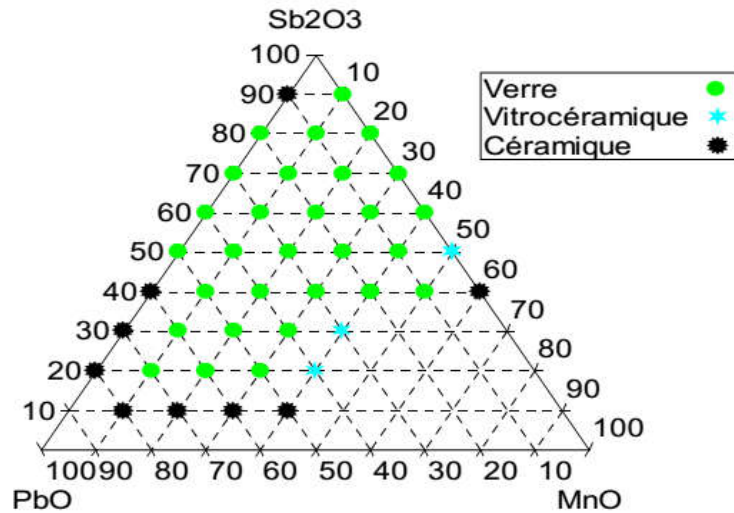
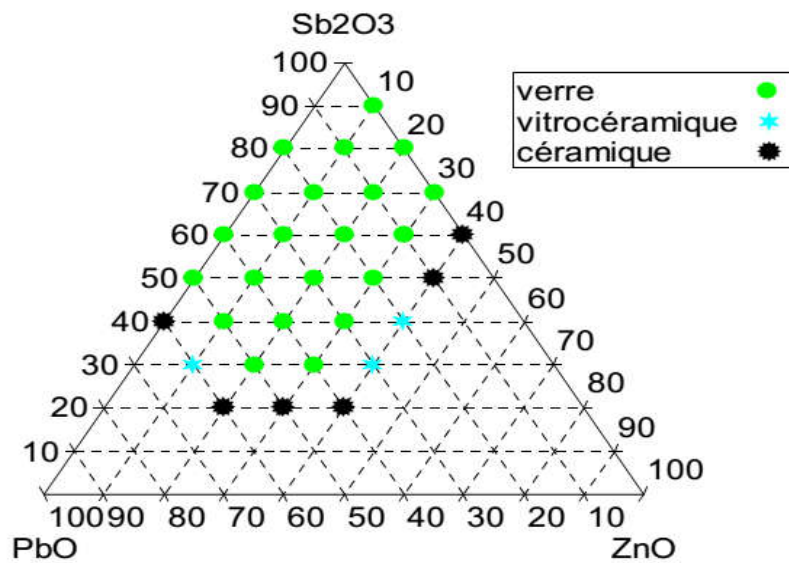
Le domaine vitreux dans le binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ est large par rapport aux binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. L'incorporation des ions Mn^{+2} est plus que celle des ions Zn^{+2} dans le réseau vitrificateur de Sb_2O_3 .

Les oxydes ZnO , MnO et PbO sont classés comme étant des oxydes intermédiaires [1] puisque ils ne forment pas de verre à eux tous seuls, mais en revanche leur addition à l'oxyde d'antimoine contribue à la formation d'un réseau vitreux. Parmi ces oxydes de métaux de transitions, le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ présente le plus grand domaine vitreux, ainsi qu'on peut le voir à la figure III.6 qui représente les résultats dans les binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(PbO, ZnO et MnO)}$. Les concentrations sont exprimées en pourcentage molaire de Sb_2O_3 .

III.3.2 Système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ (M=Zn, Mn)

D'après les résultats observés dans les systèmes binaires, plusieurs combinaisons de systèmes ternaires sont possibles. Le choix s'est porté sur le binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ comme base.

Mais ce verre révèle peu stable et cristallise rapidement. On peut compter que l'adjonction d'un troisième élément permettra de la stabiliser. C'est dans ce but que nous avons exploré les systèmes suivants : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$. Les figures représentent les zones vitreuses pour les deux systèmes ternaires.

Figure III.7 : Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 -PbO-MnOFigure III.8 : Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 -PbO-ZnO

Quand on observe ces deux systèmes ternaires, on constate que celui du manganèse présente une zone vitreuse beaucoup plus large que dans l'autre. Par ailleurs, on remarque que l'incorporation de PbO donne lieu à des domaines vitreux assez étendus lorsque le rayon ionique de l'ion de transition est le plus large. Le pourcentage molaire de PbO peut atteindre 70% avec MnO.

Les vitesses de coulée nécessaires pour la synthèse de ces verres ternaires sont inférieures à celles requises dans le cas des verres précédents. La stabilité des verres dans les systèmes à base de plomb et manganèse paraît supérieure à celle des verres ternaires à base du zinc.

Cette étude nous a permis de mesurer l'influence relative de chacun des oxydes intervenant dans la préparation des verres d'oxyde qui ont été synthétisés.

III.4 Quelques propriétés thermiques et physiques

Il est bien connu que l'introduction d'un élément dans un verre peut en faire varier les propriétés et parfois même les changer de façon radicale. Afin d'essayer de mieux quantifier l'influence de plomb avec un nombre raisonnable d'expériences, nous avons procédé de façon suivante : en partant d'une composition du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($M=, \text{Zn}, \text{Mn}$), on a ajouté des quantités variables d'oxyde de plomb.

III.4.1 Propriétés thermiques

L'influence de la température sur les verres est quantifiée en pratique par la mesure de leurs températures caractéristiques : température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x , température du sommet du pic de cristallisation T_p .

Dans les tableaux III.3, 4, 5 sont rassemblés les T_g , T_x , T_p ainsi que les facteurs de stabilité (T_x-T_g), et S des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ ($M=\text{Zn}, \text{Mn}$).

III.4.1.a Système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Le tableau III.3 rassemble les températures caractéristiques des verres élaborés dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$.

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

Tableau III.3 : Températures caractéristiques des verres $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-x PbO}$

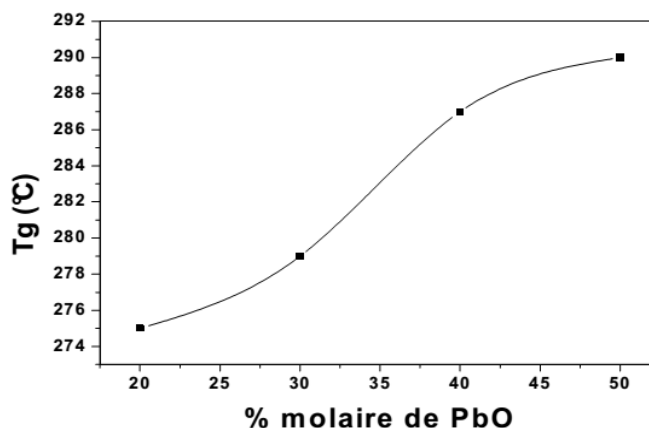


Figure III.9 : Evolution de Tg en fonction du %mol de PbO dans le binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

La figure III.9 représente l'évolution de la température de transition vitreuse Tg en fonction de la teneur de PbO (% mol). L'examen de cette figure montre une évolution de la température de transition vitreuse, qui augmente avec le % de PbO, elle atteint sa valeur maximale (290°C) à une concentration de 50% de PbO. Comme nous l'avons déjà mentionné, on ne peut pas obtenir des pastilles plus de 1mm d'épaisseur pour ce système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Il a donc été nécessaire d'ajouter un troisième élément pour étudier plus précisément les propriétés physiques, aboutissant ainsi à un système ternaire.

III.4.1.b Système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ (M=Zn, Mn)

Les tableaux III.4, 5 rassemblent les températures caractéristiques et les valeurs du facteur de stabilité S, calculée en fonction de la composition pour les différents systèmes. L'incertitude sur les valeurs des températures mesurées Tg et Tx est estimée à 1°C et celle sur ΔT à 2°C.

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

Tableau III.4 : Températures caractéristiques des verres Sb_2O_3 -PbO-ZnO, Taux de PbO constant.

Sb ₂ O ₃	PbO	MnO	Tg	Tx	Tp	Tx-Tg	S
80	10	10	280	407	440	127	15
70		20	304	470	>500	166	/
60		30	335	449	/	114	/
70	20	10	292	450	482	158	17
60		20	302	492	543	190	32
50		30	320	466	501	146	16
60	30	10	299	425	480	126	23
50		20	302	402	>500	100	/
50	40	10	290	391	441	101	17
40		20	305	487	>500	182	/
40	50	10	288	375	401	87	8
30		20	304	487	510	183	13
20	60	20	309	508	/	199	/

Tableau III.5 : Températures caractéristiques des verres Sb₂O₃-PbO-MnO, Taux de PbO constant.

D'une manière générale, on observe d'après les tableaux précédents que la substitution de Sb₂O₃ par ZnO, MnO entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse.

Pour étudier l'influence de la composition sur la température de transition vitreuse et le facteur de stabilité Tx-Tg, on a choisi la loi de composition (90-x)Sb₂O₃-10PbO-x MO (où M= Zn, Mn). Les évolutions de la transition vitreuse Tg et du facteur de stabilité thermique Tx-Tg du deux systèmes sont illustrées dans les tableaux précédents.

On remarque que l'addition de 3^{ème} élément a pour effet d'augmenter Tg :

- Dans le système (90-x) Sb₂O₃-10PbO-xZnO le Tg augmente a une valeur maximale (Tg=282°C) pour un taux 10-20% (mol) de ZnO puis elle diminue pour un taux 30% (mol) de ZnO.
- Dans le système (90-x) Sb₂O₃-10PbO-xMnO le Tg continue à augmenter jusqu'à une valeur maximale (Tg=335°C) pour un taux 30% (mol) de MnO

Le facteur de stabilité présente un maximum pour un taux de 20% (mol) de ZnO (MnO)

III.4.2 Propriétés physiques : la densité et volume molaire du système Sb₂O₃-PbO-MO (M=Zn, Mn)

III.4.2.1 Présentation

La densité d'un matériau est directement liée à la compacité de la matière et aux masses atomiques des éléments constitutants. Par exemple, l'introduction d'oxyde de métaux de transition ZnO au sein du verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ peut s'effectuer de diverses façons :

- ❖ Le ZnO remplace l'antimoine en s'insérant dans la chaîne d'antimoine.
- ❖ Il aussi s'intercaler entre les chaînes en les connectant l'une à l'autre.

D'une façon générale, les deux mécanismes auront des conséquences différentes sur la densité, selon les changements structuraux qu'ils induisant. Nous avons utilisé la méthode du pycnomètre dont le principe est décrit au chapitre précédent.

III.4.2.2 Résultats

Pour les verres préparés sous forme d'échantillons massifs, nous avons étudié l'influence d'oxydes des métaux de transition sur la densité, le volume molaire et le nombre de moles par unité de volume (tableaux III.6, 7)

Sb_2O_3	PbO	ZnO	Densité g/cm^3	Volume molaire cm^3	Nombre de mole par cm^3 ($*10^{-2}$)
80	20	00	5,580	11,94	8,38
80	10	10	5,447	11,00	9,09
70		20	5,415	10,93	9,15
60		30	5,305	10,99	9,10
70	20	10	5,654	10,07	9,93
60		20	5,642	11,00	9,09
50		30	5,474	11,21	8,92
60	30	10	5,918	11,11	9,00
50		20	5,972	10,95	9,13
40		30	5,864	11,08	9,02
50	40	10	6,213	11,18	8,94
40		20	6,229	11,14	8,98
30		30	6,239	11,11	9,00
40	50	10	6,510	11,34	8,82

Tableau III.6 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$, Taux de PbO constant.

Sb_2O_3	PbO	MnO	Densité g/cm^3	Volume molaire cm^3	Nombre de mole par cm^3 ($*10^{-2}$)
-------------------------	-----	-----	----------------------------	---------------------------------	---

80	20	00	5,580	11,94	8,38
80	10	10	5,395	10,06	9,94
70		20	5,272	11,13	8,98
60		30	5,263	10,92	9,16
70	20	10	5,599	11,14	8,98
60		20	5,600	10,98	9,11
50		30	5,605	10,78	9,27
60	30	10	5,707	11,48	8,71
50		20	5,745	11,28	8,86
40		30	5,894	10,85	9,22
40	40	20	6,051	10,40	9,61
40	50	10	6,392	11,50	8,69
30		20	6,343	11,20	8,93
20		60	20	6,514	10,92

Tableau III.7 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres Sb₂O₃-PbO-MnO, Taux de PbO constant.

III.4.2.3 Discussion

Pour les systèmes Sb₂O₃-PbO- MO (M= Zn, Mn) on a étudié des échantillons dans lesquels la teneur en oxyde de plomb a été maintenu constante. Les observations suivantes ont été faites :

- ❖ Pour Sb₂O₃-PbO-MnO :
 - A 10% en mole de PbO la densité diminue lorsqu'on augmente la teneur en oxyde de manganèse aux dépends de l'oxyde d'antimoine.
 - De 20 à 60% de PbO, la masse volumique augmente avec la concentration de manganèse.
- ❖ Pour Sb₂O₃-PbO-ZnO :
 - De 10 à 20% de PbO la densité diminue avec la concentration de ZnO (diminution de Sb₂O₃).
 - De 20 à 50% de PbO, la densité augmente avec la concentration de ZnO.

III.5 Conclusion

Dans cette étude, nous avons exploré les domaines de formation vitreuse de plusieurs

systèmes binaires et ternaires. Ce qui nous a permis d'estimer l'influence d'oxydes de métaux de transition sur l'aptitude à la vitrification. Si l'élément vitrificateur majeur reste l'oxyde d'antimoine, le rôle de modifier est assuré, soit par l'oxyde de plomb PbO. Les éléments de transition, Mn et Zn apparaissent comme intermédiaires. Les propriétés physiques majeures ont été étudiées, et permettent de préciser les relations propriétés/composition.

On a vu que le domaine vitreux avec le manganèse était plus large qu'avec le zinc, ce qui laissait prévoir une plus large stabilité pour les verres contenant du manganèse. En effet, pour une même composition en pourcentage molaire, les verres contenant du manganèse sont plus stables thermiquement que les verres contenant du zinc. Néanmoins, l'introduction de métaux de transition reste limitée.

Le verre à base d'oxyde d'antimoine le plus stable obtenu est le verre suivant 60Sb₂O₃-20PbO-20MnO(ZnO).

Bibliographies

- [1] Malika Nouadji, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2012)

- [2] A.Bachiri, Mémoire de Magister d'université de Annaba, (2012)
- [3] J.F.Bednarick, J,A,Neely, Glastech. Ber, 55(6), 126(1982)
- [4] Fayçal Goumeidane, Thèse de dictorat de l'université de Biskra, (2012)
- [5] B.Dubois, H. Aomi, J.J Videau,J.Portier,P. Haggemuller, Mater. Res. Bull. 19 (10) (1984) 1317-1323.
- [6] A.Winter, J.Am. Ceram.Soc. 40 (1957) 54-58.

Chapitre IV

Propriétés mécaniques et thermiques
des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO (ZnO)}$

IV.1 Introduction

Les verres d'antimonites basés sur Sb₂O₃ ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [1,2]. Un plus grand nombre de verres d'oxyhalogénures d'antimoine a été rapporté. Tous ces verres présentent d'étroites similarités avec les verres de tellurates qui ont été plus largement étudiés. De façon générale, beaucoup de chlorures ou d'halogénures métalliques peuvent être incorporés dans les verres d'oxydes lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) pour aboutir à une sous-famille très large [3].

Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [4]. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites [5,6].

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

Les verres binaires Sb₂O₃-PbCl₂ présentent une bonne résistance à la dévitrification [7], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association Sb₂O₃-PbO. L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [8]. Ce chapitre est centré sur les verres ternaires des systèmes ternaires Sb₂O₃-PbO-ZnO et Sb₂O₃-PbO-MnO.

On aborde dans ce chapitre les propriétés physiques et mécaniques des échantillons vitreux dans les systèmes ci-dessus, pour l'objectif de mettre en évidence l'effet de l'oxyde de manganèse et l'oxyde de zinc sur les propriétés. A cette effet, deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale : (80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO et 60 Sb₂O₃-(40-x)PbO-x MnO avec (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40).

Les échantillons seront soumis à des mesures physiques variées. Nous présenterons d'abord l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Nous quantifierons l'influence de la substitution de Sb₂O₃ par ZnO et MnO sur les principales caractéristiques physiques, à savoir la température de transition vitreuse, la masse volumique, le volume molaire et la microdureté Vickers.

IV.2 Etude expérimentale

IV.2.1 Préparation des verres

Nom		% molaire en Sb ₂ O ₃	% molaire en ZnO ou MnO	% molaire en PbO
(1) (80-x)Sb ₂ O ₃ -20PbO-xZnO				
(2) 60Sb ₂ O ₃ -(40-x)PbO-xMnO				
(1)	SPZ00	80	00	20
	SPZ05	75	05	20
	SPZ10	70	10	20
	SPZ15	65	15	20
	SPZ20	60	20	20
	SPZ25	55	25	20
	SPZ30	50	30	20
(2)	SPM05	60	05	35
	SPM10	60	10	30
	SPM15	60	15	25
	SPM20	60	20	20
	SPM25	60	25	15
	SPM30	60	30	10
	SPM35	60	35	05

Tableau IV.1 : Composition des échantillons analysés des verres des deux systèmes :

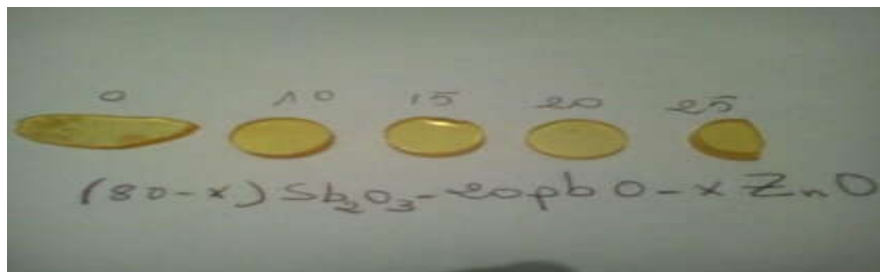
(1) (80-x) Sb₂O₃-20PbO-x ZnO.

(2) 60Sb₂O₃-(40-x) PbO-x MnO.

Les verres sont synthétisés par la méthode conventionnelle détaillée dans le chapitre précédent. Les matériaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de plomb, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de zinc. Les poudres sont mélangées dans des proportions appropriées pour donner une masse de 7g pour le système qui contient l'oxyde de manganèse et une masse de 5g pour l'autre système dans un tube de silice. Une fusion rapide a été réalisée par chauffage à la flamme jusqu'à ce qu'un liquide transparent soit obtenu. Suite à cela, la masse fondue a été coulée sur une plaque de laiton ou aplatie entre deux plaques de métal.

Le moule de coulée est habituellement préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse ($T_g - 20^\circ\text{C}$). Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant six heures afin d'éliminer les contraintes mécaniques résultants des gradients de températures induits lors de la coulée. Enfin, les verres sont polis à l'eau avec des papiers abrasifs pour les mesures physiques.

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



**Figure IV.1 : Photographie des échantillons de verres polis du système
(80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO.**

La série des échantillons de verres de système (80-x) Sb₂O₃-20PbO-x ZnO pour lequel l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de zinc apparait à la figure IV.1. Les échantillons sont partiellement transparents avec une couleur jaune. Tous ces verres sont stables dans l'atmosphère ambiante, même humide.

IV.2.2 Etude du système (80-x)Sb₂O₃-20PbO-xZnO

➤ Analyse thermique

❖ Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T_g, la température de cristallisation T_x et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesurées par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent III. Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500 °C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'hélium. L'erreur de mesure est estimée à moins de ±2°C. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans une capsule en aluminium qui sera scellée pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux.

Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillon de système (80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO sont reportés dans le tableau IV.2, et ils incluent un facteur de stabilité recensé par littérature [9]. Ce dernier est donné au tableau IV.2 par relation II.2, II.3.

Composition (80-x)Sb ₂ O ₃ -20PbO-x ZnO	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	T _p -T _x (°C)	S(K)
00	274	424	458	150	34	17
05	272	366	411	94	45	16
10	283	443	474	160	31	2
15	284	429	463	145	34	17
20	286	431	492	145	61	30
25	306	440	>500	134	/	/
30	315	408	>500	93	/	/

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

En général, on sait que la température de transition vitreuse T_g dépend de la composition chimique. Un premier ensemble de mesures a été effectué en augmentant la concentration x de l'oxyde de zinc. La tendance générale est la croissance de la transition

vitreuse avec l'incorporation de la quantité de ZnO, de 272°C (x=5) à 315°C (x=30). Curieusement l'évolution de la température de transition vitreuse suivant la composition n'est pas monotone. La température de transition vitreuse est plus basse que prévu pour x=0 et plus grande pour x=30. Les valeurs expérimentales sont confirmées par des mesures additionnelles, et des compositions intermédiaires sont caractérisées [10, 11]. Comme on peut le voir sur la figure IV.2 qui illustre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, cette dernière augmente pour une concentration en zinc 0 < x < 30% molaire.

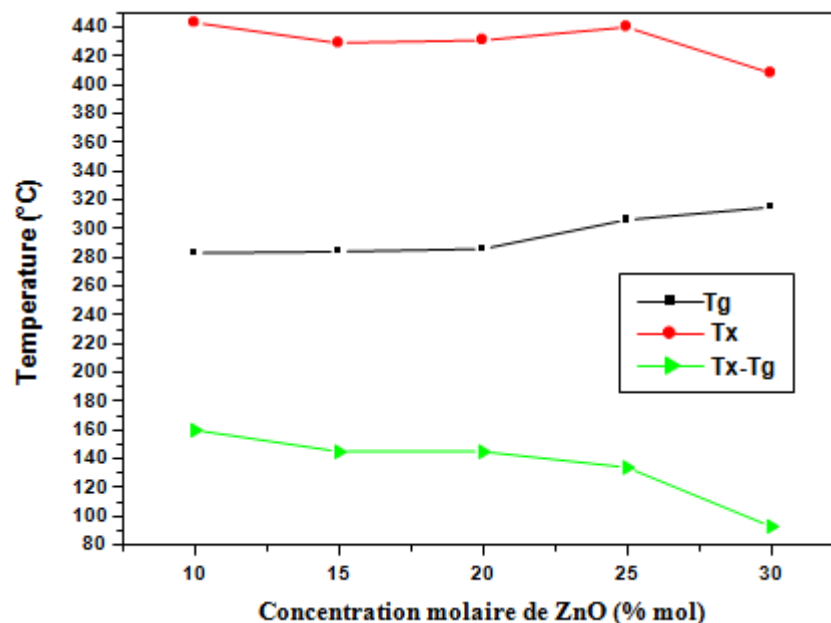


Figure IV.2 : Evolution des températures caractéristiques en fonction de la concentration molaire de ZnO dans le système (80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO.

La stabilité d'un verre peut être appréciée par la différence (Tx-Tg) ou avec le facteur de stabilité S, une valeur élevée correspondant à une bonne stabilité. La figure IV.2 met en évidence les compositions les plus stables, à savoir celles dont la teneur en ZnO est comprise entre 10 et 25%. La stabilité maximale S est observée pour une teneur de 20% ZnO, elle correspond à un maximum aussi bien pour le facteur S que pour ΔT . Le maximum des deux valeurs définit la composition la plus stable.

❖ Coefficient de dilatation thermique

En général, le verre, comme tous les matériaux solides, subit une dilatation lorsque la température augmente. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation cubique ou volumique β ou encore par le coefficient de dilatation linéaire α . C'est à ce dernier que nous nous intéressons. Il est défini par la relation II.4 (voir le 2^{ème} chapitre).

Le coefficient de dilatation est déterminé par analyse thermomécanique, à l'aide d'un appareil TMA2940 (TA Instruments) mesurant la variation de dimension d'un échantillon, sous une contrainte négligeable, en fonction de la température ou du temps. Nous avons apporté un soin particulier à la préparation des échantillons, leurs faces doivent être parfaitement parallèles et polies car elles sont en contact avec la canne de quartz, le support permettant de mesurer l'élongation. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de 2°K.min⁻¹ jusqu'à une température $T_g - 20^\circ\text{C}$, sous atmosphère inerte. Une loi de chauffe plus rapide altérerait les résultats, car la température de l'échantillon ne sera pas homogène.

La courbe qui permet de suivre l'influence de la composition sur les paramètres étudiés est présentée sur la figure IV.3. La mesure du coefficient de dilatation thermique est cohérente avec le comportement du volume molaire en fonction de la concentration ZnO.

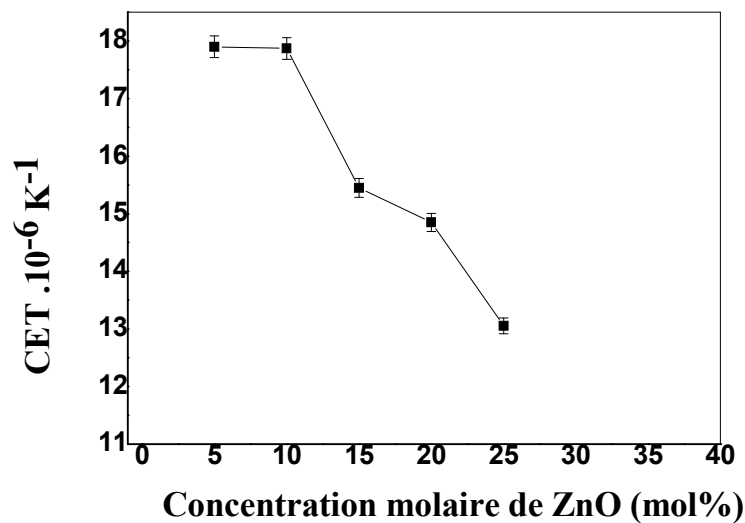


Figure IV.3 : Variation de coefficient de dilatation thermique du système (80-x)Sb₂O₃-20PbO-xZnO.

En effet, comme le montre la figure IV.3 le coefficient de dilatation augmente pour des concentrations faibles en ZnO, puis diminue à mesure que la teneur en ZnO augmente.

➤ **Analyse mécanique**

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

Les propriétés mécaniques du verre dépendent de l'énergie de cohésion, elle-même liée aux forces de liaison chimique. Afin de vérifier l'effet de la concentration molaire de chaque composant du système vitreux sur le comportement mécanique, nous avons réalisé des mesures de la densité, du volume molaire, de la dureté. Le tableau IV.3 rassemble les propriétés mécaniques correspondant à chacune des compositions utilisées.

Composants	densité (g/cm ³)	masse molaire (g/mole)	dureté Vickers (N/mm ²)	Volume molaire (cm ³ /mol)
PbO	6,64	223,2	60	23,15
ZnO	5,61	81,31	75-80	14,49
Sb ₂ O ₃	5,75	291,4	60-100	50,68
MnO	5,37	70.94	530-820	13.21

Tableau IV.3 : Caractéristiques des produits de départ.

❖ **Densité et volume molaire**

Les valeurs obtenues de la masse volumique et du volume molaire des échantillons décrits dans le tableau IV.1 sont reportées dans le tableau IV.4

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

Tableau IV.4 : Valeurs de la densité et volume molaire des échantillons étudiés de système (80-x) Sb₂O₃-20PbO-x ZnO.

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

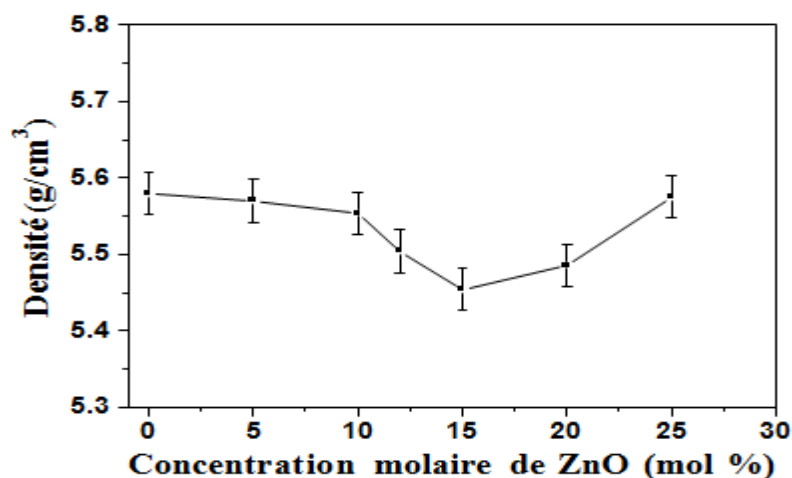


Figure IV.4 : Variation de la densité de système ternaire (80-x)Sb₂O₃-20PbO-xZnO.

Corrélativement, la figure IV-5 trace l'évolution contraire du volume molaire, puisque le volume et la densité varient de façon inverse suivant la relation:

$$\text{Volume molaire} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{densité}} \quad \text{IV.1}$$

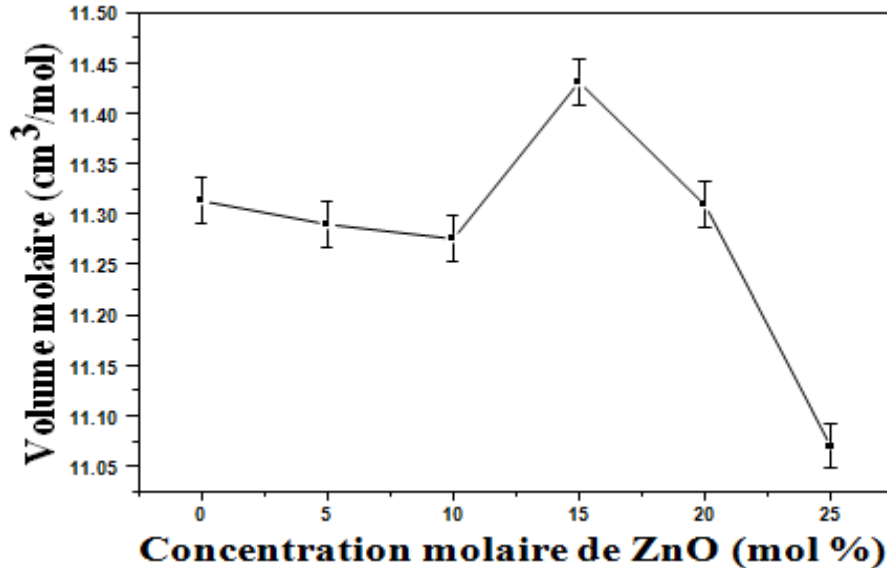


Figure IV.5 : Variation de volume molaire de système ternaire
(80-x)Sb₂O₃-20PbO-xZnO.

❖ Microdureté

Le verre possède une dureté d'environ 6 sur l'échelle de dureté de MOHS. Cependant cette méthode de mesure qui est basé sur le test de rayage [11] est beaucoup trop imprécise. Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous avons optés pour la détermination de la dureté par empreinte de diamant ou microdureté avec la pyramide VICKERS. La microdureté caractérise la résistance d'un matériau à la pénétration. Nous avons utilisé cette méthode qui consiste à faire des tests d'indentations dans lesquels on presse un pénétrateur en diamant de forme pyramidale sur la surface du matériau pour mesurer la taille de l'empreinte [12]. La micro dureté Vickers Hv s'exprime par la mesure de la longueur des diagonales (Figure IV.6) de l'empreinte en fonction de la charge (voir relation II.6).

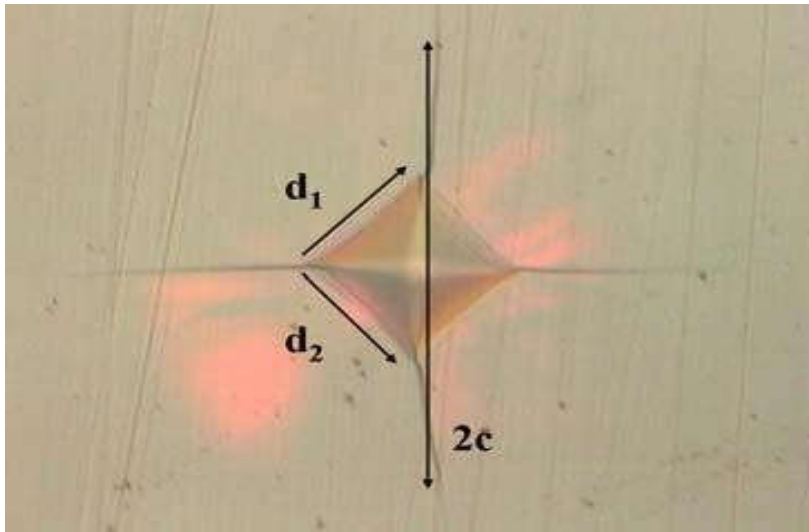


Figure IV.6 : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

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

Echantillons (80-x)Sb ₂ O ₃ -20PbO-x ZnO	Micro dureté Hv (N / mm ²)
SPZ05	252
SPZ 10	277
SPZ 15	314
SPZ 20	348
SPZ 25	380

Tableau IV.5 : Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés du système (80-x)Sb₂O₃-20PbO-x ZnO

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

Pour les verres, la microdureté est très sensible à la propriété de liaison [14]. Yamane et Mackenesie [15] ont estimé le nombre de microdureté par la relation suivante :

$$HvN = C\sqrt{\alpha\beta G} \quad \text{IV.2}$$

Avec

C : est une constante.

α : facteur de résistance de la dilatation.

β : le module volumique.

G : le module de cisaillement.

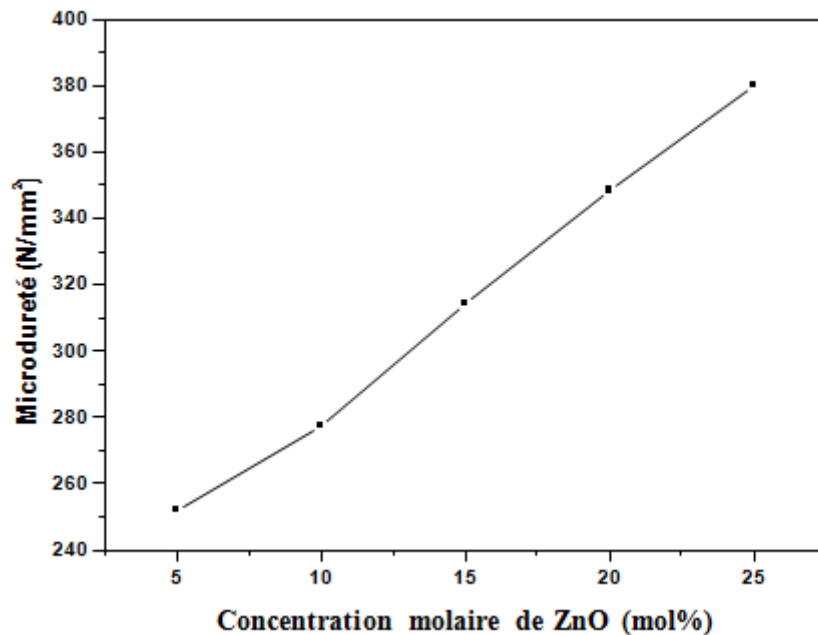


Figure IV.7 : Evolution de la dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de ZnO du système (80-x)Sb₂O₃-20PbO-xZnO.

IV.2.3 Etude du système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO

➤ **Analyse thermique**

Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillon de système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-x MnO sont reportés dans le tableau IV.6, et ils incluent un facteur de stabilité recensé par littérature [9]. Ce dernier est donné au tableau IV.6 par relation II.2, II.3.

Composition 60Sb ₂ O ₃ -(40-x)PbO-x MnO	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)	Tp-Tx (°C)	S°(K)
SPM05	272.21	364.12	397.05	91.91	32.93	11.12
SPM10	296.02	452.44	499.11	156.42	46.67	24.66
SPM15	301.37	451.90	500.99	150.53	49.09	24.52
SPM20	310.20	496.48	540	186.28	43.52	26.13
SPM25	312.12	506.47	/	194.35	/	/
SPM30	319.88	488.95	529.74	169.07	40.79	21.56
SPM35	320.51	491.59	523	99.08	31.41	9.71

**Tableau IV.6 : Températures des échantillons vitreux du système :
60Sb₂O₃-(40-x) PbO-x MnO.**

Le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation. On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation $(Tx-Tg) > 100^{\circ}C$.

D'après le tableau IV.6, Presque tous les verres ternaires caractérisés thermiquement possèdent un facteur de stabilité Tx-Tg généralement supérieur à 100°C.

Les résultats le plus important suggéré par les tableaux et qu'on retrouve dans tous les verres ayant les compositions ($x > 20$) est que le pic de cristallisation n'est pas observé, ce qui implique que la cristallisation ne se produit pas à la vitesse de 10°C/min.

Comme on peut le voir sur le figure IV.8 qui illustre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, cette dernière augmente pour une concentration en manganèse $5 < x < 35\%$ molaire.

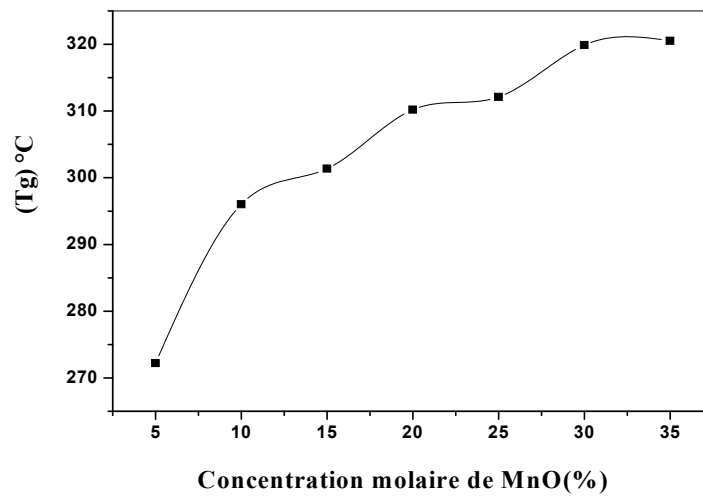


Figure IV.8 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du %mol de MnO dans le système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO

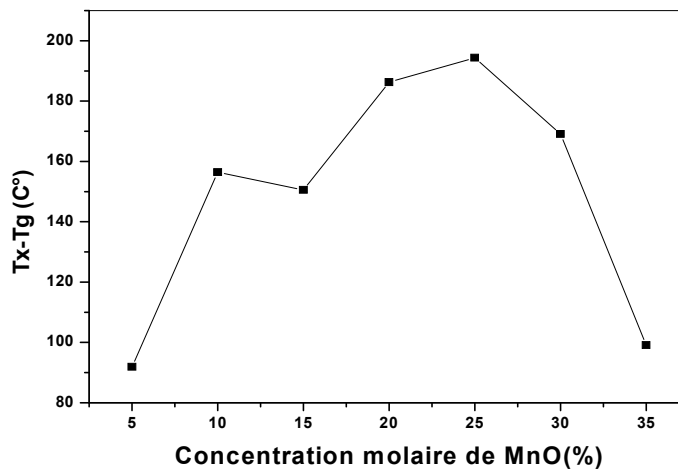


Figure IV.9 : Evolution de stabilité T_x-T_g en fonction du % mol de MnO dans le système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-x MnO.

➤ **Analyse mécanique**

Les propriétés mécaniques correspondant à chacune des compositions utilisées sont présentées dans le tableau IV.3

❖ **Densité**

Les valeurs obtenues de la densité des échantillons sont reportées dans le tableau IV.7.

Echantillons 60Sb ₂ O ₃ -(40-x)PbO-xMnO	Densité en g/cm ³
SPM05	5.5974
SPM10	5.698
SPM15	5.4192
SPM20	5.5645
SPM25	5.247
SPM30	5.1541
SPM35	5.079

Tableau IV.7 : Valeurs de la densité des échantillons étudiés du système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO.

La variation de la densité en fonction des concentrations molaires de MnO est illustré dans la figure IV.10, dans notre système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO en voit que la densité diminue avec l'augmentation en concentration de MnO, en explique ca parce que la densité de PbO plus grande que la densité de MnO.

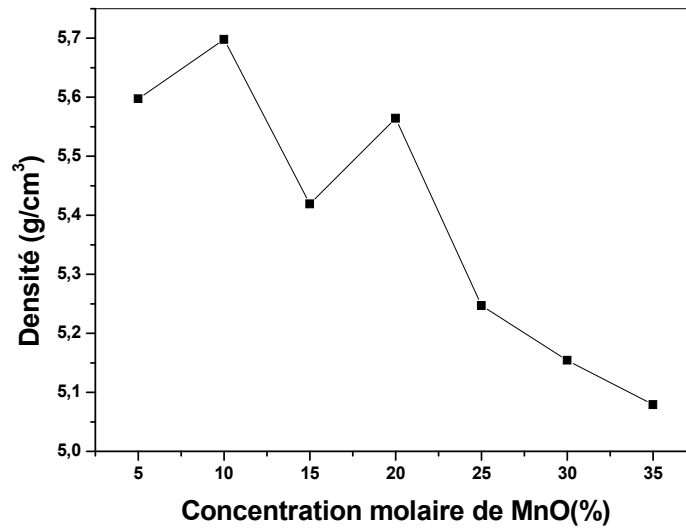


Figure IV.10 : Variation de la densité du système ternaire 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-x MnO

❖ **Microdureté**

Le tableau IV.8 rassemble les valeurs de la microdureté Hv⁵⁰ de la Composition 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-x MnO.

Echantillon 60Sb ₂ O ₃ -(40-x)PbO-x MnO	Micro dureté Hv (N/mm ²)
SPM05	286.44
SPM10	309.93
SPM15	325.65
SPM20	336.84
SPM25	337.28
SPM30	352.31
SPM35	379.96

Tableau IV.8: Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés de système :
60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO.

D'après les résultats du tableau les valeurs de Hv compris entre 286.44 et 379.96 N/mm², on peut noter que nos verres sont tendres par rapport à la silice.

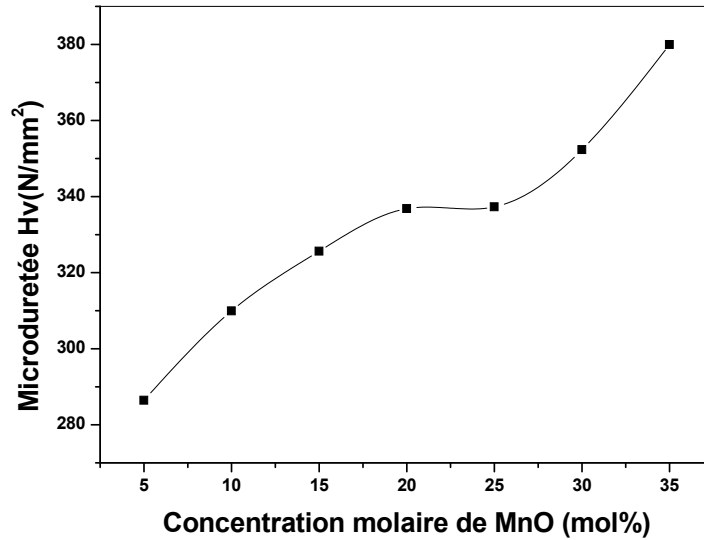


Figure IV.11 : Evolution de la microdureté en fonction de la concentration molaire de MnO du système 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-x MnO.

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

IV.3 Conclusion

L'investigation des systèmes ternaires Sb₂O₃- PbO- ZnO et Sb₂O₃- PbO- MnO a mis en évidence. Les quelques compositions vitreuses étudiées sont très stable envers la cristallisation.

Les températures caractéristiques, le coefficient de dilatation thermique, la densité, la microdureté, ont été mesurés ; particulièrement les verres avec la composition (80 - x) Sb₂O₃-20PbO-x ZnO et 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO pour quantifier l'effet de la substitution de Sb₂O₃ par ZnO et MnO dans les verres de base 80Sb₂O₃-20PbO, 60Sb₂O₃-40PbO respectivement. L'évolution de la plupart des propriétés mécaniques en fonction de la concentration du zinc est non monotone, avec un changement à 15%mol de ZnO. Ce comportement est expliqué par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de zinc dans ces verres. Mais la série 60Sb₂O₃-(40-x)PbO-xMnO, ont donné une évolution linéaire des propriétés mécanique en fonction de la concentration du manganèse.

Bibliographies

- [1] A. Winter, Verres Refract. 36(1982) 353- 356.
- [2] M.T. Soutani, A. Boutarfaia, R.Makhloufi, M. Poulain, J.Phys. Chem. Solids 64 (2003) 2307-2312.
- [3] M.A.Poulain, M. Matecki, J.L.Mouric, M.J.Poulain, Mater.Res.Bull. 18(1983) 631-36.
- [4] X.Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, J. Alloys compd.509(2011) 7504-7507.
- [5] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P.Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, Opt.Mater. 33(2010) 107-111.
- [6] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, Opt. Mater. 33 (2011) 299–302.
- [7] B. Dubois, H. Aomi, J.J Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull. 19(10) (1984) 1317-1323.
- [8] A. Winter, J. Am. Ceram. Soc. 40(1957) 54-58.
- [9] A.Dietzel, Glasstech. Ber .22 (1968) 41-50.
- [10] H.Mori, T Kitami, H. Sakata, J. Non Cryst. Solids, 168(1-2), 157 (1994).
- [11] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [12] H. Scholze, Le verre nature, Structure et propriétés, Institut de Verre, Paris, P 36, 179-290 (1974).
- [13] M. Petzold, J. Landgraf, M. fütting, J.M. Olaf, This Solid Films 264 (1995) 153-158.
- [14] J. Zarzycki, Materials Science and Technology, Vol.9 Weinheim, New York, 1991.
- [15] M. Yamane, J. D. Mackenzie, J. Non Cryst. Solids, 15(2), 153(1974).

Conclusion générale

Conclusion Générale

Cette mémoire porte sur de nouvelles compositions vitreuses pouvant servir de matrice d'accueil pour éléments actifs. Pour atteindre cet objectif. En particulier nous nous sommes concentrés sur les diagonales $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbO}-x \text{ZnO}$ et $60 \text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x \text{MnO}$ qui possèdent les domaines vitreux le plus large et les meilleurs critères de stabilité. Des échantillons massifs ont été obtenus ce qui la constitué un excellent point de départ pour notre recherche.

Les résultats ont mis en évidence une évolution non monotone des propriétés physiques en fonction du paramètre de composition, et une première explication était mise sur le compte du changement de coordinence cationique.

- ❖ L'incorporation du zinc et de manganèse s'accompagnent d'une augmentation des températures de transition vitreuse $T_g \sim 315 \text{ °C}$ et $T_g \sim 320.51 \text{ °C}$ pour les échantillons contenant de fortes concentrations d'oxyde de zinc et d'oxyde de manganèse respectivement. C'est-à-dire la transition vitreuse se produit lorsque l'énergie thermique est suffisamment importante pour briser les liaisons chimiques du réseau.
- ❖ Une diminution de coefficient linéaire de dilatation thermique en fonction des concentrations de ZnO.
- ❖ Les variations de la densité est quasi-linéaire suivant le concentration en ZnO et MnO. Elle augmente d'abord puis décroît, ce qui pourrait s'expliquer par un processus d'intercalation des espèces ioniques (Mn^{2+} (Zn^{2+}) et O^{2-}) entre les couches Sb_2O_3 .
- ❖ Les valeurs de la dureté Vickers augmentent avec L'augmentation de la concentration de MnO et ZnO.

Ces comportements traduisent une augmentation des énergies de liaison et de leur densité dans le réseau vitreux. De plus, on peut affirmer de par les valeurs de coefficients de dilatation thermique que les verres d'oxydes d'antimoine et de zinc sont des verres rigides.

Les analyses thermiques de ces verres montrent l'absence de pic de cristallisation dans les conditions et les intervalles de mesure, ce qui présage d'une bonne stabilité thermique, et d'une grande facilité de mise en forme de ces verres pour des applications futures.

Cette étude montre donc l'intérêt de l'incorporation de MnO et de ZnO dans les verres d'antimoine pour en améliorer la stabilité et la résistance mécanique. Ceci peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications.

Résumé

Résumé

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

En premier lieu, les domaines de composition vitreuse ont été établis pour divers systèmes binaires ainsi que pour le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO- MO}$ ($M = \text{Zn, Mn}$). Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les températures caractéristiques ont été mesurées pour un très grand nombre d'échantillons. Elles concernent, outre la transition vitreuse, le début de cristallisation, et la cristallisation et ainsi formées. L'évolution de ces températures avec la composition a été menée suivant des lignes sélectionnées dans le diagramme ternaire. Par ailleurs, les facteurs de stabilité calculés à partir ces températures ont permis de définir les compositions les plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

Ensuite l'étude se concentre sur l'étude des propriétés physiques de verres, en définissant deux lois de composition de formule générale $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-x ZnO}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(}40\text{-x)PbO-x MnO}$. Et permis déterminer l'influence de la teneur en manganèse et de Zinc sur la température de transition vitreuse, le coefficient de dilatation thermique, la densité, le volume molaire et la micro dureté Vickers. Cette évolution est expliquée par l'accroissement de l'énergie de cohésion du verre, elle-même liée aux valeurs respectives des énergies de liaison chimique.

Mot clés : verres d'oxydes, transition vitreuse, propriétés thermiques, propriétés mécaniques, coefficient de dilatation thermique, densité, microdureté.

Abstract

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

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

Then the study focuses on physical properties of glasses. By defining two compositions laws of general formula: $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ - 20PbO - $x\text{ZnO}$ and $60\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $(40-x) \text{PbO}$ - $x \text{MnO}$. This study had determined the influence of manganese and Zinc content on the glass transition temperature, the thermal expansion coefficient, the volume molar and Vickers micro hardness. This evolution is explained by the increase in the cohesion energy of the glass, itself linked to the respective values of chemical binding energies.

Keywords: Oxide glasses, glass transition, thermal properties, mechanical properties, thermal expansion coefficient, density, hardness.

المخلص

هناك دراسات أجريت مؤخرا على الزجاج ذي الأساس أكسيد الانتيموان و هدفنا هو دراسة تأثير المعادن الانتقالية على الخصائص الفيزيائية للزجاج استنادا على أكسيد الانتيموان.

أولا تم إنشاء عينات من الزجاج لمختلف الأنظمة الثنائية و الثلاثي $Sb_2O_3-PbO-MO$ ($M= Zn, Mn$) ثم التأكد من طبيعة العينات الزجاجية من خلال التحليل المسعري بتسليط الضوء على ظاهرة التحول الزجاجي ثم قياس درجات الحرارة المميزة لعدد كبير من العينات و التي تشمل على التوالي: درجة حرارة التحول الزجاجي, بداية التبلور و التبلور. تطور درجات الحرارة مع المركب يكون وفقا لخطوط محددة في النظام الثلاثي, و علاوة على ذلك فقد ساعدت عوامل الاستقرار المحسوبة من درجات الحرارة هذه على تحديد المركبات الأكثر استقرارا ووجه لوجه لإعادة التزجيج. ثم ان الدراسة تركز على الخصائص الفيزيائية للزجاج مع تحديد قانونا التركيبية وفق الصيغة العامة:

$60Sb_2O_3-(40-x) PbO-x MnO$ و $(80-x) Sb_2O_3-20PbO-xZnO$ والتي سمحت بتحديد تأثير كل من محتوى المنغنيز و الزنك على درجة التحول الزجاجي, معامل التمدد الحراري, الكثافة, الحجم المولي و الصلادة. و يفسر هذا التطور من خلال زيادة طاقة تماسك الزجاج و هذه الأخيرة مرتبطة بقيم طاقة الروابط الكيميائية.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزجاج, التحول الزجاجي, الخواص الميكانيكية, معامل التمدد الحراري, الكثافة, الصلادة.