



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Métallurgie

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Merbbah Asma

Le : lundi 27 juin 2022

Les propriétés physiques et mécaniques des verres à base d'antimoine du système ternaires $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$.

Jury :

Pr.	Zakaria Boumerzoug	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	Athmani Moussa	MCB	Université de Biskra	Examineur
Dr.	Boulegroun Abdelmalek	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens surtout à exprimer mes remerciements à mon directeur de recherche Mr. Boulegroun Abdelmalek. Enseignant à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de m'encadrer pour accomplir ce modeste travail de recherche.

Je tiens aussi à remercier mademoiselle Beghdadi Lina pour toutes les infirmations et l'aide que vous m'avez apportées pour rendre ce travail.

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

Merci

Dédicace

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

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leurs affections et amours .

À mes frères et mes sœurs .

À toute ma famille .

Je dédie aussi tous mes respectes et toutes mes appréciations a ceux qui mont aidé pendant toute ma carrière.

Vous étiez tous de grand soutien pour moi.

Merci infiniment.

SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Liste des figures.....	vi
Liste des Tableaux.....	viii
Introduction générale.....	1
Bibliographies.....	3

CHAPITRE I :Généralités sur les verres.

I.1 Introduction.....	5
I.2.Historique.....	5
I. 3. Définition de verre.....	6
I.4. Transition vitreuse.....	6
I. 5. Formation de verre et condition de vitrification.....	7
I. 5.1. Critère de Goldschmidt.....	7
I.5.2. Critère de Zachariasen.....	7
- Les règles de Zachariasen.....	9
- Les oxydes formateurs de réseau.....	10
- Les oxydes modificateurs de réseau.....	10
- Les oxydes intermédiaires de réseau.....	11
I. 6. Classification des verres (Grandes familles des verres).....	11
I. 6.1. Verres naturels.....	11
I. 6.2. Verres artificiels.....	11
I. 6.2.1. Verres d'oxydes.....	11
❖ Verres d'oxyde léger.....	11
❖ Verres d'oxydes lourds.....	12
I. 6.3.Verre de Chalcogénures.....	13
I. 6.4.Verre d'Halogénures.....	13
I. 6.5.Verres de Fluorures.....	13
I. 6.6.Verre Organiques.....	13
I. 6.7.Verre métallique.....	13
I.7. Oxyde d'antimoine.....	15
I.7.1. Structure d'oxyde d'antimoine.....	15

I.7.2. Transition sénarmontite-valentinite.....	16
I.7.3. Oxydation.....	16
I.7.4. Propriétés physiques de Sb_2O_3	16
I.7.5. Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine.....	17
I.8. Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine.....	18
Bibliographies.....	19

Chapitre II : Synthèse et techniques expérimentaux

II.1. Introduction.....	21
II.2. Synthèse et préparation des verres.....	21
II.2.1 Produits de départ.....	21
II.2.2 Choix du creuset.....	21
II.2.3 Synthèse de verre.....	22
-Fusion de verre.....	23
-Recuit du verre.....	24
-Polissage de verre.....	25
II.3 Méthodes de caractérisation du verre.....	26
II.3.1 Analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage).....	26
II.3.2 Densité.....	28
II.3.3 Modules élastiques.....	30
II.3.3.1 Définition.....	30
II.3.3.2 Principe expérimental.....	30
II.4 Conclusion.....	32
Bibliographies.....	33

Chapitre III résultats et discussions

III.1. Introduction.....	35
III.2. Etude expérimentale.....	35
III.2.1. Préparation des verres.....	35
III.3 Analyse thermique.....	36
III.4 Analyse mécanique.....	39

III.4.1 Densité des systèmes SLP.....	39
III.4.2. Modules élastiques.....	40
III.4.2.1 : Module de Young.....	43
III.4.2.2 : Module longitudinale et module de cisellement.....	44
III.4.2.3 : Coefficient de Poisson.....	44
Bibliography.....	47

Liste de figures

Chapitre I : Généralités sur les verres.

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T	7
Figure 2	Schémas illustrant chacune règles de Zachariasen	9
Figure 3	(a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren	10
Figure 4	(a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer	14
Figure 5	Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite	15

Chapitre II : Synthèse de verre et techniques Expérimentaux

N° des Figures	Titre des Figures	Page
Figure 1	Creuset en silice.	22
Figure 2	Balance de précision de type Kern.	22
Figure 3	Pilon manuel.	23
Figure 4	Bec benzène de fusion.	23
Figure 5	coulage de liquide fondu sur une plaque de laiton.	14
Figure 6	Four Nabrtherm 1250°C	25
Figure 7	polisseuse MINITECH 233.	26
Figure 8	Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.	27

Figure 9	Courbe DSC d'un verre Sb_2O_3 .	28
Figure 10	OHAUS-EXPLORER.	29
Figure 11	Technique ultrasonore par réflexion	31

Chapitre III : Résultats et discussions

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Photographie des échantillons du système SLP	36
Figure 2	Courbes de DSC du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO .	37
Figure 3	Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO	38
Figure 4	Variation de densité en fonction de PbO dans les verres SLP.	40
Figure 5	Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres	41
Figure 6	Variation du rapport V_l/V_t dans les verres SLP	42
Figure 7	Evolution du module Young en fonction de la concentration de PbO .	43
Figure 8	Evolution de L et G en fonction de la concentration de PbO .	44
Figure 9	Evolution du coefficient de Poisson en fonction de % de PbO .	45

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les verres.

Tableau	Le titre	Pages
Tableau 1	Critère de Goldschmidt.	8
Tableau 2	Classification des oxydes selon Zachariasen	11
Tableau 3	classification des verres d'oxyde léger et leurs caractérisations	12
Tableau 4	Les caractéristiques physiques d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)	17

Chapitre II : Synthèse de verre et techniques Expérimentaux

Tableau	Le titre	Pages
Tableau	Caractéristiques physicochimique des produits de départ	21

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau	Le titre	Pages
Tableau 1	Composition des échantillons analysés.	36
Tableau 2	Températures caractéristiques de verre étudié.	37
Tableau 3	Densité du verre SLP ((90-x Sb_2O_3)-10 Li_2O -x PbO).	39
Tableau 4	Vitesses de propagation des ondes ultrasonores.	41
Tableau 5	Modules élastiques des verres SLP.	43

Introduction générale

Depuis longtemps, les besoins de l'homme en matériaux vitreux n'ont pas cessé d'évoluer et de nos jours il est fait partie de notre vie quotidienne car à ces applications innombrables. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas.

Au 20^{ème} siècle, le domaine d'utilisation du verre s'est considérablement élargi grâce aux recherches scientifiques. Ce n'est donc plus une utilisation limitée dans le domaine du bâtiment, du transport et de l'emballage. Il est devenu dans le domaine de l'optique (fibre optique, guide d'onde) et dans les domaines de télécommunication et du transport de l'information...etc. [1].

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates, borate et phosphates, spécialement adaptés afin de répondre aux spécifications. Pour certaines applications photoniques, les verres de cette gamme classique présentent des limites intrinsèques qui ne leur permettent pas de satisfaire les besoins. Tandis que les verres fluorés à base de Zirconium repoussent les limites de transmission dans l'infrarouge en raison de leur faible énergie de phonon et de leur large domaine de transparence, ils ne constituent pas pour autant un matériau universel. Les verres de chalcogénures présentent aussi quelques avantages, notamment une transparence dans la troisième fenêtre optique. Cependant leur tenue mécanique modeste et la difficulté à éliminer les impuretés absorbantes posent de réels problèmes [2].

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenue mécanique, résistance chimique, un indice de réfraction plus élevé, fenêtre de transparence assez large et faible énergie de phonon. De plus, ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurites à base de TeO_2 [3,4] ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium,[5] de bismuth,[6] et de plomb[7].

Récemment, Sb_2O_3 émerge comme une famille importante d'HMO et semble prometteuse pour des applications potentielles dans les dispositifs d'optique non linéaire (ONL), comme commutateurs optiques ultra-rapide, ou comme limiteurs de puissance [8], ou comme amplificateurs optiques à large bande opérant à 1,5 μm à l'aide de fibre de verre d'antimoine-

silicate [9]. Plus récemment les recherches se sont orientées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilités et de transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μ m. Sb₂O₃ a déjà été introduit comme additif à des verres d'oxyde pour améliorer son transparence dans l'infrarouge.

Les verres ternaires du type Sb₂O₃-Li₂O-PbO ont été initialement mis en évidence au laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes. Ces verres se caractérisent par leur grande résistance à la dévitrification.

Dans ce travail nous avons synthétisé des échantillons des verres dans le système Sb₂O₃-Li₂O-PbO et nous avons déterminés certaines propriétés de ces verres. Le but principal recherché par ce travail est axé sur l'étude de l'effet d'oxyde de plomb sur les propriétés physico-mécaniques dans cette matrice vitreuse.

Ce mémoire s'articule autour de 3 chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présentons un aperçu général sur le verre en rappelant les définitions, les méthodes d'élaboration et les classifications.
- Dans le second chapitre, nous présentons la description des conditions expérimentales de synthèse des verres et du système ternaire Sb₂O₃-Li₂O-PbO ainsi qu'une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Le troisième et dernier chapitre rassemble les résultats des mesures et leurs interprétations des propriétés physico-chimiques mesurées dans ce travail, il s'agit de :
 - Les températures caractéristiques des verres, leur critère de stabilité thermique.
 - La densité.
 - Les modules élastiques.

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

Bibliographies

- [1] H. Guezzoun, Mémoire de magister de l'Université d'Ouargla (2012).
- [2] S. Houhou, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (03/06/2021).
- [3] H. Lin, Y.Y. Zhang, E.Y.B. Pun, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 1547–1550
- [4] R. Reisfield, Spectroscopy of rare-earth ions, in: A. Vaseashta, D. DimovaMalinovska, J.M. Marshall (Eds.), *Nanostructured and Advanced Materials*, Springer, 2005, pp. 77–100.
- [5] T.T. Murata, H. Takebe, K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 249–251.
- [6] Y.S. Han, J.H. Song, J. Heo, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1381–1383.
- [7] Z. Shang, G. Ren, Q. Yang, C. Xu, Y. Liu, Y. Zhang, Q. Wu, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 539–543.
- [8] R. E. de Araujo, C. B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, and Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81(25), 4694 (2002).
- [9] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR LES VERRES

I.1 Introduction

Depuis plus de 100 000 ans l'humanité l'avait utilisé le verre [1]. Le verre signifie une partie importante et l'un des matériaux les plus utilisés dans la vie à cause de leurs propriétés et de leurs applications multiples. En évolution constante, elles sont favorisées par une immense palette de propriétés physiques ajustables en raison de la grande flexibilité de compositions qu'autorise le matériau verre.

Ce chapitre présente des généralités sur le matériau verre : définition, structure et classification des verres... Ensuite une représentation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 leur intérêt. Enfin un rappel historique sur les verres de Sb_2O_3 .

I.2. Historique

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage. Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX^{ème} siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée de connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple). [2]

I. 3. Définition de verre

Le mot verre peut prendre des plusieurs significations. Une de ces significations dit que le verre est un matériau fragile et transparent. De coté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe au rayon x c'est -à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n y a pas aucun périodicité dans l'arrangement des atomes.[3]

L'ASTM (American Society fer Testing Materials) définit le verre comme un produit inorganique coulé de l'état liquide vers un état solide sans cristallisation (l'absence de la diffraction de rayon X) [4].

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

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

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

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

I.4. Transition vitreuse

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent la manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (**figure I.1**). En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît ; lorsqu'on atteint le point de solidification (TF) deux phénomènes peuvent se produire : pour de traitement de durée infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cette état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de

liquide initiale (environ 1/3). Dans le deuxième cas si le refroidissement est continu et rapide le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieure à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une courbe de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse ; cette courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

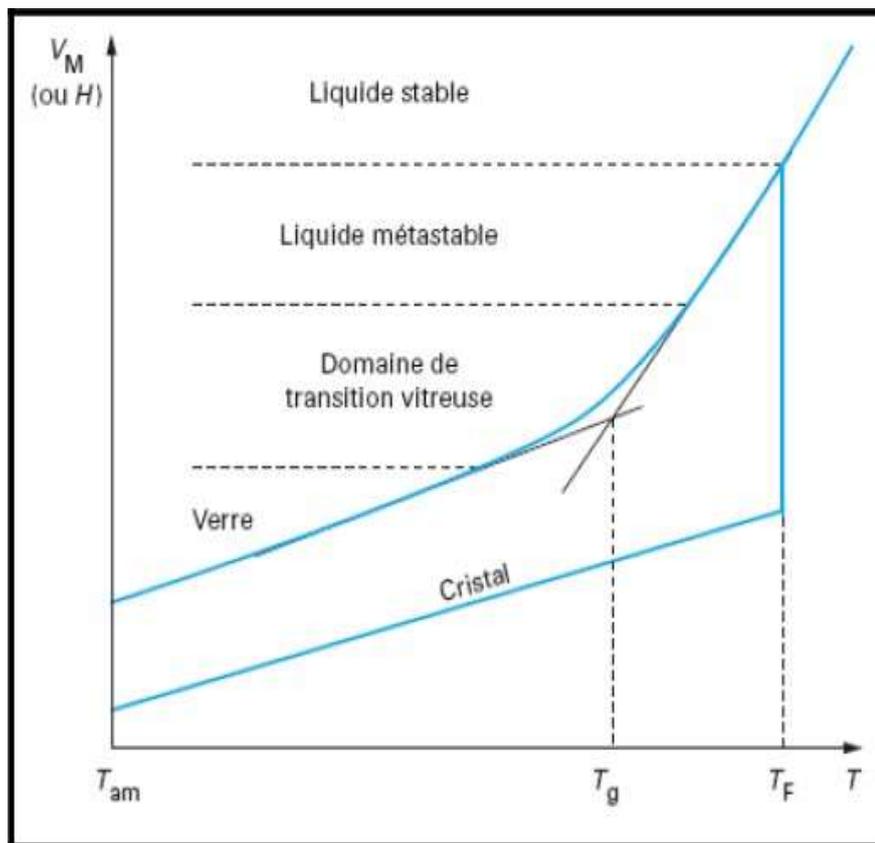


Figure I.1: Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T [4]

Définition des températures caractéristiques :

T_g : température de transition vitreuse.

T_f : température de fusion.

Dans chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température cependant ; quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de 10^{13} , pour le verre silicaté. Donc selon Zarzycki on peut redéfinir le verre comme un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse [5].

I. 5. Formation de verre et condition de vitrification

Pour expliquer à la formation du verre, les chercheurs ont proposé plusieurs approches axées sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ...etc. Parmi ces critères on citera les suivants :

I. 5.1. Critère de Goldschmidt :

En 1926 [6] Goldschmidt s'intéresse aux oxydes simples de formule générale $AmOn$ et stipule que le rapport du rayon cationique RC et le rayon anionique d'oxygène RA doit être compris entre 0, 2 et 0.4 pour favoriser la formation du verre ($0.2 < RG = RC/RA < 0.4$). Or d'après les considérations classiques de cristallographie. Pour des valeurs de RG supérieure à 0.4 on observe que la vitrification est plus difficile. Cet intervalle proposé implique une coordination tétraédrique. Cependant, ce critère est insuffisant, il y a des oxydes (par exemple BeO) [6] qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier. Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (tableau I-1).

Oxyde	RC/RA	Vitrification
MgO	0,53	difficile
TiO ₂	0,45	difficile
Al ₂ O ₃	0,39	difficile
GeO ₂	0,30	aisée
SiO ₂	0,19	aisée
P ₂ O ₅	0,13	aisée
BeO	0,12	difficile
B ₂ O ₃	0,09	aisée

Tableau I.1 : Critère de Goldschmidt [6].

I.5.2. Critère de Zachariasen :

En 1932 Zachariasen étendu les idées de Goldschmidt. Zachariasen a noté que les cristaux de silicate forment facilement des verres aux lieux d'arrangement tétraédrique compact décrite par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres d'oxygène dans les cristaux d'oxyde serait également présent dans les verres, Zachariasen formé le concept d'une structure de réseau aléatoire continu pour un verre, avec arrangement structural périodiques empêché par des orientations aléatoires. Ceux-ci peuvent être atteints par des variations dans les angles de liaison et de longueurs de liaison, ou par rotation d'unités structurales [7].

Les règles de Zachariasen :

Zachariasen avait proposé quatre règles essentielles aux quels devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde, ces règles s'énoncent de la manière suivante :

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

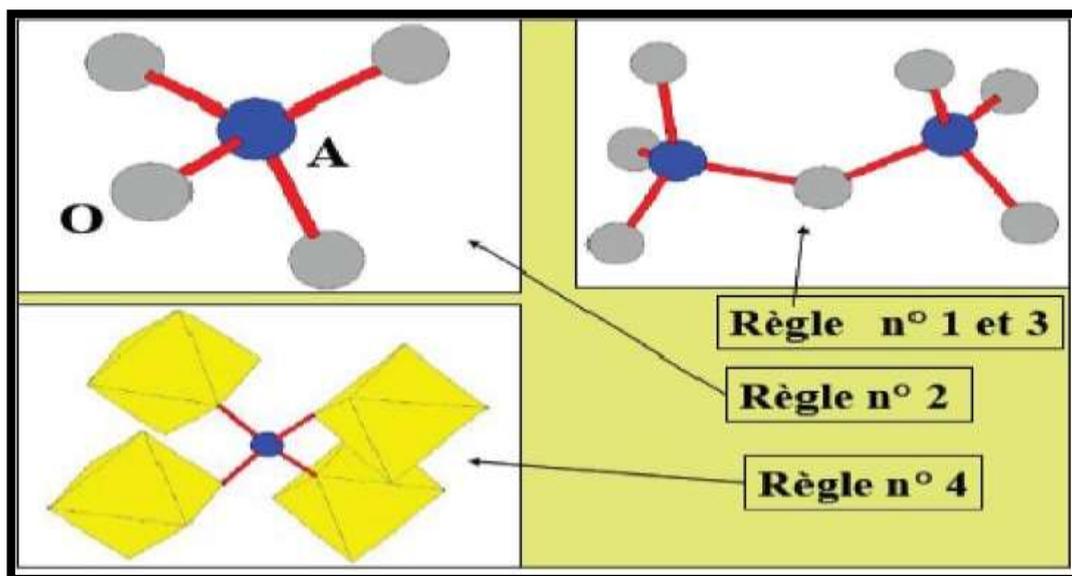


Figure I.2 : Schémas illustrant chacune règles de Zachariasen [8]

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

- **Les oxydes formateurs de réseau** : sont SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . ces oxydes peuvent former des verres à eux tout seuls et ce par construction des tétraèdres reliés les uns aux autres par des oxygènes « **pontant** » avec des liaisons purement covalentes.
- **Les oxydes modificateurs de réseau** : Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin (Li_2O , Na_2O et K_2O), et les alcalino-terreux (CaO , BaO) ces oxydes ne peuvent former un verre à eux tout seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités. L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ».

Le cation d'oxyde modificateur de réseau se logeant dans une cavité à proximité de liaisons rompues pour compenser la charge excédentaire (Figure I.3).

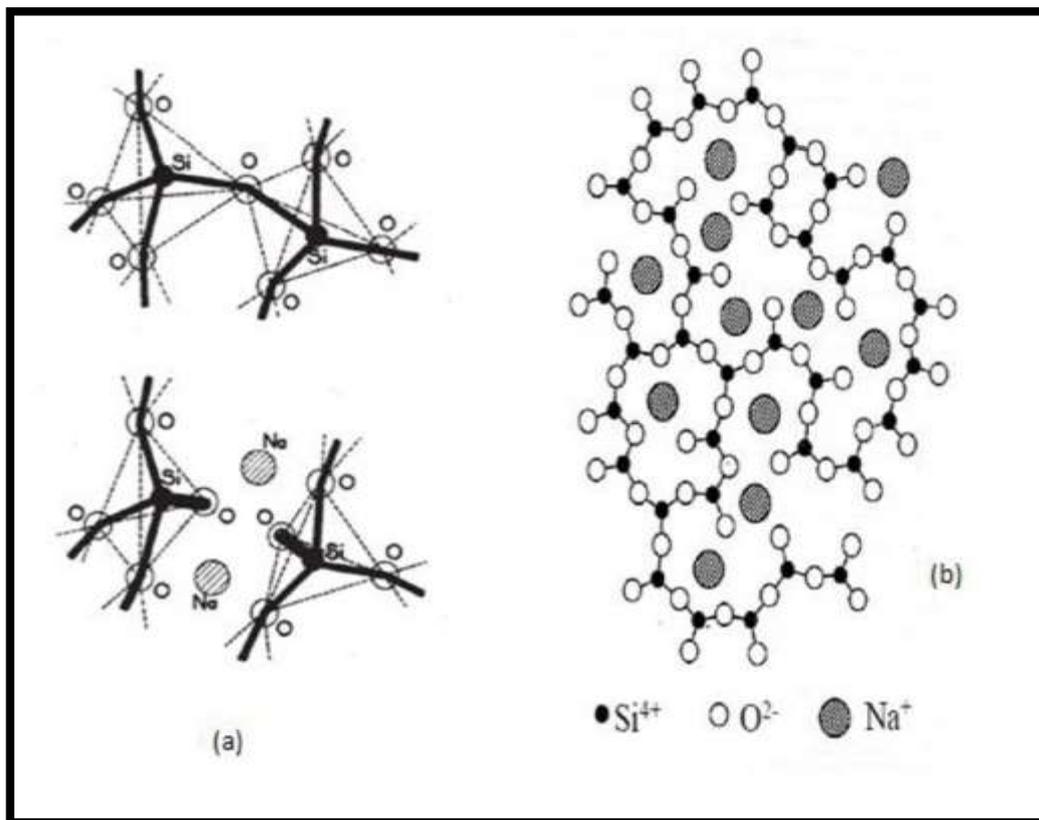


Figure. I.3 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [9].

- **Les oxydes intermédiaires de réseau:** Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 pour les plus connus [10].

Zachariasen a classé les oxydes selon leurs caractères ; comme le montre le tableau. I.2

Formateur	Modificateur	Intermédiaire
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2

Tableau I.2 : Classification des oxydes selon Zachariasen [10].

Il existe aussi plusieurs critères comme le critère d'empilement compact désordonné (critère de Poulain 1989), critère de Smekal, critère de Stanworth....etc.

I. 6. Classification des verres (Grandes familles des verres)

I. 6.1. Verres naturels :

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondu arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brisq refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les obsidiennes et les Pechstein [11].

I. 6.2. Verres artificiels :

Il existe de nombreux types de verre artificiel, nous citons les principaux types, avec leur compositions, leurs propriétés et leurs utilisation (domaine d'application) :

I. 6.2. Verres d'oxydes

❖ Verres d'oxyde léger

Historiquement sont les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes telque: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , ils sont illustrées dans le tableau I.3

	Type de verre	Composition	Propriétés	Utilisation
Verre d'oxyde léger	Verre de silice	SiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Excellente transparence dans le domaine UV - Bonne isolation thermique - Résistance aux agents chimiques - Résistance aux chocs thermiques 	<ul style="list-style-type: none"> -vaisselle -tube -creusets
	Verre de Sodocalcique	70% mol de SiO ₂ , 20% mol de Na ₂ O et 10% mol de CaO	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne stabilité chimique - Coefficient de dilatation élevée 	-utiliser comme un verre plat et creux (ampoules électrique et en bouteillerie)
	Verre de borates	B ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Très soluble dans l'eau - Le verre de borates n'est jamais utilisé seul - Température d'élaboration moins élevée que celle des silicates 	-sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoire
	Verre de phosphate	P ₂ O ₅	<ul style="list-style-type: none"> - Faible température de fusion - Grande transparence dans le domaine UV - Faible durabilité chimique 	-Amplificateurs optiques compacts -conducteur optique
	Verre de germinâtes	L'oxyde de germanium GeO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Son prix très élevée - faible réfractivité - moindre résistance à l'agent corrosif 	-Fibre optique pour la télécommunication à longue distance

Tableau I.3 : classification des verres d'oxyde léger et leurs caractérisations

❖ **Verres d'oxydes lourds**

Se composent essentiellement des oxydes: PbO, WO₃, Sb₂O₃, As₂O₃, GeO₂, TeO₃. Ils forment des verres avec des indices de réfractions plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 8µm. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

I. 6.3. Verre de Chalcogénures

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Il peut former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As) [8]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $As_2S_3-Ag_2S$, $Sb_2S_3-Ag_2S$, $B_2S_3-Li_2S$ [2]. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu m$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300C^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

I. 6.4. Verre d'Halogénures:

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme: $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_2$, ou d'autres verres halogénés comme: $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [9].

I. 6.5. Verres de Fluorures:

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F^- très voisin de l'ion O^{2-} ($RF^- = 1,285$; $RO^{2-} = 1,35$). Les verres de BeF_2 et les fluorobéryllates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ ont été proposés.

La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluors aluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF_4 , UF_4 , MnF_2 , ScF_3 . La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu m$ dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

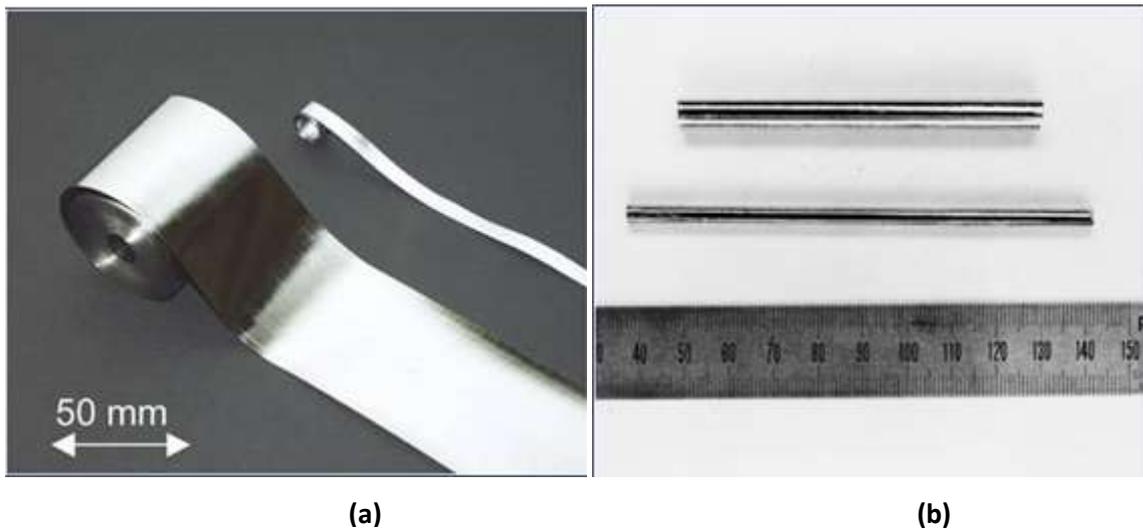
Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN: $53ZrF_4 + 20BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3 + 20NaF$ ou le ZBLA: $57ZrF_4 + 36BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3$. Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

I. 6.6. Verre Organiques:

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus de $2\mu\text{m}$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

I. 6.7. Verre métallique:

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (figures 1.1a et 1.1b).



Figures I-4 : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.

Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

b) Alliage métal-métal: On a $Mg_{65}Cu_{35}$, $Au_{55}Cu_{45}$, $Sn_{90}Cu_{10}$, $Zr_{72}Co_{28}$, $Zr_{50}Cu_{50}$, $Ni_{60}Nb_{40}$.
On a également $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{30}P_{20}$

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; c'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

I.7. Oxyde d'antimoine

I.7.1. Structure d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant :

- Trioxyde d'antimoine Sb_2O_3
- Tétra oxyde d'antimoine Sb_2O_4
- pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

Les études cristallographiques, montrent que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocérvantite) ou souvent orthorhombique (cervantine); monoclinique (clinocérvantite) ou souvent orthorhombique (cervantine); le tétra oxyde 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 °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 occupant 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 elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine [12]. Ces structures sont schématisées sur la (**Figure I.5**).

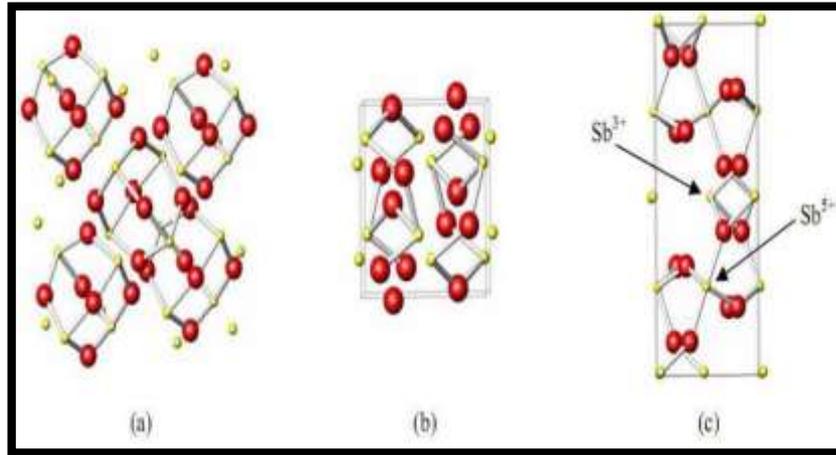


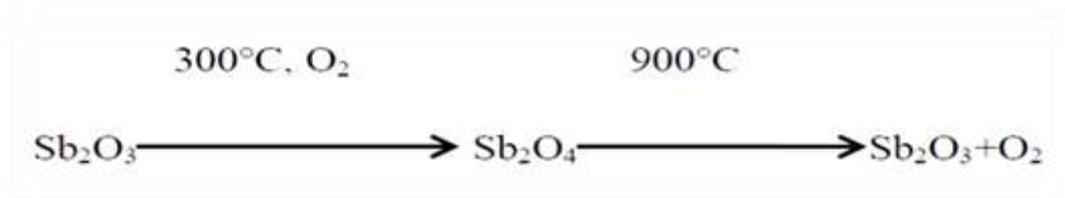
Figure I.5 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite

I.7.2. Transition sénarmontite-valentinite

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 a été le sujet de plusieurs recherches. Jöns et al ont calculé une valeur de $T=650^{\circ}\text{C}$ 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°C peut donner la sénarmontite [13].

I.7.3. Oxydation

Par chauffage a l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb^{+3} Sb^{+5} . Sb_2O_4 se décompose au-delà de 900°C 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 [14].



I.7.4. 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 [15]. 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)

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [16].

Ces principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Point de fusion	Masse molaire g/mol	Point d'ébullition	Densité	Tension de vapeur	Densité de vapeur (air=1)
- (655±2) °C après la transition de phase sénarmontite valentinite	291.52	1425°C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).	- 5,2(cubique) - 5,67(orthorhombique)	133Pa à574 °C	19,8 à1560C°

Tableau I.4 : les caractéristiques physiques d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

I.7.5. Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine

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

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

- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à $8\mu\text{m}$ dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur [11].

I.8. 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 [17], comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [18]. En 1928, Zachariasen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [19].

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 [20]. 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 [21].

Brogen et Kigh. Moe en 1956 [22] 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

Hedden et Kind [23] ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ avec ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$) D'autre système ternaire virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$). Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-RmXn}$ (avec R : cation monovalent ou divalent, $\text{X}:\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ou I); dont le verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ possède des qualités meilleures. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$. Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Michel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence.

Ainsi, Michel Poulain pour sa part a mis en évidence $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-PbCl}_2$ (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.

Bibliographies

- [1] M. Hamzaoui , Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (Septembre 2013).
- [2] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. 75 [1992] 2315 -2326.
- [3] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, J. Non-Cryst. Solids 180(1994) 58–65.
- [4] J.Zarzyski, les verres et l'état vitreux (1982) : Mason-Paris.
- [5] Houhou Salima, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (03/06/2021).
- [6] S.E. Golunski and D. Jackson, Appl. Catal. 48 (1989), 123-135.
- [7] Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses, Robin George Orman, the university of Warwick. Septembre (2005).
- [8] S. Gacem , Mémoire de Master de l'université de Biskra (2016).
- [9] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp. 1[2009] 339-342.
- [10] H. Guezzoun, Mémoire de magister de l'Université d'Ouargla (2012).
- [11] S. Mellaoui, Mémoire de master de l'université de Biskra (2014).
- [12] Bachire Abdelkader, Mémoire de magister de l'Université de BADJI MOKHTAR-ANNABA (2012).
- [13] A. Boulegroun, Thèse de doctorat de l'université de Biskra 2015.
- [14] A. Belhadj et A. Hassaine, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2019).
- [15] KIRK-OTHMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [16] P. Pacal, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, (1958), pp.592- 597.
- [17] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [18] O. Mouawad, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, (2014).
- [19] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [20] R. Makhloufi, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2017)
- [21] M. P. Glémot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [22] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin2006.
- [23] I. Kharchi et B. Hafayed, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2020).

CHAPITRE II :
SYNTHÈSES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons les travaux expérimentaux de préparation des échantillons, des méthodes et techniques de verre étudiées utilisées pour étudier ces échantillons.

II.2. Synthèse et préparation des verres

II.2.1 Produits de départ

Les produits utilisés dans la fabrication des échantillons de verre sont sous forme de poudre et se caractérisent par une très grande pureté.

- Oxyde d'antimoine Sb_2O_3 .
- Carbonate de lithium Li_2CO_3 .
- Oxyde de plomb PbO .

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

Produits de départ	Masse molaire (g /mol)	Densité (g /cm ³)	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	291.5	5.2	656
Li_2O	73.88	2.6	720
PbO	223.2	9.53	888

Tableau II.1: Caractéristiques physicochimique des produits de départ

II.2.2 Choix du creuset

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

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

- Creuset en sodocalcique
- Creuset en carbone vitreux
- Creuset en silice

Nous avons utilisé le creuset en silice (**Figure II.1**) , ces types des creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui

laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO_3 présent dans la composition du verre.



Figure II.1 : Creuset en silice

II.2 .3 Synthèse de verre

La masse du verre a été fixée de 5g. Sb_2O_3 , Li_2CO_3 et PbO sont pesés des produits de départ à l'aide d'une balance de type Kern d'une précision 10^{-4}g (figure II .2).



Figure II.2 : Balance de précision de type Kern .

Puis on broie le mélange dans un pilon manuel (figure II.3). Le mélange est ensuite mis directement dans des creusets de verre silice.



Figure II.3 : Pilon manuel

Fusion de verre

Le creuset est chauffé à température voisinant 900°C à 1000°C sur une flamme d'un bec benzène. L'oxyde de lithium qu'est ajouté sous forme de carbonate donnant lieu à des composés oxydes par dégagement de CO_2 , visible sous forme de fumée après barbotage dans le bain de fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes compté dès la fusion totale du bain - visible à travers le creuset- cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collées sur les bords du creuset (**Figure II.4**).



Figure II.4 : Bec benzène de fusion

Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, pour cela, deux modes de trempe sont généralement utilisés:

a- Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque. Le verre obtenu sera sous forme de lamelle de 0.5 mm d'épaisseur.

b- Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ six heures à une température égale à $T_g - 20^\circ\text{C}$.

Nous avons utilisés le mode de trempe (b) pour obtenir de verre massif avec des épaisseurs voisinant 2 mm (**Figure II.5**).



Figure II.5 : coulage de liquide fondu sur une plaque de laiton

- **Recuit du verre**

Le recuit pendant plusieurs heures à la température voisinant à température de transition vitreuse est le traitement thermique qui permet éliminer les contraintes résiduelles dans le verre.

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au-dessous de T_g), pondent un temps suffisant (6 heures) pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidi avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre

l'ambiante.

On a utilisé une étuve de type Hérauts qui a une température maximale de 310°C voir la figure II.6



Figure II .6: Four Nabertherm 1250 ° C

- **Polissage de verre**

Les mesures élastiques nécessitent d’avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide d'une polisseuse. On a utilisé une machine de type polisseuse MINITECH 233 voir la (**figure II.7**) à l'aide de 3 papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 800 », « 1000 » et « 1200 », du plus grossier au plus fin)



Figure II.7 : polisseuse MINITECH 233

II.3 Méthodes de caractérisation du verre

II.3.1 Analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage) « DSC » :

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

En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II- 8). Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à

un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte d'argon pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique de nos échantillons vitreux.



Figure II.8 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La **(Figure II.9)** présente une courbe DSC mesurée à l'aide d'une DSC SETARAM evosys d'un échantillon de verre d'oxyde d'antimoine.

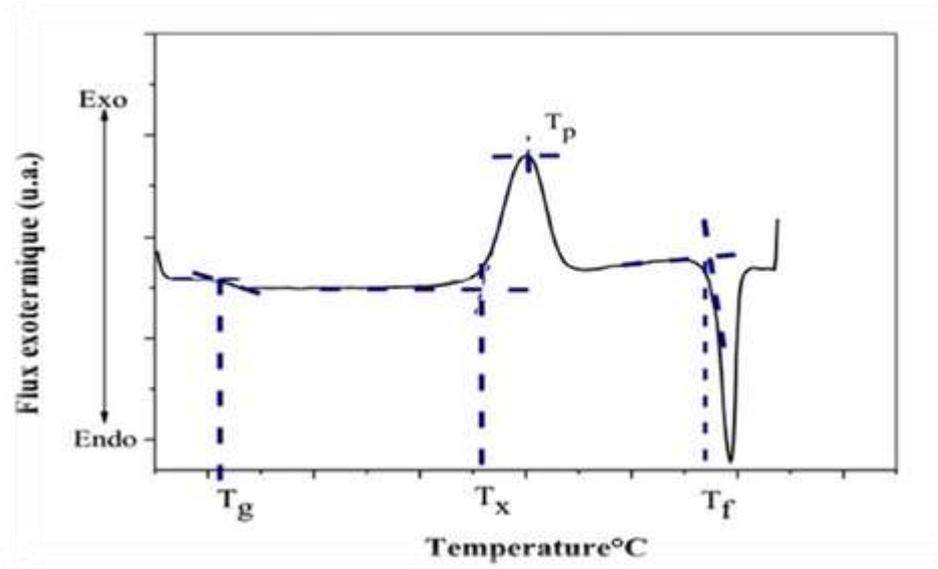


Figure II.9 : Courbe DSC d'un verre Sb_2O_3 .

Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son C_p), 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 T_g , traduite par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermo gramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : la température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation T_p au sommet du pic [1].

II.3.2 Densité :

La densité d'un matériau est définie comme étant la masse de la substance dans l'unité de volume [2]. Elle est déterminée par la relation suivante:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [g/cm^3] \quad \text{II-1}$$

Où

ρ : la densité.

m : la masse de l'échantillon de verre.

V: le volume de l'échantillon.

La densité est une propriété remarquable. Bien qu'elle n'a pas une grande importance pratique mais sa connaissance est fondamentale pour les calculs d'autres propriétés. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les méthodes plus utilisées sont: La méthode de poussée d'Archimède et la Pycnomètre. Dans ce travail on a utilisé la méthode de poussée d'Archimède (**Figure II.10**)



Figure II.10 : OHAUS-EXPLORER

Cet appareil permet la mesure du volume de l'échantillon à 10^{-4}cm^3 près. Le principe de mesure utilisé est de peser l'échantillon à l'air (M_{air}), puis dans l'eau distillée (M_{eau}). L'échantillon immergé dans l'eau distillée subit une poussée ($M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}$), proportionnelle à son volume [3]. La masse volumique de l'échantillon est donnée par l'expression

$$\rho = \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \quad \text{II-2}$$

Avec :

M_{air} : Masse de l'échantillon dans l'air.

M_{eau} : Masse de l'échantillon dans l'eau distillée

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée.

II.3.3. Modules élastiques

II.3.3.1 Définition

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 [4]. 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.

Selon le type de déformation il y a des différents modules [5]. Les modules élastiques usuels sont généralement: Module de Young (E), module de rigidité (K), module de cisaillement (G), module longitudinal (L) et coefficient de Poisson (ν). Sous une contrainte de traction, il apparaît un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E (module de Young). Si en exerçant une pression sur toutes les faces, cela conduit à une compression, définissant le module de rigidité K. Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement. Le module correspondant G a reçu beaucoup de dénomination: module de cisaillement, de glissement et de torsion. Le module longitudinal L exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet d'une contrainte longitudinale. Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson ν .

II 3.3.2 Principe expérimental

On a procédé à la mesure des propriétés élastiques par l'échographie ultrasonore en utilisant un montage dit : Pulse-écho. Cette technique est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de MHz. Dans la méthode pulse-écho, les transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs à la fois) (Voir la figure II-14) génèrent une impulsion mécanique d'excitation de 15 MHz transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. Sur l'écran de l'oscilloscope; le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore sur la face de

l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur. La mesure du τ (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:

$$V = \frac{2e}{\tau} \quad \text{II-4}$$

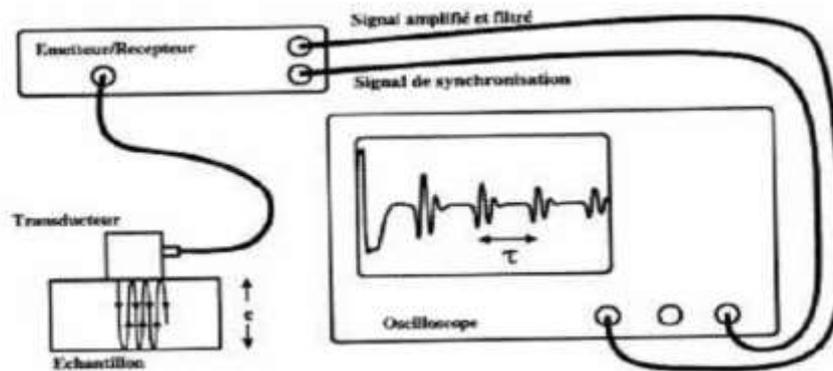


Figure II.11: Technique ultrasonore par réflexion.

Les modules élastiques E , G , K , ν sont déduits par les vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [6]:

➤ Module de Young [G Pa]: $E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$ II-5

➤ Module de cisellement [G Pa]: $G = \rho \cdot V_T^2$ II-6

➤ Module longitudinale [G Pa]: $L = \rho \cdot V_L^2$ II-7

➤ Module volumique [G Pa]: $K = \rho(3V_L^2 - \frac{4V_T^2}{3})$ II-8

➤ Coefficient de Poisson : $\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$ II-9

Ou :

- V_L : la vitesse de propagation longitudinale [m/s].

- V_T : la vitesse de propagation transversale [m/s].

- ρ : la masse volumique [g/cm].

II.4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons exploré les domaines de formation vitreuse système ternaire, ce qui nous a permis d'estimer l'influence d'oxyde de plomb sur l'aptitude à la vitrification. Les propriétés physico-mécaniques majeures ont été étudiées, et permettent de préciser les relations propriétés/compositions.

Bibliographies

- [1] A. Belhadj & A. Hassaine, mémoire de master Science de la matière Physique (2019) .
- [2] S. Houhou, thèse de doctorat de l'université de Biskra, (03/06/2021).
- [3] A. Boulegroun, Thèse de doctorat de l'université de Biskra 2015.
- [4] H ,GUEZZOUN, Mémoire de magister de l'université Kasdi Merbah –Ourgla.
- [5] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [6] M . Hamzaoui , Thèse doctorat de l'université de Biskra,(2013)76.86.

CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Les propriétés physico-mécaniques des verres dépendent de leur structure et de leur composition. Pour étudier ces propriétés nous devons suivre l'effet de ces compositions sur les verres pour en extraire les règles générales, à partir là, nous pouvons obtenir du verre avec les caractéristiques que nous voulons par de simples ajouts dans l'un des ces composés. Les verres binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ présentent une bonne résistance à la dévitrification [1], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [2]. Ce chapitre est centré sur les verres ternaires du système ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$.

Dans ce chapitre nous discutons les propriétés mécaniques et physiques des échantillons vitreux dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ (SLP), en mettant en évidence l'effet d'oxyde de plomb sur ces propriétés. A cette effet nous avons préparé un ensemble des échantillons vitreux suivant la formule générale $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xPbO}$ avec ($x=0,10, 20, 30, \text{ et } 40 \text{ \% .mol}$) x signifier la concentration de PbO dans le système.les échantillons seront soumis à des mesures physiques et mécaniques variées. Tout d'abord, nous passons en revue les températures caractéristiques qui nous renseignent sur la stabilité du verre vis-à-vis de la dévitrification. Nous déterminerons l'effet de la modification du pourcentage d'oxyde de plomb sur diverses propriétés physico-mécanique telles que la température de vitrification, la densité, les modules d'élasticités.

III.2. Etude expérimentale

III.2.1. Préparation des verres

La nomenclature et les compositions des verres étudiés sont indiqués dans le tableau III.1 et la figure III.1représente les photos des verres étudiés.

Nom	% molaire en Sb_2O_3	% molaire en Li_2O	% molaire en PbO
SLP	90	10	0
SLP	80	10	10
SLP	70	10	20
SLP	60	10	30
SLP	50	10	40

Tableau III.1 : Composition des échantillons analysés.

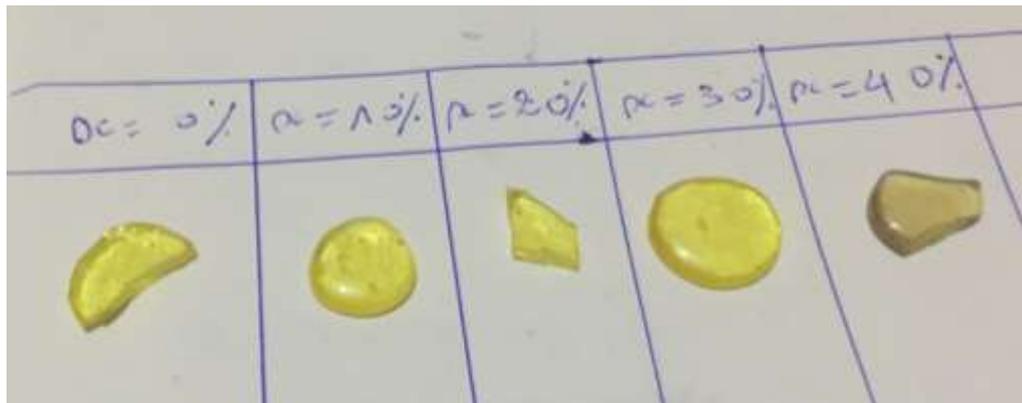


Figure III.1 : Photographie des échantillons du système SLP

Toutes les échantillons préparés sont transparents à la lumière, leurs couleur change graduellement avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de plomb ; initialement le verre de système SLP est de couleur jaune puis donne une couleur de plus en plus foncée.

III.3 Analyse thermique

Les températures caractéristiques des échantillons de verre préparer (T_g, T_x, T_p) ont été mesurées l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ; son principe a été exposé dans le chapitre précédent (chapitre II). Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 . L'incertitude absolue sur la mesure est estimée à moins de $\pm 2^\circ C$ pour T_g et T_x , et ± 1 pour T_p . Le tableau III.2 rassemble les températures caractéristiques T_g, T_x, T_p et les valeurs du facteur

de stabilité thermique ΔT tel que $\Delta T = T_x - T_g$ obtenu par l'analyse DSC.

Composition vitreuse en% molaire	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)
0	258	374	368	119
10	261	388	443	126
20	266	387	471	124
30	268	388	398	123
40	262	350	364	90

Tableau III.2:Températures caractéristiques de verre étudié.

La figure III.2 représente les courbes des différentes compositions vitreuses obtenues par DSC.

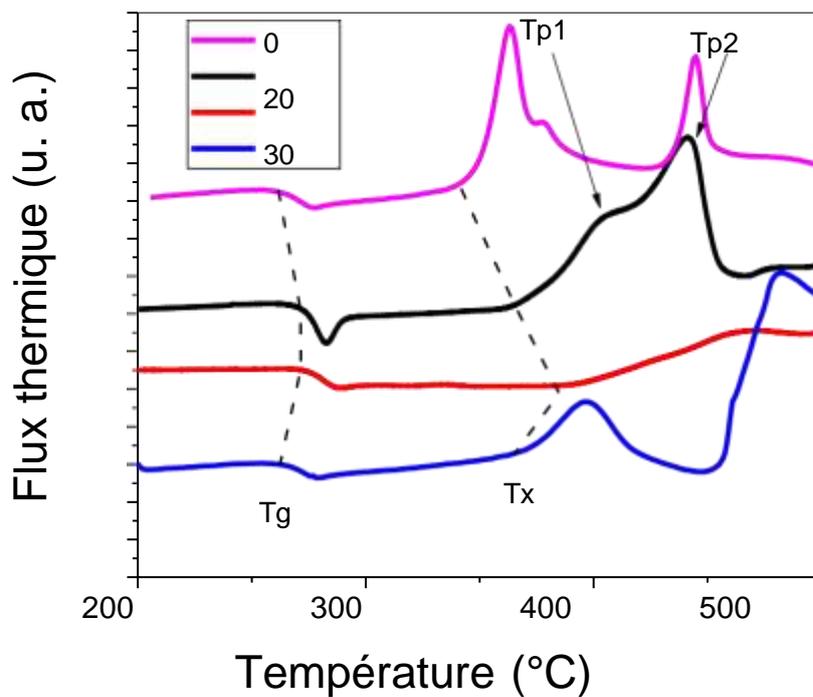


Figure III 2 : Courbes de DSC du système ternaire $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$.

La forme des pics de cristallisation nous renseigne également sur la stabilité des verres. Ainsi un pic de cristallisation large et de faible intensité signifie une faible cinétique de cristallisation et par conséquent une bonne stabilité thermique. Pour un pourcentage molaire optimal de 20 % mol PbO, on constate que le pic de cristallisation n'apparaît pas avec une vitesse de montée en température de 10 C /min. Cette absence traduit une très grande stabilité vis à vis de la vitrification.

En effet les courbes de DSC présentées à la figure III 2 montrent que pour le taux de 20% de PbO le pic de cristallisation n'apparaît pas qu'à la température 471°C. Par contre pour un taux de 0% de PbO on distingue l'apparition d'un pic exothermique vers 368°C et un autre plus évident à 443°C. Ce résultat confirme que la cristallisation de ces verres s'effectue par l'apparition de plusieurs germes donnant des phases cristallines différentes, leurs évolutions dépendent essentiellement de la composition stœchiométrique du verre. D'autres phénomènes pouvant être envisagé, parmi lesquels, est que la cristallisation dans ces cas s'effectue par le biais d'une nucléation hétérogène dans la cellule de DSC [3].

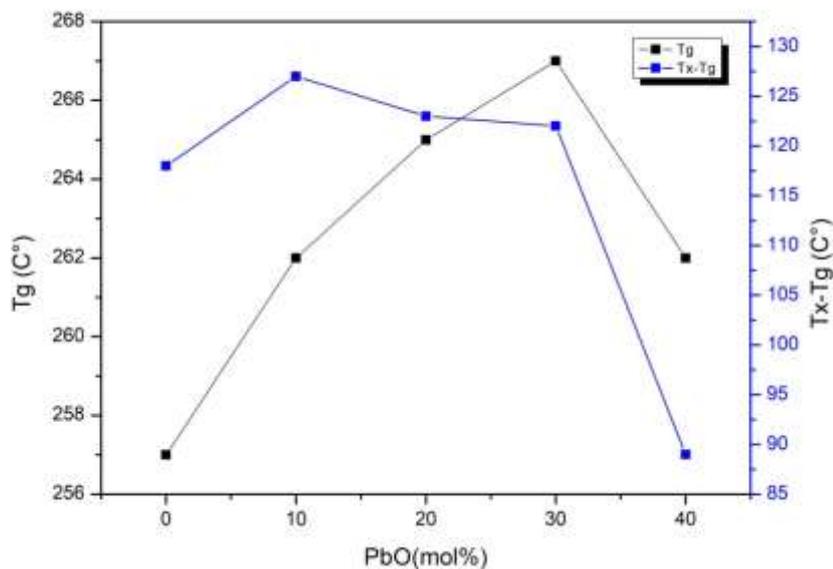


Figure. III.3: Domaine vitreux du système ternaire Sb₂O₃-Li₂O-PbO.

La figure. III.3 représente l'évolution de la température de transition vitreuse Tg et de la stabilité thermique du verre. À partir de cette figure on remarque une augmentation de la Tg à mesure que la concentration de PbO augmente. Le facteur de stabilité présente un maximum pour un taux de 30% (mol) de PbO. Le PbO est suggéré agir comme étant un

modificateur de réseau ; le résultat important que nous pouvons extraire de ces mesures est que les verres élaborés de ce système sont très stable thermiquement ($\Delta T > 100$).

III.4 Analyse mécanique

Les propriétés mécaniques dépendent notamment de l'énergie de cohésion ainsi que les forces de liaison chimiques. Afin de montrer l'effet de concentration molaire de chaque élément de système vitreux SLP ; nous avons effectué plusieurs mesures telles que la densité, et les modules élastiques.

III.4.1 Densité des systèmes SLP

La densité constitue une propriété physique élémentaire, que l'on utilise pour déterminer d'autres grandeurs physiques du matériau (verre). Elle dépend des éléments présentant dans le verre ; en outre elle est d'autant plus grande que les cations sont plus lourds et possèdent des rayons ioniques plus petits, avec un arrangement structural d'un maximum de composite [4]. La densité nous donne des informations sur le volume libre excédentaire du verre. Toutes les mesures effectuées à la température ambiante, dans l'eau distillée ; en utilisant le principe de la poussée Archimède.

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.3)

Concentration de PbO %	Densité g/cm ³	Masse molaire g/mol	Volume molaire cm ³ /mol
0	4.981	264,826	52.364
10	5.035	256,448	51.225
20	5.243	252,602	47.014
30	5.313	249.231	46.681
40	5.425	244.803	45.166

Tableau III.3: Densité du verre SLP ((90-xSb₂O₃)-10Li₂O-xPbO).

La balance utilisée pour ces mesures est OHAUS-EXPLORER avec une incertitude

de $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$. La densité augmente en fonction de concentration de PbO de 4.981 à 5.425 g/cm^3 .

Grace aux résultats du tableau précédant nous avons pu tracer les courbes d'évolution de la densité en fonction de l'évolution de la concentration en PbO comme le montre la figure III.4

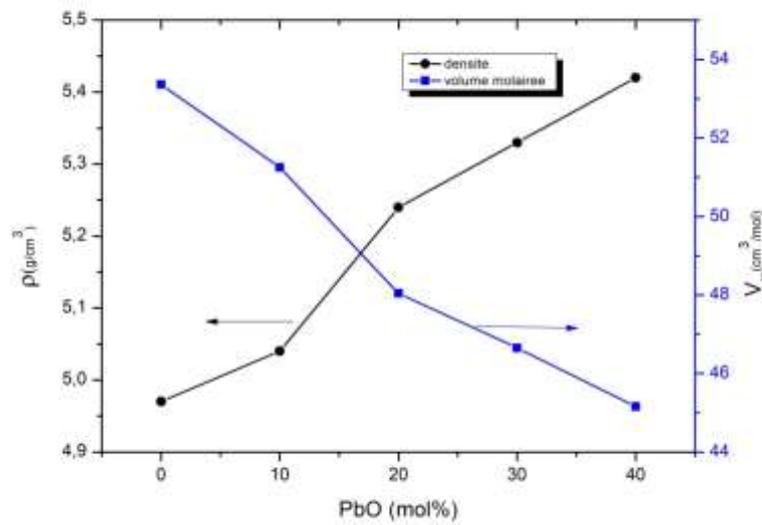


Figure. III. 4: Variation de densité en fonction de PbO dans les verres SLP.

A travers la figure III. 4, on remarque qu'il y a une augmentation de la densité avec l'augmentation de pourcentage de PbO dans le système, tandis que le volume molaire diminue avec cette augmentation. Ce fait pourrait bien être dû à un changement structural que joue l'oxyde de plomb dans ces verres (PbO c'est un oxyde lourd).

III.4.3. Modules élastiques

La méthode utilisée pour mesurer les modules élastique dans notre travail est la méthode de propagation des ondes ultrasonores dans l'échantillon du verre. Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales et la connaissance de la densité des verres permettent de calculer les grandeurs élastiques, les relations qui permettent de calculer ces grandeurs sont indiquées dans le chapitre II.

Les valeurs des mesures des vitesses transversales (V_t) et des vitesses longitudinales (V_l) de système étudié sont illustrées dans le tableau III.4

% de PbO	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_l / V_t
0	2973.621	1630.094	1.824
10	2988.412	1721.322	1.736
20	3078.225	1790.016	1.7196
30	3130.175	1815.165	1.724
40	3138.705	1842.751	1.703

Tableau III.4 : Vitesses de propagation des ondes ultrasonores.

On note que les valeurs de V_l sont supérieures aux valeurs de V_t ; sachant que V_l décrit une 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 reliée aux angles de l'unité structurale de verre.

Les vitesses transversales varient de 1630.094 à 1842.751 m/s, et les vitesses longitudinales varient de 2973.621 à 3138.705 m/s. L'évolution ces vitesses (V_l et V_t) sont illustrées dans la figure III.5

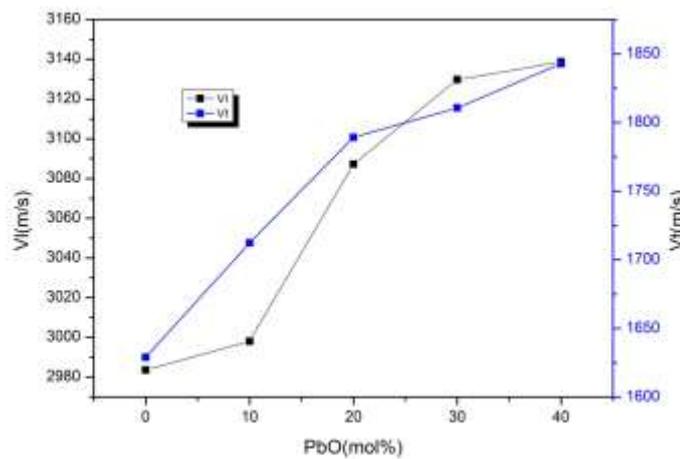


Figure. III.5: Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres

On constate que les valeurs de V_l et V_t augmentent approximativement avec l'augmentation du pourcentage de PbO jusqu'à un maximum à 40% de PbO (3138.705 et 1842.751). Cela signifie qu'à cette concentration (40% de PbO) un changement structural s'est produit.

Pour voir l'effet des deux vitesses (V_l et V_t), on a étudié le rapport V_l / V_t . Les valeurs de ce rapport présentée dans le tableau III.4

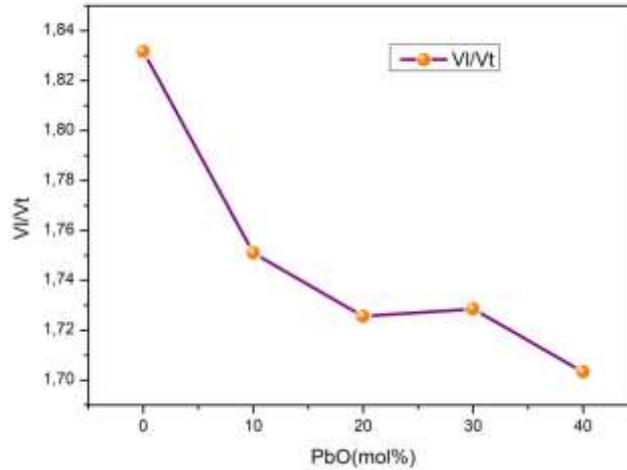


Figure. III.6 : Variation du rapport V_l/V_t dans les verres SLP

D'après les résultats de tableau III.4 et la figure III.6 ; on constate une diminution de rapport V_l / V_t en fonction de augmentation de %de PbO dans le système SLP (rapport passe cette fois-ci par un minimum à 40 (% mol.)). Donc l'évolution de V_l est moins lente que l'évolution de V_t .

Les modules élastiques peuvent être exprimés à partir des vitesses de propagation V_l et V_t à partir des équations établit au chapitre II. Toutes les valeurs calculées des modules élastiques sont rassemblés dans le tableau III.5

% de PbO	L (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	ν
0	44.294	14.726	24.109	36.111	0.234
10	47.514	15.459	26.067	40.093	0.246
20	50.907	16.841	28.142	43.084	0.252
30	52.518	17.172	28.194	45.018	0.285
40	49.781	14.972	30.787	42.109	0.271

Tableau III.5 : Modules élastiques des verres SLP.

III.4.3.1 : Module de Young

Le module d'Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée.

Grâce aux valeurs du tableau III.5, nous pouvons tracer la courbe d'évolution du module de Young qu'est illustrée dans la figure III.7

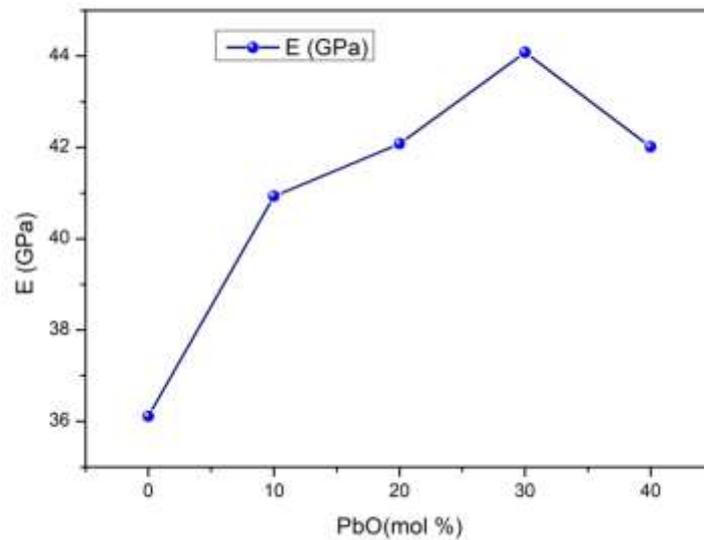


Figure III.7 : Evolution du module Young en fonction de la concentration de PbO.

D'après les valeurs du module de Young illustré dans le tableau III.5 et la courbe de la figure III.7, on remarque une augmentation des valeurs du module de Young avec l'augmentation de % de PbO. 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 augmente le module d'Young .Sachant que les rayons ioniques de Sb^{3+} , Pb^{2+} et Li^{+} sont respectivement : 76, 120, et $66 \cdot 10^{-9}m$ [5].

III.4.3.2 : Module longitudinale et module de cisellement

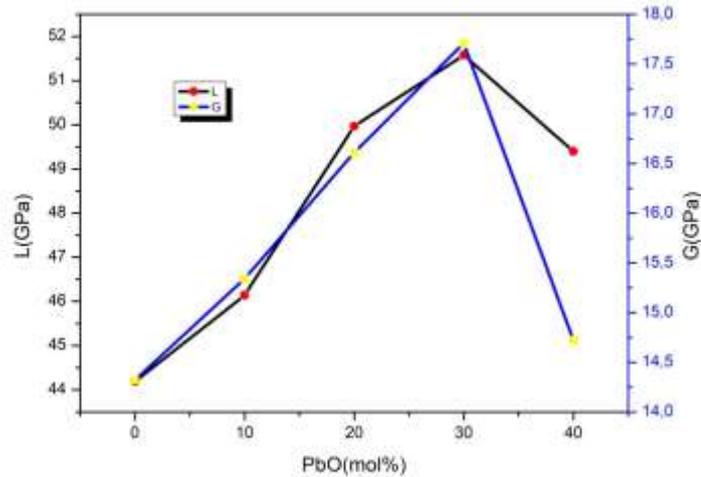


Figure III.8 : Evolution de L et G en fonction de la concentration de PbO.

Selon les résultats de la figure III.8, on voit que les valeurs des modules longitudinales et transversales suivent les mêmes évolutions des vitesses respectives longitudinales et transversales. Elles présentent des maximums à 30 % de PbO. Elles sont liées aussi à l'évolution du module de Young. Les grandes valeurs du module longitudinal sont dues à l'augmentation du volume du verre lors du passage de l'onde acoustique.

III.4.3.3 : Coefficient de Poisson

C'est le rapport entre les efforts latéraux et longitudinaux produits lors de l'application d'une force de traction. ν est considéré comme un bon indicateur de la structure du verre et sa valeur indique directement la dimensionnalité du réseau de verre [6]. Pour les verres, on sait que le coefficient de poisson se situe entre 0.2 et 0.3 [7]. L'augmentation du coefficient de Poisson est également attribuée à la diminution de la densité de réticulation du réseau de verre. Un coefficient de Poisson faible signifie que pour un allongement donné il se produit seulement une faible contraction transversale, donc une structure vitreuse rigide [8], il a le même comportement que l'évolution du rapport V_l / V_t .

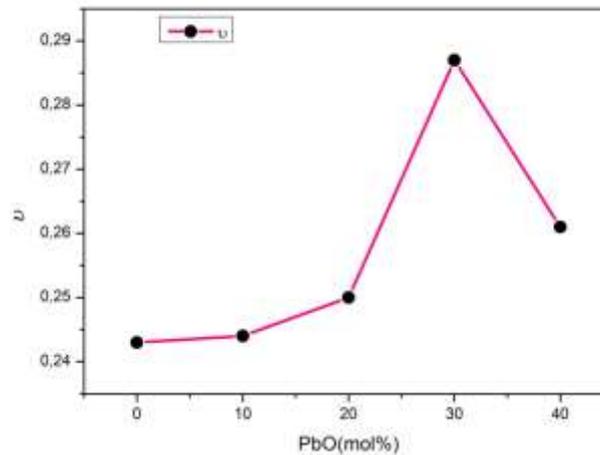


Figure III.9 : Evolution du coefficient de Poisson en fonction de % de PbO.

A travers les résultats du tableau III.5 et les courbes de la figure III.9 les valeurs de ν augmente avec l'augmentation de la % de PbO jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum(0.285) lorsque la %de PbO =30%, puis diminue approximativement pour atteindre (0.271) lorsque la %de PbO =40%. Donc on pourra conclure que PbO renforce la rigidité du verre (PbO entre dans le verre comme modificateur de réseau).

Nous avons trouvé que tous les modules élastiques augmentent avec l'augmentation de la teneur en 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 basés sur des pyramides trigonales $[SbO_3]$ qui consiste les unités structurales d'une double chaînes infinie connectée par les coins et formant une structure de feuillets.

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice [9] 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 $E = 40\text{ GPa}$, $K = 27\text{GPa}$, $G = 15\text{GPa}$ 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.

Bibliographie

- [1] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19(10) (1984) 1317–1323.
- [2] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58.
- [3] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [4] C.Kittel, « *Physique de l'état solide* », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [5] Hanane ,GUEZZOUN, Mémoire de magister de l'université Kasdi Merbah –Ourgla.
- [6] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd Ed., Springer, Berlin, (1994) 174.
- [7] L. Hwa, *J. Raman, Spectroscopy*, 29 (1998) 269.
- [8] 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.
- [9] J.E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 155.

Conclusion générale

L'oxyde d'antimoine qui fait partie des verres d'oxydes lourds a attiré l'attention des chercheurs par sa facilité de synthèse, leurs excellentes stabilités chimique et thermique, ainsi sa largeur de transmission infrarouge. Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xPbO}$, ces verres ont été synthétisés au laboratoire de recherche de l'université de Biskra. Nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contient 10% mole de Li_2O et nous avons fait le changement entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de Plomb $x=0 ; 10 ; 20 ; 30$ et 40 (mol %). A l'issue de ce travail les résultats obtenus pour la matrice vitreuse étudiée peuvent se résumer comme suit :

❖ La détermination systématique des températures caractéristiques telles que : la température de transition vitreuse T_g et la température du début de cristallisation T_x par calorimétrie différentielle témoigne à la fois de l'état vitreux des échantillons et leur stabilité thermique manifestée par le calcul du taux $(T_x - T_g)$. Les résultats ont montré que l'augmentation de PbO est soutenue par une augmentation de T_g et le facteur de stabilité $(T_x - T_g)$ les verres élaborés de ce système sont très stable thermiquement.

❖ Les variations de la densité augmentent avec l'augmentation de pourcentage PbO dans le système, tandis que le volume molaire diminue avec cette augmentation. Ce fait pourra bien être dû à un changement structural que joue l'oxyde de plomb dans ces verres.

❖ Toutes les grandeurs élastiques mesurés ou calculés augmentent avec l'augmentation de la teneur en 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 et sa composition.

- L'évolution du module d'Young avec la concentration d'oxyde du Plomb est expliquée par leur double rôle (formateur ou modificateur).

- L'évolution du coefficient de Poisson avec la concentration d'oxyde du Plomb montre que PbO renforce la rigidité du verre.

Résumé

Des études récentes sont faites sur les verres à base d'oxyde d'antimoine qui a attiré l'intention des chercheurs par sa qualité optique: indice de réfraction élevé, sa transparence dans l'infrarouge...etc.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude des propriétés physiques et mécaniques des verres ternaires des systèmes vitreux $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}$, élaborés par voie classique.

L'analyse DSC a montré que l'incorporation de PbO fait augmenté la Température de la transition vitreuse T_g , la stabilité thermique (le résultat que nous pouvons extraire est que les verres élaborés de ce système sont très stable thermiquement) et la densité de la matrice vitreuse.

Touts les modules élastiques augmentent avec l'augmentation de la teneur en PbO, les résultats trouvés prouvent qu'il existe une corrélation entre la composition du verre et ses propriétés élastiques.

Abstract

Recent studies are made on antimony oxide-based lenses which has attracted the intension of researchers by its optical quality: high refractive index, its transparency in infrared...etc.

The objective of this work is based on the study of the physical and mechanical properties of ternary glass systems $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}$, developed by conventional means.

The DSC analysis has shown that the incorporation of PbO increases the Temperature of the glass transition T_g , thermal stability (the result that we can extract is that the developed lenses of this system are very thermally stable) and the density of the vitreous matrix.

All elastic modules increase with the increase in PbO content, the results found prove that there is a correlation between the composition of the glass and its elastic properties.

ملخص

أجريت دراسات حديثة على الزجاج القائم على أكسيد الأنتيمون والذي جذب انتباه الباحثين من خلال جودته البصرية: معامل الانكسار العالي، وشفافيته في الأشعة تحت الحمراء... إلخ.

يستند الهدف من هذا العمل إلى دراسة الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لأنظمة الزجاج الثالث $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}$ ، التي تم تطويرها بالوسائل التقليدية.

أظهر تحليل DSC أن دمج PbO يزيد من درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، والثبات الحراري (والنتيجة التي يمكننا استخراجها هي أن الزجاج المطور لهذا النظام مستقر حراريًا جدًا) وكثافة المصفوفة الزجاجية.

تزداد جميع الوحدات المرنة مع زيادة محتوى PbO، وتثبت النتائج أن هناك علاقة بين تكوين الزجاج وخصائصه المرنة.