



Université Mohamed Khider de Biskra  
Génie Mécanique  
Génie Mécanique

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie Mécanique**

**Spécialité : Construction Mécanique**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Bekhouche chakeur**

Le : dimanche 20 juin 2021

## **Verres à base d'antimoine ou silice binaire et ternaire (module élastique)**

---

### **Jury :**

Dr	Lamine Baci	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	Abdelmalek Boulegroune	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	Noureddine Drias	MCA	Université de Biskra	Examineur

## *Dédicace*

*Ce qui est les plus chers au monde, mes parents :*  
*À mon père, pour m'avoir soutenu moralement, matériellement et financier jusqu'à ce jour. Père, ce travail est le tien.*  
*À ma mère, voici l'aboutissement de tes nombreuses nuits de prières de ta sagesse et ta générosité pour votre petit fils. Chère mère, ce travail est le fruit de tes efforts.*

*Chakeur*

# Remerciement

*Je tiens tous d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.*

*Ce mémoire n'aurait pu voir le jour sans la participation de nombreuses personnes, je veux m'essayer à trouver les mots justes pour exprimer spécifiquement nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.*

*En seconde lieu, je tiens à remercier mon encadreur Abdelmalek Boulegroune, Pour ses nombreux conseils et sa compréhension, sa grande disponibilité qui a rendu ce travail enrichissant sur le plan scientifique.*

*Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon recherche en acceptant d'examiner mon travail et l'enrichir par leurs propositions malgré leurs multiples charges et préoccupations.*

*Mes sentiments de reconnaissance et mes remerciements vont également à tous mes amis du laboratoire pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.*

*Enfin, je tiens également à remercier gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

<b>Figure I.1</b> Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin).....	5
<b>Figure I.2</b> (a) ; La structure de SiO <sub>2</sub> cristallisée d'après ZACHARIAEN (b) ; La structure de SiO <sub>2</sub> vitreux d'après ZACHARIAEN.....	6
<b>Figure I.3</b> La structure d'un verre de silicate de Soude d'après WARREN ET BISCOE.....	7
<b>Figure. I.4:</b> Modèle structural d'un verre fluoré. (a) modèle de l'empilement désordonné ; (b) modèle du réseau ; (c) relation entre (a) et (b) .....	11
<b>Figure I.5 structure</b> (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.....	15
<b>Figure I.6</b> Représentation des orbitales d dans l'espace.....	20
<b>Figure I.7</b> Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique (à gauche) et un site octaédrique (à droite).....	21
<b>Figure II.1</b> Schématisation de la structure de la variété sénarmontite et valentinite de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
<b>Figure II.2</b> Schéma des appareils thermiques différentiels ATD et DSC.....	28
<b>Figure II.3</b> l'appareil DSC.....	29
<b>Figure II.4</b> Courbe DSC caractéristique d'un verre.....	30
<b>Figure II.5</b> Schéma simplifié du pycnomètre (Micromeritics, modèle Accupyc 1330) .....	32
<b>Figure. II.6</b> pycnomètre (micrométrie, modèle accupyc 1330) .....	32
<b>Figure II.7</b> (a) Schéma de l'indentateur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau .....	34
<b>Figure II. 8</b> Principe de la dureté Vickers.....	34
<b>Figure. III.1</b> Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres SLP.....	40
<b>Figure. III.2</b> Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres SLZ.....	41
<b>Figure. III.3</b> Variation du rapport $V_l/V_t$ dans les verres SLP et ZnO.....	42
<b>Figure.III.4</b> Evolution du module de module Young en fonction de la contraction de (a)PbO et (b) ZnO.....	43
<b>Figure III.5</b> Evolution de L et Gen fonction de la contraction de : (a) PbO et (b) ZnO.....	45
<b>Figure III.6</b> Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la contraction de : (a)PbO et (b) ZnO.....	46

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> classification de quelques cations d'après leur rôle structural dans le verre d'oxyde.....	7
<b>Tableau I.2</b> Coordinences, environnement et couleurs des ions des métaux de transition déterminées par la théorie du champ des ligands.....	19
<b>Tableau III.1</b> Erreurs de mesures des vitesses du son.....	39
<b>Tableau. III.2</b> Les Vitesses de propagation des ondes ultrasonores.....	40
<b>Tableau III.3</b> Modules élastiques des verres SLP et SLZ.....	42
<b>Tableau III.4</b> Module d'Young et micro dureté de quelques verres.....	43



## Sommaire

Introduction Générale .....	01
<b>Chapitre i : généralité sur le verre</b>	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition des verres.....	3
1.2.1 Définition phénoménologique.....	3
I.3 Transition vitreuse.....	4
I.4 structure et vitrification.....	5
I.4.1 la structure du verre.....	5
I.4.2 Critère de GOLDSCHMIDT.....	8
I.4.3 Règles de ZACHARIAZENIHIH.....	8
I.5 Formation d'un verre.....	8
I.6 Classification des verres.....	9
I.6.1 Verres naturels.....	9
I.6.2 Verres synthétiques .....	9
I.6.2.1 Verres d'oxyde.....	9
I.6.2.2 Verres fluoré.....	11
I.6.2.3 Verres calogènes.....	13
I.6.2.4 Verres métalliques.....	13
I.6.2.5 Verres à anions mixtes.....	14
I.7 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux.....	15
I.7.1 Structure d'oxyde d'antimoine.....	15
I.7.2 La transition sénarmontite-valentinite.....	15
I.7.3 L'oxydation.....	16
I.7.4 Les propriétés physiques de $Sb_2O_3$ .....	16
I.7.5 Propriétés chimiques.....	16
I.8 Verres d'oxyde d'antimoine.....	17
I.8.1 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine .....	17
I.8.2 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine.....	18
I.8.3 Notion de couleur dans les verres.....	18
I.8.3.1 Couleur dues aux ions des métaux de transition.....	18
I.8.4 La théorie du Champ cristallin ou champs des ligands.....	19
VI Conclusion.....	21

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	22
----------------------------------	----

## Chapitre II : techniques expérimentales

II Introduction .....	24
II.1 Les produits de départ.....	24
II.1.1 Produits de départ .....	24
II.1.2 Choix du creuset.....	24
II.1.3 Synthèse et mise en forme .....	25
II.1.3. 1 Synthèse de verres spécifique.....	25
II.1.3.2 Verre d'oxyde : à base d'antimoine $Sb_2O_3$ .....	25
II.1.4 Synthèse des verres.....	26
II.1.4. 1 Recuit des verres .....	27
II.1.4. 2 Polissage des verres.....	27
II.2 Méthodes de caractérisation du verre .....	27
II.2.1 Analyse Thermique Différentielle (ATD) .....	27
II.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) .....	28
II.2.3 Dilatation Thermique.....	30
II.2.4 Densité.....	31
II.2.5 La dureté.....	33
II.2.5. 1 Présentation.....	33
II.2.5. 2 principe.....	33
II.2.5.3 La micro dureté Vickers.....	34
II.2.6 Modules élastiques.....	35
II.2.6.1 Présentation.....	35
II.2.6.2 Mesures des modules élastiques par échographie ultrasonore.....	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	37

## Chapitre III : partie expérimentale du verre

III.1 Introduction.....	39
III.2 Modules élastiques.....	42
III.2.1 Vitesses du son dans les verres.....	42
III.2.2 Module de Young.....	43
III.2.3 Module longitudinale et module transversale.....	45
III.2.4 Coefficient de Poisson.....	46
III.2.5 Interprétation des propriétés élastiques.....	47

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	49
Conclusion générale.....	50
Résumé.....	51

Le verre est un matériau fragile. Il est aussi dur, capricieux, inflexible, difficile à façonner, pénible à transporter, propre, facile à rayer, sensible aux intempéries, dangereux, couvert de ses défauts, un point irrésistible pour les symboles de tous bords.

Le verre n'est jamais constant. Impossible de prévoir ses différents Visages Sa transparence est passive, elle ne cache rien, et ne démontre rien, non plus, Elle doit son évocation à des énergies extérieurs ; la lumière et le jeu de l'ombre, le mouvement de l'eau et de l'air, le reflet et la réfraction que dessinent l'image apparent de la transparence.

Le verre est une substance que, théoriquement, présente un nombre illimité de possibilités, de compositions, c'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation Il est utilisé dans notre vie quotidienne, dans le bâtiment (vitrage, isolation thermique), dans l'industrie de l'emballage, ou bien encore dans les secteurs de la lunetterie, des ampoules d'éclairage, etc... la liste est longue.

Le but recherche par ce travail s'inscrit dans cette perspective d'élaboration de verres à base d'oxyde d'antimoine Bien que découverts depuis vingt ans déjà, ces verres sont toujours d'actualité en raison de leurs caractéristiques attrayantes.

Ce manuscrit est finalement organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des verres et phases cristallisées appartenant aux systèmes binaires. Les résultats issus de la bibliographie concernant les études élastiques et optiques des verres sont aussi brièvement discutées.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de synthèse et les techniques expérimentales employées pour élaborer et caractériser nos matériaux, respectivement. Au cours du troisième chapitre, nous explorons la synthèse de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine au sein des systèmes ternaires, puis nous cherchons par la même occasion à établir précisément les domaines vitreux. Les verres correspondants élaborés sont ensuite caractérisés thermiquement, avant d'en étudier certaines propriétés physiques. Deux séries d'échantillons dans chaque système ont été choisies pour notamment mettre en évidence l'effet de l'incorporation de l'oxyde d'antimoine sur plusieurs propriétés physiques et structurales (études conduites par spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge).

**CHAPITRE I**  
**GENERALITE SUR LE**  
**VERRE**

## I.1 Introduction

Le verre est un des matériaux synthétiques les plus anciens utilisés par l'homme et la connaissance sur le travail et l'utilisation du verre a été acquise pendant plusieurs siècles. L'étude scientifique des verres a commencé au début du 19<sup>ème</sup> siècle et se développe rapidement à l'heure actuelle, soit en ce qui concerne la synthèse de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques soit pour l'application de nouvelles techniques aptes à améliorer notre compréhension de la structure du verre [1].

## I.2 Définition du verre

### I.2.1 Définition phénoménologique

On coutume de définir le verre comme un liquide surfondu figé à température ambiante dans une structure comparable à celle de liquide à haute température. Présentée sur la figure (1) mécanisme de solidification d'un matériau poly cristallin Pour cela, ne suivons, on fonction de la température, l'évolution d'une propriété physique caractéristique, par exemple le volume Partant d'une température élevée refroidissons : le volume décroît linéairement suivant la loi classique de la dilatation des liquides, jusqu'à la température  $T_f$  A ce stade, on observe la solidification, phénomène isotherme se traduisant par une diminution du volume Pour  $T < T_c$  on observe une décroissance lineaire du volume suivant une pente moins accentuée que pour le liquide ( $\alpha_{solide} < \alpha_{liquide}$ ).

Soit maintenant un liquide conduisant à un verre par refroidissement Partant du liquide en équilibre à haute température, le volume décroît linéairement comme dans le cas précédent Si la nucléation ne peut s'effectuer normalement, la décroissance linéaire continue pour  $T < T_f$  avec la pente du liquide On admet intuitivement que la structure liquide, plus désordonnée, est moins compacte que celle du solide cristallin.

La décroissance du volume ne peut donc se poursuivre au-dessous de volume du solide cristallin.

En pratique, à partir d'une certaine température, la courbe  $V=f(T)$  s'infléchit de telle sorte que la décroissance du volume en fonction de temps se fasse parallèlement à celle de cristal Cette température, notée  $T_g$ , corresponde à la transition vitreuse (dépend des conditions de préparation, et plus directement, de la vitesse de trempe).

Il n'existe pas une mais plusieurs définitions du verre, ainsi on peut le définir différemment suivant que l'on considère :

- ✓ Le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayons X .Il ne présente pas comme les structures cristallines d'ordre à longue distance (ordre des atomes et existence d'une maille cristalline).

Suivant cette voie les termes : solide non cristallin, solide amorphe et verre sont synonymes.

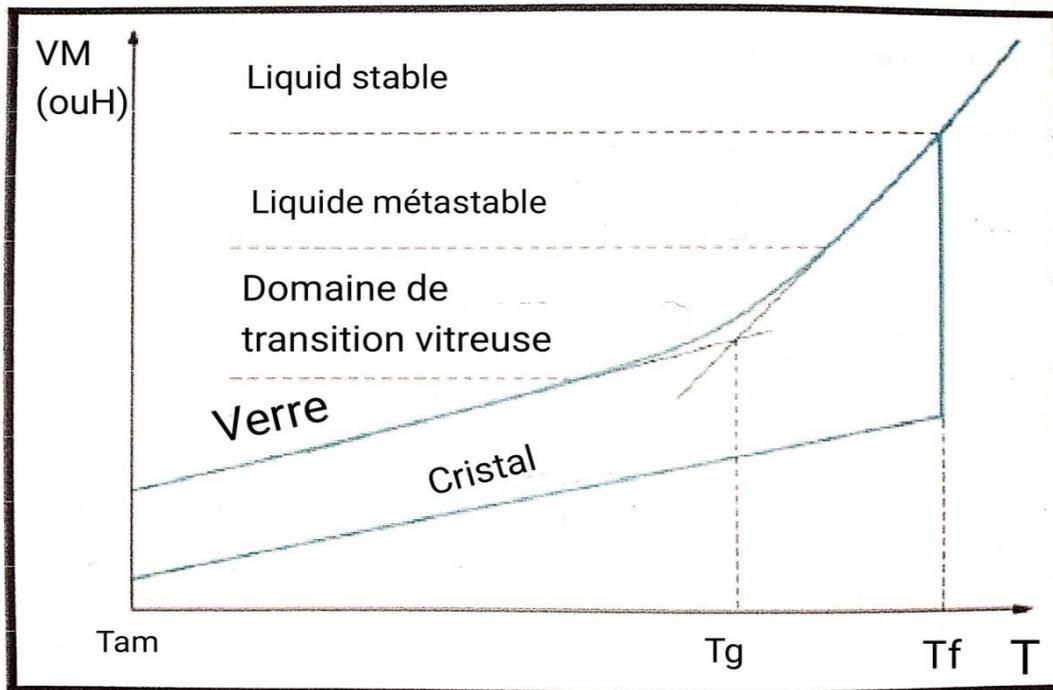
- ✓ Comme matériau solide transparent, homogène et cassant Il résiste bien au feu et aux contacts de pratiquement tous les liquides et solides connus (aspect fonctionnel).
- ✓ Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé Cette définition restreint le terme verre au seul produit obtenu par trempe d'un liquide surfondu [2].

### I.3 Transition vitreuse

Avant d'aborder les techniques de formage du verre, nous devons présenter certain des propriétés des matériaux en verre lices à la température Le processus de solidification des matériaux vitreux -ou non cristallins est différent de celui des matériaux cristallins. Durant son refroidissement, le verre devient plus visqueux à mesure que la température diminue, si bien que, contrairement aux matériaux cristallins il n'existe pas de température précise à laquelle le liquide devient solide D'ailleurs, une des différences essentielles entre les matériaux cristallins et les matériaux non cristallins réside dans le rapport entre le volume spécifique (ou le volume par unité de masse, c'est-à-dire l'inverse de la masse volumique) et la température, comme le montre la Figure I.1.

Dans le cas des matériaux cristallins, il se produit une diminution discontinue du volume à la température  $T_f$ : température de fusion, tandis que dans le cas des matériaux non cristallins, le volume diminue régulièrement avec la température II faut également noter la légère diminution de la pente de la courbe qui survient.

Au point appelé température de transition vitreuse  $T_g$  (Figure I.1) En dessous de cette température, le matériau est assimilé à un verre : au-dessus, il devient d'abord un liquide en surfusion, puis un liquide [3].



**Figure I.1** Variations thermiques du volume spécifique  $V$  et de l'enthalpie  $H$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin).

## I.4 Structure et vérification

### I.4.1 la structure du verre

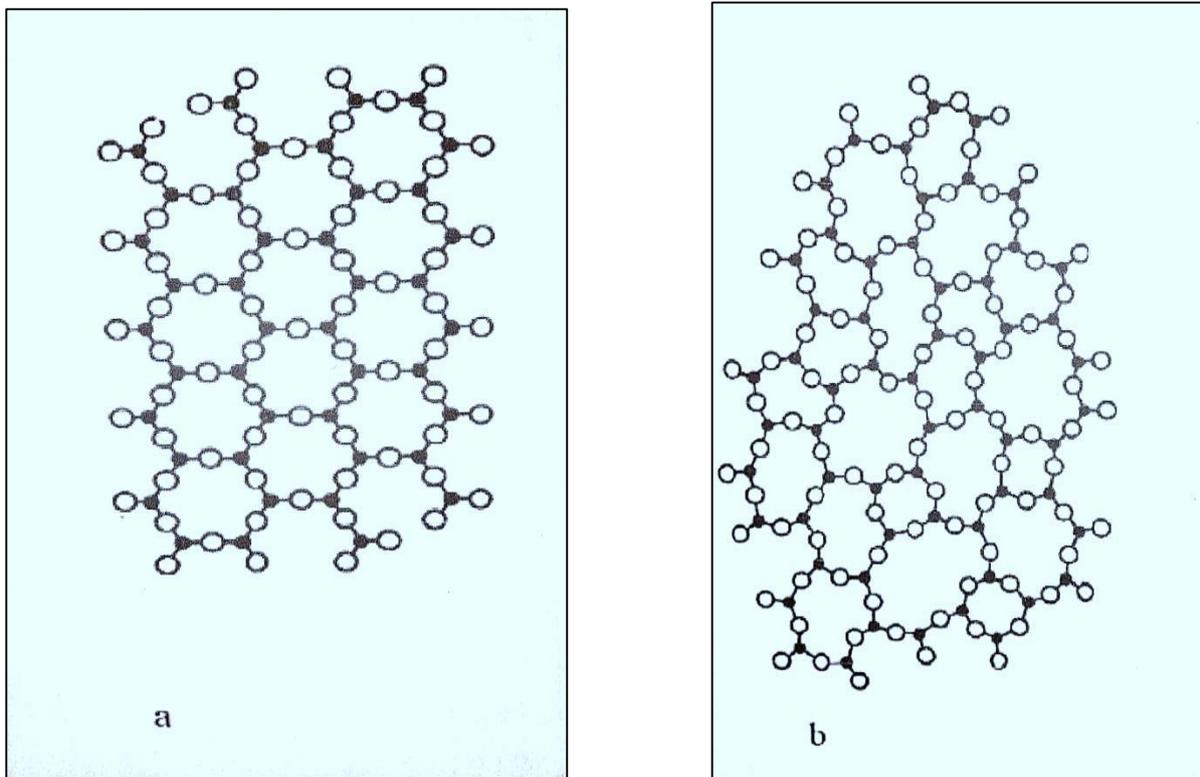
La structure du verre n'a été élucidée de façon satisfaisante que depuis une trentaine d'années. Des travaux exécutés à l'aide des rayons X ont montré que l'ordre moléculaire dans les verres est, d'une façon générale irrégulier analogue à celui d'un liquide. On avait supposé que le verre, dans sa structure, n'était qu'un liquide figé, c'est ce qui a été confirmé. Les travaux de W.L BRAGG ont démontré l'existence de tétraèdre de  $SiO_4$  constituant l'élément constitutif universel des silicates.

Les idées actuelles sur la structure des verres reposent notamment sur les travaux de ZACHARIASEN et de WARREN qui voient dans le verre aussi bien fondu que solide, un ordre rapproché des tétraèdres de  $SiO_4$ , formateurs de verre, reliés par des ponts d'oxygène. La différence essentielle entre les verres et les substances cristallines est que dans les cristaux, il existe un ordre plus générale en plus de l'ordre rapproché des groupes coordonnés et des ions, les groupes coordonnés forment un réseau régulier remplissant le volume. Dans les verres, cet ordre plus générale n'existe pas, et les groupes coordonnés constituent un réseau irrégulier (Figure I.1).

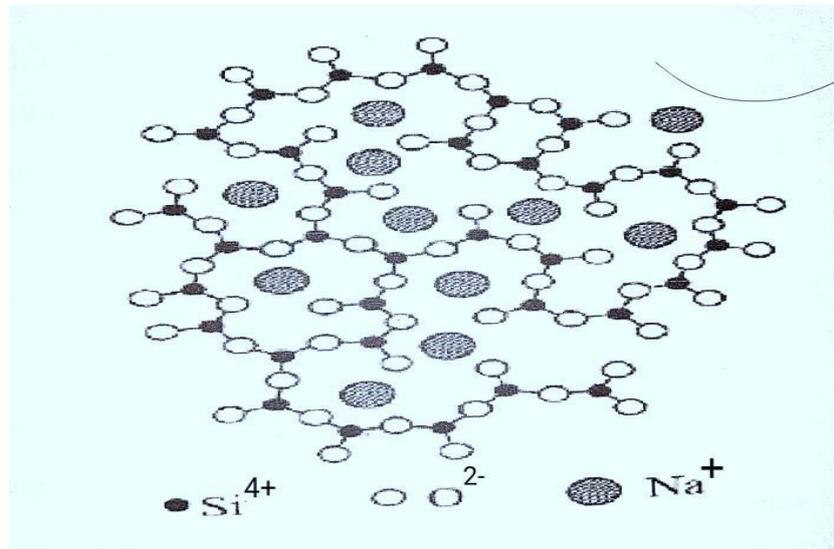
La disposition des formateurs de réseau est donc désordonnée comme dans les liquides, mais figée. Dans les figures (I.1) et (I.2) des quatre atomes d'oxygène d'un tétraèdre de  $SiO_4$ ,

trois seulement sont représentés, le quatrième se trouvant au dessus ou au dessous du plan du dessin.

Lorsque le verre est constitué par plusieurs composants comme par exemple un verre sodocalcique et d'autres verres techniques, il s'y forme également un réseau de tétraèdres  $SiO_4$  dans les lacunes desquels s'insèrent des cations  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ . Ces cations ne sont pas aptes de former un réseau par eux-même. Mais ils modifient le réseau existant. Ce sont les modificateurs de réseau qui, par l'oxygène qu'ils apportent, dénoient les liaisons Si-O et créent des points de séparation. La figure (I.2) représente schématiquement la structure du verre de chaux et de soude.



**Figure I.2** (a) ; La structure de SiO<sub>2</sub> cristallisée d'après ZACHARIAEN (b); La structure de SiO<sub>2</sub> vitreux d'après ZACHARIAEN



**Figure I.3** La structure d'un verre de silicate de Soude d'après WARREN ET BISCOE

**Tableau I.1** classification de quelques cations d'après leur rôle structural dans le verre d'oxyde.

rôle structural	élément	charge	rayon	coordinance	Intensité du champ (disel) $f=z/a^2$	Force de liaison MeO Fj/mol?
Formateur de réseau	B	3+	0.020	3-4	1.62-1.45	496-372
	Si	4+	0.039	4	1.56	433
	Ge	4+	0.044	4-6	1.76	451
	P	5+	0.035	4	2.08	464
intermédiaires	Be	2+	0.034	4	0.86	262
	Zn	2+	0.083	4-6	0.59	300-142
	Al	3+	0.057	4-6	0.97-0.84	432-335
	Ti	4+	0.068	4-6	1.25	455-304
	Pb	2+	0.126	6-8	0.34	310-151
Modificateurs de réseau	Li	1+	0.068	4-6	0.123	151
	Na	1+	0.098	6-8	0.19	84
	K	1+	0.133	6-8-12	0.13	54
	Mg	2+	0.074	4-6	0.50-0.45	155
	Ca	2+	0.104	6-8	0.35	134
	Ba	2+	0.138	8-12	0.24	138

### I.4.2 Critère de GOLDSCHMIDT

Ce critère consiste à juger de la possibilité de vitrification des oxydes simples de formules stœchiométrique  $A_m m O_n$ . Selon GOLDSCHMIDT Les oxydes pouvant former le verre doivent satisfaire à la condition

$$R_e / R_a \quad [2, 0.4] \quad \text{Ou}$$

$R_e$  : Rayon du cation.

$R_a$  : Rayon ionique de l'oxygène

D'après les considérations classiques de la cristallographie pour les structures ioniques, ce rapport est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central, l'intervalle proposé par GOLDSCHMIDT indique une coordination tétraédrique.

### I.4.3 Règles de ZACHARIAZEN

Se basant sur la notion du réseau désordonné et après avoir étudié l'analogie qui rapproche les propriétés mécaniques du verre et du cristal correspondant, ZACHARIAZEN a proposé de décrire la structure du verre comme étant basée sur le réseau désordonné à microcristaux bien déformé.

Les règles exigées pour l'obtention du verre :

- ✓ Le nombre d'oxygène entourant l'atome A doit être petit.
- ✓ Aucun oxygène ne doit avoir plus de liaisons avec l'atome A.
- ✓ Les problèmes effectuent leurs liaisons par les sommets et par les arrêtes ou les faces.
- ✓ Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Les oxydes satisfaisant ces conditions :

$A_2 O_3$ , Si les oxygènes forment les sommets de triangles autour des atomes A

$AO$  et  $A:Os$  si les atomes d'oxygène forment les sommets de tétraèdre autour des atomes A

Les résultats découlant de cette théorie ont permis de distinguer les oxydes entrant dans composition chimique des verres oxydes selon le rôle qu'ils jouent du point de vue structural [4].

## II. Formation d'un verre

La méthode consiste à mélanger les matériaux de base, en général initialement cristallins et de porter le mélange à température élevée, pour en obtenir la fusion.

Le liquide ainsi obtenu est ensuite brutalement refroidi (trempe) pour éviter la cristallisation.

La grande majorité des composés minéraux forment, en fondant, des liquides dont la viscosité est peu élevée (de l'ordre de quelques centpoises) Lors du refroidissement, de tels

liquides cristallisent au passage par la fusion Néanmoins, il existe certaines substances qui en fondant produisent des liquides doués de viscosité élevée, de l'ordre de  $10^5$  à  $10^7$  poises. Si ces liquides sont refroidis rapidement en partant d'une température située au-dessus du point de fusion, la cristallisation pourra être évitée La viscosité augmente progressivement au fur et à mesure que la température baisse jusqu'à atteindre une valeur suffisante qui confère au liquide un caractère de solide Lorsqu'un liquide se « fige » sans cristalliser, on dit qu'il forme un verre, qu'il vitrifie ou qu'il passe à l'état vitreux [1].

### III. Classification des verres

#### III.1 Verres naturels

Les substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature La vitrification survient en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir des proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on peut citer plus particulièrement les obsidiennes qui sont des verres naturels ayant une composition voisine de celle des verres industriels courants

Les obsidiennes sont colorées en noir, gris, ou brun rouge, par des impuretés (Fe, Mn...) et contiennent moins de 3% d'eau Il est probable que les blocs de verre de silice que l'on trouve dans le désert de Libye proviennent des impacts météoritiques Toute fois presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement

#### III.2 Verres synthétiques

Il existe plusieurs substances pouvant former des verres, mais seuls certains d'entre eux ont acquis de par leurs applications et leurs propriétés, une importance pratique Nous pouvons citer différents types de verres Verres métalliques, Verres chalcogènes (sulfures, séléniures, tellurures). Verres d'oxyde, Verres halogénés ou Verres fluorés, Polymères vitreux, etc...

Le domaine des verres est très large. Réaliser un état de l'art de tous les verres est un exercice vaste et laborieux Nous nous sommes limités, dans ce qui suit, à donner un aperçu général sur les verres d'oxydes.

Avec un accent spécial sur les verres fluorés et les verres spécifiques qui peuvent en dériver.

##### III.2.1 Verres d'oxyde

La silice  $\text{SiO}_2$  étant le formateur de verre par excellence La silice vitreuse appelée aussi (quartz fondu) est un verre type dont la structure à base de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  forme un réseau tridimensionnel désordonné.

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5  $\mu\text{m}$ , leur  $T_g$  supérieure à 1000  $^\circ\text{C}$  De plus, ces verres présentent une

grande stabilité thermique et une résistance très élevée à la corrosion. Ce sont des matériaux vedettes des fibres optiques pour télécommunications. Ils possèdent également de nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques, vaisselle, creusets, tubes, etc... Les verres classiques dérivent de la silice  $\text{SiO}_2$ . Une grande quantité de matériaux inorganiques est capable de former des verres à base d'oxydes. Les principaux oxydes formateurs de verres sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ils proviennent tous d'une région particulière de la table de classification périodique (colonnes 13, 14 et 15).

Ce sont des oxydes d'éléments à électronégativité intermédiaire dont les liaisons avec l'oxygène présentent un caractère intermédiaire iono-covalent. Les structures qui en résultent peuvent être regardées comme des structures polymériques tridimensionnelles. Ces quatre oxydes peuvent vitrifier seuls. L'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée est très difficile. Sa structure est à base de d'unités triangulaires  $\text{BO}_3$ . Du fait de son caractère hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul mais il entre dans la composition de nombreux verres industriels.

$\text{GeO}_2$ : forme un verre isostructural de la silice à base de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ , son importance est surtout d'ordre fondamental.

L'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$  comme les trois autres, est un formateur de réseau vitreux dont les tétraèdres  $\text{PO}_4$  constituent la base de l'ossature du réseau. Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales d. Nous revenons sur la structure des phosphates ultérieurement puisqu'il entre dans la composition de nos verres étudiés. À cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il est associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement. Les oxydes formateurs de verres peuvent former des verres lorsqu'ils sont mélangés entre eux ou avec d'autres oxydes modificateurs (oxydes alcalins ou alcalino-terreux) ou intermédiaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Ces derniers, améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. Par exemple  $\text{PbO}$  augmente l'indice de réfraction, et la résistivité électrique, il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X, il diminue la  $T_g$ . Quant aux alcalins ils sont utilisés pour abaisser la température d'élaboration élevée de la silice pure ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ).

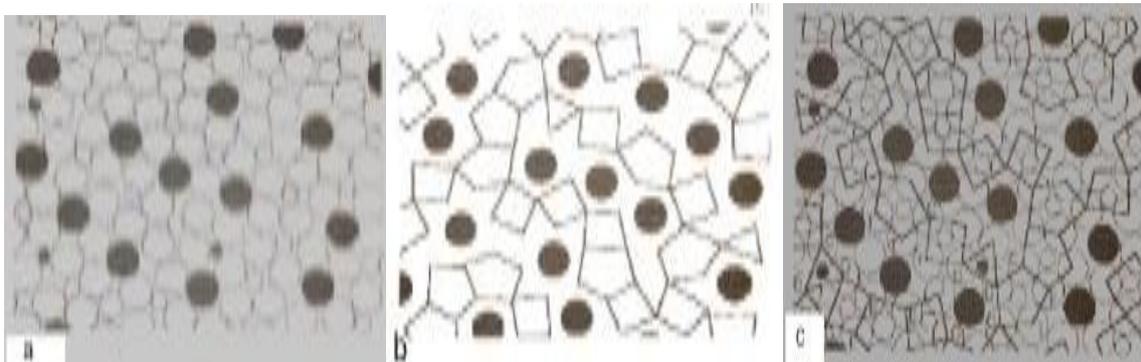
C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ( $\text{SiO}_2\text{-}N_{a2}\text{O-CaO}$ ) qui constitue le verre à vitre.  $N_{a2}\text{O}$  abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre  $\text{SiO}_2\text{-}N_{a2}\text{O}$  est hygroscopique) et augmente le coefficient de dilatation.  $\text{CaO}$  améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

L'extension est allée sur plusieurs éléments du tableau périodique tels que les verres d'oxyde de métaux lourds e (HMOG) qui ont fait l'objet de nombreux travaux intéressants de par leurs propriétés optiques spécifiques

### III.2.2 Verres fluoré

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formes d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, agents énucléant, affinage etc...

Les verres fluores constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de par leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques r remarquables. Des études spectroscopiques ont permis de proposer un modèle base sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres  $MF_6$  et de polyedres plus riches en fluor  $MF_7$ ,  $MF_8$  voir  $MF_{10}$  Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonne d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon apériodique (figure I.1).



**Figure. I.4:** Modèle structural d'un verre fluoré. (a) modèle de l'empilement désordonné; (b) modèle du réseau ; (c) relation entre (a) et (b).

Ces verres ont une zone de transmission optique qui s'étend de 210 nm dans l'ultraviolet à 7500 nm dans l'infrarouge.

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de  $BeF_2$  (Goldschmidt, 1927) ils sont décrits comme les analogues de la silice Hyène a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluorobéryllates formés de l'association du  $BeF_2$  avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par KH SUN qui l'amenait à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que

la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité.

Le fluorure de Béryllium  $\text{BeF}_2$  qui est un formateur de verre possède un réseau forme de tétraèdres  $\text{BeF}_4$  Malgré des propriétés optiques intéressantes telles qu'un faible indice de réfraction et une faible dispersion, les premiers verres de  $\text{BeF}_2$  n'ont connu aucune application, en raison soit de la toxicité et du coût élevé de béryllium, soit de la forte tendance à la cristallisation des verres basés sur  $\text{AlF}_3$ .

Depuis la découverte des verres à base de fluorure de zirconium par les frères Poulain en 1974, des milliers de compositions vitreuses inédites ont été explorées et leur science n'a cessé de se développer jusqu'à ce jour.

Comme les oxydes les divers fluorures agissent en tant que formateurs de verre quand ils sont associés à des modificateurs ou des intermédiaires cependant un composé fluore ne vitrifie jamais seul à l'exception du  $\text{BeF}_3$ .

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$  auxquels on a incorporé des fluorures MF (MF= fluorure de thorium ou de terres rares) Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres  $\text{ZrF}_6$ ,  $\text{ZrF}_7$ ,  $\text{ZrF}_8$ . L'ion  $\text{Ba}^{2+}$  brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas Le fluorure de baryum joue le rôle de modificateur.

Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres d'oxydes Les températures caractéristiques sont, pour un verre standard, de  $320^\circ\text{C}$  pour la transition vitreuse, de  $450^\circ\text{C}$  pour la recristallisation, et de  $550^\circ\text{C}$  pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de  $4,5$  à  $5\text{ g/cm}^3$  Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité.

De  $210\text{ nm}$  dans l'UV à  $7500\text{ nm}$  dans l'IR.

L'incorporation de plusieurs autres éléments dans le système précédent  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{MF}_n$  à donne naissance à des verres multi composants très stables C'est le cas des verres de fluorure de métaux lourds (HMFG) qui sont devenus depuis, le sujet de nombreuses études.

- ✓ Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN ( $53\text{ ZrF}_4$ - $20\text{ BaF}_2$ - $4\text{ LaF}_3$ - $4\text{ AlF}_3$ - $20\text{ NaF}$ ) remarquable par sa faible vitesse critique de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres.

- ✓ Le verre ZEBLA exempt d'élément alcalin presque aussi stable que le ZBLAN et caractérisé par une vitesse critique de refroidissement de 17 K/mn, a été utilisé également pour le fibrage optique
- ✓ -Les verres à base d' $\text{InF}_3$  et à base de  $\text{GaF}_3$  appartenant toujours à la famille des verres (HMFG) ont été élaborés et étudiés pour leur bonne transparence dans l'infrarouge.
- ✓ Miranday a montré que les fluorures trivalents de métaux de transition  $\text{MF}_3$  avec  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ga}$  pouvaient être vitrificateurs. Les recherches ont été poursuivies et ont permis de classer un type nouveau de verres fluorés nommés TMFG Transition Métal Floride Glasses. Un représentant principal des verres TMFG est le verre PMG ( $\text{PbF}_2\text{-MnF}_2\text{-GaF}_3$ ) découvert et caractérisé par Miranday et collaborateurs. Ce verre possède une faible température de ramollissement (aux environs de 300 C), un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen (0,3-6 $\mu\text{m}$ ). Les éléments de transition 3d y occupent des sites octaédriques et leurs propriétés magnétiques ouvrent des perspectives pour des effets magnéto-optiques. Ces verres contiennent un taux élevé d'ions paramagnétiques (cations à couche 3d incomplète), qui leur confère de bonnes propriétés magnétiques et électriques.

### III.2.3 Verres chalogénés

On appelle chalcogénés les éléments S, Se, Te. Ils forment eux-mêmes des phases vitreuses. Associés à d'autres éléments, ils forment également des verres binaires (A-B) ou ternaires (A-B-C).

Les verres chalcogénés connaissent d'importantes applications en raison de leurs propriétés optiques (verres transparents dans l'infrarouge jusqu'à 30 $\mu\text{m}$ ) ou électriques (photoconductivité utilisée en xérographie) [5].

### III.2.4 Verres métalliques

Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Ceux-ci sont soit des alliages métal-métalloïde (avec un rapport approximatif de 80/20) ou métal-métal. Parmi les exemples communs de ces verres, citons les verres  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  ou  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  souvent évoqués dans des recherches de base ou encore le verre  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  commercialisé sous forme de rubans. Leur structure est de type compact désordonné. L'une des principales caractéristiques de ces verres est leur haute résistance à la corrosion due à l'absence de dislocations ou de joints de grains. D'ailleurs, leur utilisation comme revêtements anticorrosion a été possible par vitrification superficielle au laser. Ils ont également des propriétés mécaniques intéressantes et meilleures par rapport aux phases cristallines qui leur sont associées.

### III.2.5 Verres à anions mixtes

La recherche des verres spécifiques en vue d'une amélioration des propriétés optoélectroniques est continue. Durant la dernière décennie, des efforts considérables ont été fournis pour trouver de nouveaux verres non conventionnels à ions mixtes verres oxyhalogénés ( $O+X$ ,  $X=F, Cl, Br, I$ ) ou chalcogalogénés ( $S$  ou  $Se$  ou  $Te+X$ ), fluoro-chlorés ou encore fluor phosphates.

Plusieurs travaux ont reporté l'existence de systèmes vitreux variés constitués principalement de l'association d'oxydes formateurs tels que  $P_2O_5$ ,  $NaPO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $TeO_2$  ou encore  $SiO_2$ . Avec des fluorures alcalins ou alcalino-terreux. Parmi ces systèmes vitreux mixtes nous pouvons citer les fluorophosphates, les fluoroarsénates ou encore les fluor borates etc...

Un intérêt particulier des verres de phosphates réside en ce qu'ils peuvent contenir une proportion notable d'anions autres que l'oxygène. On peut y incorporer une grande quantité de fluorures et obtenir des verres de fluor phosphates dont les propriétés optiques ouvrent des champs d'application très larges. Par exemple ils peuvent avoir un faible indice de réfraction non linéaire et une faible dispersion, ce qui les rend indispensables pour la réalisation d'optiques achromatiques ou pour les lasers de très haute puissance.

Des travaux antérieurs ont montré que des verres fluorophosphates à base d'étain ont un bas point de fusion et ne sont pas hygroscopiques.

L'intérêt primordial des fluorophosphates est leur aptitude à recevoir des dopants sans que cela ne perturbe leur stabilité thermique.

Plusieurs compositions stables à base de l'association  $NaPO_3$ - $BaF_2$  ont été décrites notamment celles riches en ions de terres rares.

L'étude des domaines vitreux montre par ailleurs que la zone favorable à la vitrification est d'autant plus réduite que le rayon ionique de la terre rare est plus grand. Ces travaux ont été repris plus récemment pour des études magnétiques-optiques en vue de la réalisation de rotateurs de Faraday. Plus récemment, dans ses travaux de thèse, Jiang a utilisé le fluorure de cérium comme dopant dans les verres fluorohafnates et les verres fluorophosphates pour réaliser un scintillateur rapide avec un rendement lumineux de scintillation très élevé.

Les verres fluorophosphates possèdent également des propriétés intéressantes concernant la conductivité ionique.

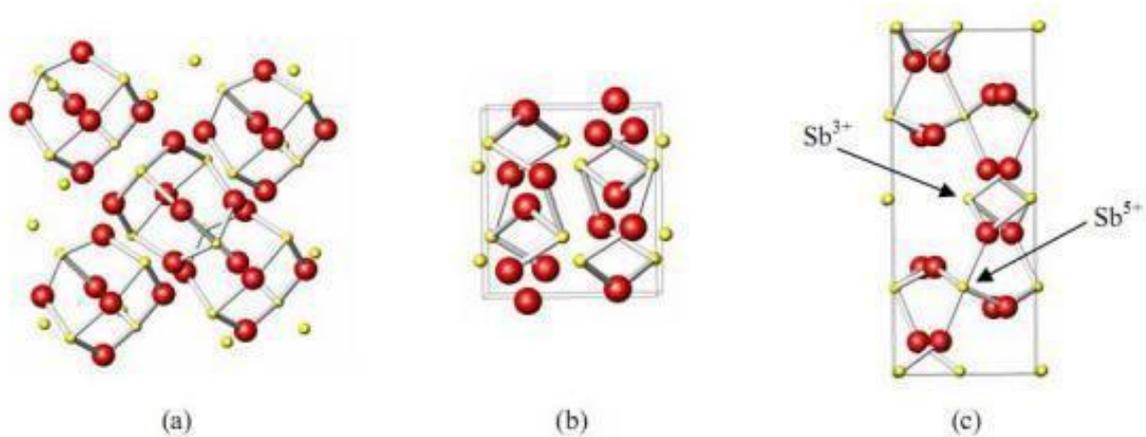
Il existe également des verres mixtes formés à partir de cations non conventionnels tels que le Mn, Ti, Ta, V, Mo ou W [I-8].

## IV L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux

### IV.1 Structure d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  le tetraoxyde d'antimoine  $Sb_2O_4$ . Et le pentoxyde d'antimoine  $Sb_2O_5$ .

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparait soit sous forme cubique ou bien orthorhombique. Lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que  $Sb_2O_4$  peut-être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantite), le tetraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entre-valence contenant les ions  $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{+5}$  dans son réseau cristallin. Il est stable jusqu'à  $1000^\circ C$  [10]. La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes  $Sb_4O_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi-chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine [11].



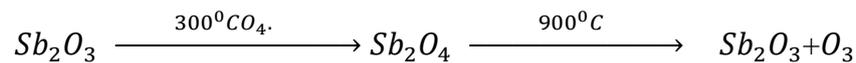
**Figure I.5** structure (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite [10]

### IV.2 La transition sénarmontite-valentinite [10]

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse Température été le sujet de plusieurs recherches Jöns et al ont calculé une valeur de  $T=650^\circ C$  à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au-dessus de  $600^\circ C$  peut donner la sénarmontite.

### IV.3 L'oxydation [9]

Par chauffage à l'ait, l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  est partiellement oxyde on donnant un oxyde mixte  $Sb_2O_4$  qui peut être considère comme un composé classique d'inter valence  $Sb^{+3}$   $Sb^{+5}$   $Sb_2O_4$  se décompose au-delà de 900C en redonnant  $Sb_2O_3$  plus de l'oxygène Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



### IV.4 Les propriétés physiques de $Sb_2O_3$

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs [12].

Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) [9].

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau, il se dissous facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [13].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

1. Point de fusion [10].

Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite Dans la littérature a été estime de la valeur  $(655 \pm 2)^{\circ}C$  Cependant Golemski et al ont rapporte une température de  $(643 \pm 2)^{\circ}C$  dans leurs travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640 C et 655 C en dépendance avec le taux de chaulage

2. Masse molaire 291 52g/mol.

3. Point d'ébullition. 1425C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette 3. température).

4. Densité 5,2(cubique), 5,67(orthorhombique).

5. Tension de vapeur 133PA à 574 C.

6. Densité de vapeur (air-1) 98 à 1560C [9].

### IV.5. Propriétés chimiques

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  $SbI_3$ , gaz trop toxique [13].

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altèrent au contact d'une solution aqueuse L'altération.

Dépend de la composition des verres et de la solution alternante Ce mécanisme est lent à température ambiante [9].

### V.1 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge [14]. Comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polytères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [3].

En 1928, Zachariassen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [9]. Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenu des fragments des verres de  $Sb_2O_3$  par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion [2]. Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On cite par exemple les travaux de Masuda et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de  $Sb_2O_3$  pure [10].

Brogen et Kigh Moe en 1956 ont pu former un verre  $Sb_2O_3$  pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation, sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau [7]. Hédéen et Kind [2] ont obtenu des systèmes ternaires  $Sb_2O_3 - Al_2O_3 - R_2O$  avec (R= Na, K). D'autre système ternaire vint le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que  $Sb_2O_3 - R_2O$  (R=Na, K, Li). Des binaires tels que  $Sb_2O_3 - Tl_2O_3$ ,  $Sb_2O_3 - Cs_2O_3$  ont démontré leur qualité dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires  $Sb_2O_3 - R_mX_n$  (avec R: cation monovalent ou divalent, XF, Cl, Br ou I), dont le verre  $Sb_2O_3 - PbCl_2$  possède des qualités meilleures. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres  $Sb_2O_3 - PbCl_2 - ZnCl_2$ . Quand à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part a mis en évidence  $Sb_2O_3 - CuI - PbCl_2$  (ou  $PbBr_2$ , ou  $PbI_2$ ), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant  $PbCl_2$  et d'autres chlorures. Les phosphates de sodium et d'antimoine.

Des recherches ont été aussi menées sur la combinaison  $TeO_2-Sb_2O_3$  qui ont mis évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [15].

Récemment MT Solatni a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme ( $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ , ou  $PbO$ ). [15] D'autres systèmes alkali-antimoniates comme  $Sb_2O_3 - V_2O_5 - K_2O$  a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique.

A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été menées pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplifications optiques [5].

## V.2 L'intérêt de verre d'oxyde d'antimoine [2]

Les verres d'oxyde d'antimoine se caractérisent généralement par :

- ★ Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8  $\mu m$ .
- ★ Présentent des indices de réfraction supérieures à 2.
- ★ Une bonne stabilité thermique.
- ★ La température de synthèse de verre est aux alentours de 800°C suffisamment basse comparativement au verre de silice (1700 C).

## V.3 Notion de couleur dans les verres

Si un verre absorbe ou diffuse sélectivement la lumière dans une partie du spectre visible, il en résulte que la lumière sera transmise inégalement et le verre paraîtra coloré. Ce mécanisme est dû principalement à l'existence des ions de métaux de transition caractérisés par leurs couches 3d incomplètes et à un degré moindre aux terres rares (lanthanides) ayant des couches 4f incomplètes ou à des centres colorés [1].

### V.3.1 Couleur due aux ions des métaux de transition

Les éléments des transitions sont particulièrement Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Ils se caractérisent par les couches 3d incomplètes. Tous les éléments de transitions sont des métaux et sont de bons conducteurs d'électricité et de chaleur [16]. Certains de ces métaux existent dans le verre comme des impuretés par exemple dans le verre commercial comme avec l'apparition de la couleur verte dans les panneaux épais de verre, cette couleur est résultante par l'existence de trace des ions ferriques  $Fe^{+3}$  et  $Fe^{+2}$ . D'autre part, les verriers ajoutent quelques métaux de transitions pour donner un bel aspect tel que le chrome qui donne une teinte verte, le cobalt donne le bleu foncé, le manganèse rose violet.

La couleur provient essentiellement des transitions électronique induites par le champ de "ligands" (on appelle ligands les ions négative qui entourent le cation d'élément de transition) Dans le verre d'oxyde se sont les ions d'oxygène  $O^{-2}$ .

La couleur dépend de la nature de lelement, de la geométrie du site qui lui-même depende de la nature du verre Par exemple, l'ion cobalt dans les verres silicates donne une coloration d'un bleu profond, par ailleurs, il donne une coloration rose dans les verres riches en  $B_2O_2$  [17]. Le tableau (1-2) rassemble les ions des éléments de transition, leurs coordinences et la Couleur généralement observée [18, 19].

Ino	Nombre d'élément d	Géométrie	couleur
$Cr^{+3}$	1	Octaédrique	Vert
$Ti^{+3}$	1	Octaédrique	Rouge
$V^{+4}$	1	Octaédrique	Bleu
$V^{+3}$	1	Octaédrique	Vert
$Mn^{+3}$	4	Octaédrique	Violet
$Mn^{+2}$	5	Octaédrique	Jaune pale
$Fe^{+3}$	5	Tétraédrique	Vert
$Fe^{+2}$	6	Octaédrique	Bleu vert
$Co^{+2}$	7	Tétraédrique	Bleu
$Co^{+2}$	7	Octaédrique	Rose
$Ni^{+2}$	8	Tétraédrique	Bleu
$Ni^{+2}$	8	Octaédrique	Jaune
$Cu^{+2}$	9	Octaédrique	Bleu

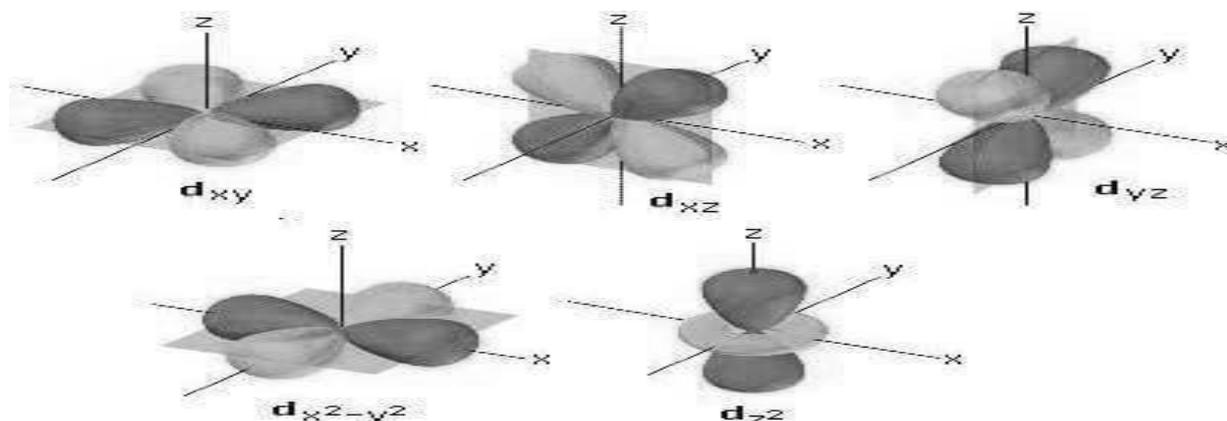
**Tableau I.2** Coordinences, environnement et couleurs des ions des métaux de transition déterminées par la théorie du champ des ligands

#### V.4 La théorie du Champ cristallin ou champs des ligands

Ce modèle permet d'expliquer les propriétés des complexes de métaux de transition [20.21]. Qu'ils soient en solution, dans un cristal ou dans un verre Il repose sur une approche purement électrostatique des interactions métal-ligands. Les hypothèses sont les suivantes :

- ★ Les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles ou à des dipôles La symétrie du champ extérieur agissant sur le cation métallique dépend de la disposition de ces ligands autour de l'atome central, autrement dit du polyèdre de coordination.

- ★ l'interaction métal-ligand étant purement électrostatique, il n'y a pas de mise en commun des électrons, et les seuls électrons à envisager sont donc les électrons d de l'ion de transition.
- ★ En l'absence de ligands autour de l'élément considéré, les orbitales d (Figure I.5) possèdent tout le même niveau d'énergie, et sont donc dégénérées.

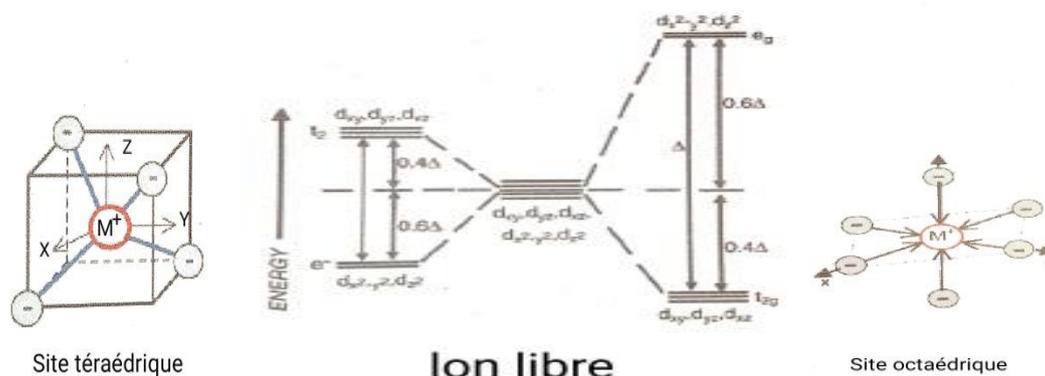


**Figure I.6** Représentation des orbitales d dans l'espace

Une levée de dégénérescence intervient lorsque le cation se trouve placé dans un site où il subit alors l'influence de son environnement anionique sous la forme d'un champ électrique, qui va affecter les orbitales en fonction de leur orientation dans l'espace.

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie  $e$  et  $t_2$ . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe  $ML_4$ .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , et  $d_{xz}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ). Les orbitales déstabilisées sont  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , et  $d_{xz}$  appelées orbitales  $t_2$ , et les orbitales stabilisées sont,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , appelées orbitales  $e$ . Par contre, dans un site octaédrique, l'existence de 6 ligands, situés le long des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , autour de l'ion perturbe la position des orbitales atomiques. Dans cette position, ce sont les orbitales,  $d_{x^2-y^2}$  qui ont leur densité électronique la plus importante le long des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , qui interagissent le plus avec les ligands. Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , et  $d_{xz}$  ayant leurs maxima de densité entre les axes, ont une interaction plus faible avec les ligands. Ces interactions entraînent une séparation des orbitales selon le schéma suivant (Figure I-6):



**Figure I.7** Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique (à gauche) et un site octaédrique (à droite)

$\Delta_0$  représente la quantité d'énergie séparant les niveaux des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  et est force du champ cristallin. Les variations de la valeur de  $\Delta_0$  (exprimé en  $cm^{-1}$ ) pour un même ion vont être l'expression de changements structuraux dans l'environnement de cet ion (covalence, nombre et nature des ligands). La séparation des orbitales est pondérée par le nombre d'orbitales mise en jeu, ainsi les orbitales  $e_g$  dont l'énergie s'est accrue de  $+3/5 \Delta_0$  sont moins stables et les orbitales  $t_{2g}$  dont l'énergie a baissé de  $-2/5 \Delta_0$  sont plus stables. Le dédoublement  $\Delta_t$  dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales  $d$  est moins direct. On montre que  $\Delta_t = 4/9 \Delta_0$  (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments  $d^3$  à  $d^6$ , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

## VI Conclusion

Le verre est présent en grande quantité dans notre quotidien mais aussi dans divers domaines scientifiques. Il est composé dans la plupart des cas d'oxyde de silicium en majorité, mais il existe d'autres types de verres à partir d'espèces chimiques différentes.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] T.Djouama, Thèse de doctorat, université de Biskra, Algérie (2007).
- [2] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [3] William D, Calliste J, Science et Génie des matériaux.
- [4] A, Ayadi, Technologie du verre, OPU, (2007).
- [5] R. Fola, Thèse de magister l'université de Biskra, (2005).
- [7] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYONI, 7 juin 2006.
- [8] M.Matecki and M. Plain, Journal of non-crystalline Solids 56 111-116(1983).
- [9] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [10] R G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick (2005).
- [11] M. P. Glémot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [12] KIRK-OTHMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3 New York, John Willey, pp. 107-108.
- [13] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592- 597.
- [14] L. Koudelka, J. Subcik, P Mosner, La Montagne, L. Delevoye, J. Non-Cryst-Solide, 353 (2007) 1828-1833.
- [15] Y Taibi, M poplin, R Lebullenger, L. Atoui, M Legouera, J. Optoelectronics and Advanced Materials, 1 (2009) 34-33.
- [16] M Abdel-Baki, F. EL-Diasty. Current Opinion in Solid state and Materials Science 10 (2006) 217-229.
- [17] H Schulze, "Le verre -Nature, structure et propriétés" Institut du Verre, Paris, P.36, 179 et 290 (1974).
- [18] A Abreal, Les couleurs dans les minéraux (2002), Page WEB.
- [19] R H DOREMUS, Glass Science, Copyright, J. Wiley, S Inc, New York (1994).
- [20] Atkins, P W and D. F. Shriver, Chimie inorganique, De Boeck Université, (2001).
- [21] Turner, WH & Turner, JA, 1972, J. Amer Ceramic Sac 55 (4) p. 201-207.

**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES**  
**EXPERIMENTALES**

## II. INTRODUCTION

Ce chapitre concerne l'exploration de nouveaux system vitreux dans le binaires et leurs caractérisations préliminaires :

Observation visuelle et sur microscope optique et leur analyse thermique.

Nous présenterons tout d'abord les résultats d'analyse thermiques menées sur ces échantillons et plus particulièrement l'évolution des différentes températures caractéristiques des échantillons vitreux.

Des caractérisations devenues classiques dans la technologie verrière seront présentées notamment les propriétés thermiques et mécaniques, la transmission optique, l'indice de réfraction,...et les principaux résultats seront discutés.

### II.1 Les produits de départ

#### II.1.1 Produits de départ

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre. Nous avons utilisé des produits d'usage industriels dans le cas des composés onéreux tels que [1]: L'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  et  $MoO_3$  et  $Na_2O_{03}$  L'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  utilisés pour la synthèse des verres purement des verres à base d'oxyde d'antimoine.

#### II.1.2 Choix du creuset

La synthèse des verres à base d'oxyde d'antimoine. Est effectuée dans plusieurs types de creuset notamment :

- Tubes de silice
- Tubes de carbone vitreux: Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone vitreux.
- Tubes en alumine.
- Tubes de verre sodocalcique : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux.

Dans tous les cas, le creuset utilisé doit avoir une bonne tenue chimique. L'emploi de creuset en platine a donc été écarté en raison de sa réactivité avec l'antimoine. Tous nos verres ont été synthétisés dans des tubes en silice.

### II.1.3 Synthèse et mise en forme

#### II.1.3.1 Synthèse de verres spécifiques

##### II.1.3.2 Verre d'oxyde : à base d'antimoine $Sb_2O_3$

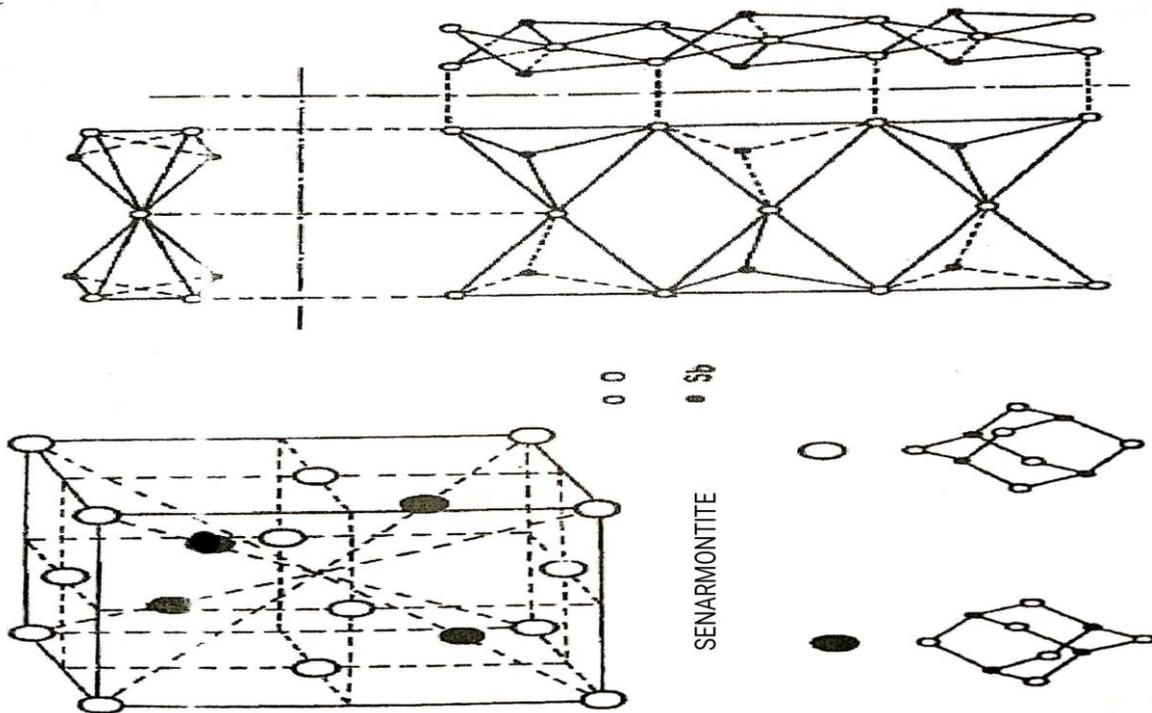
Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , existe sous deux variétés cristallines : La sénarmonite, variété cubique qui est stable jusqu'à  $570^\circ C$  et la valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point d'effusion de  $650^\circ C$ . La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes.

$Sb_4O_6$  Occupent les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un d'oxygène.

Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure II.1.

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

Lorsque ce processus réactionnel se produit au sein d'un liquide à haute température, il entraîne la formation de bulles qui migrent de l'intérieur vers la surface, provoquant un effet d'agitation et d'entraînement des gaz dissous dans la fonte.



**Figure II.1** Schématisation de la structure de la variété sénarmontite et valentinite de  $Sb_2O_3$

[1]

#### II.1.4 Synthèse des verres

Le verre est préparé par un mélange de 3g ou 5g (selon la taille de l'échantillon) des produits de départ selon les compositions choisies et mixés dans des creusets en sodocalsique ou silice ce dernier est chauffé a température voisinant  $800^{\circ}C$ . Les oxydes alcalins ajoutés sont sous forme de carbonate qui donne lieu à des composés oxydes par dégagement de  $CO_2$  lors de la fusion du verre.

La durée de maintien de la température de fusion est choisie en fonction de composition [1] : (3-5 minutes environ). Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, on a deux processus de trempes

- a- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Le verre obtenu sous forme de bille de 0.5-1mm épaisseur.
- b- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse ( $T_g-10$ ), suivie instantanément d'un recuit dans un four d'environ plusieurs heures à cette même température. Pour obtenu verre massif de différents formes est coulé le mélange dans des moules en laiton préchauffe.

#### **II.1.4. 1 Recuit des verres**

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles est le recuit. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température inférieure à la température de transition vitreuse ou domaine de recuit pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Le verre est vitreux du verre ensuite refroidi dans le four coupé.

La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la température de transition

#### **II.1.4.2 Polissage des verres**

Le polissage est une opération qui consiste à faire polir les échantillons de verre pour différentes caractérisations physiques. Notamment pour les spectroscopies optiques dans l'UVV et dans l'infrarouge, pour la mesure du coefficient de dilatation thermique et pour des mesures des propriétés élastiques.

Les échantillons polis ont généralement des formes cylindriques de 1 cm de diamètre et de 2-4 mm d'épaisseur. Un très grand soin est porté dans cette opération pour avoir des verres à faces bien parallèles.

### **II.2 Méthodes de caractérisation du verre**

Pour connaître le comportement d'un matériau donné en fonction de la température, on doit faire la technique d'analyse thermique. Celle-ci permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température. 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 alors que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations de flux thermique de l'échantillon. L'ATD et la DSC sont les deux techniques expérimentales les plus courantes pour la détermination des températures caractéristiques du verre :

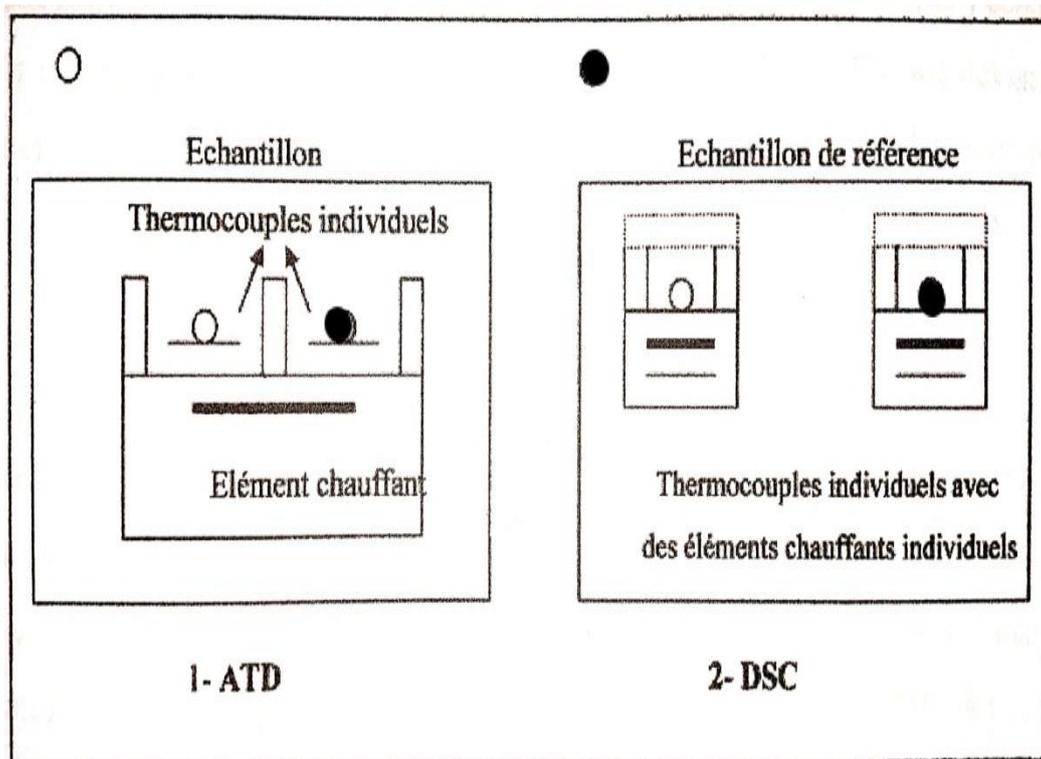
#### **II.2.1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)**

Cette technique consiste à placer deux capsules métalliques dans un four, chacune étant mise en contact avec un thermocouple qui va enregistrer le flux thermique de la capsule. Une des deux capsules contient l'échantillon à analyser et l'autre qui est vide sera utilisée comme référence.

La mesure consiste alors à augmenter la température du four et à mesurer la différence de température entre les deux capsules. On obtient donc une courbe ATD avec la température en abscisse et la différence de température entre les deux capsules ATD en ordonnée.

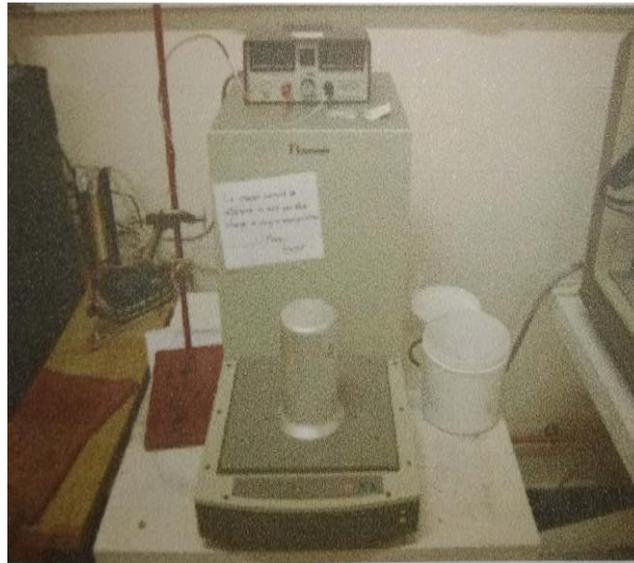
### II.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Dans cette technique, une capsule de référence et une capsule contenant l'échantillon, sont placées sur deux thermocouples dans un four. On augmente la température du four mais cette fois la mesure consiste à déterminer la chaleur qu'il faut donner ou absorber de l'échantillon pour que sa température reste égale à celle de la référence. Cette technique permet donc de mesurer les enthalpies de chaque changement physique ou chimique observé.



**Figure II.2** Schéma des appareils thermiques différentiels ATD et DSC [2]

Les analyses thermiques dans ce travail sont effectuées par la technique de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).



**Figure II.3** l'appareil DSC

Le principe expérimental est le suivant Les échantillons vitreux sont placés dans une capsule scellée, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon Dans un premier temps, l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son C), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermo gramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse. Ce phénomène est endothermique, ce qui signifie que l'échantillon doit absorber de la chaleur On enregistre donc sur le thermo gramme une déviation par rapport à la ligne de base puis la courbe se stabilise sur un palier plus bas que celui de départ et qui est caractéristique du Cp du liquide car le verre se trouve alors dans un état «nou».

Lorsque le verre dépasse cette température Tg, sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Ces atomes peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres.

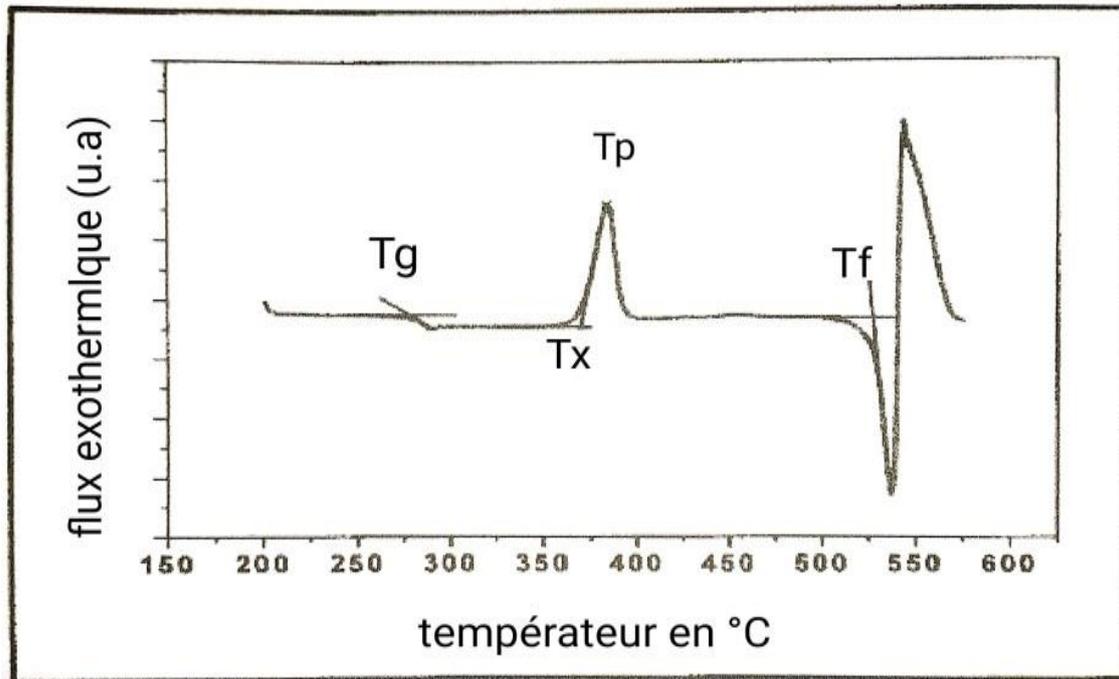
On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise.

Ce phénomène est exothermique car la matière maintenant cristallisée se trouve dans un état énergétique plus stable. On observe donc un pic exothermique appelé pic de cristallisation. Il existe alors deux températures caractéristiques importantes la température de début de cristallisation Tx et Tp au sommet du pic.

Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau dans un état solide et le thermo gramme présent un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermo gramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur.

On définit alors la température de fusion  $T_F$  au début de ce pic de fusion.



**Figure II.4** Courbe DSC caractéristique d'un verre

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

La (Figure II.4) présente une courbe DSC caractéristique d'un verre et les températures caractéristiques correspondantes.

### II.2.3 Dilatation Thermique

La dilatation thermique est une propriété sur laquelle on peut se baser pour la détermination de la température de transformation.

Chaque particule de matière oscille par suite de l'énergie thermique lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules. Ainsi deux atomes liés l'un à l'autre par des forces (non-harmonique) voient leur distance augmenter à cause de ce processus et cela signifie que, lorsque la température s'élève, il se produit une dilatation.

Dans les corps solides, les vibrations sont limitées par les liaisons rigides. Ce qui n'est pas le cas dans les liquides c'est-à-dire que les liquides ont un coefficient de dilatation plus grand [3].

Le dilatomètre mesure la variation de longueur du matériau en fonction de la température. L'échantillon déposé dans un four est rattaché à capture de déplacement.

En général, la dilatation thermique est caractérisée par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$ , définie par :

$$\alpha = \Delta L / (L_0 \Delta T) \quad \text{II.1}$$

Ou :

-  $\Delta L$  : allongement de l'échantillon entre T1 et T2.

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

-  $\Delta T$  : différence de température entre T et l'ambiante.

#### II.2.4 Densité

La densité est le rapport de la masse d'un corps à son volume La densité ne se mesure pas directement, elle est obtenue indirectement par une mesure de masse volumique.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont La méthode de la pousse hydrostatique, et le pycnomètre.

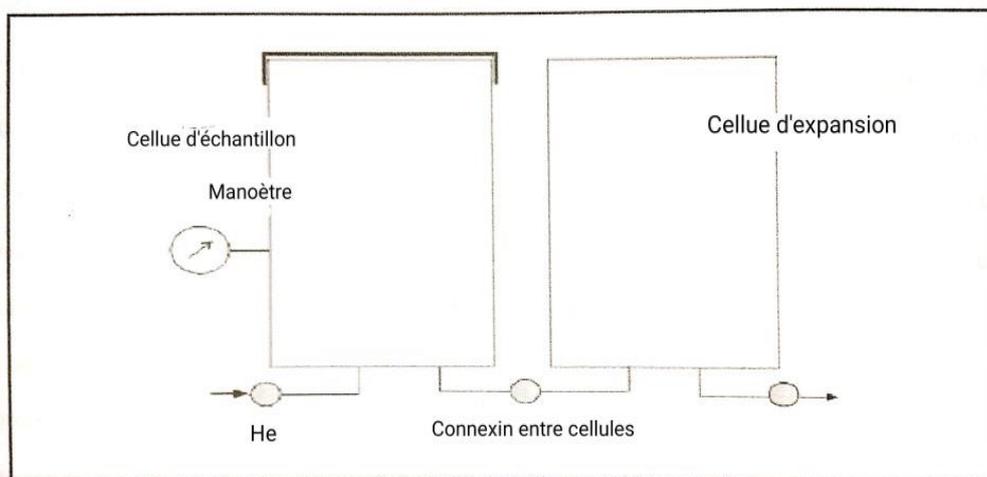
##### a. LA METHODE DE PUSSEE HYDROSTATIQUE

On détermine la densité d'un échantillon par immersion dans un liquide, généralement du  $\text{CCl}_4$  à  $20^\circ\text{C}$ , et on multiplie cette densité par la masse volumique du liquide d'immersion a cette température.

##### b. LA METHODE DE PYCNOMETRIE AL'HELIUM

La pycnomètre est une technique de mesure du volume et de la densité des matériaux Le principe est basé sur le déplacement des fluides gazeux et, par conséquent, repose sur la loi des gaz parfaits Dans cette étude, le choix du fluide (l'hélium, He) se justifie par le fait que ce dernier est capable de pénétrer dans les plus petits pores ouverts du matériau analysé.

Le pycnomètre à l'hélium (Micromeritics, modèle Accouple 1330) est constitué la cellule réservée a principalement de deux chambres (voir figure 23): la cellule réservée à l'échantillon à analyser de volume ( $V_c = 12.0842\text{cm}^3$ ), et la cellule d'expansion du gaz appelée cellule additionnelle de volume ( $V_A = 8.6408\text{cm}^3$ ).



**Figure II.5** Schéma simplifié du pycnomètre (Micromeritics, modèle Accupyc 1330)

Le matériau étudié est préalablement pesé puis placé dans la cellule échantillon. Lors de la mise en marche de l'appareil, la chambre contenant l'échantillon est purgée jusqu'à un état d'équilibre dans les conditions ambiantes (température  $T_A$  et de pression  $P_A$ ). Lorsque ces conditions sont bien établies, une pression supplémentaire connue ( $P_2 > P_A$ ) est envoyée dans le système via la cellule échantillon et conduit à la connexion avec la chambre d'expansion. Cette connexion engendre une chute de la pression dans la cellule échantillon jusqu'à une valeur ( $P_3$ ) à partir de laquelle la cellule d'expansion se met à la pression ambiante ( $P_A$ ). Une fois que cet équilibre est atteint, le volume du matériau analysé peut être estimé par l'application de la loi des gaz parfaits. La démarche du calcul est intégrée dans l'appareillage de mesure et les résultats sont directement affichés. On utilise le pycnomètre à gaz de hélium de type micromeritics Accupyc 1330. L'appareil permet la mesure du volume de l'échantillon à  $10^{-5} \text{ cm}^3$ .



**Figure. II.6** pycnomètre (micrométrique, modèle accupyc 1330)

## II.2.5 La dureté

### II.2.5.1 Présentation

Dans la technologie verrière. La notion de dureté à plusieurs significations. En parlant du coefficient de dilatation, on avait déjà mentionné que des verres de faible coefficient de dilatation étaient désignés comme durs. Il n'est pas question ici de cette dureté, mais au contraire de celle qui caractérise la résistance mécanique du verre vis-à-vis d'une charge mécanique concentrée. On la désigne sous le nom micro dureté [5].

### II.2.5.2 Principe

L'appareil utilisé est un micro uromètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe. Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ( $m = 100\text{g}$ ) pour une durée  $t = 10\text{ s}$ .

Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le micro uromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface.

Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur  $d$  de la diagonale de la base carrée de l'empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation:

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad \text{II.2}$$

Où

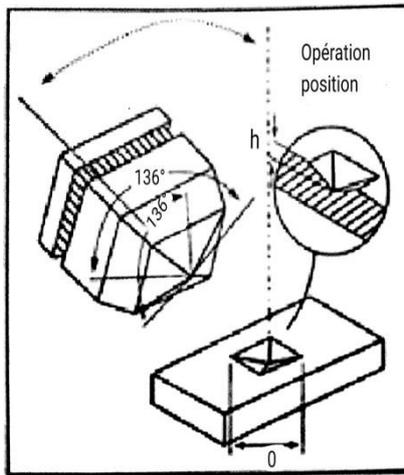
$P$ : charge d'indentation (N).

$S$ : surface de l'empreinte ( $\text{mm}^2$ ).

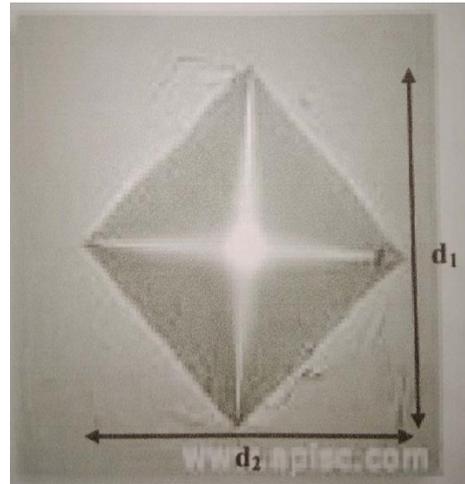
$d$ : valeur moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (mm) de la diagonale de l'empreinte.

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

$H_v$ : dureté Vickers est exprimée en  $\text{kg/mm}^2$ .



(a)



(b)

**Figure II.7** (a) Schéma de l'indentateur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau

### II.2.5.3 La micro dureté Vickers

Cette méthode consiste à faire des tests d'indentation dans lesquels on presse un pénétrateur (une pointe en diamant de forme pyramidale) sur la surface du matériau pour mesurer la dureté, on mesure la longueur des diagonales de l'empreinte obtenue après l'essai. On détermine la dureté d'après la relation suivante:

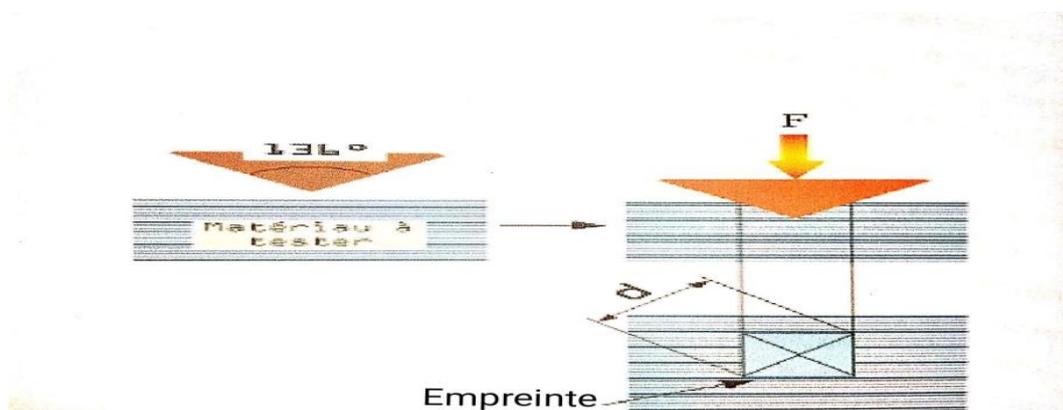
$$H_v = F / 9.81 S = 2F \sin(2/\theta) / 9.81 d^2 \quad \text{II.3}$$

F: charge appliquée (kgf).

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

d: valeur moyenne de diagonales.

$\theta$ : angle au sommet du pénétrateur.



**Figure II. 8** Principe de la dureté Vickers [1]

## II.2.6 Modules élastiques

### II.2.6.1 Présentation

Une déformation est dite élastique si, sous l'action d'une force, un solide retrouve sa forme primitive; on parle ici d'une déformation complètement réversible.

Dans le cas contraire, il s'agit d'une déformation permanente. Une déformation est la variation relative de la dimension, elle dépend de la force appliquée par unité de surface la contrainte. Tant que les déformations sont faibles, elles sont considérées comme proportionnelles aux contraintes. Le rapport contrainte / déformation est appelé module élastique [1].

### II.2.6.2 Mesures des modules élastiques par échographie ultrasonore

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'une onde ultrasonore du matériau.

Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10 kHz et quelques centaines de MHz. Dans notre cas, on utilise 10 MHz.

Un matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (les atomes) liés les uns aux autres par de petits ressorts élémentaires (forces inter atomiques). Si les liaisons étaient totalement rigides, le mouvement de l'onde serait transmis instantanément l'ensemble des particules se déplaceraient en phase. La présence de liaisons élastiques induit un retard temporel qui s'accroît avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des atomes.

Dans les milieux homogènes supposés comme infinis (i.e. la longueur d'onde est faible comparativement aux dimensions latérales du milieu) et isotropes, on a deux types d'ondes qui peuvent se propager avec des vitesses différentes :

- les ondes longitudinales (ondes de traction- compression) correspondent à un déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation de l'onde.
- les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde.
- Les mesures ont été faites par la méthode dite par réflexion où les transducteurs piézo-électriques (émetteurs et récepteurs à la fois) génèrent une impulsion mécanique d'excitation transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. On obtient sur l'écran de l'oscilloscope le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde sonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur.

La mesure du retard  $\tau$  (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation :

$$v = 2e / \tau \quad \text{II.4.}$$

Les modules élastiques E, G, K  $\mu$  sont déduits des vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'après les expressions suivantes :

- **Module de Young:**

$$E = \frac{\rho V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2)}{(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{II.5.}$$

Exprime l'expression du module de Young en fonction de des vitesses VL et VT.

- **Module de cisaillement :**

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{II.6.}$$

Exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte. - La variation de volume du milieu sous l'effet de la contrainte appliquée exprime la rigidité de ce milieu. Le rapport de ces deux grandeurs exprime le module volumique :

$$K = \rho \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{3} \quad \text{II.7.}$$

-**Coefficient de Poisson.**

Exprime le rapport entre la déformation longitudinale et transversale. Il est calculé à partir de la relation :

$$\frac{(V_L^2 - 2V_T^2)}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{II.9.}$$

$V_L$ : vitesse de propagation longitudinale.

$V_T$ : vitesse de propagation transversale.

$\rho$ : masse volumique.

### II.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de nous familiariser avec les techniques de micro-usinage du verre. Nous allons utiliser les données pour situer le verre en tant que technique de micro-usinage dans le chapitre suivant. Les techniques chimiques expérimentales offrent comme avantage un bon état de surface et une excellente répétabilité. En comparaison, les techniques thermiques et mécaniques offrent une grande flexibilité au niveau des structures usinées, même si l'état de surface n'est pas toujours optimal

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].H.Hasengawa, M.sonc et M.imakoa, phy.chem.Glasses, 19 (1978) 28.
- [2].J.N.Nc.Naughton et C.T.Mortimer, la calorimétrie différentielle à balayage DSC, Butterworths. London (1975).
- [3].T.Djouama, Thèse de doctorat, université de Biskra, Algérie (2007).
- [4]T. Soltani, Thèse de doctorat, université de Biskra (2000).
- [5] R. Fola, Thèse de magister l'université de Biskra, (2005).

**CHAPITRE III**  
**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE DU**  
**VERRE**

### III.1 Introduction

Les verres de l'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) forment une classe importante dans les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (*Heavy MetalOxide Glasses*). Ils sont très intéressants de par leurs propriétés optiques spécifiques.  $Sb_2O_3$  participe à la formation du réseau vitreux avec l'unité structurale  $SbO_3$  qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes et une paire d'électrons libres. La déformation de cette paire est considérée comme source de la susceptibilité optique non linéaire particulière de ces verres. On peut également citer le fait qu'ils présentent un indice de réfraction supérieur à deux et une transparence dans l'infrarouge jusqu'à 6-7 micromètres.

Dans ce chapitre, les verres préparés seront soumis à des mesures physiques variées et d'envisager les potentiels réels de ces verres dans la technologie des télécommunications. Les résultats sont exposés dans cet ordre :

- Mesures mécaniques : modules élastiques.

### III.2 Modules élastiques

#### III.2.1 Vitesses du son dans les verres

Les mesures élastiques des verres ont été mesurées par la méthode de propagation des ondes ultrasonores dans l'échantillon du verre. Les verres ont été préalablement préparés et polis pour avoir des faces bien parallèles selon le procédé décrit dans le chapitre II. Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales et la connaissance de la densité des verres permettent de calculer les grandeurs élastiques à partir des relations donnant les modules élastiques décrites dans le chapitre II.

Les erreurs et les incertitudes de mesures nécessaires pour les mesures élastiques sont rassemblées dans le tableau III.1.

$L (\pm 10^{-3})$ mm	$P \pm 0.04$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_L \pm 30$ m/s	$V_T \pm 30$ m/s
----------------------	-----------------------------------	------------------	------------------

**Tableau III.1** Erreurs de mesures des vitesses du son

Le tableau III.2. Rapporte les valeurs de mesures des vitesses transversales  $V_t$  et longitudinales  $V_l$  pour les deux séries de verres étudiés. Il faut noter que les vitesses longitudinales  $V_l$  sont supérieures aux vitesses transversales  $V_t$ . Sachant que  $V_l$  décrit une la vitesse du son suite à une compression ou allongement. Elle est associée à la force de liaison dans le verre.  $V_t$  décrit une onde transversale (dans le cas d'une contrainte de cisaillement) ; Elle est liée aux angles de l'unité structurale du verre.

Composition	$V_l$ (m/s)	$V_t$ (m/s)	$V_l/V_t$
<b>xZnO</b>			
0	2984,7	1699,4	1,75
5	2911,4	1716,4	1,69
10	3018,8	1777,7	1,69
15	3122,3	1854,7	1,68
20	3323,5	2008,8	1,65
25	3217,4	1957,6	1,64
<b>xPbO</b>			
0	2984,7	1699,4	1,75
5	2966,0	1711,4	1,73
10	2999,3	1729,9	1,73
15	3045,6	1756,7	1,73
20	3089,2	1797,1	1,72
25	3135,8	1824,9	1,72
30	3118,6	1802,6	1,73
35	3056	1736,3	1,76
40	2964,9	1618,7	1,83

Tableau. III.2 Les Vitesses de propagation des ondes ultrasonores

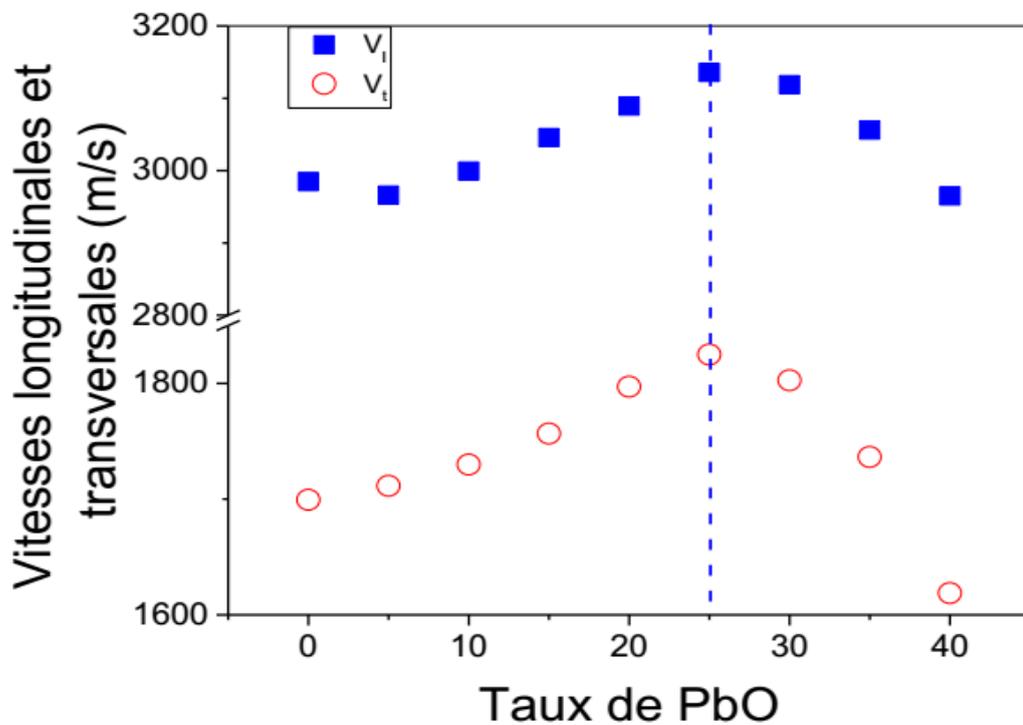
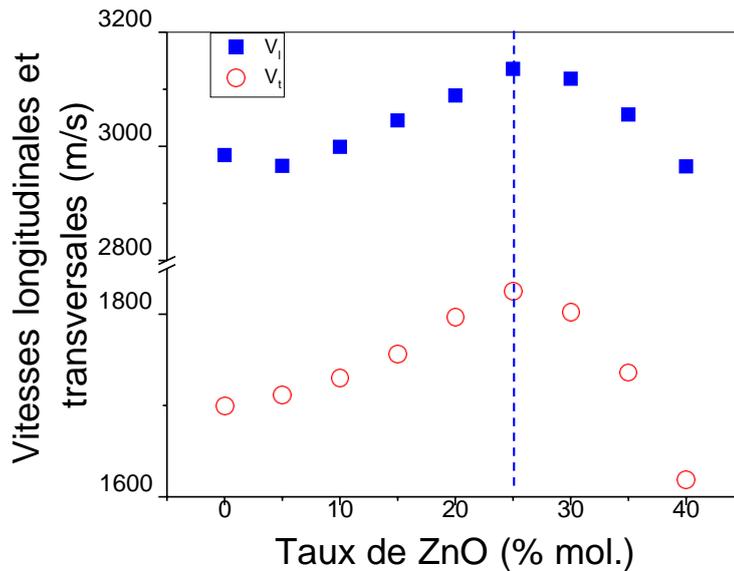


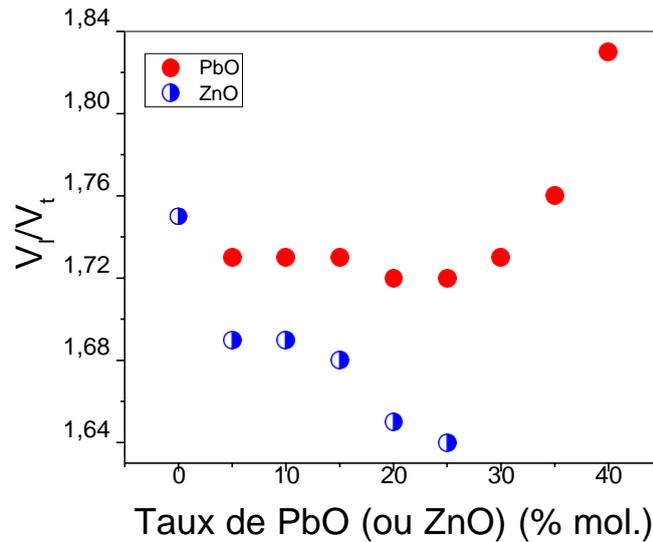
Figure. III.1. Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres SLP



**Figure. III.2** Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres SLZ

Les vitesses transversales varient de 1700 à 2009 m/s dans les verres contenant ZnO et un peu moins de 1700 à 1824 m/s dans les verres contenant PbO. Les vitesses longitudinales varient de 2911 à 3323 m/s pour les verres contenant ZnO et de 2984 à 3118 m/s pour les verres de PbO. L'évolution des vitesses  $V_l$  et  $V_t$  sont illustrées dans les figures III.1 pour les verres SLP et III.2 pour les verres SLZ. On constate que les valeurs  $V_l$  et  $V_t$  passent par un maximum à 25 (% mol/) de PbO et de 20 (% mol.) pour ZnO. Cela signifie qu'à ces taux de PbO et de ZnO, un changement structural survient.

Pour voir l'effet des deux vitesses de propagation longitudinales et transversales, on a étudié le rapport  $V_l/V_t$ . Les valeurs de ce rapport rassemblées dans le tableau III.2 et illustrés sur la figure III.3. On constate d'après la figure que  $V_l/V_t$  diminue en fonction de l'augmentation des ZnO. Donc l'évolution de la vitesse longitudinale est moins lente que l'évolution de la vitesse transversale. Dans les verres SLP, on constate par contre que ce rapport passe cette fois-ci par un minimum à 25 (% mol.) alors que pour les verres SLZ, le rapport diminue linéairement.



**Figure. III. 3** Variation du rapport  $V_l/V_t$  dans les verres SLP et ZnO

Dans la suite des interprétations sur les propriétés élastiques,  $V_l/V_t$  à un rapport direct avec le coefficient de Poisson.

Les modules élastiques peuvent être exprimés à partir des vitesses de propagation  $V_l$  et  $V_t$  à partir des équations établies au chapitre II. Toutes les valeurs calculées des modules élastiques sont rassemblées dans le tableau III.3. Les erreurs de calculs sont estimées à  $\pm 0,10$  GPa pour tous les modules élastiques.

Composition	L(GPa)	G (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	$\nu$
<b>xPbO</b>					
0	44,19	14,32	25,09	36,11	0,260
5	43,98	14,64	24,45	36,62	0,250
10	46,14	15,34	25,67	38,39	0,250
15	50,27	16,72	27,97	41,84	0,250
20	49,97	16,91	27,42	42,08	0,244
25	52,31	17,71	28,68	44,08	0,243
30	49,03	16,38	27,19	40,93	0,249
35	51,58	16,65	29,37	42,01	0,261
40	49,40	14,72	29,77	37,92	0,287
<b>xZnO</b>					
0	44,19	14,32	25,09	36,11	0,260
5	42,02	14,60	22,54	36,03	0,233
10	45,09	15,63	24,24	38,61	0,234
15	48,06	16,95	25,44	41,62	0,227
20	54,34	19,85	27,87	48,13	0,212
25	50,87	18,83	25,76	45,43	0,206

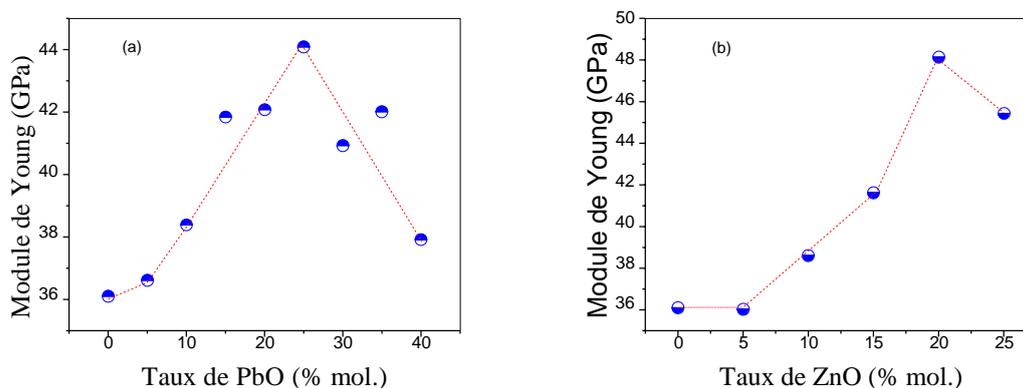
Tableau III.3 Modules élastiques des verres SLP et S

### III.2.2. Module de Young

Le module Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée. Il est d'autant plus élevé que la déformation subite est minimale. Par suite, la vitesse de propagation de l'onde acoustique est d'autant plus rapide que l'espace du matériau est plus compact c.à.d. contient moins de vide. Une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module Young élevé. Le tableau 3 donne les valeurs typiques de  $E$  et la microdureté de quelques verres.

Système vitreux	Microdureté (Kg/mm <sup>2</sup> )	Module d'Young (GPa)
LSCAI	798 ± 29	110
Silicate	562 ± 12	87
Borate	680 ± 14	81
Phosphate	302 ± 5	64
Fluorure	254 ± 7	55
Tellure	286 ± 10	38
Chalcogénure	423 ± 11	22

**Tableau III.4** Module d'Young et microdureté de quelques verres [3-11]



**Figure. III.4** Evolution du module de module Young en fonction de la contraction de

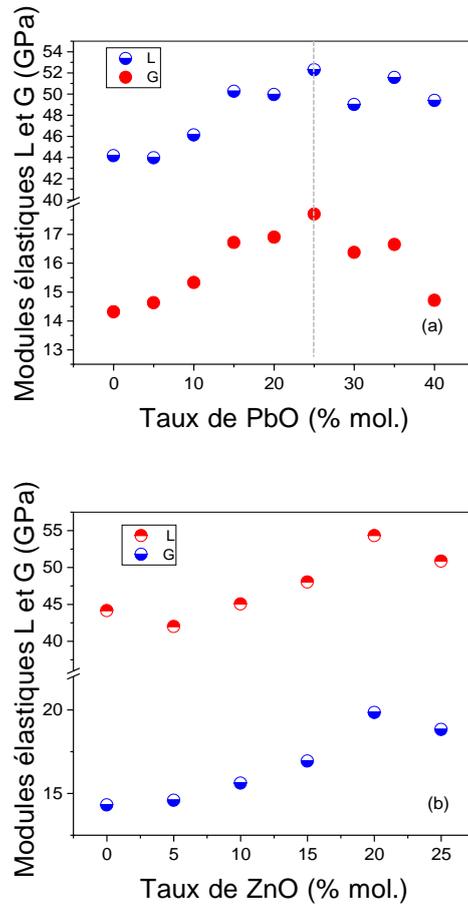
(a)PbO et (b) ZnO

D'après les valeurs du module de Young collectés du tableau III.3, on constate une petite différence entre les verres SLP et les verres SLZ. Pour un même taux de PbO (ou ZnO), le module de Young est supérieur pour les verres SLZ. Cela est justifier par le fait que les gros ions comme PbO (Par suite de leur grande polarisabilité), les éléments formant des gros ions sont plus déformables et donc abaissent le module d'Young [3]. Sachant que les rayons ioniques de  $Sb^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Li^+$  sont respectivement : 76, 120, 74 et 66  $10^{-9}m$ . Le taux de  $Li_2O$  étant constant, les verres contenant ZnO auront un module de Young supérieur à ceux contenant PbO.

Dans les verres de silice, l'influence de ZnO ou CdO est comparable à celle de Na<sub>2</sub>O, et celle de PbO à celle de K<sub>2</sub>O. Les études menées par El Mallawany et al sur la propagation des ondes ultrasonores sur les verres de tellure [4;6] ont montré que MoO<sub>3</sub> diminue le module d'Young dans le verre binaire, tandis que l'augmentation du taux de PbO ou de WO<sub>3</sub> dans une matrice vitreuse TeO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-PbO améliore les propriétés élastiques du verre.

D'après les résultats collectés on voit que les valeurs du module d'Young restent comprises entre 30 et 48GPa pour des compositions contenant des teneurs en Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 80 et 50 (% mol). Les verres à base d'oxyde d'antimoine possèdent donc un module d'Young similaire aux verres de tellure, supérieure à ceux des verres de chalcogénures, mais inférieure aux verres traditionnels comme les verres de silice, de phosphate ou encore les verres fluorés.

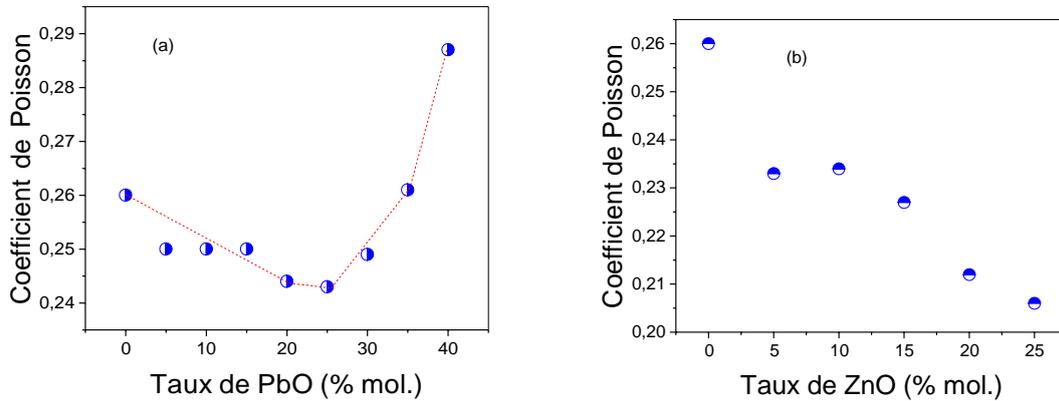
### III.2.3. Module longitudinale et module transversale



**Figure III.5** Evolution de L et G en fonction de la contraction de : (a) PbO et (b) ZnO

D'après les résultats collectés sur les figures III.4, on voit que les valeurs des Modules longitudinales et transversales suivent pratiquement les mêmes évolutions des vitesses respectives longitudinales et transversales. Elles présentent des maximums à 20 et 25 (% mol.) pour des teneurs respectives de ZnO et PbO. Elles sont liées aussi à l'évolution du module de Young.

### III.2.4. Coefficient de Poisson



**Figure III.6** Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la contraction de :  
(a)PbO et (b) ZnO

C'est le rapport entre les efforts latéraux et longitudinaux produits lors de l'application d'une force de traction. Dans la littérature,  $\nu$  est considéré comme un bon indicateur de la structure du verre et sa valeur indique directement la dimensionnalité du réseau de verre. Comme indiqué ailleurs [7], le coefficient de Poisson est égal à 0,4, 0,3 ou 0,15 pour un réseau de verre ayant une dimensionnalité de un, deux ou trois ou respectivement. Par exemple, un verre avec  $\nu < 0,17$  est principalement structuré en 3D, alors que pour  $\nu > 0,27$ , les unités de la chaîne sont prépondérantes. L'augmentation du coefficient de Poisson est également attribuée à la diminution de la densité de réticulation du réseau de verre. Pour les verres, on sait que le coefficient de poisson se situe entre 0.2 et 0.3 [8]. Si chaque déformation n'est provoquée que par des variations de la distance entre les liaisons, on peut aboutir à un coefficient de Poisson égal à 2.5. S'il se produit une déformation des angles, donc des polyèdres,  $\nu$  devient alors inférieur à 0.25. Mais la présence dans la structure vitreuse des ions de grande dimension, donc déformables,  $\nu$  peut alors devenir supérieur à 0.25. Un coefficient de Poisson faible signifie que pour un allongement donné il se produit seulement une faible contraction transversale, donc une structure vitreuse rigide [9]. Il a le même comportement que l'évolution du rapport  $V_l/V_t$

Pour les verres contenant ZnO, les valeurs du nombre de poisson diminuent progressivement lorsque la teneur de ZnO augmente. Elles passent de 0.233 pour 5 (% mol.) de ZnO à 0.206 pour 25 (% mol/) de ZnO tout en restant inférieure à 0.23. Donc on pourra conclure que ZnO renforce la rigidité du verre. Il se peut que ZnO entre dans le verre comme modificateur de réseau par l'intermédiaire d'unités structurales hexagonales

$[\text{ZnO}_6]^{2-}$ . Ces unités, avec leurs charges négatives vont neutraliser la charge positive des ions alcalins et permettent ainsi de éliminer les oxygènes non pontant et renforcent ainsi la rigidité du réseau vitreux par des liaisons tridimensionnelles.

### III.2.5. Interprétation des propriétés élastiques

Nous avons trouvé que pratiquement toutes les grandeurs élastiques mesurés ou calculés augmentent avec l'augmentation de la teneur en ZnO ou PbO. Les résultats trouvés prouvent qu'il existe une corrélation entre la composition du verre et ses propriétés élastiques. L'explication de cette augmentation aura certainement un rapport avec la structure du verre de l'oxyde d'antimoine. Malheureusement, la structure des verres à base de l'oxyde d'antimoine n'est pas parfaitement connue. Dans la plupart des publications récentes, on décrit que l'oxyde d'antimoine forme un réseau vitreux basé sur des pyramides trigonales  $[\text{SbO}_3]$  qui consiste les unités structurales d'une double chaîne infinie connectée par les coins et formant une structure de feuillets.

L'insertion des ions alcalins dans les verres de silices ont pour rôle de modificateur de réseau. Les ions alcalins rompent les liaisons des tétraèdres de  $[\text{SiO}_4]$  en créant des oxygènes non-pontant ce qui induit un relâchement de la structure vitreuse autour des ions Si ce qui engendrent une diminution des propriétés du verre telle que la diminution de la viscosité, la température de transition vitreuse et les modules élastiques.

Pour les modules élastiques trouvés, on constate qu'ils augmentent lorsque le taux des ions Pb et Zn augmentent. Les grandes valeurs du module longitudinal sont dues à l'augmentation du volume du verre lors du passage de l'onde acoustique.

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice [10] qui sont :

$E = 72\text{GPa}$ ,  $K = 37\text{GPa}$ ,  $G = 30,5\text{GPa}$  et  $\mu = 0,17$ , les constantes d'élasticité de nos verres représentent des valeurs plus petites, par rapport aux valeurs de silice, car nos valeurs se situent aux alentours de  $E = 37\text{GPa}$ ,  $K = 27\text{GPa}$ ,  $G = 15\text{GPa}$  et  $\mu = 0,26$ .

En général, les valeurs faibles sont dues à l'introduction des modificateurs dans le réseau : ils en occupent le volume libre mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions. Toutefois, pour ces verres, on observe un comportement similaire à celui d'autres propriétés physiques précédentes comme la micro dureté.

### III.3 Conclusion

Toutes les grandeurs élastiques mesurés ou calculés augmentent avec l'augmentation de la teneur en ZnO ou PbO. Les résultats trouvés prouvent qu'il existe une corrélation entre la composition du verre et ses propriétés élastiques. L'explication de cette augmentation aura certainement un rapport avec la structure du verre de l'oxyde d'antimoine. L'évolution du module d'Young avec la concentration d'oxyde ZnO et PbO sont expliqués par le double rôle.

## **Bibliographie**

- [1] J. Zarzycki, *Materials Science and Technology*, Vol.9, Weinheim, New York, 1991.
- [2] M. Yamane, J. D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids*, **15**(2), 153 (1974).
- [3] J.A. Sampaio, M.L. Baesso, S. Gama, A.A. Coelho, J.A. Eiras, I.A. Santos, *J. Non-Cryst. Solids*, 304 (2002) 293.
- [4:6] B. Yeganeh-Haeri, C.T. Ho, R. Weber, J. Diefenbacher, P.F. McMillan, *J. Non-Cryst. Solids*, 241 (1998) 200.
- [7] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd Ed., Springer, Berlin, (1994) 174.
- [8] L. Hwa, *J. Raman, Spectroscopy*, 29 (1998) 269.
- [9] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 8112.
- [10] J.E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 155.



Le verre est donc largement présent dans notre quotidien mais aussi dans divers domaines scientifiques.

L'étude structurale des verres SLZ et SLP a montré que ces verres présentent pratiquement des bandes similaires avec ceux des verres d'oxyde d'antimoine ou l'unité principale est bien  $[SbO_3]$  mais avec certains décalages entre les verres SLZ et les verres SLP.

Il est principalement composé d'oxyde de silicium principalement, mais il en existe également d'autres provenant d'espèces chimiques différentes.

La production de verre nécessite des fours très puissants, qui peuvent parfois atteindre  $1500^{\circ}C$  pour permettre au mélange de fondre.

Le verre possède des propriétés physico-chimiques très particulières qui, entre autres, ne réagissent pas avec son environnement ce qui le rend très utile dans la production de verre et même dans le domaine nucléaire.

Le verre est aussi un matériau essentiel au développement de la science et de la construction, au même titre que les matériaux composites, les bois, et les métaux.

De plus, le recyclage du verre est actuellement un sujet d'intérêt croissant.

## **Résumé**

Les nouveaux verres ont été mis en évidence dans les systèmes actuels que nous avons étudiés déjà dans notre mémoire à partir des propriétés thermiques, mécaniques et élastiques. Le premier résultat important que l'on peut tirer des mesures par la DSC, est que les verres élaborés dans ces deux systèmes sont très stables thermiquement et possèdent des propriétés mécaniques et élastiques moyennes mais dépendent surtout du taux de PbO ou ZnO ajouté... La spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman ont montré que la structure de ces verres est basée sur l'unité structurale d'antimoine.

Ces nouveaux verres peuvent en effet être très attractifs pour des études potentielles dans le domaine des télécommunications.

**Mots clés :** Verres antimoine, Spectroscopie, Propriétés optiques.

## **Abstract**

The new glasses have been demonstrated in the current systems which we have studied already in our memory from the thermal, mechanical and elastic properties. The first important result that can be drawn from the measurements by DSC is that the glasses produced in these two systems are very thermally stable and have average mechanical and elastic properties but above all depend on the rate of added PbO or ZnO ... Infrared spectroscopy as well as Raman spectroscopy have shown that the structure of these glasses is based on the structural unit of antimony.

These new glasses can indeed be very attractive for potential studies in the field of telecommunications.

**Keywords:** Antimony glasses, spectroscopy, Optical properties.