



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

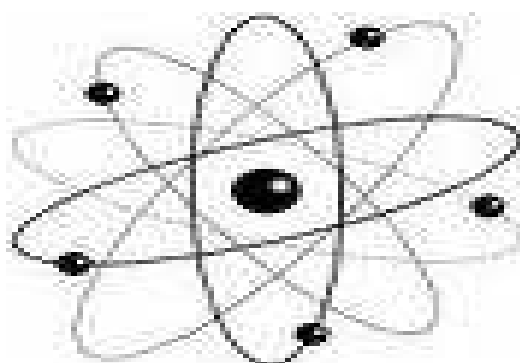


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

***Effet des éléments divalents sur les propriétés
mécaniques et élastiques des verres à base
d'antimoine.***

Présentée par :

Youkana Asma

Devant le Jury Composé par :

<i>M.Hamzaoui</i>	<i>M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>M.T.Soltani</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>F. Mouhamedi</i>	<i>M.C. « A »</i>	<i>Université Med Khider - Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire
2013-2014

Remerciement

Sans l'aide de DIEU le puissant. Le travail présenté dans ce manuscrit n'aurait pas été accompli.

Cette étude a été dirigée et encadrée par le professeur, Monsieur M.T .Soltani, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance pour son encadrement.

Un énorme merci à Monsieur A.Boulgroun pour son aide, et ses conseils.

J'adresse mes remerciements à M^{me} M. Hamzaoui pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie également Monsieur F.Mouhamedi pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent en finalité à tous mes collègues de ma promotion pour leur soutien et encouragement.

Sommaire

Remerciement	
Sommaire	
Introduction générale	

Chapitre I : Généralité sur le verre

Introduction.....	3
I. Le verre.....	3
I.1 Historique.....	3
I.2 Définition.....	4
I.3 Transition vitreuse.....	4
I.4 Formation des verres.....	7
II. Classification des verres.....	10
II.1 Verres naturels.....	10
II.2 Verres artificielles.....	10
II.2.1 Verres d'oxydes lourds.....	10
II.2.2 Verres d'halogénures.....	10
II.2.3 Verres de chalcogénures.....	11
II.2.4 Verres métalliques.....	11
a. Alliages métal – métalloïde.....	11
b. Alliages métal – métal.....	11
III-Les verres d'oxyde d'antimoine.....	12
III.1 La structure d'oxydes d'antimoine.....	12
III.2 L'oxyde de Zinc.....	14
III.2 L'oxyde de Plomb.....	15

Chapitre II : Elaboration et caractérisations des verres

II.1 Synthèse des verres.....	17
II.1.1 Produits de départ.....	17
II.1.2 Choix de creuset.....	17
II.1.3 Synthèse des verres.....	17
❖ La fusion de verre.....	18
❖ Recuit du verre.....	19
❖ Polissage de verre.....	20
II.2 Méthodes de caractérisation des verres.....	21
II.2.1 Modules élastique.....	21
❖ Principe expérimental.....	21
1. Propagation des ultrasons.....	21
2. La microdureté.....	25

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Le domaine vitreux.....	28
III.2 Etude les propriétés élastiques des verres.....	31
❖ Mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasons et les modules élastiques.....	31
II.2.1 les vitesses de propagation des ondes ultrasons.....	31
II.2.2 les modules élastiques.....	34

II.2.3 Température de Debye.....	38
II.2.4 La Microdureté.....	40
Conclusion générale	42
Bibliographie.....	43

Sommaire

Remerciement	
Sommaire	
Introduction générale	

Chapitre I : Généralité sur le verre

Introduction.....	3
I. Le verre.....	3
I.1 Historique.....	3
I.2 Définition.....	4
I.3 Transition vitreuse.....	4
I.4 Formation des verres.....	7
II. Classification des verres.....	10
II.1 Verres naturels.....	10
II.2 Verres artificielles.....	10
II.2.1 Verres d'oxydes lourds.....	10
II.2.2 Verres d'halogénures.....	10
II.2.3 Verres de chalcogénures.....	11
II.2.4 Verres métalliques.....	11
a. Alliages métal – métalloïde.....	11
b. Alliages métal – métal.....	11
III-Les verres d'oxyde d'antimoine.....	12
III.1 La structure d'oxydes d'antimoine.....	12
III.2 L'oxyde de Zinc.....	14
III.2 L'oxyde de Plomb.....	15

Chapitre II : Elaboration et caractérisations des verres

II.1 Synthèse des verres.....	17
II.1.1 Produits de départ.....	17
II.1.2 Choix de creuset.....	17
II.1.3 Synthèse des verres.....	17
❖ La fusion de verre.....	18
❖ Recuit du verre.....	19
❖ Polissage de verre.....	20
II.2 Méthodes de caractérisation des verres.....	21
II.2.1 Modules élastique.....	21
❖ Principe expérimental.....	21
1. Propagation des ultrasons.....	21
2. La microdureté.....	25

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Le domaine vitreux.....	28
III.2 Etude les propriétés élastiques des verres.....	31
❖ Mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasons et les modules élastiques.....	31
II.2.1 les vitesses de propagation des ondes ultrasons.....	31
II.2.2 les modules élastiques.....	34

II.2.3 Température de Debye.....	38
II.2.4 La Microdureté.....	40
Conclusion générale	42
Bibliographie.....	43

Introduction générale

Le verre est l'un des premiers matériaux de synthèse mis au point par l'homme. Il présente des caractéristiques bien spécifiques. Sa transparence et sa facilité de mise en forme n'ont fait que varier ses domaines d'application. Généralement, il rompt d'une façon catastrophique à cause de la présence des microfissures qui sont des points de concentration de contrainte. [1]

Les verres sont des matériaux fragiles. Cependant, la quantité aussi bien que la diversité des verres disponibles ne cessent de croître. A chaque période de la vie du verre des propriétés mécaniques spécifiques sont recherchées. Ces propriétés doivent permettre l'élaboration et la mise en forme par des procédés industriels et garantir une bonne tenue en service.

Sous l'appellation "Verre" sont rassemblés des matériaux très différents qui ont en commun une organisation atomique dépourvue d'ordre à longue distance, avec un module d'Young (E) et un coefficient de Poisson (ν) s'étalant respectivement de 5 à 180 GPa et de 0,1 à 0,4 pour les verres inorganiques.

Les modules élastiques donnent une vision globale, souvent macroscopique (continuum), de la rigidité du matériau. Ils dépendent directement des énergies de liaison et de la connectivité, et varient donc beaucoup avec la composition des verres. [2]

L'objectif de ce travail se base essentiellement sur les modifications structurales des verres d'oxyde antimoine induites par l'incorporation d'oxydes divalents (ZnO et PbO) étudiées par les mesures des propriétés mécaniques et élastiques.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

*Au premier chapitre, nous donnerons quelques généralités sur les verres en général, en rappelant la définition et leur classification.

*le second chapitre est consacré à la préparation des échantillons et l'étude des propriétés élastiques des verres par la méthode des propagations des ondes ultrasons et la microdureté.

* dans le troisième chapitre on a présenté les mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasons et calculs des modules élastiques et les coefficients de Poisson, et on a mesuré la microdureté des échantillons suivi des interprétations des différents résultats.

Enfin, une conclusion générale.

Chapitre I : Généralités sur les verres

Introduction :

On nomme verre tout matériau solide, non cristallisé, ayant des propriétés isotropes et présentant des phénomènes de fusion pâteuse. Cet état et ces caractéristique que l'on le nomme état vitreux ; il présente à la fois des propriétés de l'état liquide et d'autres de l'état solide, sans pouvoir être exactement placé dans l'un ou l'autre de ces états.

Du point de vue mécanique, comme il n'existe pas d'ordre à grande distance dans l'assemblage des atomes, les dislocations ne peuvent pas se propager, et toute déformation plastique est impossible à la température ambiante. Il en résulte une très grande fragilité au choc.

Cependant, dans certaines conditions de température et de contrainte, le verre peut se déformer par un processus visqueux. Au fur et à mesure que la température s'élève, les chaînes d'atomes qui le constituent se désolidarisent, par rupture des liaisons les plus faibles, et ce matériau passe par un état pâteux avant de se liquéfier.

Une autre caractéristique des verres est leur sensibilité au choc thermique.

Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi rapidement, il s'établit des différences de températures entre ses diverses parties, par exemple entre la surface et l'intérieur. Il en résulte des inégalités de dilatation ou de contraction qui provoque des tensions internes conduisant à la rupture ; c'est le cas de bon nombre de verres.

La transparence du verre résulte à la fois de leur nature de céramique et de l'état amorphe. Les verres n'ont pas d'électrons libres qui absorbent ou émettent de l'énergie lumineuse ; d'autre part, comme ils ne sont pas cristallins, ils ne possèdent pas de surfaces internes telles que des joints de grains ou des trous qui diffusent la lumière. [3]

I. Le verre :

I.1 Historique :

Le verre a toujours été un élément du développement des techniques. Les verres naturels (obsidienne) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèche. Au troisième millénaire avant J.-C, le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des

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

En 1675, les verriers anglais commercialisent le verre au plomb. L'indice de réfraction élevé de ce verre le fait associer au cristal de roche. Il conserve, de nos jours, le qualificatif abusif de « cristal ».

Une dizaine d'années après, le procédé de coulée sur table permet une production intensive, bien que discontinue, de larges plaques de verre à vitre. Actuellement, le liquide est directement déversé en continu sur un bain d'étain liquide sur lequel il flotte.

La technologie verrière et la quantité pratiquement infinie des compositions et, par conséquent, des propriétés a permis à chaque avancée scientifique de formuler des verres répondant à la fonction souhaitée. Les ampoules électriques et les fibres optiques sont, à des dates différentes, la démonstration de la flexibilité de ce matériau qui autorise des cadences de production élevées. [4]

I.2 Définition:

Le verre n'est pas un matériau simple. Il est considéré comme :

- « solide », en fait c'est un liquide figé à notre échelle de temps ;

- « homogène », à la précision de notre œil (et donc transparent en l'absence d'élément colorant : métaux de transition, pigments,...ce qui est favorable à une analyse optique) ;

- et « amorphe », mais il existe des configurations plus ou moins bien ordonnées à courte échelle.

Zarzycki donne donc la définition suivante d'un verre : " le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux ". [5]

I.3 Transition vitreuse :

La transition vitreuse est le terme donné au phénomène physique qui apparaît dans un domaine de viscosité compris entre 10^{12} et 10^{14} pas. C'est l'une des caractéristiques des matériaux verrogènes. [6]

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température.

La figure 1 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_F pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de T_F se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_F . Mais à la température T_g où la viscosité atteint environ 10^{12} Pas, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé.

En revanche à cette température T_g on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_g . La substance obtenue au-dessous de T_g , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.

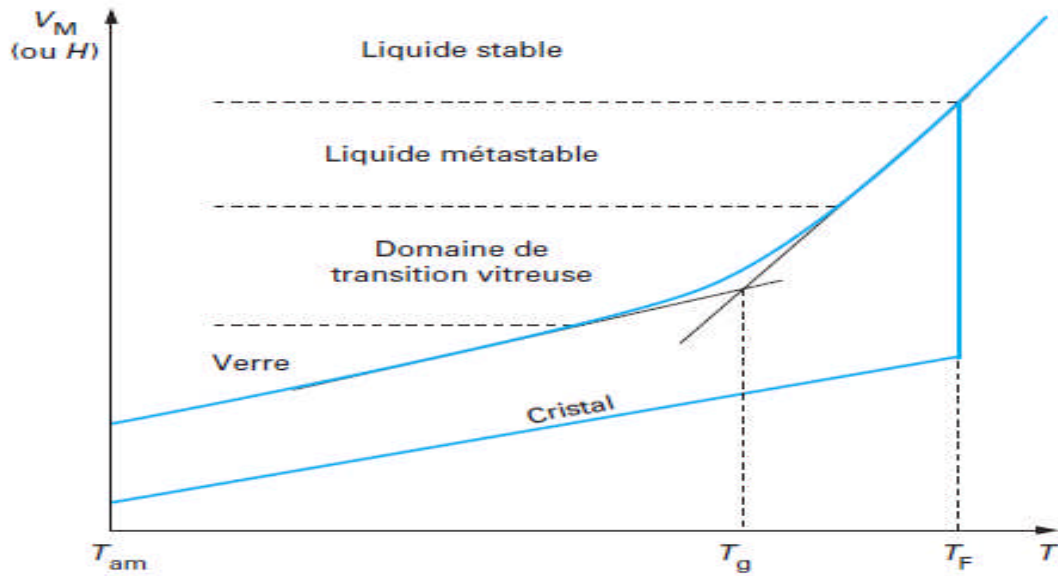


Figure 1 : variation du volume spécifique d'un verre en fonction de température.
[4]

La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à T_g un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T .

Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température. [7]

I.4 Formation des verres :

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. L'approche structurale est basée sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons.

La vitrification peut avoir lieu si le rapport des rayons ioniques cation/anion est compris entre 0,2 et 0,4. Ce critère, issu de l'analyse cristallographique des silicates cristallins, conduit à penser que le cation est entouré par 3 (B_2O_3) ou 4 anions (SiO_2). Cette approche est nettement insuffisante.

Zachariasen émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Les conditions de vitrification énoncées ont permis des avancées significatives dans la compréhension de la structure des verres d'oxydes. La structure des verres de silicates est un assemblage désordonné d'entités structurales élémentaires basées sur le tétraèdre (SiO_4).

Pour qu'un oxyde simple A_xO_y puisse donner naissance à un verre, il faut que soient réunies les conditions suivantes :

- 1 - Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.
- 2 - Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par leurs sommets et non par une arête ou une face.
- 3 - La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.
- 4 - Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.

Si la composition comporte un autre oxyde et en particulier un oxyde alcalin M_2O , les oxygènes liés à deux cations A n'échangent pas de liaison avec un cation M. [4]

Dans un verre, on pourra donc attribuer à chacun des oxydes une fonction particulière.

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

Oxydes formateurs		Oxydes intermédiaires		Oxydes modificateurs	
Symbole	Électronégativité du cation	Symbole	Électronégativité du cation	Symbole	Électronégativité du cation
SiO ₂	1.8	Al ₂ O ₃	1.5	Li ₂ O	1.0
B ₂ O ₃	1.9	PbO	1.8	Na ₂ O	0.9
P ₂ O ₅	2.1	ZnO	1.5	K ₂ O	0.8
GeO ₂	1.8	CdO	1.4	Rb ₂ O	0.8
As ₂ O ₅	2.0	TiO ₂	1.5	Cs ₂ O	0.7
As ₂ O ₃	1.6			CaO	1
V ₂ O ₅	2.0			La ₂ O ₃	1.2

Tableau 1 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant. [8]

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

1/Les cations formateurs de réseau : ce sont des oxydes qui donnent naissance à un verre par refroidissement du composé fondu [9]. Ont une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. La liaison entre un oxygène et un cation formateur sera donc plus covalente que celle entre un oxygène et un cation modificateur. Ces cations ont un rôle de polymérisation du réseau. [8]

Dans un verre composé uniquement d'oxydes formateurs de réseau, tous les oxygènes sont pontant. [9]

2/Les cations modificateurs de réseau : ne constituent pas directement le réseau vitreux. Ils le dépolymérisent en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres. [8] L'introduction de tels oxydes provoque une rupture de ponts Si-O-Si par exemple pour un verre de silice pure ce qui engendre la formation d'oxygènes non-pontant selon le principe suivant (figure 2).

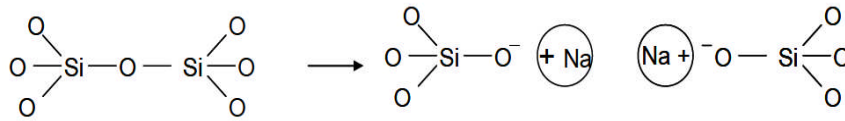


Figure 2: Formation d'une paire d'oxygènes non pontant. [9]

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

Les oxydes modificateurs de réseau dépolymérisent le réseau vitreux, ainsi, le verre sera moins visqueux, sa température de transition vitreuse sera plus faible et son coefficient de dilatation sera plus important que celui de la silice pure. [9]

3/Les cations intermédiaires : peuvent avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre [8]. Prenons l'exemple de la figure 2 et ajoutons de l'alumine Al_2O_3 . On a déjà une rupture de pont et sachant que les rayons ioniques d' Al_3^+ et Si_4^+ sont proches, l'atome d'Aluminium s'insère dans le réseau vitreux (site tétraédrique) et l'ion Na^+ sert d'ion compensateur de charge. Ainsi, pour qu'un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu'il trouve dans son environnement un compensateur de charge (figure 2). De plus, dans le cas où il y a autant d'atomes Na que d'atomes Al , il n'y a plus d'oxygènes non pontant.

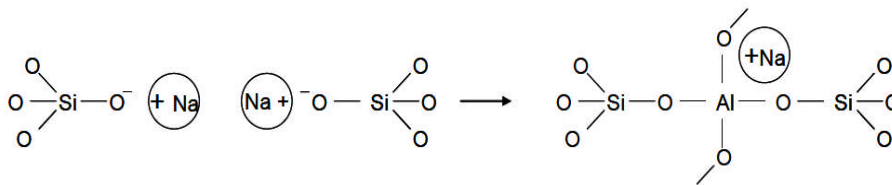


Figure 3 : Insertion d' Al_2O_3 dans le réseau.

Dans ce cas il y a l'introduction de l'alumine qui est un oxyde intermédiaire dans une matrice de silice sans compensateur de charge : l'alumine se comportera comme un oxyde modificateur. [9]

II. Classification des verres :

II.1 Verres naturels :

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

II.2 Verres artificielles :

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance pratique: les verres inorganiques à base d'oxydes, surtout les silicates sont les plus importants. [10]

II 2.1 Verres d'oxydes lourds :

Les verres d'oxydes lourds, d'élaboration classique, ont une transparence limitée à 5-6 μm dans l'infrarouge sous forme de hublots de quelques millimètres d'épaisseur, ce qui interdit leur utilisation en fibre au-delà de 2-3 μm . [11] Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique. [12]

II.2.2 Verres d'halogénures :

Le fluorure de Béryllium BeF_2 est un «formateur» de réseau isostructural affaibli de la silice, la structure est formée de tétraèdres (BeF_4).

Le verre de BeF_2 et les fluorobéryllates, isostructuraux des silicates ont eu un intérêt théorique. Ils ont pris ensuite une grande importance pour leurs propriétés optiques exceptionnelles qui en ont fait de très bons candidats comme matériaux pour lasers de grande puissance envisagés notamment pour la fusion thermonucléaire.

Les verres de fluorozirconates ont des propriétés optiques intéressantes.

Les verres HF-RFn ou R est un élément de valence 2 ou 3 ont un intérêt théorique.

Des verres mixtes oxy-fluorés tels les fluoroborates et fluorophosphates ont été préparés pour leurs propriétés optiques. [10]

II.2.3 Verres de chalcogénures :

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments du VIème groupe (S, Se, Te) pouvant être associés aux éléments du IVème groupe (Si, Ge) ou Vème groupe (P, As), ils forment également des verres binaires (As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , ...) ou ternaires ($As_2S_3-Ag_2S$, $Sb_2S_3-Ag_2S$, $B_2S_3-Li_2S$, etc.)

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont intéressants par leurs propriétés optiques de transmission dans l'infrarouge, par exemple : As_2S_3 vitreux possède une bonne transmission dans l'infrarouge.

II.2.4 Verres métalliques :

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

a. Alliages métal – métalloïde :

$(M_1M_2\dots)_{80}(m_1m_2\dots)_{20}$ où M_i est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni,

m_n et m_i un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

b. Alliages métal – métal :

Exemples: $Mg_{65}Cu_{35}$, $Au_{55}Cu_{45}$, $Sn_{90}Cu_{10}$, $Zr_{72}Co_{28}$, $Zr_{50}Cu_{50}$.

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

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Une vitrification superficielle de tels alliages par laser permet de les utiliser comme revêtement anti-corrosion. [10]

III-Les verres d'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 a été considéré comme formateur de verre d'après Zacharizen en 1928[13]. Kordes rapporte qu'il a obtenu un verre pur Sb_2O_3 sous certaines conditions : fusion en celle scellée et hypertrempe [14].

Dubois a étudié des verres à base d'oxyde d'antimoine avec divers halogénures, notamment les halogénures d'alcalin et alcalinoterreux (SrCl_2 , BaCl_2) et des halogénures de métaux de transition (MnX_2 , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). [11]. Pr : Marcel Poulain et Michel Poulain avaient synthétisé des verres Sb_2O_3 par différentes méthodes tels que : Sb_2O_3 -CuI-Pb (Cl, Br ou I) [15].

Récemment Pr : M.T Soltani 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).

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

*Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μm .

*Présentent des indices de réfraction supérieure 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). [12]

III.1 La structure d'oxydes d'antimoine :

L'antimoine (Sb), 51^e élément du tableau de Mendeleïev, est un semi métal de couleur gris-argenté. Connue et utilisée depuis l'Antiquité, il est peu répandu sur le plan minier. [16]

L'antimoine forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes :

-Trioxyde d'antimoine Sb_2O_3

-Tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4

-Pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

Le trioxyde d'antimoine se produit lorsqu'on chauffe de l'antimoine ou du Sulfure d'antimoine au contact de l'air. C'est une poudre blanche qui, lorsqu'on la chauffe, prend une couleur jaune, mais redevient blanche en se refroidissant il fond au rouge sombre en un liquide jaunâtre, qui se solidifie en une masse grise analogue à l'amiante. Il est volatil et peut être sublimé. Si on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine non volatil. [17]

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. [18]

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. [19]

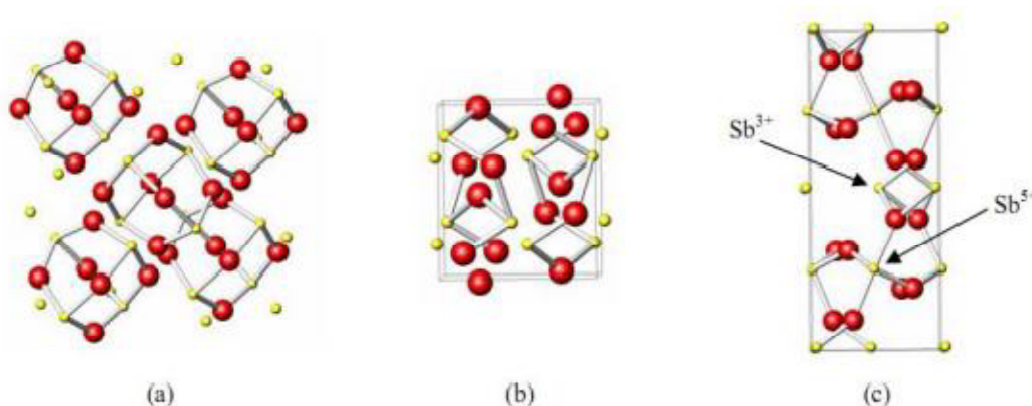


Figure 4:Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite. [18]

III.2 L'oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc, appelé blanc de zinc, est une poudre blanche préparée par combustion de la vapeur de zinc. [20]

Propriétés :

Poudre blanche, inodore, absorbe le dioxyde de carbone dans l'air. A la plus grande absorption ultraviolette de tous les pigments commerciale ; soluble dans les acides et les bases. Insolubles dans l'eau et d'alcool. Incombustible ; non toxique sous forme de poudre. [21]

Grâce à ces propriétés, l'oxyde de Zinc se retrouve dans diverses applications :

Composés de caoutchouc et de plastique :

- Dans les composés de caoutchouc et de latex, l'oxyde de zinc a un rôle d'activateur du processus de vulcanisation.
- sert d'agent renforçant pour accroître la durabilité et la résistance à l'abrasion des composés.
- aide à protéger les caoutchoucs et les plastiques (en particulier les articles extérieurs en polypropylène soumis aux intempéries) contre les effets dommageables des rayons UV.
- L'oxyde de zinc confère aux divers types de caoutchoucs et de plastiques des propriétés de résistance à la chaleur.

Peintures et produits de revêtements :

- L'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment et est aussi un excellent brillanteur.
- Grâce à son pouvoir absorbant des rayons UV, l'oxyde de zinc retarde la décoloration de la peinture et des produits de revêtement.
- L'oxyde de zinc prévient la formation de moisissures.

Céramique et verre :

- L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des glaçures et agit à titre d'opacifiant ou d'agent de blanchiment.
- Grâce à son faible coefficient d'expansion thermique, l'oxyde de zinc accroît la résistance aux chocs thermiques et mécaniques, plus particulièrement dans le cas du verre.
- L'oxyde de zinc rehausse la couleur et la clarté des frites de verre.
- En raison de son indice de réfraction élevé, l'oxyde de zinc est un matériau brut idéal pour la fabrication de verre optique.

- Dans l'industrie des varistances et des ferrites, l'oxyde de zinc est utilisé pour fabriquer les pièces de céramique qui offrent une protection contre les surtensions dues à la foudre et les surtensions des circuits électriques. [22]

L'oxyde de zinc (ZnO) : augmente l'éclat et l'élasticité des verres. [23]

Augmente la dureté des verres de silicates. [10]

III.2 L'oxyde de Plomb:

L'oxyde de plomb est un métal secondaire d'une couleur jaune ou rouge. Il est, à température normale, solide, et se retrouve sous forme de cristaux ou de poudre. L'oxyde de plomb peut être préparé en chauffant du plomb dans l'air à environ 600°C. Il peut aussi être formé à la décomposition thermique du nitrate de plomb, ou du carbonate de plomb. L'oxyde de plomb peut se présenter sous deux polymorphes, soit deux formes différentes (la litharge, qui est habituellement rouge, ou le massicot, qui est habituellement jaune), qui dépendent du chauffage et du refroidissement effectués durant la formation de l'oxyde. L'oxyde de plomb(II) est un ampholyte, soit une substance qui peut réagir ou se comporter comme un acide ou une base. Lorsqu'il est en présence d'acides ou de bases, il forme des ions de plomb 2+ (sels). [23]

PbO augmente l'indice de réfraction (utilisation dans le verre dit «cristal») et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80) % il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X. Il diminue T_g, et favorise la séparation des phases: d'où son emploi comme opacifiant dans certains émaux. [10]

Les oxydes de plomb sont utilisés pour la fabrication du cristal. Leur présence contribue à donner au verre un bel aspect de brillance et améliore la sonorité du verre. Ils sont aussi présents dans les verres destinés aux secteurs de l'électronique et de l'optique. D'autres métaux lourds (As, Sb, Te, Ge...) sont également utilisés pour augmenter l'indice de réfraction des verres dits « d'oxydes lourds» et étendre la transmission dans l'infrarouge.

*Chapitre II : Elaboration et
caractérisations des verres*

II.1 Synthèse des verres :

II.1.1 Produits de départ :

Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de Fluka. Ils ont rassemblés dans le tableau :

Produit de départ	Mass molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (°C)
Sb ₂ O ₃	291,5	5,2	656
Li ₂ CO ₃	73,88	2,6	720
PbCO ₃	267,21	6,6	888
ZnCO ₃	81,408	5,61	1975

Tableau 2 : caractéristique physicochimiques des produits de départ.

II.12 Choix de creuset :

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

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

- Creuset en sodocalcique : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur 40% (mol) dans la composition de verre. Ils sont déformés lors de la synthèse des verres. la température de ramollissement ce creuset est voisine de 800°C.
- Creuset en silice : Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recoure aux creusets de silice, qui peuvent résistés à températures de fusion supérieure à 1200°C.

Tous nos verres ont été synthétisés dans des tubes en sodocalcique.

II.1.3 Synthèse des verres :

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 5g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'erreur commise sur les pesées étant 1mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN Figure (1), de précision 10⁻⁴g. Le mélange est

ensuite mis dans des creusets sodocalcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre.



Figure 1 : Balance automatique

❖ **La fusion de verre:**



Figure 2 : Bec benzène à 800°C

Le creuset est chauffé à température voisinant 900°C sur une flamme d'un bec benzène, figure(2).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. 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 quatre heures à une température égale à $T_g - 20^\circ\text{C}$.

❖ **Recuit du verre:**

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

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au-dessous de T_g), pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidi avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante. On a utilisé une étuve de type Heraeus qui a une température maximale de 310°C voir la figure (3).



Figure 3: étuve de recuit de type Heraeus

❖ **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 des polisseuses. On a utilisé une machine de type PRESI voir la figure (4) à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries ont été utilisés successivement :240-800-1200,(du plus grossier au plus fin).

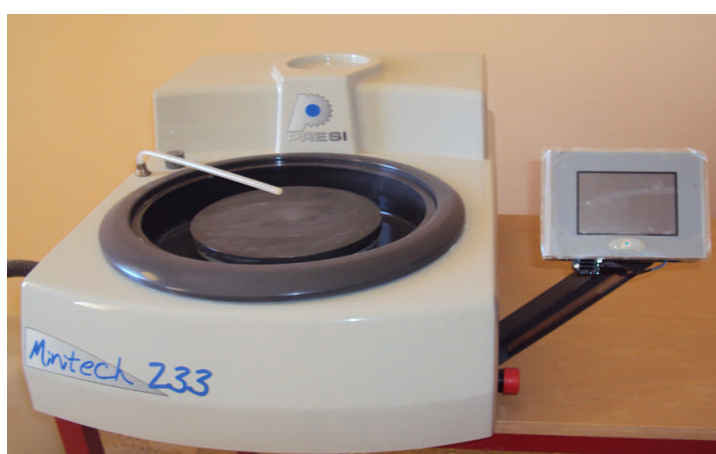


Figure 4 : Polisseuse

II.2 Méthodes de caractérisation des verres:

II.2.1 Modules élastique :

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les déformations subies par un objet et le système de forces qui lui est appliqué. En pratique, si on se limite aux petites déformations, l'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain nombre de types de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes. Ces déformations simples sont l'extension uniaxiale, le cisaillement simple et la compression uniforme (ou hydrostatique).

Les constants élastiques usuels sont généralement : Module d'Young (**E**), module de rigidité (**k**), module de cisaillement (**G**), et coefficient de Poisson (**ν**). [25]

Le verre est un corps hookéen parfait ; la déformation est proportionnelle à la contrainte jusqu'au niveau où se produit la rupture. Celle-ci survient brutalement sans être précédée par une phase de déformation plastique ; on dit qu'il y a fracture fragile. [5]

❖ Principe expérimental:

1. Propagation des ultrasons :

On peut déterminer ces modules élastiques à partir de nombreuses techniques conventionnelles (mécaniques) comme les essais de compression et de traction, ce sont destructifs. Une autre méthode non destructive comme Ultrasons basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié.

- On appelle onde longitudinale, une onde dont la direction de la déformation est identique à celui de la propagation.
- On appelle onde transversale, ou onde de cisaillement, toute onde dont la déformation a pour direction la normale à la direction de propagation.

Les ultrasons sont des vibrations élastiques, de fréquence comprise entre 20 kHz et 100 MHz, qui se propagent dans des milieux fluides ou solides. Elle est caractérisée

par sa longueur d'onde, c'est-à-dire la distance parcourue par l'onde pendant une période. [26]. cette méthode est dite : Pulse-écho.

Dans le montage le générateur fournit l'impulsion électrique. Cette impulsion est transmise à la sonde qui la transforme en onde ultrasonore longitudinale ou transversale de fréquence déterminée. La sonde est placée en incidence normale sur la lame d'échantillon que nous souhaitons étudier. L'onde créée est donc réfléchiée par le matériau et captée par la sonde qui la retranscrit en signal électrique enregistré par l'oscilloscope. L'étude des enregistrements de l'oscilloscope permet de déterminer un certain nombre de paramètres intéressants. [27]. La mesure du ΔT (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:

$$V = \frac{e}{\Delta T} \quad (\text{II.1})$$

e : l'épaisseur de l'échantillon.

ΔT : temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs.

L'épaisseur a été déterminée par l'outil de Palmer.

Ainsi, grâce à deux transducteurs différents, les valeurs des vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales sont obtenues et permettent de déterminer les modules élastiques : [28]

Si la contrainte est une traction simple uniaxiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement appelé module de Young E :

$$E = \rho V_T^2 \frac{1}{\nu} \quad (\text{II.2})$$

Le coefficient de Poisson exprime le rapport entre la déformation longitudinale et la déformation transversale. Il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il est calculé à partir de la relation :

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module de compression K :

$$K = - \left(\frac{\Delta P}{\Delta V/V} \right) \quad (\text{II.4})$$

Le module de cisaillement exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte :

$$G = \rho \quad (\text{II.5})$$

Le module longitudinal qui exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée est calculé à partir de la relation :

$$L = \rho \quad (\text{II.6})$$

Avec ρ représentant la densité du matériau.

V_L, V_T : les vitesses longitudinale et transversale.

Et d'autre module, on peut évaluer la température de Debye :

$$\theta_D = \left(\frac{h^3}{k} \right)^{1/3} V_s \quad (\text{°K}) \quad (\text{II.7})$$

Où h est la constante de Planck, k : constante de Boltzmann ; Nombre d'atomes de la composition chimique, N_a : Nombre d'Avogadro, V_a : Volume molaire.

V_s représente la vitesse moyenne de propagation des ondes sonores dans un matériau. Elle est calculée selon la formule :

$$V_s = \left[\frac{K}{\rho} + \frac{2}{3} \frac{G}{\rho} \right]^{1/3} \quad (\text{m/s}) \quad (\text{II.8})$$

Le montage de mesure est composé de:

- Le générateur utilisé est un générateur d'impulsions électriques qui fournit le signal électrique de départ. Il est relié à une sonde ultrasonore et à un oscilloscope numérique.
- L'oscilloscope numérique permet de visualiser le signal électrique de départ et les signaux électriques correspondant aux échos.
- Les sondes sont composées d'éléments appelés transducteurs. Les transducteurs ont pour propriété de transformer une forme d'énergie en une autre. Dans le cas de l'échographie, ils transforment un signal électrique en onde ultrasonore ainsi qu'une onde ultrasonore en signal électrique. Pour cela, ils utilisent l'effet piézoélectrique d'un cristal de quartz.

L'effet piézoélectrique :

Cet effet est dû aux propriétés particulières de certains cristaux comme le quartz qui se polarisent lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et qui se déforment lorsqu'on leur applique un champ électrique. En effet, le quartz se comprime lorsqu'il est chargé et se charge lorsqu'il est comprimé.

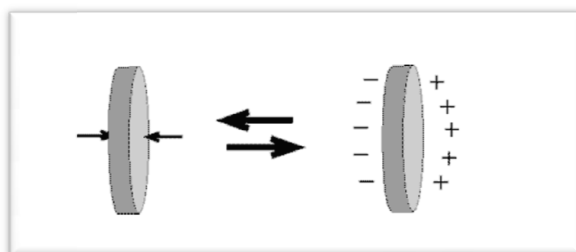


Figure 5 :L'effet piézoélectrique

Ceci s'explique par le fait que les charges, dans de tels cristaux au repos, sont séparées mais disposées symétriquement, donc la neutralité du cristal est respectée. Lorsqu'on applique une pression, il y a perte de la symétrie, donc orientation des charges et apparition d'une tension. A l'inverse, lorsqu'on applique un champ électrique, il se crée une force importante qui cause un déplacement de quelques nanomètres dans le cristal. Le cristal piézoélectrique est excité par l'impulsion électrique fourni par le générateur à la manière d'une cloche que l'on frappe. Ainsi, le

signal électrique transmis au transducteur entraîne alternativement la compression et la décompression du quartz, ce qui génère une onde. Cette onde peut être longitudinale ou transversale selon la façon dont est excité le quartz.

Le transducteur étant accolé au milieu à étudier, l'onde acoustique pénètre et se propage. Si la face arrière du milieu à étudier est parallèle à la face d'entrée, on récupère une série d'échos résultants des réflexions multiples de l'onde acoustique incidente. [26].Figue(6)

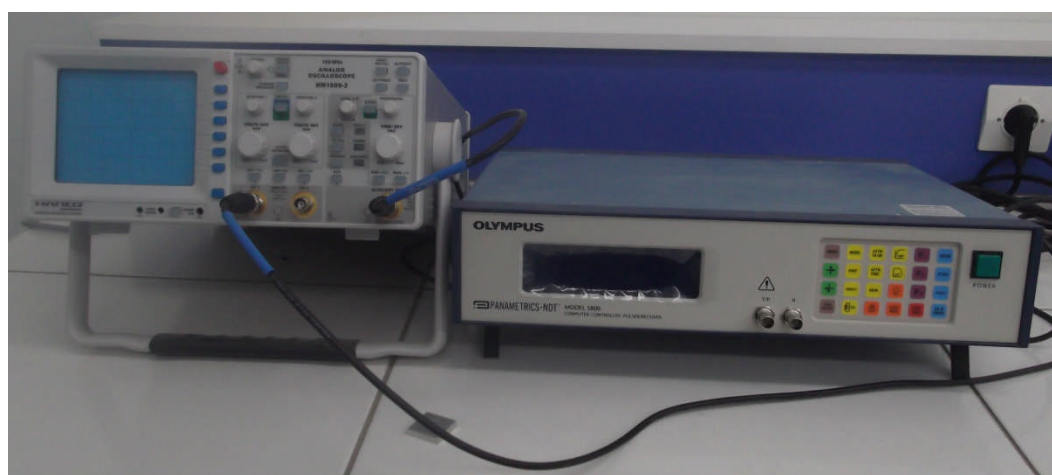


Figure 6 : méthode pulse-écho

2. Lamicrodureté[29] :

La dureté est un paramètre permettant de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise.

Dans notre cas on a utilisé la microdureté Vickers (Figure7). Cet essai est appliqué principalement aux métaux et aux céramiques, mais peut l'être également appliqué aux verres avec de très faible charge.

Le principe de cette essai est défini sur la figure(7), on utilise comme pénétrateur un diamant épointé de forme pyramidale a base carrée et d'angle 136° entre deux faces opposées.

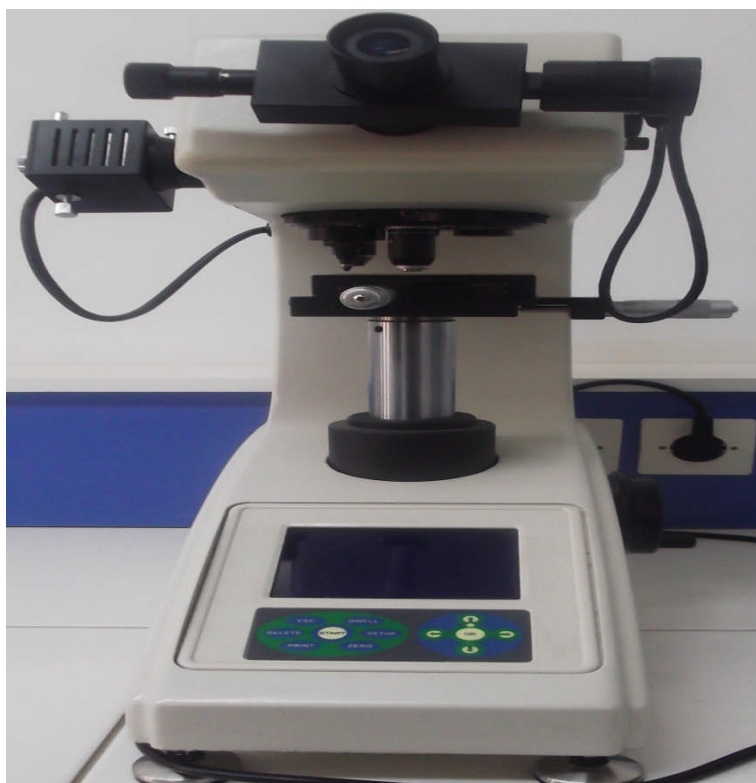


Figure 7 : Microduremètre Vickers.

La force appliquée en 10 à 15 s, sans à-coup, jusqu'à sa valeur maximale .Elle est ensuite retirée.la pyramide laisse alors une empreinte de forme pyramidale figure(8).

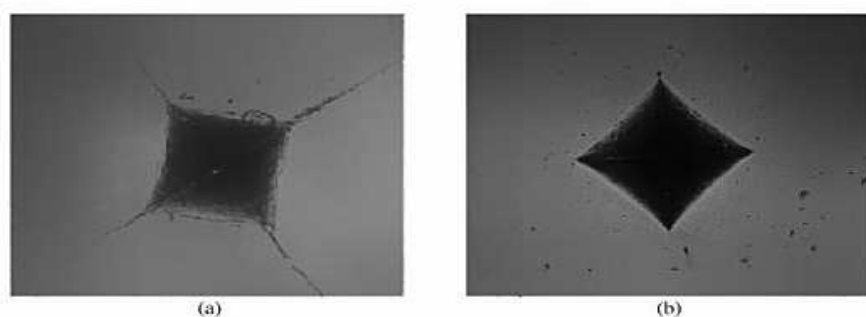


Figure 8 : Empreinte de dureté Vickers :(a) dans un matériau fragile ;(b) dans un matériau ductile.

Pour les charges comprises entre 100 et 1000 N, la charge est sans influence sur la mesure de dureté .pour deséchantillons dont la surface ne peut être que légèrement

endommagée, de plus faibles force sont préconisées, entre 2 et 50N : on parlera alors d'essai de dureté Vickers sous charge réduite .Pour des charges inférieures à 2 N , on parle de microdureté Vickers. Un tel essai est approprié pour la mesure de dureté des grains individuels d'un polycristal par exemple.

La diagonale de l'empreinte est mesurée. La valeur moyenne des deux diagonales est utilisée si le matériau est anisotrope.

La mesure de dureté Vickers est définie par :

$$H_V = \frac{F}{d^2} \quad \text{(II.9)}$$

(F en [N] et den [mm]).

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce chapitre on regroupe les résultats et leurs interprétations. Dans la première partie on présente les résultats des mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasons dans les verres élaborés et les calculs des modules élastiques. Dans la deuxième partie, on présente les mesures de la microdureté des échantillons.

III.1 Le domaine vitreux :

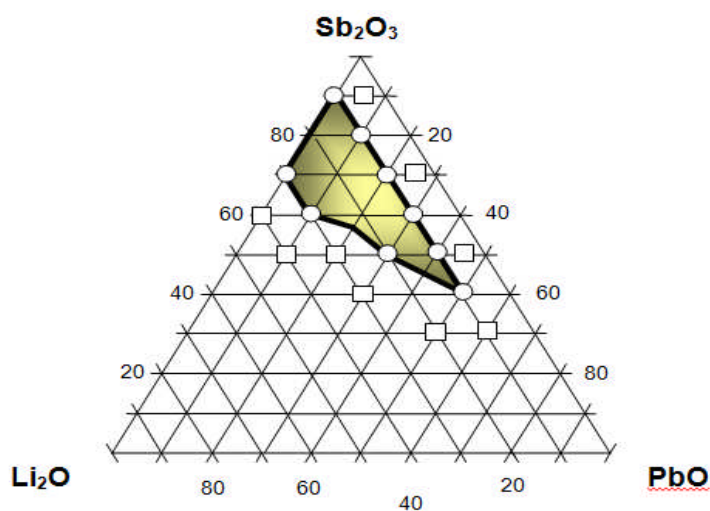


Figure 1: Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$

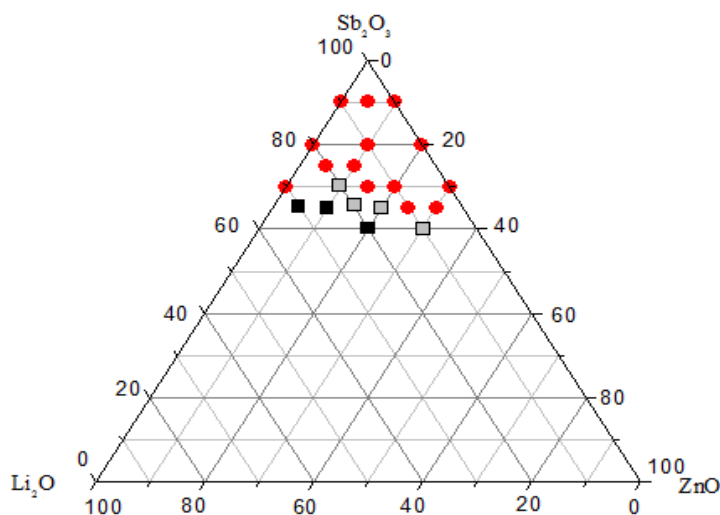


Figure 2 : Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$

Les figures 1,2 représentent les zones vitreuses pour les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$. D'après le travail de M, Soltani, il est montré l'existence de verre ternaire dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$. La figure 1 représente le domaine dans

lequel il a trouvé. On remarque que le domaine n'est pas large et le pourcentage de la proportion molaire de PbO et ZnO atteint 50% et 30% pour Li₂O respectivement.

Dans ce travail nous avons pris la ligne qui contient 10% du lithium.

D'autre part dans sa thèse, Soltani a fait une étude détaillée des mesures de températures caractéristiques des verres des systèmes Sb₂O₃-20M₂O-PbO ou M=Li, Na ou K. Les courbes de DSC du système Sb₂O₃-10Li₂O-PbO et Sb₂O₃-10Li₂O-ZnO sont représentés dans la figure 3 et 4. Les températures caractéristiques des verres sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

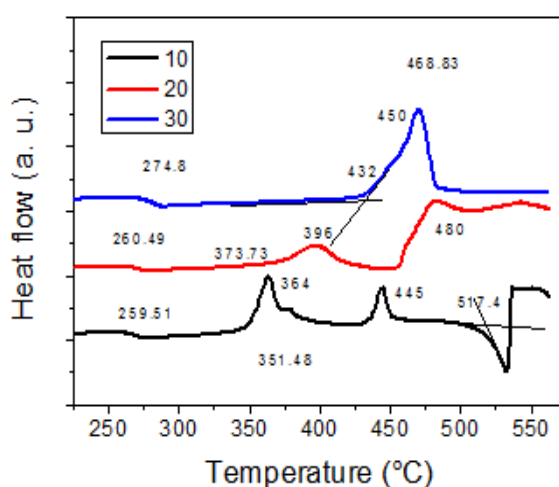


Figure 3: Courbes de DSC du système Sb₂O₃-Li₂O-PbO

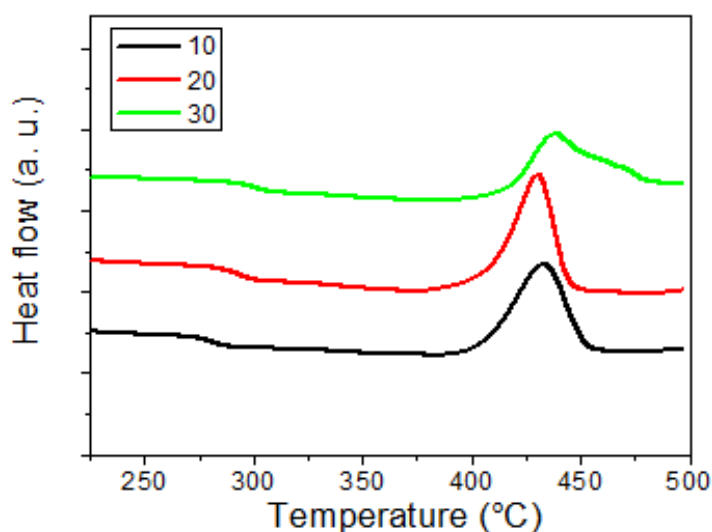


Figure 4 : Courbes de DSC du système Sb₂O₃-Li₂O-ZnO

Composition vitreuse (en % molaire)	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g
80 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-10PbO	274.8	432	486.83	157.2
70 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-20PbO	260.49	373.73	396	113.24
60 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-30PbO	259.51	351.48	364	91.97

Tableau 1 : Températures caractéristiques dans le système Sb₂O₃-Li₂O-PbO

Composition vitreuse (en % molaire)	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g
80 Sb ₂ O ₃ -10Li ₂ O-10ZnO	275	401	433	126
70 Sb ₂ O ₃ -10Li ₂ O-20ZnO	285	405	430	120
65 Sb ₂ O ₃ -10Li ₂ O-25ZnO	292	408	438	116

Tableau 2 : Températures caractéristiques dans le système Sb₂O₃-Li₂O-ZnO

D'après les valeurs de températures caractéristiques, on remarque que l'introduction de PbO dans la composition fait diminuer la température de transition vitreuse T_g. La stabilité thermique des verres calculée à partir de la largeur $\Delta T = T_x - T_g$ diminue aussi avec l'introduction de PbO. Souvent la température de transition vitreuse exprime la rigidité et la cohésion dans le verre. Un verre plus rigide présente une valeur importante de T_g comme le cas de SiO₂. Par contre, l'effet inverse est signalé dans les verres contenant ZnO. C'est-à-dire, une augmentation de T_g avec l'addition de ZnO. Cela pourra être expliqué en premier lieu, par la force des liaisons Zn-O nettement supérieurs aux liaisons Pb-O.

III.2 Etude les propriétés élastiques des verres :

❖ Mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasons et les modules élastiques :

II.2.1 les vitesses de propagation des ondes ultrasons :

Les vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres ont été mesurées par la technique pulse-écho décrite dans le deuxième chapitre. La technique permet de mesurer la période T_L ou T_T entre deux échos successifs qui apparaissent dans l'écran de l'oscilloscope. Les vitesses V_L et V_T sont calculés à partir de l'équation exprimant la vitesse du son dans un milieu d'épaisseur d :

$$V = \frac{d}{T} \quad \text{---(III-1)}$$

-La vitesse onde longitudinales : $V_L = \frac{v}{\lambda}$ (III-2)

-La vitesse onde transversales : $V_T = \frac{v}{\lambda}$ (III-3)

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4 :

PbO(% mol)	ρ (g/cm ³)	d (mm)	T _L (μ s)	T _T (μ s)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	—
5	5.093	2.1	1.45	2.41	2896.55	1742.73	1.66
10	5.042	2.32	1.68	2.86	2761.90	1622.37	1.70
15	5.129	2.41	1.75	2.95	2754.28	1633.89	1.68
20	5.237	2.43	1.71	2.94	2842.10	1653.06	1.71
25	5.35	2.09	1.5	2.56	2786.66	1632.81	1.70
30	5.44	1.91	1.3	2.22	2938.46	1720.72	1.70
40	5.58	2.48	1.63	2.80	3042.94	1771.42	1.71

Tableau 3 : Vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres du système Sb₂O₃-Li₂O-PbO.

ZnO (% mol)	ρ (g/cm ³)	d (mm)	T _L (μ s)	T _T (μ s)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	—
0	5.021	1.47	0.985	1.73	2984.77	1699.42	1.75
5	5.011	1.97	1.39	2.43	2834.53	1621.39	1.74
10	4.99	1.9	1.34	2.22	2835.82	1711.71	1.65
15	4.986	1.68	1.05	1.9	3200	1768.42	1.80
20	4.965	1.63	1.07	1.74	3046.72	1873.56	1.62

Tableau 4 : Vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres du système Sb₂O₃-Li₂O-ZnO

D'après les valeurs de vitesse longitudinale et transversales, on remarque que V_L et V_T diminuent quand la concentration de PbO ou ZnO passe de 0 à 10 (% mol).

Au-delà de 15 (% mol.) de ZnO ou PbO, une nette augmentation de la vitesse V_L et V_T est observée. On pourra juste noter que les verres contenant 5 et 25 (% mol.) de PbO, ne sont pas de bonne qualité (présentant des cristallites) et cette anomalie a une nette influence sur les mesures élastiques. Donc, dans la suite de nos interprétations, les points représentant ces verres, ne sont plus pris en considération.

L'augmentation des vitesses ultrasonores peut indiquer qu'il y a une augmentation de la densité d'empilement ou de l'augmentation de la force de liaison interatomique c.à.d. l'espacement entre les atomes. Généralement, les liaisons faibles se font généralement avec des longueurs interatomiques grandes et donc la vitesse

depropagation des ondes ultrasonore sera plus lente que pour les fortes forces de liaison.

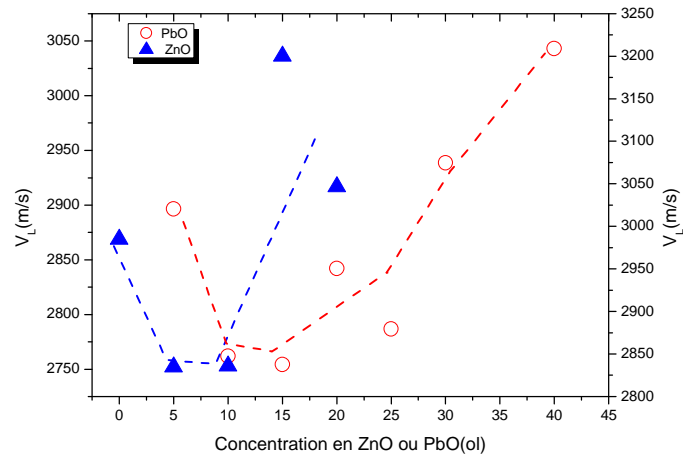


Figure 5: Vitesse longitudinale V_L des verres $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ et $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$

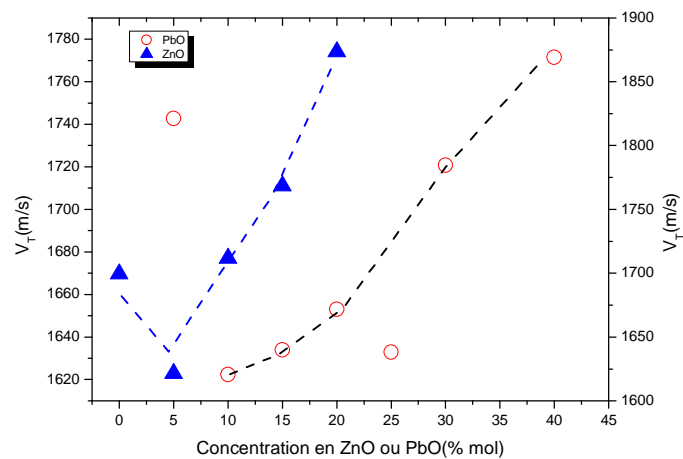


Figure 6: Vitesse transversale V_T des verres du système $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ et $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$

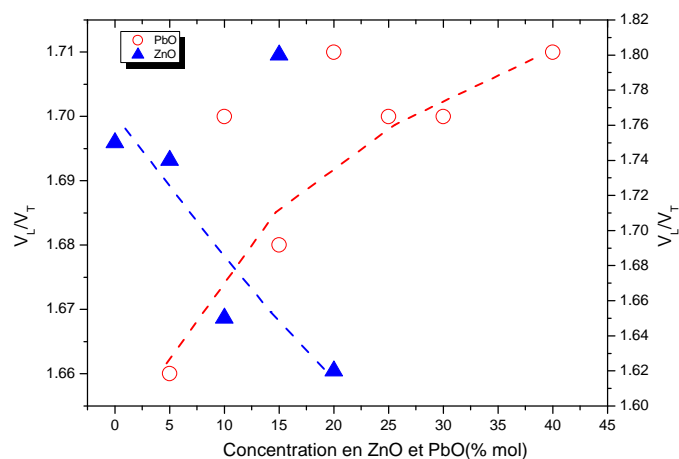


Figure 7 : Variation de V_L/V_T on fonction de taux molaire de PbO et ZnO

A partir de la figure on remarque que le rapport V_L/V_T augmente linéairement avec l'augmentation de concentration pour le PbO, et diminue pour le ZnO.

II.2.2 les modules élastiques :

Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales permettent de calculer les grandeurs élastiques à partir des relations évoquées dans le deuxième chapitre, les résultats obtenus dans le tableau 4 et 5 pour les verres contenant PbO et ZnO respectivement :

PbO (%mol)	E (GPa)	G (GPa)	L (GPa)	K (GPa)	ν
5	36.42	14.97	41.36	21.39	0.21
10	32.82	13.27	38.46	20.76	0.23
15	33.64	13.69	38.90	20.65	0.22
20	35.61	14.31	42.30	23.22	0.24
25	35.33	14.42	41.54	22.52	0.23
30	39.91	16.10	46.97	25.49	0.23
40	43.55	17.50	51.66	28.32	0.24

Tableau 4: Modules élastiques des verres du système $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$.

ZnO(%mol)	E (GPa)	G (GPa)	L (GPa)	K (GPa)	ν
0	36.54	14.5	44.73	25.39	0.26
5	33	13.17	39.51	21.94	0.25
10	35.37	14.32	41.31	22.2	0.234
15	38.15	15.6	43.79	23	0.223
20	41.15	17.06	46.03	23.28	0.205

Tableau 5 : Modules élastiques des verres du système $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$

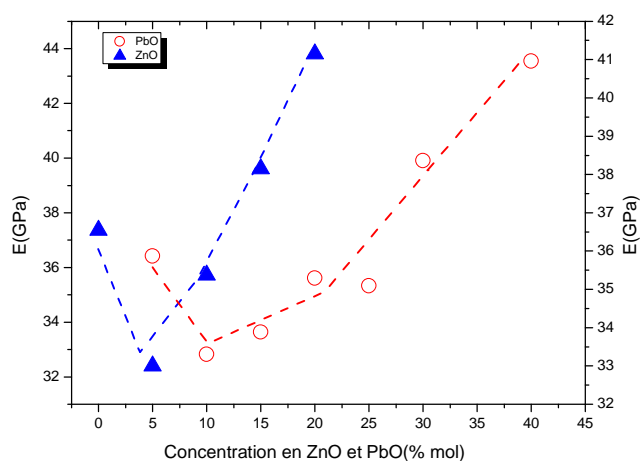


Figure 8: Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de ZnO et PbO

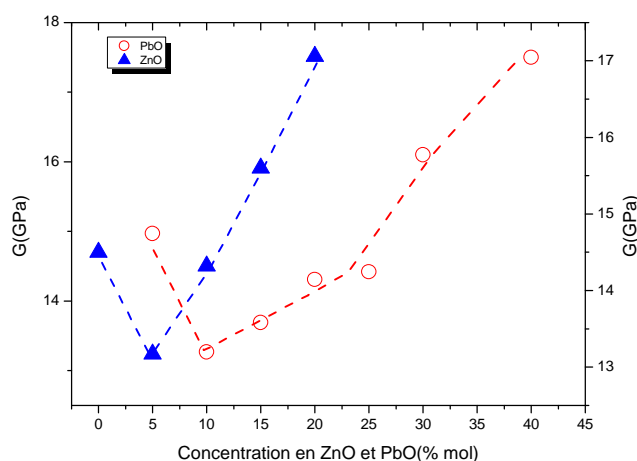


Figure 9 : Evolution du module de cisaillement en fonction de la concentration molaire de ZnO et PbO

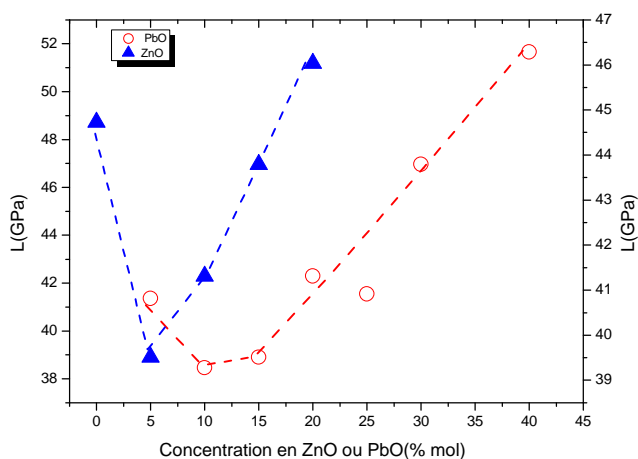


Figure 10 : Evolution du module longitudinal des verres en fonction de la concentration molaire de ZnO et PbO

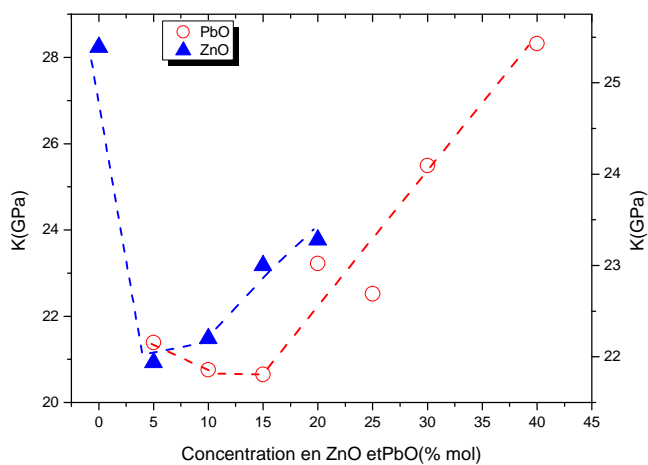


Figure 11 : Evolution le module volumique en fonction de la concentration molaire de ZnO et PbO

D'après les figures 8, 9, 10 et 11, on remarque que les modules d'élasticité E, G, L et K ont pratiquement le même comportement. Ils diminuent lorsque la concentration des oxydes (PbO et ZnO) passe de 0 à 15 (% mol.) et augmentent pour des taux supérieurs à 15 (% mol.).

Interprétation :

Si on se réfère aux verres traditionnels, les constantes d'élasticité de la silice qui sont classées dans la catégorie des verres durs [30] ont les valeurs suivantes: $E = 72\text{GPa}$, $K = 37\text{GPa}$, $G = 30,5\text{GPa}$ et $\nu = 0,17$, et par la comparaison, les constantes d'élasticité des verres d'antimoine qui font partie des verres d'oxydes lourds représentent des valeurs faibles, tel que: $E = 40\text{GPa}$, $K = 23\text{GPa}$, $G = 12\text{GPa}$ et $\nu = 0,27$. Cette différence réside essentiellement à la taille nettement supérieure de l'ion Sb comparativement à celui du silicium. Cette différence implique une liaison très forte de Si-O par rapport à celle de la liaison Sb-O. Cela implique que la rigidité des unités structurales du réseau vitreux de l'oxyde d'antimoine est nettement faible à celle du tétraèdre pyramidal des unités structurales du réseau vitreux de la silice.

De plus, les éléments lourds tels que Sb et Pb qui en une paire libre S^2 , sont des ions facilement polarisables et déformables aux ondes ultrasonores et donc ils présentent des modules assez faibles comparativement aux verres traditionnels à base de silice ou de phosphate.

L'addition de l'ion alcalin Li dans les verres provoque un affaiblissement de la structure à cause de la formation des oxygènes non pontant qui dépolymérise le réseau vitreux [12].

Il a été mentionné que Pb^{2+} joue un double rôle dans les verres [25,26]. Dans les verres de silice, il y a formation des unités octaédriques $[\text{PbO}_6]^{2-}$ pour certaines teneurs de PbO. Mais lorsque le taux de PbO augmente, il agit formateur de réseau. Par contre, un rôle totalement inverse a été signalé dans les verres silicatés.

Donc ce que l'on déduit dans cette partie, est que le PbO joue le rôle de modificateur de réseau en raison de la diminution des modules élastiques (5-10 % mol).

La formation des unités structurales $[\text{PbO}_4]$, pourra être la cause de l'augmentation des modules élastiques de nos verres. En effet, PbO pourra être introduit en unités tétraédriques $[\text{PbO}_4]$ en formant des liaisons Sb-O-Pb, ce qui augmente la rigidité du verre avec la formation d'oxygènes pontant.

De même manière pour le ZnO, il joue le rôle de modificateur dans l'intervalle de

[0-5] (% mol) parce qu'il construit la structure $[ZnO_6]$, les modules élastique sont diminué et le verre sera moins rigide. Par contre dans l'intervalle [5-20] (% mol), l'oxyde se comporte comme formateur sous forme de $[ZnO_4]$, donc on peut dire que le ZnO fait augmenter l'élasticité des verres.

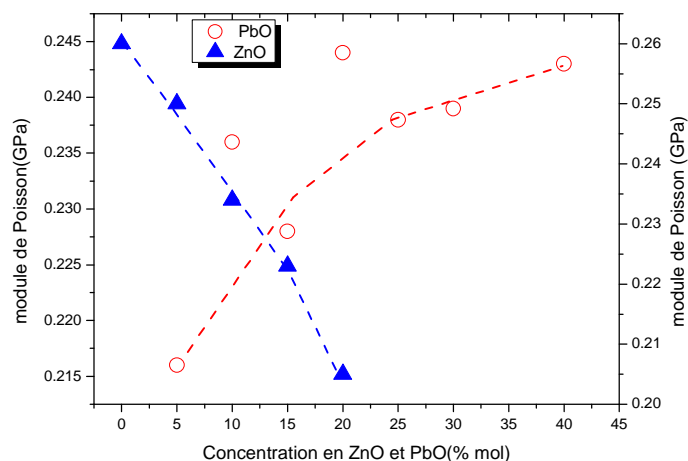


Figure 12 : Evolution de module de Poisson en fonction concentration de ZnO et PbO

D'après la figure 12 on remarque que le module de poisson augmente pour le PbO en passant de 0.215 à 0.242 et il diminue de 0.245 à 0.215 pour les verres contenant ZnO. L'augmentation du coefficient de poisson suggère la diminution de la rigidité alors que sa diminution suppose une structure vitreuse plus rigide. Cette évidence pourra en effet être expliquée par la différence de taille des ions de plomb nettement supérieurs à celle du zinc. Donc, les verres contenant PbO sont plus déformables que les verres contenant ZnO. Un coefficient de poisson faible signifie que pour un allongement donné il se produit seulement une faible contraction transversale, donc une structure vitreuse rigide [12].

II.2.3 Température de Debye :

La température de Debye est un paramètre important dans un solide. Elle est exprimée pour décrire les propriétés résultant des vibrations atomiques [31]. La relation (II.7)

représente la température de Debye, qui est calculable à partir de la connaissance des variables dans les deux tableaux suivant.

L'accroissement de la valeur de la température de Debye implique une augmentation de la rigidité du système de verre [32].

Composition vitreuse en % molaire	P	V _a (cm ³)	V _s (m /s)	M _a (g /cm ³)	θ _D (°k)
85 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O- 5 PbO	4.65	52.565	1.9274	259.15	215.8263
80 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O- 10 PbO	4.5	51.255	1.7984	258.43	200.8724
75 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O- 15 PbO	4.35	49.719	1.8095	255.01	201.8793
70 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O- 20 PbO	4.2	48.042	1.8340	251.6	204.5649
65 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-25 PbO	4.05	46.386	1.8103	248.17	201.8376
60 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O- 30 PbO	3.9	44.99	1.9079	244.75	212.2072
50 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O- 40 PbO	3.6	42.63	1.9652	237.91	216.6796

6-Les paramètres caractéristiques de température de Debye de système Sb₂O₃-Li₂O-PbO.

Composition vitreuse en % molaire	P	V _a	V _s	θ _D (°k)
90 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-0 ZnO	4.8	52.832	1.8889	213.4129
85 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-5 ZnO	4.65	50.842	1.8015	203.9849
80 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-10 ZnO	4.5	48.952	1.8925	214.6477
75 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-15 ZnO	4.35	46.884	1.9704	224.1797
70 Sb ₂ O ₃ -10 Li ₂ O-20 ZnO	4.2	44.968	2.0675	235.7456

7-Les paramètres caractéristiques de température de Debye de système Sb₂O₃-Li₂O-ZnO.

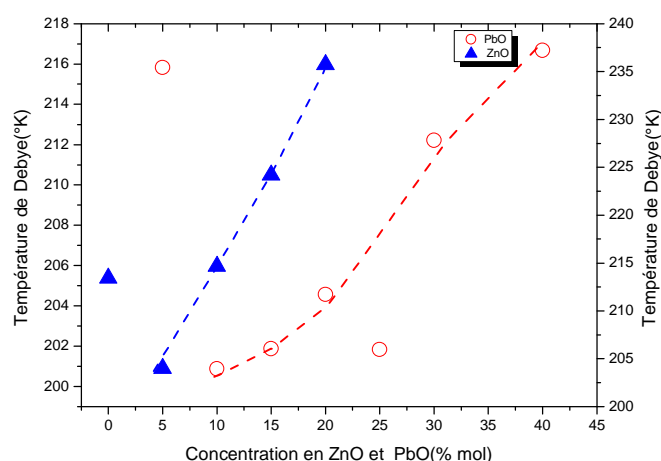


Figure 13 : Température de Debye des verres en fonction de la concentration de PbO et ZnO.

A partir des valeurs de la température de Debye, on remarque que le comportement de la variation de θ_D est pratiquement le même dans les deux série de verres, si on néglige les verres contenant 5 (% mol.) de ZnO ou PbO. Une augmentation assez nette de θ_D pourra être due à l'augmentation de la vitesse moyenne V_s du son dans le verre.

II.2.4La Microdureté:

Les mesures de la microdureté ont été effectuées à l'aide d'un microduremètre Vickers. Ces mesures ont été faite seulement pour les verres contenant PbO. On a appliqué une très faible charge de 25g, pendant une durée de 10 s. Une valeur moyenne de dureté est calculée à partir de 4 mesures faite sur des échantillons de verres ayant des surfaces très bien polis et planes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant:

PbO%	5	10	15	20	25	30	40
Hv (kg /mm ²)	224.35	182.65	179	197.95	201.93	215.3	194.35

Tableau 8 : microdureté des verres antimoniates

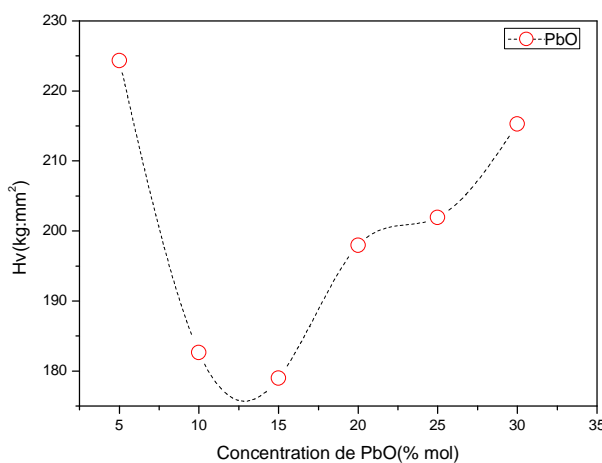


Figure 14 : L'évolution des valeurs de la microdureté de verre Sb₂O₃-Li₂O-PbO en fonction de la teneur en PbO (% mol)

La figure 14 représente la microdureté des verres d'oxyde de Plomb, on remarque que les valeurs diminuent premièrement quand la concentration de PbO passe de 0 à 15 (% mol.) et augmente pour des valeurs supérieures de PbO. Ce comportement est similaire aux résultats des modules élastiques. Cela met en évidence une bonne cohérence et la légitimité de nos résultats.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude du rôle des oxydes intermédiaires tels que le Plomb et le Zinc dans les propriétés élastiques des verres ternaire ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}_3\text{-MO}$). Au début de l'étude, on a 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 et de Zinc.

L'étude des propriétés physiques avait confirmé que l'addition de Zinc donne une structure plus rigide que le PbO (température de Debye et microdureté), d'autre part, les résultats des modules élastiques supposent une variation de la structure des verres d'oxyde d'antimoine.

Les oxydes intermédiaires parfois jouent le rôle de formateur qui augmente la rigidité des verres, et parfois le rôle de modificateur qui abaisse la rigidité

Les propriétés élastiques de ces verres les classent dans le même ordre des verres des tellures. Le module d'Young est de l'ordre de 40 GPa., le coefficient de poisson se range dans l'intervalle 0.20-0.26 et les verres d'oxyde de Plomb présentent une microdureté de l'ordre de 220 kg/mm^2 . Les résultats élastiques confirment le classement des verres d'antimoine comme étant des verres tendres.

Bibliographie

- [1] F.Doudou, mémoire de Magister de l'Université de Sétif.
- [2] Tanguy Rouxel. Conception chimique de verres à propriétés mécaniques spécifiques. Université de Rennes 1.
- [3] Méthodes d'analyse des composés amorphes.
- [4] J.Philippou, Verres Aspects théoriques, Centre français d'exploitation
- [5] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [6] D.Aboutaleb, thèse de doctorat de l'université de Boumerdes.
- [7] J.Barton, C.Guillemet, Le verre science et technologie, EDP Sciences, France, (2005).
- [8] V. Martinez, thèse de doctorat de l'université de Claude Bernard– Lyon 1.
- [9] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54 (1932), 3841-3851.
- [10] Pr .N.EL JOUHARI, Introduction à la technologie verrière.
- [11] B .Dubois, thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I, (1984).
- [12] M .T.Soltani, thèse de doctorat de l'université de Biskra.
- [13] SUN (K.H.). – J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277-281.
- [14] E. Kordes, Z. Phys. Chem., B 43 (1939) 173-90.
- [15] M. Poulain, XI Internat. Symposium on Non Oxide and New Optical glasses, Sheffield, (1998).
- [16] www.mineralinfo.org.
- [17] Métallurgie de l'antimoine, C.Schnbel, 1894.
- [18] R. G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick. (2005).
- [19] M. P. Glénot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [20] www.memoireonline.com (par Mansour Bendimerad), université des sciences et de la technologie d'Oran, 2009.
- [21] www.ghchemicals.com (G, H Chemicals LTD produits chimique G .H LTEE)
- [22] www.sahametal.com
- [23] www.infovitrail.com/verre/composition.php

- [24] site oxyde de plomb/home/caractéristiques-physiques-et-chimiques.
- [25] J.P.Mercier, G.Zambelli, W.Kurz, introduction à la science des matériaux, troisième édition, 1999 ,2002.
- [26] I.Nirelo, CH.Urena, J. Esclaine, Echographie : approche expérimentale, Projet à l'Université Montpellier 2.
- [27] P.A.Bodian, thèse de l'université de Lyon, 2011.
- [28] M, Hamzaoui, thèse de l'université de Biskra, 2013.
- [29] Caractérisation expérimentale des matériaux, Italie, 2007.
- [30] F. Rahhal, Thèse de magister, université de Biskra (2008).
- [31]N. W. Ascroft, N. D. Mermin, Soild State Physics, Holt-Saunders International Editions (1976)
- [32] J.M. Farley, G.A. Saunders, Phys. Stat. Sol., 28 (a) (1975) 199.

الملخص :

العمل المنجز في هذه المذكرة يتمثل في دراسة زجاج ثلاثي تم تحضيره في المختبر. قمنا بتحضير 7 عينات من اكسيد الزنك بتركيز يتغير من 5 الى 40 % مول و 5 عينات من اوكسيد الزنك بتركيز يتغير من 0 الى 20% مول. عند قياسنا لسرعات انتشار الموجات الصوتية وجدنا ان السرعة الطولية و العرضية تتناقص كلما ازدادت نسبة اوكسيد الرصاص في الزجاج و ترتفع مع زيادة نسبة اوكسيد الزنك. عوامل المرونة تتناقص في زجاج المشكل من اوكسيد الرصاص و ترتفع في زجاج اوكسيد الزنك.

حساب درجة حرارة ديباي و الصلادة اكدت ان اوكسيد الرصاص يخفض من تماسك الزجاج عكس اوكسيد الزنك الذي يرفع من تماسكه.

الاكاسيد الوسطية يمكن ان تلعب دور اكاسيد المشكلة و المحولة.

Résumé :

Le travail effectué dans cette thèse avait pour objectif l'élaboration des verres ternaires de composition nominale ($Sb_2O_3-10 Li_2O_3-MO$; $M : P, Zn$). Nous avons préparé 7 échantillons pour le PbO avec la concentration varié entre (5 à 40% mol), et 5 échantillons pour le ZnO la concentration entre (0-20% mol). On a fait les mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasons, nous avons trouvé que les vitesses V_L et V_T diminue lorsque le taux de PbO dans le verre augmente, et augmente pour le ZnO avec l'augmentation de concentration. Les modules élastiques diminue pour les verres d'oxyde de plomb, et augmente pour l'oxyde de Zinc.

Le calcul de température de Debye et la microdureté démontrée aussi que le PbO fait diminuer la rigidité des verres par contre le ZnO qui fait augmenter la rigidité des verres.

Les oxydes intermédiaires peut jouent le rôle de formateur et modificateur.