

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique



Université Mohamed Khider Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : Génie Mécanique

Option: Systèmes Energétiques Et Développement Durable

Réf:.....

**Mémoire de Fin d'Etudes**

**En vue de l'obtention du diplôme de:**

**Master**

***Thème***

**Étude de la stabilité des systèmes  
vitreux  
multi- composants**

**Présenté par :**  
**Ouamane Alla Eddine**

**Proposé et dirigé par :**  
**Dr Mostepha Iezid**

**Promotion : Juin 2014**

## ***Remerciements***

*Je remercie mon Dieu qui ma donnée la force pour achever ce modeste travail ,comme je remercie mon encadreur « Mr.Mostepha Iezid » pour sa patience et ses précieux conseils ,mes parents pour leurs soutiens, mes frères et mes sœurs , mes amis tous les enseignants de mon département pour leurs encouragements et leurs aides , toute la promotion de deuxième année master ainsi que tous ceux qui nous aimes et nous respectes ,qui nous ont aidés et soutenus de loin ou de près pendant tout ce temps.*

***Merci***

## *Dédicace*

*je voue cet humble mémoire :*

*A mon adorable père et ma très chère mère que dieu les  
gardes*

*A mes frères et mes sœurs*

*A toute ma famille*

*Sans que j'oublie mes amies intimes pour leurs soutiens  
durant cette année*

*Et à tous mes collègues de la promotion de master*

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Les métaux.....</b>	<b>03</b>
<b>1.Les ferreux.....</b>	<b>03</b>
<b>1.1.Le fer (fe).....</b>	<b>03</b>
<b>1.2.Alliages a' base de fer .....</b>	<b>03</b>
<b>1.3.la fonte.....</b>	<b>03</b>
<b>1.4.Les Aciers.....</b>	<b>03</b>
<b>1.4.1.Aciers à faible teneur en carbone.....</b>	<b>04</b>
<b>1.4.2.Aciers à moyenne teneur en carbone.....</b>	<b>04</b>
<b>2.Les non ferreux.....</b>	<b>04</b>
<b>2.1.L'aluminium (AL).....</b>	<b>04</b>
<b>2.2.Le cuivre (Cu).....</b>	<b>05</b>
<b>2.3.Le zinc (Zn).....</b>	<b>05</b>
<b>2.4.Alliages non ferreux.....</b>	<b>05</b>
<b>3.Céramique.....</b>	<b>05</b>
<b>3.1.Matières premières .....</b>	<b>05</b>
<b>3.2.Matières premières plastiques.....</b>	<b>06</b>
<b>3.3.Les céramiques traditionnelles.....</b>	<b>06</b>
<b>3.4.Les céramiques techniques .....</b>	<b>06</b>
<b>3.5.L'intérêt et les limites des céramiques.....</b>	<b>07</b>
<b>4.Polymère .....</b>	<b>07</b>
<b>4.1. structure moléculaire.....</b>	<b>08</b>
<b>4.2.Cristallinité des polymères .....</b>	<b>08</b>
<b>5.Composites .....</b>	<b>09</b>
<b>5.1.La définition des composites.....</b>	<b>09</b>
<b>5.2.Le système «composites».....</b>	<b>10</b>
<b>5.3. La classification des composites.....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>1.Définition de verre .....</b>	<b>14</b>
<b>2.Transition vitreuse.....</b>	<b>14</b>

<b>3. Critère de vitrification .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Théories structurales.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1.1. Critère de Goldschmidt.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1.2. Critères de Zachariasen .....</b>	<b>18</b>
<b>4- Méthodes d'obtention de verre .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Formation d'un verre à partir d'une phase liquide .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1.1. Vitesse de trempe .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1. 2. Autres méthodes de trempe .....</b>	<b>20</b>
<b>4.2. Formation d'un verre à partir d'une phase gazeuse .....</b>	<b>20</b>
<b>4.3. Formation d'un verre à partir d'une phase solide .....</b>	<b>21</b>
<b>5. Classification des verres.....</b>	<b>21</b>
<b>5.1. Verres naturels .....</b>	<b>21</b>
<b>5.2. Verres synthétiques.....</b>	<b>21</b>
<b>5.3. Verres d'oxyde.....</b>	<b>22</b>
<b>5.4. Verres fluorés .....</b>	<b>23</b>
 <b>CHAPITRE III</b>	
<b>1. Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage "DSC" .....</b>	<b>26</b>
<b>3. Stabilité .....</b>	<b>32</b>
<b>4. Dilatation .....</b>	<b>37</b>
<b>5. viscosité.....</b>	<b>38</b>
<b>6. Transmission et gap optique.....</b>	<b>41</b>
<b>7. Conclusion .....</b>	<b>45</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>47</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>49</b>

### Liste des figures :

N° de figure	Titre de figure	N° de page
Figure 1	Phénomène de transition vitreuse	15
Figure 2	Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre	17
Figure 3	Spectre de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante	19
Figure 4	Modèle structural d'un verre fluoré	24
Figure 5	domaine vitreux du système de base : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	27
Figure 6	photos du verre 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 10 $\text{CdCl}_2$ 10 $\text{SrCl}_2$	27
Figure 7	variation de la stabilité en fonction de % $\text{CdCl}_2$ du quaternaire à $\text{LiCl}$ par rapport au système de base $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	32
Figure 8	variation de la stabilité en fonction de % $\text{CdCl}_2$ du quaternaire à $\text{NaCl}$ par rapport au système de base $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	33
Figure 9	variation de la stabilité en fonction de % $\text{CdCl}_2$ du quaternaire à $\text{CaCl}_2$ par rapport au système de base $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	34
Figure 10	variation de la stabilité en fonction de % $\text{CdCl}_2$ du quaternaire à $\text{BaCl}_2$ par rapport au système de base $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	35
Figure 11	variation de la stabilité en fonction de % $\text{CdCl}_2$ du quaternaire à $\text{ZnCl}_2$ par rapport au système de base $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	36
Figure 12	courbe de dilatation thermique du verre 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 10 $\text{CdCl}_2$ 5 $\text{SrCl}_2$ 5 $\text{LiCl}$	38
Figure 13	courbe de dilatation thermique du verre 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 5 $\text{CdCl}_2$ 5 $\text{ZnCl}_2$ 10 $\text{SrCl}_2$	38
Figure 14	courbes de variation de la viscosité en fonction de la température des verres binaires 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 20 $\text{SrCl}_2$ et 70 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 30 $\text{SrCl}_2$	39
Figure 15	courbe DSC du verre 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 20 $\text{SrCl}_2$	40
Figure 16	courbe DSC du verre 70 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 30 $\text{SrCl}_2$	41
Figure 17	transmission UV-visible du système (100 – x) $\text{Sb}_2\text{O}_3$ x $\text{SrCl}_2$ ( $15 \leq x \leq 35$ )	42
Figure 18	établissement de graph d'Urbach du système vitreux (100 – x) $\text{Sb}_2\text{O}_3$ x $\text{SrCl}_2$ ( $15 \leq x \leq 35$ )	43
Figure 19	variation du gap optique dans le système vitreux (100 – x) $\text{Sb}_2\text{O}_3$ x $\text{SrCl}_2$ ( $15 \leq x \leq 35$ )	44

### Liste des tableaux :

Tableau 1 :	Comparaison entre céramique technique et traditionnelles	07
Tableau 2 :	Classification des oxydes selon leur caractère : formateur , modificateur,ou intermédiaire selon Zachariasen	18
Tableau 3 :	température caractéristiques et stabilité du système : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	28
Tableau 4 :	température caractéristiques et stabilité du système : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ 0.5 $\text{SrCl}_2$ 0.5 $\text{LiCl}$	28
Tableau 5 :	température caractéristiques et stabilité du système : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ 0.5 $\text{SrCl}_2$ 0.5 $\text{NaCl}$	29
Tableau 6 :	température caractéristiques et stabilité du système :. $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ 0.5 $\text{SrCl}_2$ 0.5 $\text{CaCl}_2$	30
Tableau 7 :	températures caractéristiques et stabilité du système : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ 0.7 $\text{SrCl}_2$ 0.3 $\text{BaCl}_2$	30
Tableau 8 :	: températures caractéristiques et stabilité du système : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 0.5 $\text{CdCl}_2$ 0.5 $\text{ZnCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	31
Tableau 9 :	comparaison entre les enthalpies (d'activation de viscosité) mesurées et calculées des verres 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 20 $\text{SrCl}_2$ et 70 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 30 $\text{SrCl}_2$	40

# **INTRODUCTION GENERALE**



**Introduction Générale :**

Les matériaux constituent une nécessité vitale pour l'humanité ; où elle évolue au fil des siècles et fut prene une place primordiale dans différentes civilisation. Dans l'aube de l'histoire l'homme fut utilisé les matériaux brutes existaient dans son environnement à savoir : le bois, la pierre, l'argile, le cuir.....etc. Les verres naturels sont d'origines d'éruptions volcaniques ou de météorites qui viennent frapper la terre ; ils ont été utilisés par l'homme dans son pointe de flèches ou comme moyen de coupe.

Dans l'époque contemporaine le verre est devenu un matériau universel et stratégique. Il est utilisé dans différents secteurs comme le bâtiment ; l'éclairage ; la télécommunication ; l'emballage pharmaceutique ; l'industrie automobile ; l'aérospatial ; et le domaine nucléaire.

De ce fait les matériaux vitreux ont connu de longs sauts ; que ce soit sur le plan académique ou technologique. L'automatisation des procédés d'élaborations et la maîtrise de la pureté ont conduit à fabriquer des verres de haute gamme.

Les verres se subdivisent en verres minérales et polymères ; la première classe comporte la famille la plus diversifié. Nous citons les verres classiques à base de silicate ; borate et phosphate ; et des verres spéciaux notamment ceux fluorés à base de  $ZrF_4$  comme ZBLAN. Ces derniers sont caractérisés par leurs pouvoir transmetteur et ses applications photoniques. Des procédés spéciaux ont conduits à la mise en œuvre des verres chalcogénures qui transmettent jusqu'au l'infrarouge lointain. Des innovations en matière de propriétés magnétiques ont été obtenues suite à la mise au point des verres métalliques. Une autre gamme de verre a vue le jour c'est les verres à base d'oxydes métalliques lourds 'HMOGs'. Ils possèdent un indice de réfraction élevé et bonne résistance chimique et mécanique. L'antimonite est un formateur vitreux exotique appartenant à la classe 'HMOGs'. Ils possèdent un domaine de transparence étendu, s'étale du visible jusqu'au moyenne infrarouge et un indice de réfraction élevé proche de 2. De plus il présente la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ; et des basses températures caractéristiques. Son faible énergie de phonon lui qualifié de potentiel candidat aux applications photoniques.

Ce travail présente une contribution à l'étude des verres multicomposants à base d'antimonite  $Sb_2O_3$ . Le mémoire est composé de trois chapitres :

- Le premier décrit les différentes classes de matériaux notamment métalliques ; céramiques ; polymères et composites.
- Le deuxième chapitre se spécifie des matériaux vitreux ; où les points soulevés décrivent les verres d'un point de vue : définitions ; transition vitreuse ; critères de vitrification et en fin les classes de verres.
- Le troisième chapitre comporte la partie expérimentale. En faite différents types d'analyses physiques ont été mise au point : DSC ; TMA ; viscosité et la transmission UV-visible. Les systèmes étudiés sont d'ordre binaire, ternaire et quaternaire. L'approche de l'étude est qualifié d'être énergétique où elle est axée sur l'exploration de l'évolution de la stabilité et les autres propriétés en fonction de la composition chimique. Ces résultats concernes des verres d'oxychlorures à base d'antimonite ; où les additifs sont des chlorures alcalins ( $LiCl$  ;  $NaCl$ ), chlorures alcalino-terreux ( $SrCl_2$  ;  $BaCl_2$  ;  $CaCl_2$ ) et chlorures de métaux lourds ( $CdCl_2$  ;  $ZnCl_2$ ).

# Chapitre I

---

**Classe Des Matériaux**

## Les métaux

### 1. Les ferreux

Ces métaux tiennent toujours une large place dans l'industrie et surtout, ils progressent encore, sinon en masse du moins en qualité.[2]

#### 1.1. Le fer (fe)

Cet élément de base, n'est pratiquement pas utilisé à l'état de métal pur, mais employé sous forme de fonte, issue directement du haut fourneau : fer + coke, puis d'acier par décarburation dans un convertisseur à oxygène, en sidérurgie.[2]

#### 1.2. Alliages à base de fer

La production d'alliages à base de fer, c'est-à-dire ceux dont le fer est le principal constituant, est supérieure à celle de tous les autres de métal. Ce sont d'importants matériaux de construction industriels. [1] Trois facteurs expliquent ce phénomène :

- 1) les composés contenant du fer existent en grandes quantités dans la croûte terrestre ;
- 2) l'extraction, l'affinage, l'obtention des alliages et la fabrication du fer métallique et des aciers alliés sont relativement peu coûteux ;
- 3) ils offrent une grande souplesse d'emploi, car on peut les façonner de manière à obtenir une grande variété de propriétés mécaniques et physiques.

Le principal inconvénient de nombreux alliages à base de fer est leur susceptibilité à la corrosion. Dans ce chapitre, nous étudierons la composition, la microstructure et les propriétés d'un grand nombre de classes d'aciers et de fontes. [1]

#### 1.3. La fonte

Elle se caractérise par son excellente coulabilité . On distingue plusieurs types de fontes :

- Grise : qui permet un amortissement des vibration , une résistance à l'usure , et une bonne aptitude à l'usinage ;
- Blanche présentant une excellente tenue à l'usure , mais fragile ;
- Malléable : à la fois tenace et ductile ;
- A graphite sphéroïdal (dite GS), d'une grande ductilité , que l'on sait mouler en parois minces avec des reprises réduites , et de bonnes propriétés mécanique qui lui ont permis de reprendre des parts de marchés à l'acier (exemples : vilebrequin et arbre à cames de moteur). [2]

#### 1.4. Les Aciers

Les aciers sont des alliages fer-carbone qui comportent aussi une concentration appréciable d'autres éléments. Il existe des milliers d'alliages de ce type dont la composition est différente, de même que les traitements thermiques qu'ils ont subis. Les propriétés

mécaniques dépendent de la teneur en carbone, laquelle est normalement inférieure à 1%<sub>m</sub>. On classe quelques-uns des aciers les plus courants selon leur concentration en carbone, à savoir les aciers à faible teneur en carbone, les aciers à moyenne teneur en carbone et les aciers à forte teneur en carbone. [1]

#### **1.4.1. Aciers à faible teneur en carbone**

De tous les aciers, ce sont les aciers à faible teneur en carbone qui sont produits en plus grand nombre. Généralement, ces aciers contiennent moins de 0,25%<sub>m</sub> de carbone environ, sont insensibles aux traitements thermiques destinés à former de la martensite et peuvent être renforcés par écrouissage. Leur microstructure consiste en ferrite et en perlite. Par conséquent, ces alliages sont relativement mous et faibles, mais leur ductilité et leur ténacité sont exceptionnelles ; de plus, ils se prêtent à l'usinage et au soudage, et leur coût de production est inférieur à celui des autres aciers. Les composantes de la carrosserie des automobiles, les profils de construction (poutres en I, profilés en U et cornières) et les feuilles utilisées dans les pipelines, les immeubles, les ponts et les boîtes de conserve sont des exemples d'utilisation des aciers à faible teneur en carbone. [1]

#### **1.4.2. Aciers à moyenne teneur en carbone**

La concentration en carbone de ces aciers varie de 0,25%<sub>m</sub> à 0,60%<sub>m</sub>. Leurs propriétés mécaniques s'améliorent par austénitisation, trempe, puis revenu. On les utilise le plus souvent à l'état revenu, auquel cas ils ont une microstructure de martensite revenue. Les aciers à moyenne teneur en carbone ont une faible trempabilité et leur traitement thermique n'est efficace que si leur section est très mince et si la vitesse de refroidissement est très élevée. L'ajout de chrome, de nickel ou de molybdène facilite l'application de traitements thermiques à ces alliages.

Les traitements thermiques produisent des aciers plus résistants que les aciers au carbone ordinaires, mais d'une ductilité et d'une ténacité moindres. [1]

### **2. Les non ferreux**

Issus de la métallurgie, ces métaux sont plus rares. Par ailleurs étant cotés en bourse, ils font parfois l'objet de spéculations. [2]

#### **2.1. L'aluminium (AL)**

C'est le plus léger des métaux de structure et il concurrence le cuivre en ce qui concerne la conductivité électrique et thermique. Il est amagnétique, malléable, ductile, facile à usiner et à mouler. [2]

## 2.2. Le cuivre (Cu)

Il possède une excellente conductibilité électrique et thermique (supérieure à celle de l'aluminium), associée à une bonne tenue à l'eau, et à une facilité de mise en œuvre (matriçage, usinabilité, soudabilité par brasure). [2]

## 2.3. Le zinc (Zn)

Sa protection de surface, par formation d'oxyde qui est utilisée en galvanisation (environ 50% de l'emploi) constitue sa qualité essentielle. La galvanisation est très présente en carrosserie automobile, électroménager et toiture de bâtiment. Elle est également employée comme protection cathodique (marine, pipe-lines). [2]

## 2.4. Alliages non ferreux

L'énorme consommation d'aciers et d'autres alliages à base de fer s'explique par le vaste éventail de leurs propriétés mécaniques ainsi que leur production relativement facile et peu coûteuse. Mais ces matériaux ont toutefois certaines limites :

- 1) une masse volumique relativement élevée ;
- 2) une conductibilité électrique plutôt faible ;
- 3) une susceptibilité naturelle à la corrosion dans certains milieux courants.

Pour de nombreuses applications il est avantageux, voire nécessaire, d'utiliser d'autres alliages, les alliages non ferreux, dont la combinaison de propriétés est plus adéquate. [1]

## 3. Céramiques

Les céramiques peuvent adopter un état cristallin ou non cristallin, la structure cristalline de ces matériaux, dont les liaisons atomiques sont principalement ioniques, est déterminée par la charge électrique associée à chaque ion ainsi que par son rayon. Certaines des structures cristallines les plus simples sont décrites sur la base de leurs mailles élémentaires. [3]

### 3.1. Matières premières

Les matières premières de base sont essentiellement les **kaolins** et **argiles** qui ont pour point commun d'acquiescer, par mélange avec de l'eau, des propriétés de plasticité qui permettent la mise en forme d'objets par simple déformation puis, après séchage, de donner à ces objets une certaine cohésion leur permettant d'être manipulés et, éventuellement, travaillés. Ces matières premières sont dites plastiques.

A l'opposé, on leur adjoint également des matières premières non plastiques dites également matières dégraissantes qui ont pour effet d'en diminuer la plasticité, de les rendre moins onctueuses au toucher, moins « grasses », et de faciliter le séchage en en diminuant la variation dimensionnelle (le retrait). [3]

### 3.2. Matières premières plastiques

Ce sont essentiellement les argiles et les kaolins et, en très faible quantité, quelques autres matières premières de nature et de structure voisines telles que les halloysites, les montmorillonites, les bentonites ou les marnes. [3]

Les kaolins ont été formés par la décomposition et la transformation très lente sous l'action des éléments climatiques de feldspaths ou de roches contenant des feldspaths telles, par exemple, des granites (roches composites formées d'un mélange de quartz, de micas et de feldspaths). On les trouve sur les lieux mêmes de leur formation mélangés à des débris des roches qui leur ont donné naissance. [3]

### 3.3. Les céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), de bas prix, sont issues de matières premières naturelles : argile, feldspaths, kaolin, quartz, généralement mises en œuvre par coulée en barbotine. Elles se subdivisent en fonction de leurs applications, pour :

- Bâtiment : briques, tuiles, carreaux, équipements du sanitaire (lavabos, vasques, cuvettes, bidets, urinoirs, etc.)
- Usages domestique : articles de table (vaisselle, articles culinaires) en faïence ou porcelaine (dits « produits blancs »)
- Industrie : isolants, réfractaires, meules abrasives, poteries. [2]

### 3.4. Les céramiques techniques

Cette classe de matériau se constitue de Composés binaires métaux-métalloïdes, plus onéreuses, sont obtenues le plus souvent par compression de poudres suivi de frittage. Le développement de ces dernières porte essentiellement sur des oxydes (alumine, zircon), des carbures (SiC), des nitrures (SiN ou Sialon), et nitrures mixtes de silicium et d'aluminium. Elles peuvent être divisées en :

- céramiques fonctionnelles ~ 70% : composants électroniques,
- céramiques structurales ~ 20% : pièces mécaniques et outils de coupe,
- céramiques revêtements ~ 10% : anti-frottement, anticorrosion, barrière thermique.

Oxydes	Non oxydes
Alumines (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Borures (B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> , Zr B <sub>2</sub> )
Cordiérites	Carbures (B <sub>4</sub> C, Si C, Ti C)
Mullites	Nitrures (Al N, B N, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
zircones (Zr O <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Faciles à fritter	Difficiles à fritter
Poudres peu onéreuses	Poudres onéreuses

Tableau (1) : Comparaison entre céramique technique et traditionnelles

Nous pouvons également citer dans cette famille le quartz, matériau piézoélectrique qui sert de base de temps en électronique (montres, horloges). [2]

### 3.5.L'intérêt et les limites des céramiques

Les atouts des céramiques fines sont nombreux :

- Faible densité : légèreté ;
- Dureté : résistance à l'usure et à l'abrasion ;
- Inertie chimique : tenue à la corrosion et l'oxydation ;
- réfractarité : point de fusion élevé ;
- Isolation électrique : faible conductivité ;
- Isolation thermique : faible conduction ;
- Rigidité : module élastique élevé ;
- Propriétés tribologiques : très faible coefficient de friction, donc peu d'usure ;
- Stabilité dimensionnelle : faible coefficient de dilatation ;
- Tenue mécanique et thermique : résistance au fluage à température élevée ;

### 4.Polymère

La plupart des matériaux polymère sont composés de très grandes molécules , sont des chaînes d'atomes de carbone aux quelles sont liés latéralement divers atomes ou radicaux , ces macromolécules se composent de plus petites entités structurales appelées monomères , qui se succèdent de long de la chaînes , nous avons présenté la structure des monomères de quelques polymères chimiquement simples , tels que le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène , le polychlorure de vinyle et le polypropylène .

On dit qu'il y a cristallinité lorsque l'arrangement des chaînes moléculaires engendre un réseau atomique ordonné.

Les polymères peuvent être entièrement amorphes ou présenter une cristallinité partielle, auquel cas les régions cristallines sont dispersées dans la zone amorphes, ou presque totale, la

crystallinité des polymères est favorisé lorsqu'ils sont chimiquement simples et que la structure de leurs chaînes est régulière et symétrique.

On utilise les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, depuis des siècles. Ces matériaux comprennent le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie. D'autres polymères naturels, tels que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose, jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux et des animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères, synthétisés à partir de petites molécules organiques. Un bon nombre des plastiques, des caoutchoucs et des matières fibreuses que nous utilisons tous les jours sont des polymères synthétiques. Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, l'avènement des polymères synthétiques a révolutionné le domaine des matériaux.

#### 4.1. Structure moléculaire

Les caractéristiques physiques d'un polymère sont liées non seulement à sa masse et sa forme moléculaires, mais aussi à la structure des chaînes moléculaires. Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées. Dans cette section, nous examinerons les structures moléculaires linéaires, ramifiées, à liaisons transversales et réticulées, ainsi que diverses configurations isomériques.

- Polymères linéaires
- Polymères ramifiés
- Polymères à liaisons transversales
- Polymères réticulés

#### 4.2. Cristallinité des polymères

Les matériaux polymères peuvent être à l'état cristallin. Toutefois, étant constitués de molécules plutôt que d'atomes ou d'ions, comme c'est le cas des métaux et des céramiques, ils présentent un arrangement atomique plus complexe, la cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. On peut décrire les structures cristallines à l'aide de leurs mailles élémentaires, qui sont souvent très complexes.[1]

En générale, les substances constituées de petites molécules (comme l'eau et le méthane) sont soit entièrement cristallines (état solide), soit entièrement amorphes (état liquide). En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou semi-cristallines) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe. Tout



désordre et tout défaut d'alignement dans les chaînes entraînent la formation d'une région amorphe, qui se produit d'ailleurs assez souvent puisque la torsion, l'entortillement et l'enroulement des chaînes empêchent l'arrangement ordonné de chaque segment de chaque chaîne. D'autres effets structuraux influent sur l'ampleur de la cristallinité, comme nous le verrons plus loin.

## 5. Composites

### 5.1. La définition des composites

Un matériau composite résulte d'un assemblage intime d'au moins deux corps non miscibles à structure différente dont les qualités individuelles se combinent et se complètent en donnant un matériau hétérogène dont les performances globales sont améliorées.

C'est donc par essence même un produit hétérogène.

Pour les composites plastiques, les deux constituants sont ainsi :

- Le renfort qui constitue l'armature, ou le squelette, assurant la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il est par définition de nature filamenteuse (fibre minérale, organique, ou végétale).
- La matrice qui lie les fibres renforts répartit les efforts (résistance à la flexion ou à la compression) et assure la protection chimique en donnant la forme du produit réalisé.

C'est, par définition ici, un polymère ou une résine organique

**N.B. :** On parle de polymère pour un matériau sous forme solide (cas général des thermoplastiques) et de résine lorsque la matrice se présente sous l'état liquide (thermodurcissables le plus souvent).

Ainsi, outre ces deux constituants de base, on trouve également dans les éléments constitutifs d'un composite :

Une interface, qui assure la compatibilité renfort-matrice en transmettant les contraintes de l'un sur l'autre sans déplacement relatif (bonne adhérence en couche fine : de l'ordre du micron) ;

Des charges, apportant des propriétés particulières ou complémentaires ou encore permettant un abaissement du prix de revient. Contrairement aux renforts, les charges ne sont pas filamenteuses, elles se présentent sous forme de particules ; des additifs spécifiques : catalyseur, accélérateur de polymérisation, agent tixotropique, etc.

Actuellement, on ne trouve sur le marché que des composites à matrice organique (à 99.9%). Néanmoins, on commence à élaborer à titre de prototypes les premiers composites à matrice inorganique (métallique ou céramique : voir précédemment), dont la diffusion reste

encore marginale (aérospatiale et défense), car ils posent des problèmes d'interfaces et leurs coûts d'élaboration demeurent très élevés.

Les composites de structure sont presque toujours rigides, mais il existe aussi des composites à matrice souple (cas du pneumatique).

### **5.2. Le système «composites»**

A l'opposé des matériaux technique traditionnels, le composite doit, au niveau de ses propriétés, s'adapter aux exigences de conception, alors que la conception découle habituellement des propriétés des matériaux constitutifs. On réalise en quelque sorte à la fois le matériau et le produit, d'où un concept nouveau.

En effet, alors que pour les plastiques, qui ont des caractéristiques isotropes, on réalise le dessin de la pièce à produire avec une approche assez voisine de celle utilisée pour les métaux ; au contraire, pour les composites, il faut construire la structure à la demande. Le résultat étant un système qui inclut :

- La nature, la texture et la forme du renfort ;
- Le taux de renforcement ;
- La nature de la résine et des charges ou additifs ;
- La qualité de l'interface renfort-matrice ;
- La géométrie de la pièce à réaliser ;
- Le procédé de mise en œuvre utilisé.

Le couple constituants / procédé est indissociable, car les propriétés de la structure à réaliser en dépendent étroitement et celles-ci ne seront complètement identifiées qu'au stade du produit fini élaboré.

L'objectif recherché est donc d'orienter au mieux les renforts en fonction des efforts ou contraintes auxquels la structure est soumise, c'est-à-dire de mettre seulement le coût aux niveaux les plus sollicités et non partout comme on le fait souvent avec des matériaux homogènes. On réalise d'une certaine manière une anisotropie contrôlée ( propriétés sur mesures )

En définitive, le but de l'emploi des composites consiste à réaliser un matériau sur mesure, hétérogène, en contrôlant son anisotropie, de façon à ce qu'il puisse être capable de répondre de façon optimale à la conception de pièces mécaniques ou structurales. A cet effet, les renforts fibreux sont disposés de façon judicieuse dans la matrice qui conserve leur disposition géométrique et leur transmet les sollicitations.

Les principaux avantages des matériaux composites sont les suivants :

- Gain de masse ;
- Résistance et rigidité spécifique élevées ;
- Bonne tenue en fatigue ;
- Absence de corrosion ;
- Pas de zone de plastification : comportement linéaire ;
- Bonne tenue aux agressions chimiques et naturelles (UV) ;
- Amortissement d'énergie ;
- Intégration de fonction et réduction de pièces à assembler (donc de coût) pour un ensemble complexe.

### 5.3. La classification des composites

On peut classer les composites en trois catégories principales :

- 1) Les composites renforcés par des particules
- 2) Les composites renforcés par des fibres
- 3) Les composites structuraux

La première catégorie comprend les composites renforcés par dispersion et les composites à grosses particules, les composites renforcés par dispersion contiennent des particules extrêmement qui freinent le déplacement des dislocations ; le renforcement dépend des interactions atomiques ou moléculaires entre la matrice et le renfort dans les composites à grosses particules, le renforcement des propriétés mécaniques dépend de la force de la liaison entre la matrice et les particules

Le béton est un composite à grosses particules formé de granulats liés par du ciment, dans le béton au ciment portland son granulats-ciment résulte de réactions chimiques entre ce type de ciment en y introduisent diverses armatures d'acier au moment de la coulée, une autre technique de renforcement consiste à introduire des contraintes de compression permanentes dans un élément de structure en béton ; on appelle béton précontraint le matériau résultant, la précontrainte d'un élément de structure peut aussi s'effectuer par post-tension. [1]

Les fibres sont les matériaux de renfort les plus efficaces Il faut distinguer deux types de composites :

- Les composites de «grande diffusion» (GD). Ce sont les plus courants. Ils proviennent essentiellement du coupe fibre de verre/résine polyester ou verre/techno polymères, avec un taux de renforcement voisin de 30% (en masse). [2]
- Les composites «hautes performances» (HP). Ils sont plus onéreux. Ils sont notamment issus des associations de fibres longues de verre R, carbone, ou aramide avec des résines

époxydes, ou de TP spécifiques, avec des taux élevés de renforts, généralement supérieur à 50%

Les propriétés mécaniques de ces derniers sont nettement supérieures à celles des métaux conventionnels, aux dépens toutefois d'un coût pondéral plus élevé.

Enfin, il faut distinguer les composites à matrice thermodurcissable (CTD), les plus anciens, des composites à matrice thermoplastiques (CTP) en émergence.

# Chapitre II

---

## Définition et Structures des Verres

### 1. Définition de verre

Le dictionnaire indique que le mot « verre » vient du mot latin « vitrum » et désigne une substance minérale transparente et isotrope. [4]

Il ya plusieurs définitions du verre, mais nous choisissons les plus utilisés :

- Le verre est un corps solide, non cristallin, homogène et cassant, provenant du figeage progressif de certaines substances après fusion. [4]
- Le verre est l'un des matériaux les plus utiles car il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes. « par ailleurs, les verres ne sont pas tous transparents » .
- ZARZUKI donne une définition de verre comme « le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». [4]
- Le verre est un matériau amorphe, mais certains amorphes ne sont pas des verres.[5]  
« Un solide amorphe est un solide où les atomes sont dispersés dans l'espace sans symétrie apparent (ou périodicité à longuedistance) ». [4]
- Le verre est un état instable de la matière, il est caractérisé par un ordre à courte distance. [5]

### 2. Transition vitreuse

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. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.[6]

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion ( $T_F$ ) dans un état métastable de surfusion. Pour certains verres , cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température.

La figure (1) nous permet de comprendre la formation d'un verre . Partant de la phase liquide à haute température, le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. En isotherme de fusion le liquide se transforme progressivement en cristal. le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé *domaine de transition*. La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie

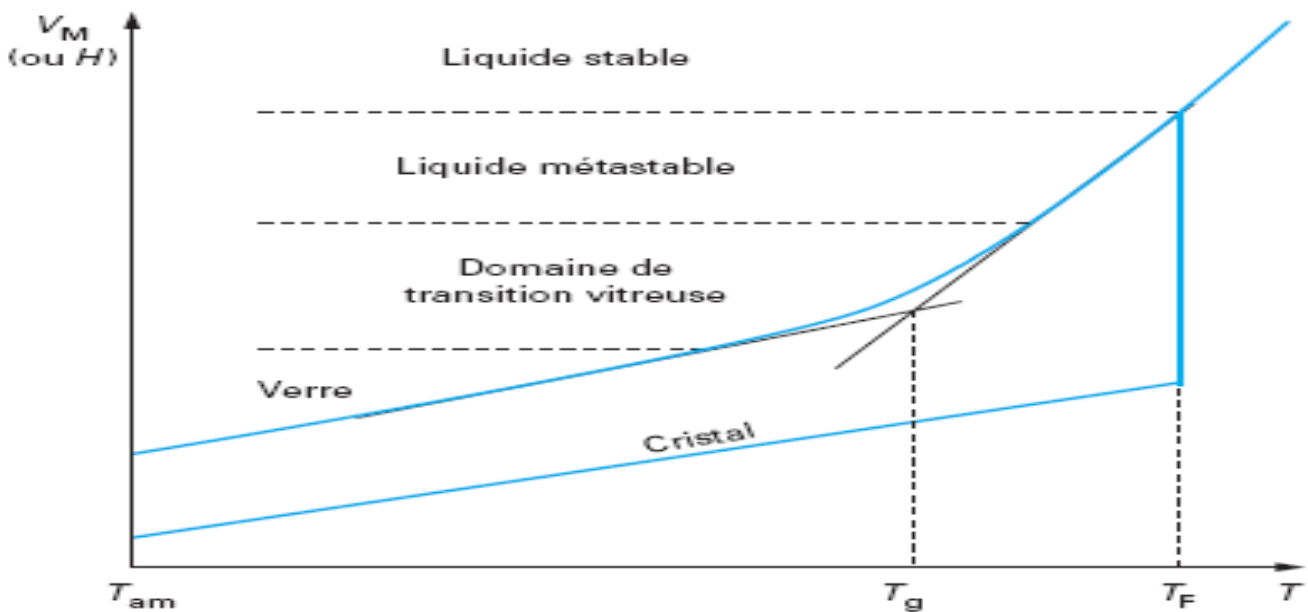
comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1.b).

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. Ces deux caractéristiques sont considérées parmi les propriétés les plus élémentaires de l'état vitreux. A température ambiante (figure.1.a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

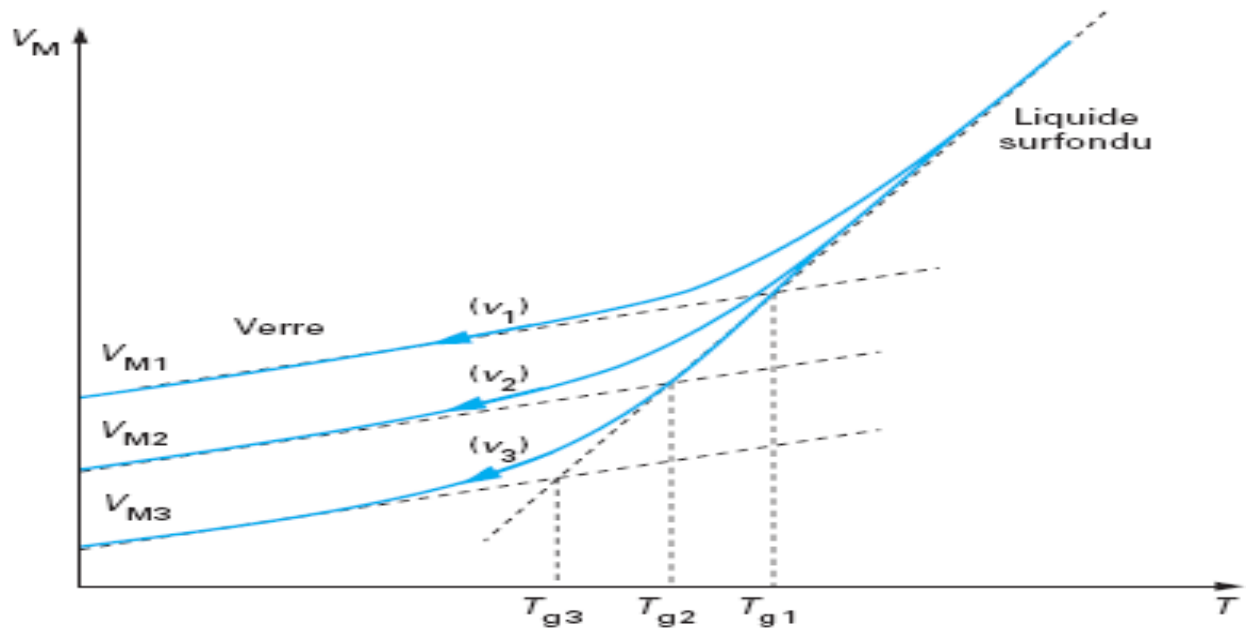
Le verre est métastable ou thermodynamique hors équilibre. Il se distingue du cristal par deux aspects essentiels : Un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie et un aspect cristallographique caractérisé par une absence d'ordre à longue distance, même s'il apparaît toutefois une conservation de l'ordre à courte portée.[6]

En revenant au problème de la définition de l'état vitreux, on peut alors redéfinir le verre :

« Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition vitreuse. »



a) évolution de  $V_M$  (ou  $H$ ) depuis le liquide stable jusqu'au verre



$V_{M1}$ ,  $V_{M2}$ ,  $V_{M3}$  indiquent les volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement :

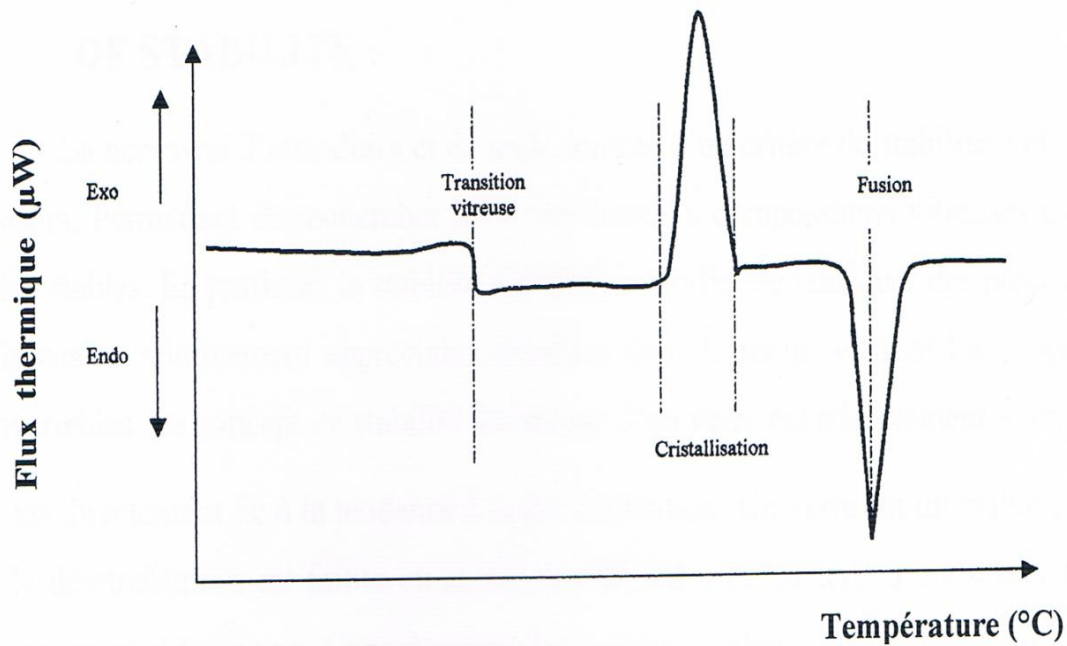
$$v_1 > v_2 > v_3$$

**(b) influence de la vitesse de refroidissement**

**Figure (1)**– Phénomène de transition vitreuse[6]

Comme nous avons mentionné ci-dessus la température de transition vitreuse  $T_g$  ; varie avec la vitesse de refroidissement ou de chauffage, elle varie aussi avec la propriété observée. Il est possible de détecter  $T_g$  par la discontinuité de chaleur spécifique. du fait que la transition vitreuse est de nature thermique, on peut employer l'analyse thermique différentielle ou la calorimétrie différentielle à balayage pour l'observer comme le montre la figure 2.[4]





**Figure 2 :** Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre.

### 3. Critère de vitrification

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leurs forces de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe.[7]

#### 3.1. Théories structurales

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui prouvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles a ses propres limites.[7]

##### 3.1.1. Critère de Goldschmidt

Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques en 1926. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type  $MmOn$  (M le cation). Il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques  $r_a/r_c$  est compris entre 0.2 et 0.4 ; où  $r_a$  et  $r_c$  sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation.

Cette condition est satisfaite pour les oxydes  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  et  $GeO_2$  ; et par la suite pour  $BeF_2$ . En cristallographie le rapport  $0.2 < r_a/r_c < 0.4$  implique une structure tétraédrique avec

4 anions aux coins. Par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse.

### 3.1.2. Critères de Zachariasen

Le critère de Goldschmidt n'est plus applicable pour certain cas, ou la condition ( $0.2 < r_a/r_c < 0.4$ ) est satisfaite. Par exemple l'oxyde BeO impossible de le vitrifier. [7]

Face au problème Zachariasen a introduit la notion de réseau continu et désordonné. Du même il a supposé que les liaisons chimiques dans le réseau sont similaires à celles du cristal associé. Afin de favoriser l'état amorphe, Zachariasen a proposé les conditions suivantes :

- 1- Le nombre d'oxygènes entourant l'atome M , doit être petit.
- 2- Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations M.
- 3- Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arrêtes ni de faces communes.
- 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autre polyèdre.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de types  $M_2O_3$ ,  $M_2O$  et  $M_2O_5$  ;et pratiquement a été confirmé l'existence des verres :  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  et  $P_2O_5$ .

Certains oxydes jouent suivant le cas le rôle d'un formateur ou d'un modificateur, on les appelle oxydes intermédiaires.

Zachariasen a classé les oxydes selon leurs caractères : comme le montre le tableau 2 :

Formateur	Modificateur	Intermédiaire
$SiO_2$	$Li_2O$	$Al_2O_3$
$GeO_2$	$NaO$	$PbO$
$B_2O_3$	$K_2O$	$ZnO$
$P_2O_5$	$CaO$	$CdO$
$As_2O_3$	$BaO$	$TiO_2$
$V_2O_5$		

**Tableau 2** : Classification des oxydes selon leur caractère : formateur , modificateur, ou intermédiaire selon Zachariasen. [7]

## 4. Méthodes d'obtention de verre

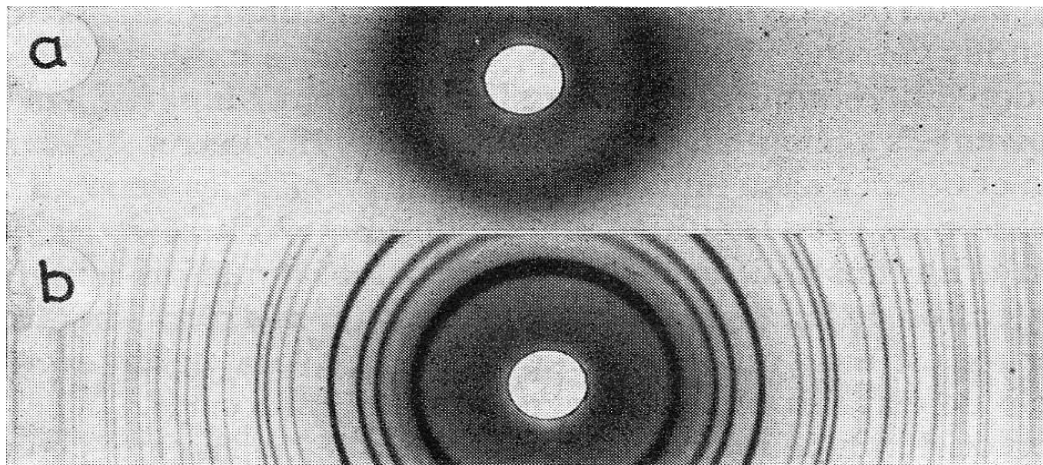
D'une manière générale, un verre peut être obtenu de trois manières différentes, en profitant soit :

- Du désordre structural par figeage d'un liquide
- Du caractère désordonné d'un gaz
- De la désorganisation d'un solide cristallin

#### 4.1. Formation d'un verre à partir d'une phase liquide

En majorité, les éléments minéraux donnent en fondant des liquides de viscosité peu élevée, qui en refroidissant vont cristalliser au passage par le point de fusion. Néanmoins, il existe certaines substances qui en fondant produisent des liquides doués de viscosité élevée. Si ces liquides sont refroidis rapidement, la cristallisation peut être évitée. La viscosité augmente progressivement au fur et à mesure que la température baisse jusqu'à atteindre une valeur suffisante qui confère au liquide un caractère de solide. Lorsqu'un liquide se « fige » sans cristalliser, on dit qu'il forme un verre, qu'il vitrifie ou qu'il passe à l'état vitreux.

L'état vitreux reste un état voisin de l'état cristallin qui lui correspond. Ceci est confirmé par les spectres de diffraction X. Le spectre du verre ne comporte que des anneaux concentriques plus ou moins diffus alors que le spectre du cristal donne des cercles de diffraction (voir la figure 3)



**Figure (3)** Spectre de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante [6]

**a) silice vitreuse**

**b) cristobalite** □

Le verre comme le liquide présente une structure désordonnée dénuée d'ordre à longue distance. Mais, à l'opposé du liquide, les atomes du verre ont une mobilité réduite, qui se limite aux vibrations thermiques, autour d'une position d'équilibre. Le verre est un liquide figé dont les constituants ont perdu la liberté de mouvement ou autrement dit, n'ont plus la capacité à modifier leurs configurations.

Deux points importants sont à discuter dans le cas d'obtention d'un verre à partir d'un liquide:

- Intérêt de la vitesse de trempe
- Méthodes de trempe

##### 4.1.1. Vitesse de trempe

La vitesse de trempe représente la vitesse à laquelle est refroidi le liquide. C'est donc un paramètre essentiel qui va gouverner en quelque sorte l'aptitude des substances à former ou non un verre ou aptitude à la vitrification. En effet, l'aptitude à la vitrification ou l'habileté à former un verre ne dépend pas seulement de la nature chimique des produits de départ mais également des conditions expérimentales de l'obtention du verre et surtout de la vitesse de trempe. Un liquide ne vitrifiant pas par une trempe « classique » peut l'être par une hyper trempe (splat-cooling) à des vitesses très élevées ou encore par fusion avec un laser (hautes températures) suivi d'un refroidissement brutal. Une faible vitesse de trempe ne permet pas la formation d'un verre. De même, le recours à une vitesse très élevée ne donne pas forcément un verre. D'ailleurs, on parle le plus souvent de vitesse critique de trempe (CCR : critical cooling rate) qui est une vitesse seuil à laquelle la cristallisation peut être évitée. Cette vitesse critique dépend de plusieurs facteurs dont la diffusivité thermique, la forme géométrique et le transfert du rayonnement.

#### **4.1.2. Autres méthodes de trempe**

La méthode de trempe classique qui consiste à refroidir un liquide à l'air est parfois suffisant pour vitrifier certaines substances. Par contre, certains verres requièrent des méthodes de trempe énergiques pour les obtenir. Par exemple, la trempe dans des bains liquides tels que l'azote liquide ou l'eau tout simplement.

Il existe également des méthodes beaucoup plus brutales, qui consistent à écraser le bain fondu entre deux plaques métalliques. Cette méthode permet d'obtenir des vitesses de trempe de l'ordre de  $10^5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$ . Des verres ont été préparés par cette méthode dite de Pietrokowsky [9]

Des rouleaux métalliques tournant à contre sens ont été mis au point pour la trempe de verres d'oxydes réfractaires sous forme de rubans très fins.

#### **4.2. Formation d'un verre à partir d'une phase gazeuse**

Il s'agit de la condensation d'une phase vapeur sur une paroi soit par dépôts non réactifs ou en initiant une réaction chimique du dépôt par l'apport d'une énergie d'activation électrique ou thermique. Dans les deux cas, le verre obtenu est sous forme de couche mince sauf dans le cas de dépôts massifs pour l'obtention de pièces massives de verre ultra-pur.

Ces procédés sont utilisés dans le cas de métaux ou encore d'alliages de métaux. Les dépôts non réactifs obtenus par évaporation sous vide, le « sputtering » ou pulvérisation cathodique ou par implantation ionique qui sert à introduire des ions O ou N dans la surface du silicium. Parmi les procédés par dépôts réactifs, le plus connu est le procédé par dépôt chimique à partir d'une vapeur (*procédé CVD : Chemical Vapor Deposition*) qui consiste par

exemple à obtenir une couche mince de verre phosphosilicate à partir d'un mélange  $\text{SiH}_4\text{-PH}_3$  condensé sur une paroi chaude en présence d'oxygène [9].

Il existe également d'autres procédés que nous ne citerons pas n'étant pas l'objet de notre étude.

#### **4.3. Formation d'un verre à partir d'une phase solide**

Dans les deux modes de formation précédents, les désordres intrinsèques des phases liquides et vapeur ont été exploités. Mais, il est possible de détruire l'ordre cristallin par effet « d'amorphisation », soit en ayant recours aux radiations (radiation damage) ou aux actions mécaniques.

Dans le procédé d'amorphisation sous rayonnement ou par irradiation, les collisions provoquées avec des neutrons ou des particules  $\alpha$  conduisent à la formation de lacunes ou de défauts suite aux déplacements des atomes. De l'accumulation des défauts naît un désordre structural. Il existe dans la nature, des éléments radioactifs spontanément amorphes suite à des bombardements subis au cours du temps.

Dans l'amorphisation par action mécanique, le broyage mécanique continu d'un cristal induit des cisaillements pouvant perturber la périodicité du réseau. Les premiers verres  $\text{SiO}_2$  obtenus en laboratoire ont nécessité des pressions de l'ordre de 350 *Kbar* [9].

### **5. Classification des verres**

#### **5.1. Verres naturels**

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature. La vitrification survient en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir des proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on peut citer plus particulièrement les obsidiennes qui sont des verres naturels ayant une composition voisine de celle des verres industriels courants. Les obsidiennes sont colorées en noir, gris, ou brun rouge, par des impuretés (Fe, Mn, etc.) et contiennent moins de 3% d'eau. Il est probable que les blocs de verre de silice que l'on trouve dans le désert de Libye proviennent des impacts météoritiques.

Toute fois presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement.

#### **5.2. Verres synthétiques**

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

Le domaine des verres est très large; réaliser un état de l'art de tous les verres est un exercice vaste et laborieux. Nous nous sommes limités, dans ce qui suit, à donner un aperçu général sur les verres d'oxydes, avec un accent spécial sur les verres fluorés et les verres spécifiques qui peuvent en dériver.

### 5.3. Verres d'oxyde

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

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5  $\mu\text{m}$ , leur  $T_g$  supérieure à 1000° C. De plus, ces verres présentent une grande stabilité thermique et une résistance très élevée à la corrosion. Ce sont des matériaux vedettes des fibres optiques pour télécommunications. Ils possèdent également de nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tubes, etc...

Les verres classiques dérivent de la silice  $\text{SiO}_2$ . Une grande quantité de matériaux inorganiques est capable de former des verres à base d'oxydes. Les principaux oxydes formateurs de verres sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  [10]. Ils proviennent tous d'une région particulière de la table de classification périodique (colonnes 13, 14 et 15) : Ce sont des oxydes d'éléments à électronégativité intermédiaire dont les liaisons avec l'oxygène présentent un caractère intermédiaire iono-covalent. Les structures qui en résultent peuvent être regardées comme des structures polymériques tridimensionnelles. Ces quatre oxydes peuvent vitrifier seuls.

L'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée est très difficile. Sa structure est à base de d'unités triangulaires  $\text{BO}_3$ . Du fait de son caractère hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul mais il entre dans la composition de nombreux verres industriels.

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

L'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$  comme les trois autres, est un formateur de réseau vitreux dont les tétraèdres  $\text{PO}_4$  constituent la base de l'ossature du réseau. Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$ .

A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il est associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement.[6]

Les oxydes formateurs de verres peuvent former des verres lorsqu'ils sont mélangés entre eux ou avec d'autres oxydes modificateurs (oxydes alcalins ou alcalino-terreux) ou

intermédiaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Ces derniers, améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. Par exemple  $\text{PbO}$  augmente l'indice de réfraction, et la résistivité électrique, il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X, il diminue la  $T_g$ . Quand aux alcalins ils sont utilisés pour abaisser la température d'élaboration élevée de la silice pure ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ) C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ ) qui constitue le verre à vitre.  $\text{Na}_2\text{O}$  abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  est hygroscopique) et augmente le coefficient de dilatation.  $\text{CaO}$  améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

L'extension est allée sur plusieurs éléments du tableau périodique tels que les verres d'oxyde de métaux lourds « HMOG » qui ont fait l'objet de nombreux travaux intéressants de par leurs propriétés optiques spécifiques [6]. Aussi, les verres à base d'oxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  a permis d'identifier l'origine de la non linéarité des propriétés optiques observées dans leurs matériaux.

#### 5.4. Verres fluorés

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

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de part leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables. Des études spectroscopiques ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres  $\text{MF}_6$  et de polyèdres plus riches en fluor  $\text{MF}_7$ ,  $\text{MF}_8$  voir  $\text{MF}_{10}$ . Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon apériodique (figure 4).

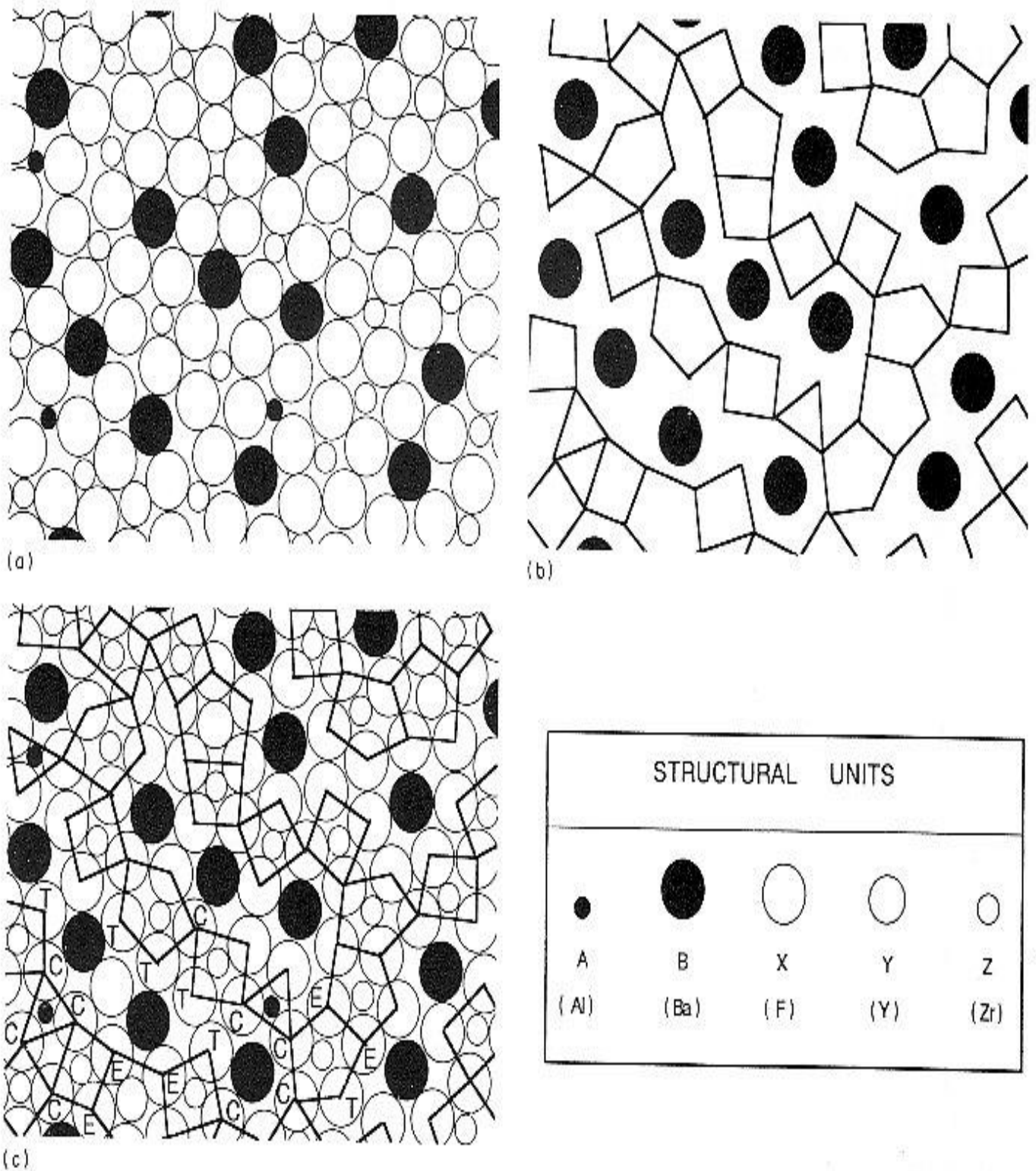


Figure 4 : Modèle structural d'un verre fluoré [6].

(a) modèle de l'empilement désordonné; (b) modèle du réseau ; (c) relation entre (a) et (b)



# Chapitre III

---

**Caractérisation des Verres Multi-composants à Base d'Antimonite**

## 1. Introduction

La période 1950 – 1960 peut être à juste titre considérée comme celle qui a vu l'épanouissement de la véritable science du verre. Toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été successivement appliquées à l'étude des verres et cet effort va en croissant comme en témoignent de très nombreux travaux scientifiques et techniques issus des laboratoires et centres de recherche dans le monde [10]

L'objectif de notre travail est de multiples rétroactions dans la caractérisation des verres spéciaux à base d'antimonite  $Sb_2O_3$ . La spécificité de cette classe de verres réside dans leurs pouvoir transmetteur qui s'étale depuis le visible jusqu'au moyen infrarouge. En plus de leurs indices de réfraction élevé et ses propriétés non linéaires d'ordre 3.

Dans cette étude nous avons met l'accent sur l'évolution de la stabilité des systèmes multicomposants à base d'antimonite. A cet effet nous nous sommes intéressés de connaître la variation de la stabilité partant d'un système de base  $Sb_2O_3$   $CdCl_2$   $SrCl_2$  vers des quaternaires. En faite  $SrCl_2$  a été substitué partiellement avec les chlorures:  $LiCl$  ;  $NaCl$  ;  $BaCl_2$  et en fin  $CaCl_2$ . Tandis que  $CdCl_2$  avec  $ZnCl_2$ .

Dans le même contexte d'analyses thermiques nous avons procédé à la détermination des coefficients d'expansion thermique en moyen d'analyse TMA.

Les courbes de viscosité ont été obtenues par la technique des plateaux parallèles ; cette dernière propriété suit la loi d'Arrhenius. Les enthalpies mesurés et calculés sont en bonnes concordance.

La transmission UV-Visible a été faite par spectrophotomètre approprié (type : Perkin Elmer) ; en fonction de la composition chimique. Ces résultats en été exploités pour la détermination de l'énergie du gap optique.

## 2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage "DSC"

Cette analyse a été faite au moyen d'un appareil DSC de type "Q 20 TA Instrements" ; afin de déterminer les températures caractéristiques ; ainsi le calcul de la stabilité. Le critère de stabilité retenu pour cette étude et le suivant :

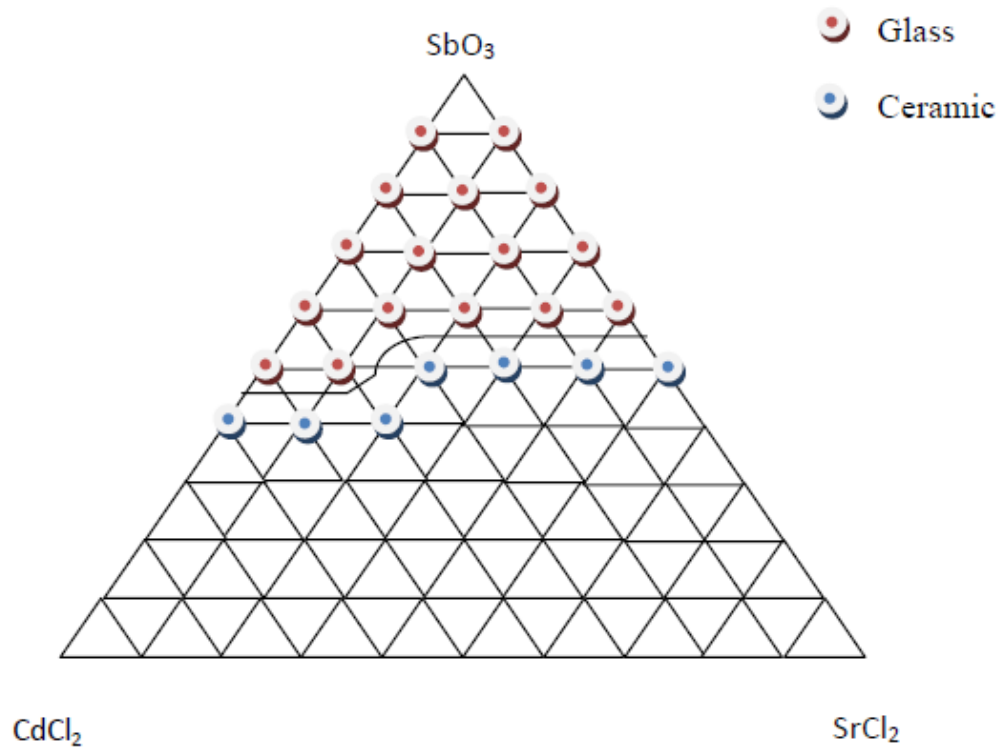
$$H' = \frac{T_x - T_g}{T_g}$$

Les résultats sont rapportés dans les tableaux ci-dessous ; on constate que les températures caractéristiques sont dans le même ordre des verres d'antimonite présentés dans des travaux antérieurs [11].

a) **Domaine vitreux et températures caractéristiques du système de base**



Le digramme (fig.5) suivant représente le domaine vitreux du système de base et le tableau 1 indique les températures caractéristiques et la stabilité. La photo de verre  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ 10 CdCl}_2 \text{ 10 SrCl}_2$  est inséré sous le diagramme (fig.6)



**Figure 5:** domaine vitreux du système de base :  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 \text{ SrCl}_2$



**Figure 6 :** photos du verre  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ 10 CdCl}_2 \text{ 10SrCl}_2$

	Tg	Tx	H'
T <sub>1</sub>	306	425	0.3888
T <sub>2</sub>	322	429.5	0.3338
T <sub>3</sub>	325.5	403	0.2380
T <sub>4</sub>	315	353.5	0.1222
T <sub>5</sub>	286	362	0.2657
T <sub>6</sub>	320	445	0.3906
T <sub>7</sub>	321	380	0.1838

T<sub>1</sub> : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>2</sub> : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>3</sub> : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>4</sub> : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>5</sub> : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 20 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>6</sub> : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 20 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>7</sub> : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 30 SrCl<sub>2</sub>

**Tableau 3:** température caractéristiques et stabilité du système : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub>

**b) températures caractéristiques du système : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.5 SrCl<sub>2</sub> 0.5 LiCl**

Les températures caractéristiques ainsi que la stabilité de ce système quaternaire ont été rapporté dans le tableau 4.

	Tg	Tx	H'
T <sub>1</sub> Li	290	414	0.4275
T <sub>2</sub> Li	303	453	0.4950
T <sub>3</sub> Li	310	423	0.3645
T <sub>4</sub> Li	277	364	0.3140

T<sub>1</sub>Li : 80 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 LiCl

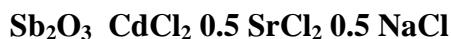
T<sub>2</sub>Li : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+ 5 LiCl

T<sub>3</sub>Li : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 LiCl

T<sub>4</sub>Li : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 LiCl

**Tableau 4:** température caractéristiques et stabilité du système :

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.5 SrCl<sub>2</sub> 0.5 LiCl

**c) températures caractéristiques du système :**

Les températures T<sub>g</sub> et T<sub>x</sub> ainsi que la stabilité du quaternaire à chlorure de sodium sont montrées sur le tableau 5

	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	H'
T <sub>1</sub> Na	336	390	0.1607
T <sub>2</sub> Na	307	433	0.4104
T <sub>3</sub> Na	309	405	0.3106
T <sub>4</sub> Na	322	393	0.2204
T <sub>5</sub> Na	335	382	0.1402
T <sub>6</sub> Na	301	425	0.4119
T <sub>7</sub> Na	301	425	0.4119
T <sub>8</sub> Na	313	384	0.2268

T<sub>1</sub>Na : 80 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 NaCl

T<sub>2</sub>Na : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 NaCl

T<sub>3</sub>Na : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 NaCl

T<sub>4</sub>Na : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5 NaCl

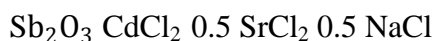
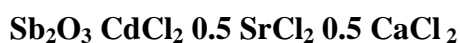
T<sub>5</sub>Na : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>+10 NaCl

T<sub>6</sub>Na : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>+10 NaCl

T<sub>7</sub>Na : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 10 SrCl<sub>2</sub>+10 NaCl

T<sub>8</sub>Na : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 15 SrCl<sub>2</sub>+15 NaCl

**Tableau 5:** température caractéristiques et stabilité du système :

**d) températures caractéristiques du système :**

Afin de mettre en évidence l'influence d'un alcalino-terreux ; nous avons rassemblé les mesures DSC et le facteur de stabilité du quaternaire à chlorure de calcium dans le tableau 6.

	Tg	Tx	H'
T <sub>1</sub> Ca	297	445	0.4983
T <sub>2</sub> Ca	317	410	0.2933
T <sub>3</sub> Ca	358	408	0.1396
T <sub>4</sub> Ca	319	395	0.2382

T<sub>1</sub>Ca : 80 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+ 5CaCl<sub>2</sub>

T<sub>2</sub>Ca : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+ 5CaCl<sub>2</sub>

T<sub>3</sub>Ca : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5CaCl<sub>2</sub>

T<sub>4</sub>Ca : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub>+5CaCl<sub>2</sub>

**Tableau 6:** température caractéristiques et stabilité du système :

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.5 SrCl<sub>2</sub> 0.5 CaCl<sub>2</sub>

**e) températures caractéristiques du système :**

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.7SrCl<sub>2</sub>+0.3BaCl<sub>2</sub>**

L'influence du BaCl<sub>2</sub> est représentée dans le tableau 7. Il s'agit de l'évolution de la stabilité et les températures caractéristiques du thermogramme DSC.

	Tg	Tx	H'
T <sub>1</sub> Ba	293	441	0.5051
T <sub>2</sub> Ba	317	412	0.2996
T <sub>3</sub> Ba	348	437	0.2557
T <sub>4</sub> Ba	367	429	0.1689
T <sub>5</sub> Ba	380	431	0.1342
T <sub>6</sub> Ba	348	406	0.1666
T <sub>7</sub> Ba	333	406	0.2192
T <sub>8</sub> Ba	348	416	0.1954

T<sub>1</sub>Ba : 80 Sb<sub>2</sub>O 10 CdCl<sub>2</sub> 7 SrCl<sub>2</sub>+3 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>2</sub>Ba : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 7 SrCl<sub>2</sub>+3 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>3</sub>Ba : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 7 SrCl<sub>2</sub>+3 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>4</sub>Ba : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 CdCl<sub>2</sub> 7 SrCl<sub>2</sub>+3 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>5</sub>Ba : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 14 SrCl<sub>2</sub>+6 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>6</sub>Ba : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 14 SrCl<sub>2</sub>+6 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>7</sub>Ba : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 CdCl<sub>2</sub> 14 SrCl<sub>2</sub>+6 BaCl<sub>2</sub>

T<sub>8</sub>Ba : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 21 SrCl<sub>2</sub>+9 BaCl<sub>2</sub>

**Tableau 7:** températures caractéristiques et stabilité du système :

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.7 SrCl<sub>2</sub> 0.3 BaCl<sub>2</sub>

**f) températures caractéristiques du système :**

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 CdCl<sub>2</sub> 0.5ZnCl<sub>2</sub>+SrCl<sub>2</sub>**

Le tableau 5 montre la variation des paramètres en question (T<sub>g</sub>; T<sub>x</sub> ; H') après la substitution de la moitié de chlorure de cadmium (CdCl<sub>2</sub>) par le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>)

	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	H'
T <sub>1</sub> Zn	297.26	426.48	0.4347
T <sub>2</sub> Zn	296.92	414.73	0.3967
T <sub>3</sub> Zn	306.49	399.11	0.3021
T <sub>4</sub> Zn	303.87	391.37	0.2879
T <sub>5</sub> Zn	295.1	366.69	0.2425
T <sub>6</sub> Zn	323.9	465.72	0.4378
T <sub>7</sub> Zn	324.13	407.78	0.2580
T <sub>8</sub> Zn	339.46	392.43	0.1560

T<sub>1</sub>Zn : 80 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 CdCl<sub>2</sub> 5 ZnCl<sub>2</sub>+10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>2</sub>Zn : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 10 ZnCl<sub>2</sub>+10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>3</sub>Zn : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 CdCl<sub>2</sub> 15 ZnCl<sub>2</sub>+10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>4</sub>Zn : 60 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 10 ZnCl<sub>2</sub>+20 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>5</sub>Zn : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 CdCl<sub>2</sub> 20 ZnCl<sub>2</sub>+10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>6</sub>Zn : 40 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25 CdCl<sub>2</sub> 25 ZnCl<sub>2</sub>+10 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>7</sub>Za : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 CdCl<sub>2</sub> 5 ZnCl<sub>2</sub>+20 SrCl<sub>2</sub>

T<sub>8</sub>Za : 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 CdCl<sub>2</sub> 15 ZnCl<sub>2</sub>+20 SrCl<sub>2</sub>

**Tableau 8:** températures caractéristiques et stabilité du système :

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 CdCl<sub>2</sub> 0.5ZnCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub>

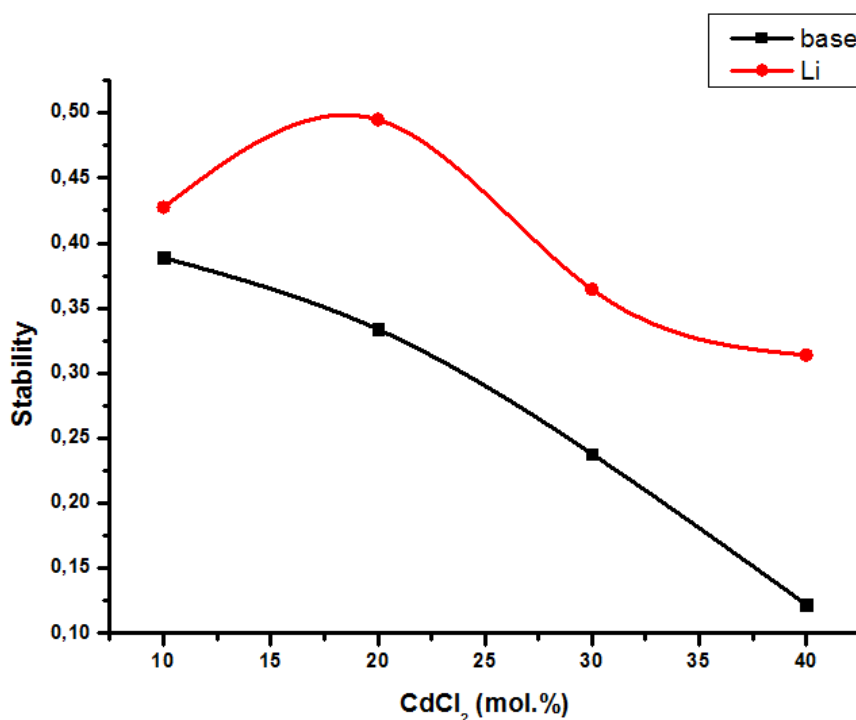
### 3. Stabilité

La figure 7 représente la variation du facteur de stabilité  $H'$  en fonction de la variation de pourcentage molaire de chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ) pour le système de base et le système quaternaire à chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ ). Les lignes choisies sont de types :

$(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CdCl}_2 \cdot 10\text{SrCl}_2$  ( $10 \leq x \leq 40$ ) et

$(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{SrCl}_2 \cdot 5\text{LiCl}$  ( $10 \leq x \leq 40$ ).

On constate que la stabilité du système de base diminue d'une manière monotone, partant des compositions riche en antimonite  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  vers les plus pauvres où le caractère vitreux se disperse au près de ces limites. Concernant le quaternaire à  $\text{LiCl}$  la stabilité augmente en premier temps jusqu'à où elle atteint son maximum aux alentours de 20 % molaire de  $\text{CdCl}_2$  puis elle diminue lentement jusqu'à la limite de la formation vitreuse vers 40 % molaire de  $\text{CdCl}_2$ . Le constat majeur apporté par ces deux courbes ; indique que la substitution de la moitié de  $\text{SrCl}_2$  par  $\text{LiCl}$  améliore intégralement la stabilité ; et ceci reste valide le long du domaine vitreux qui s'étale entre 10 et 40 % molaire en  $\text{CdCl}_2$ .



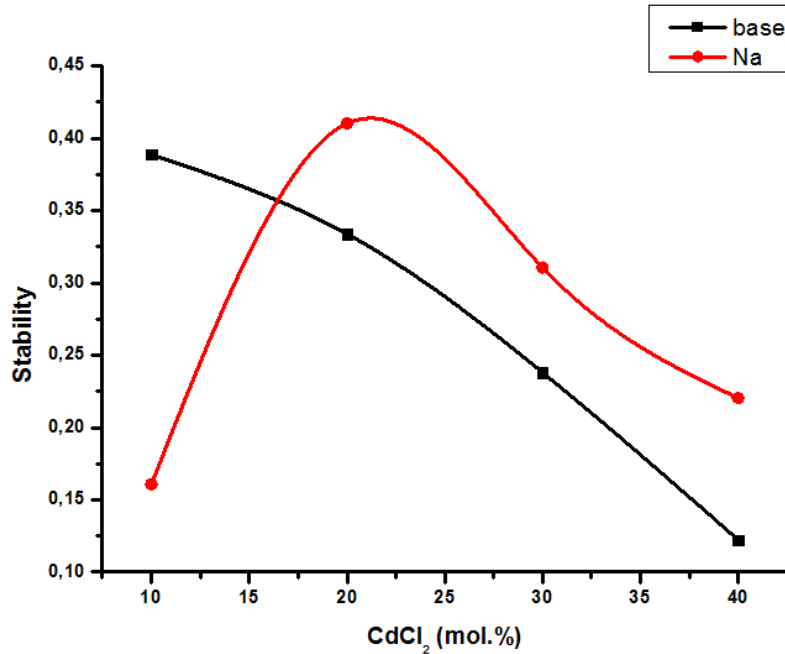
**Figure 7 :** variation de la stabilité en fonction de % $\text{CdCl}_2$  du quaternaire à  $\text{LiCl}$  par rapport au système de base  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{SrCl}_2$

La figure 8 montre l'évolution de la stabilité du système quaternaire à chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) selon la ligne similaire à la précédente :

$(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{SrCl}_2 \cdot 5\text{NaCl}$  et ( $10 \leq x \leq 40$ ).

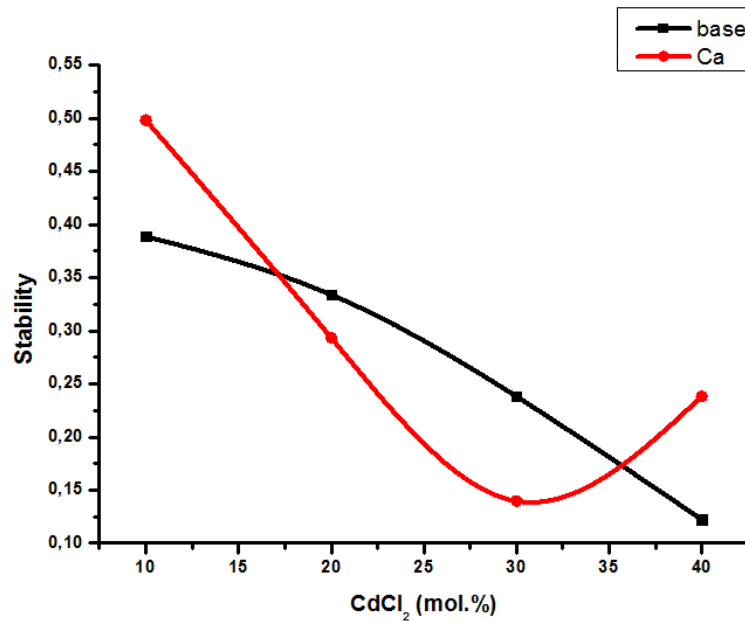


Cette fois ci la stabilité du système quaternaire marque une faible valeur ( $H'=0,15$ ) au début du domaine vitreux, puis elle augmente rapidement jusqu'à la nette amélioration de la stabilité par rapport au système de référence. En seconde étape la stabilité diminue graduellement mais elle conserve son amélioration par rapport au ternaire de base.



**Figure 8:** variation de la stabilité en fonction de %CdCl<sub>2</sub> du quaternaire à NaCl par rapport au système de base Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub>

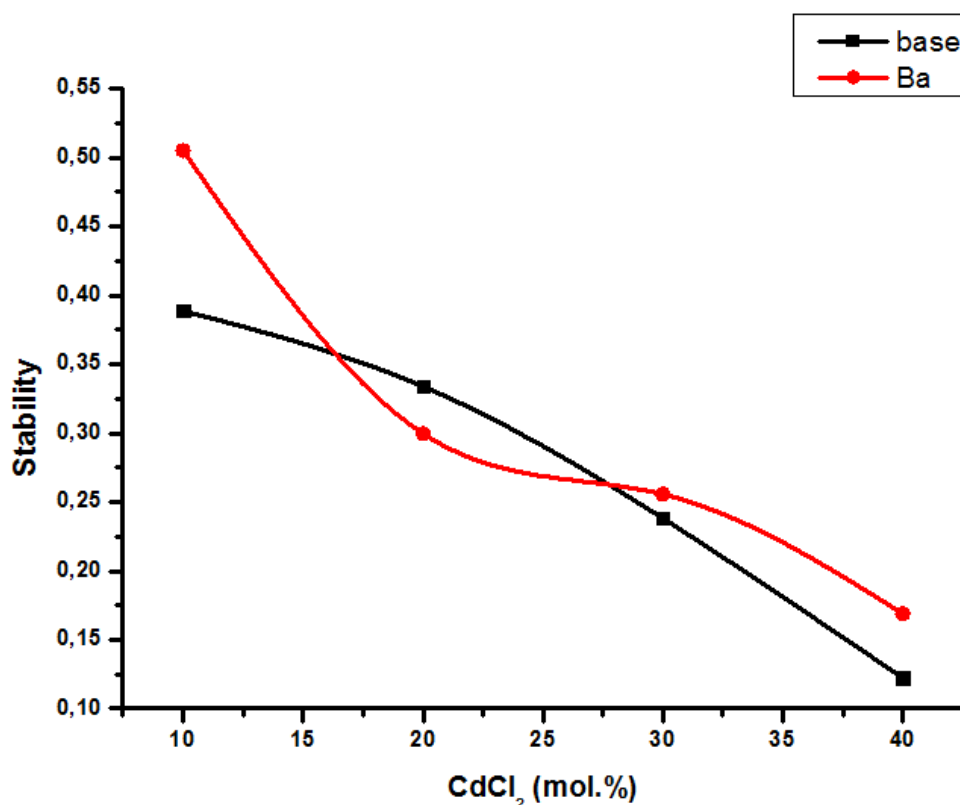
La stabilité du quaternaire à CaCl<sub>2</sub> commence avec une valeur élevée ( $H'=0,50$ ) puis diminue rapidement, dans l'intervalle molaire compris entre 10 et 30% en CdCl<sub>2</sub> où elle atteint un minimum de stabilité ( $H'=0,15$ ). puis elle s'élève jusqu'au  $H'=0,238$  (voir figure 9).



**Figure 9** : variation de la stabilité en fonction de %CdCl<sub>2</sub> du quaternaire à CaCl<sub>2</sub> par rapport au système de base Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub>

La stabilité associée aux verres quaternaires à BaCl<sub>2</sub> évolue dans le même sens que le précédent (verre à CaCl<sub>2</sub>) mais avec une diminution moins accentuée. Nous signalons que ce quaternaire est nettement stable par rapport au système de base en deux extrémités du domaine vitreux.

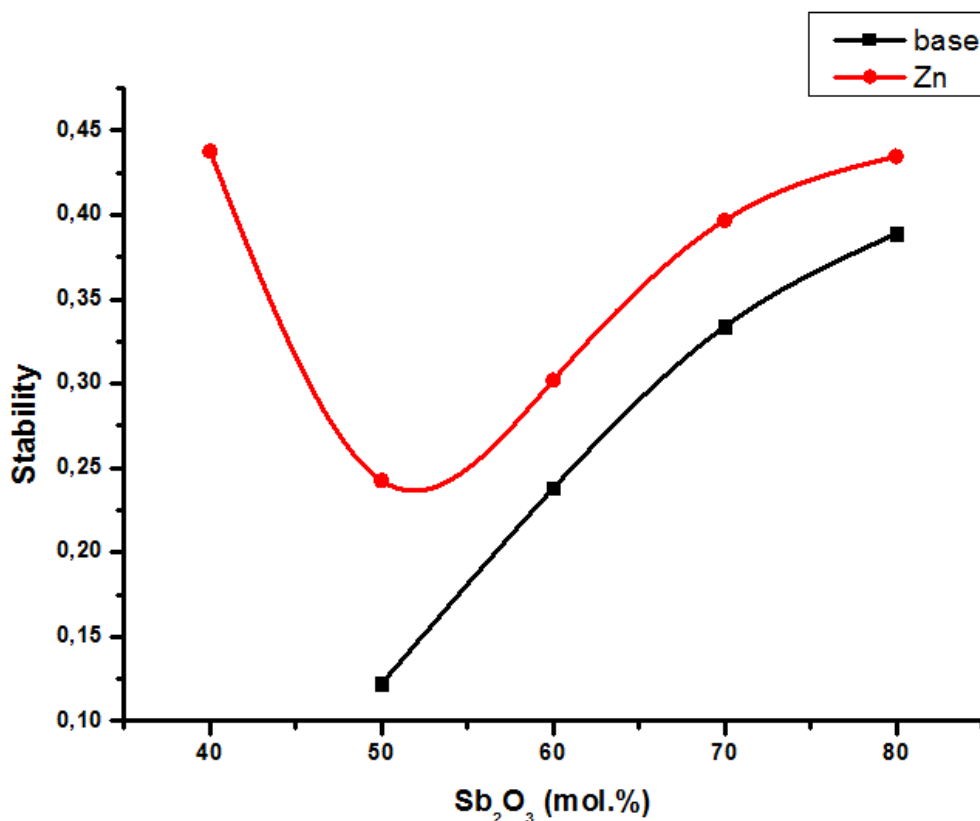
Autrement dit le verre 80 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 CdCl<sub>2</sub> 5 SrCl<sub>2</sub> 5 BaCl<sub>2</sub> possède la valeur la plus élevée en matière de stabilité  $H' = 0.5051$  (voir figure 10).



**Figure 10** : variation de la stabilité en fonction de %CdCl<sub>2</sub> du quaternaire à BaCl<sub>2</sub> par rapport au système de base Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub>

Un deuxième type de verres quaternaires sont obtenus par substitution de CdCl<sub>2</sub> par ZnCl<sub>2</sub> à une hauteur de la moitié. La figure 11 représente la variation de la stabilité en fonction du pourcentage molaire de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le système de référence et le quaternaire à ZnCl<sub>2</sub>.

L'adjonction de ZnCl<sub>2</sub> améliore complètement la stabilité que ce soit quantitativement où qualitativement. Il est toute à fait claire que la stabilité du quaternaire est supérieure à celle du référence pour toutes les proportions molaire du domaine vitreux du ternaire qui commence de 50% et se termine a 80% de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sur le plan qualitatif les verres quaternaires existent en domaine plus large avec un supplément compris entre 40 et 50% en Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure 11** : variation de la stabilité en fonction de %CdCl<sub>2</sub> du quaternaire à ZnCl<sub>2</sub> par rapport au système de base Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub>

Ce qui est intéressant que les systèmes quaternaires sont plus stables par rapport au système de base. La dégradation de stabilité dans le cas du système à CaCl<sub>2</sub> et celui de BaCl<sub>2</sub> est rendue aux difficultés techniques rencontrés lors de la synthèse de ces verres. La première difficulté est liée au caractère fortement hygroscopique de chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>. En faite les produits hygroscopiques contaminent les verres quaternaires par l'eau ce qui se traduit par une perte de stabilité, et une tendance à la formation des cristallites.

Du même le processus de synthèse des verres quaternaires au chlorure de baryum BaCl<sub>2</sub> n'est pas bien maîtrisé. Cela est dû à la difficulté trouvée lors de la fusion du mélange des poudres de base en présence de BaCl<sub>2</sub>. On pense que le changement du simple procédé de synthèse utilisant la technique fusion /coulé par une technologie plus performante basé sur le contrôle d'atmosphère dans des fours à température de fusion élevée nous permettra de dépasser ces problèmes techniques. La formation vitreuse des verres d'antimonite est expliquée par le concept de pouvoir polarisant comme c'est le cas des verres fluoré basé sur ZrF<sub>4</sub> (ZBLAN).

Les critères ordinaires de Zacariasen et Rawwson ...etc , ne s'appliquent pas au cas d'antimonite et restants réservées au formateurs vitreux classiques à savoir  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$  ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  ;  $\text{G}_2\text{O}_3$  ;  $\text{As}_2\text{O}_3$  .

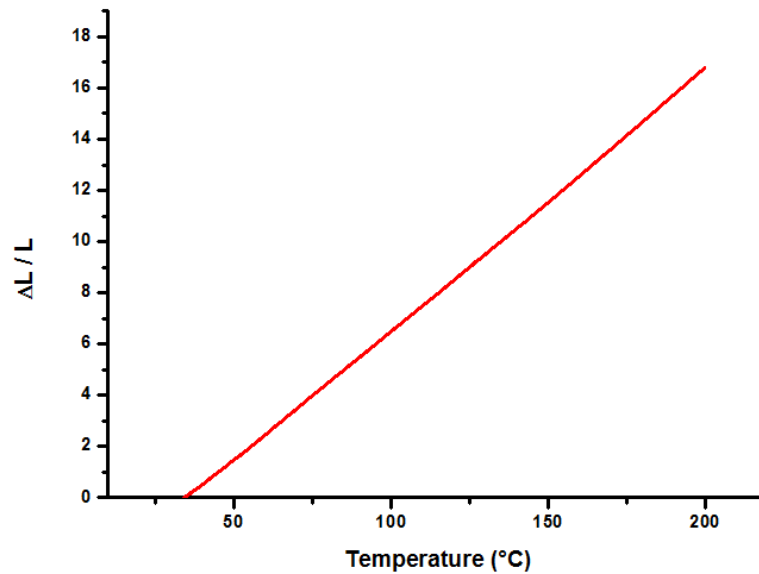
L'antimonite  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  possède un faible pouvoir polarisant ; mais l'adjonction des chlorures fait balancer le pouvoir polarisant moyen entre cations et anions et portent le pouvoir polarisant aux valeurs moyennes acquièrent par les formateurs vitreux les plus forts. Ce paramètre à une influence directe sur l'évolution de la stabilité. Du même le principe de confusion et la théorie des eutectique profonde ont une probabilité notable en matière d'interprétation de formation vitreuse et la stabilité.

#### 4. Dilatation

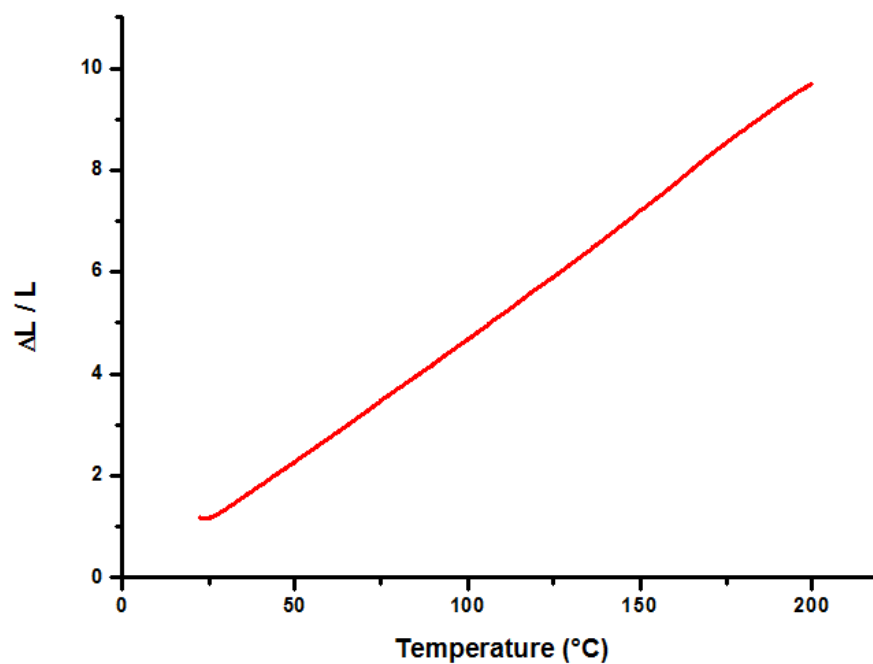
La dilatation thermique est dû aux vibrations atomiques des entités vitreuses sous l'influence des flux de chaleur. Cette vibration se fait autour des positions d'équilibre s'appellent puits de potentiels atomiques. L'oscillation prend des amplitudes de plus en plus élevée avec l'élévation de la température où l'accroissement de nombres des quantas vibratoires qui s'appellent phonons.

Les figures 12 et 13 représentent les courbes des dilatations thermiques des quaternaires à  $\text{LiCl}$  et  $\text{ZnCl}_2$ . Le domaine de température s'étale de celle de l'ambiante jusqu'aux températures inférieures aux  $T_g$  correspondantes.

L'évolution de la dilatation est typiquement linéaire et les coefficients d'expansions enregistrés sont de l'ordre de  $218 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  et  $209 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  pour les verres  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ } 10 \text{ CdCl}_2 \text{ } 5 \text{ SrCl}_2 \text{ } 5 \text{ LiCl}$  et  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ } 5 \text{ CdCl}_2 \text{ } 5 \text{ ZnCl}_2 \text{ } 10 \text{ SrCl}_2$  respectivement, ces valeurs de coefficient d'expansion thermique indiquent que ces verres sont classé autant que verres mous (soft).



**Figure 12** : courbe de dilatation thermique du verre 80  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  10 $\text{CdCl}_2$  5 $\text{SrCl}_2$  5 $\text{LiCl}$



**Figure 13** : courbe de dilatation thermique du verre 80  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  5  $\text{CdCl}_2$  5  $\text{ZnCl}_2$  10  $\text{SrCl}_2$

## 5. Viscosité

La viscosité représente le mouvement relatif des couches de la matière vitreuse sous influence de la chaleur. Les moyens de mesure de la viscosité varient selon l'état du verre : solide – liquide surfondu – liquide. Dans la courbe complète de viscosité on peut déterminer tous les points fixes et compris la transition vitreuse. Sur le plan technologique la viscosité

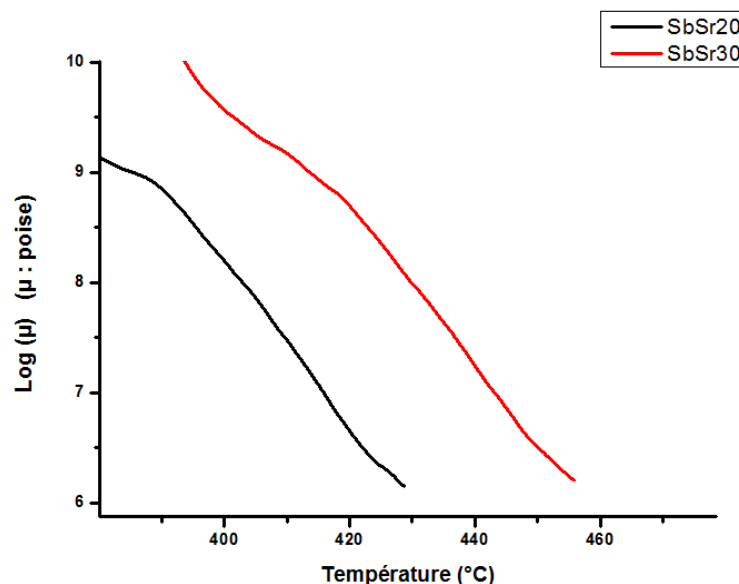
constitue un paramètre décisif vis – à – vis les possibilités de mise en forme du verre, de ce fait(en terme de viscosité) les verres se qualifiaient d'être long ou rapide. Généralement la viscosité suit le modèle VFT et sur un intervalle de température restreint elle suit le modèle d'Arrhenius :

$$\mu = \mu_0 \text{Exp} \left[ -\frac{\Delta H}{KT} \right]$$

Où  $\mu_0$ : est un facteur pré-exponentiel;  $\Delta H$  l'énergie d'activation et  $k$ : la constante de Boltzmann. La figure 10 représente l'évolution des décades de la viscosité en fonction de la température pour deux verres binaires  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3, 20 \text{ SrCl}_2$  et  $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3, 30 \text{ SrCl}_2$ .

A l'encontre des verres classiques où les alcalins et les alcalino-terreux jouent le rôle de fluidisant. Alors ils jouent le rôle inverse en matrice vitreuse d'antimonite.

Cet effet est rendu à la spécificité structurale des verres oxychlorés à base d'antimonite, de tel sorte que l'adjonction de chlorure  $\text{SrCl}_2$  ne dépolymérise pas la matrice, comme c'est le cas connu en verres classiques, mais il s'agit d'une structure formé en couches de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  intercalées par les ions chlorures. Donc tout apport supplémentaire de  $\text{SrCl}_2$  fait augmenter l'interaction électrostatique des couches et augmente la viscosité. L'édifice structural proprement dit est confirmé par MAS NMR  $^{113}\text{Cd}$  appliqué au verre d'oxychlorure d'antimonite [15].



**Figure 14** : courbes de variation de la viscosité en fonction de la température des verres binaires  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3, 20 \text{ SrCl}_2$  et  $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3, 30 \text{ SrCl}_2$ .

Le tableau 9 représente les valeurs mesurés et calculés de l'enthalpie visqueuse. On constate qu'il ya une concordance entre valeurs des enthalpies du verre SbSr20 ; par contre Une

certaine divergence enregistré pour le cas du verre le plus chargé en  $\text{SrCl}_2$  ( $\text{SbSr30}$ ). De notre point de vue cette différence est due à l'apparition de cristaux ; où le phénomène de dévitrification est devenu actif à la limite verre/céramique en extrémité du domaine vitreux.

Les valeurs calculées des enthalpies visqueuses sont déterminées à partir des courbes DSC représentées par les figures 15 et 16. L'enthalpie visqueuse se calcule selon la formule suivante [12] :

$$\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_g'} \right) = C$$

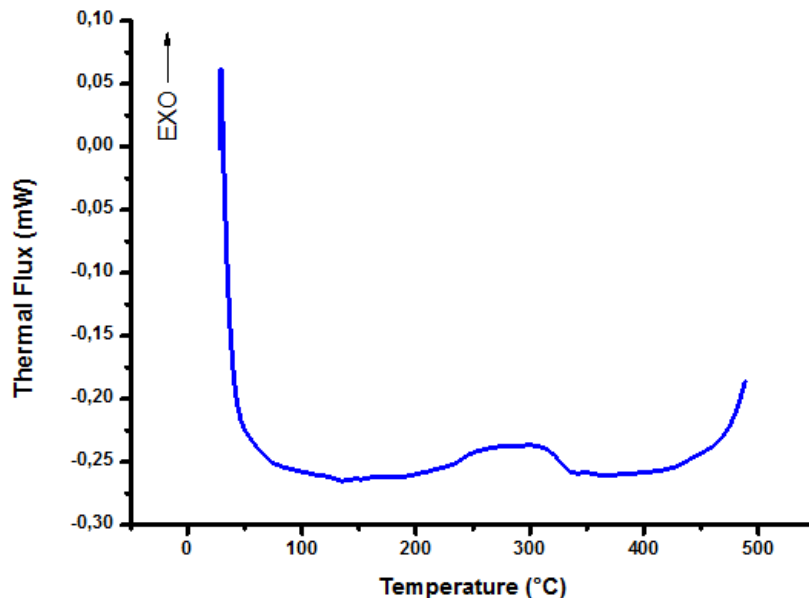
$$C = 4.8 \pm 0.4$$

R : la constante des gaz parfaits ;

$T_g$  et  $T_g'$  : températures de début et fin de la transition vitreuse.

Verre	$T_g$ (°C)	$T_g'$ (°C)	$\Delta H_c$ (KJ/mol)	$\Delta H_{ex}$ (KJ/mol)
SbSr20	313	335	$646.293 \pm 53.85$	653.987
SbSr30	351	379	$579.863 \pm 48.32$	493.253

**Tableau 9** : comparaison entre les enthalpies (d'activation de viscosité) mesurées et calculées des verres 80  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 20  $\text{SrCl}_2$  et 70  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 30  $\text{SrCl}_2$ .



**Figure 15** : courbe DSC du verre 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  20 $\text{SrCl}_2$



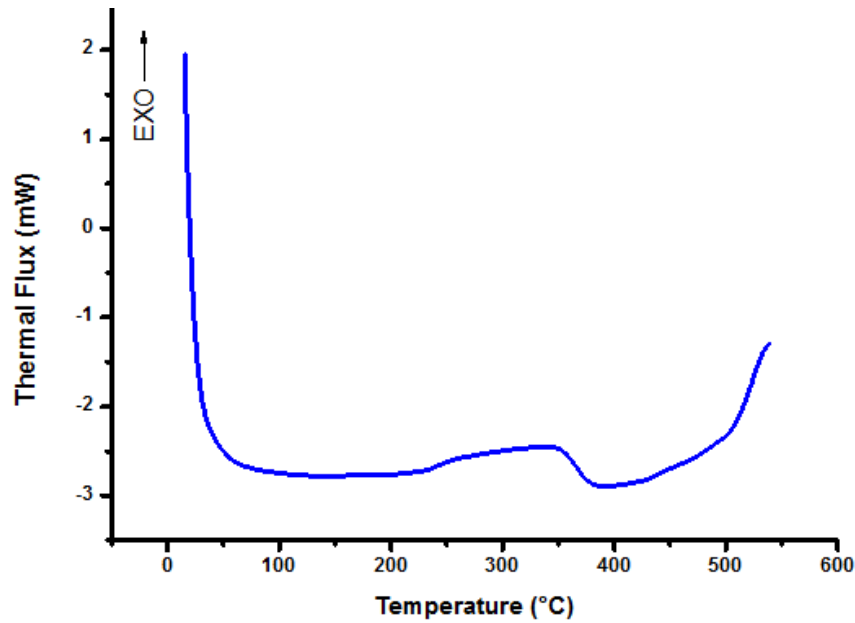
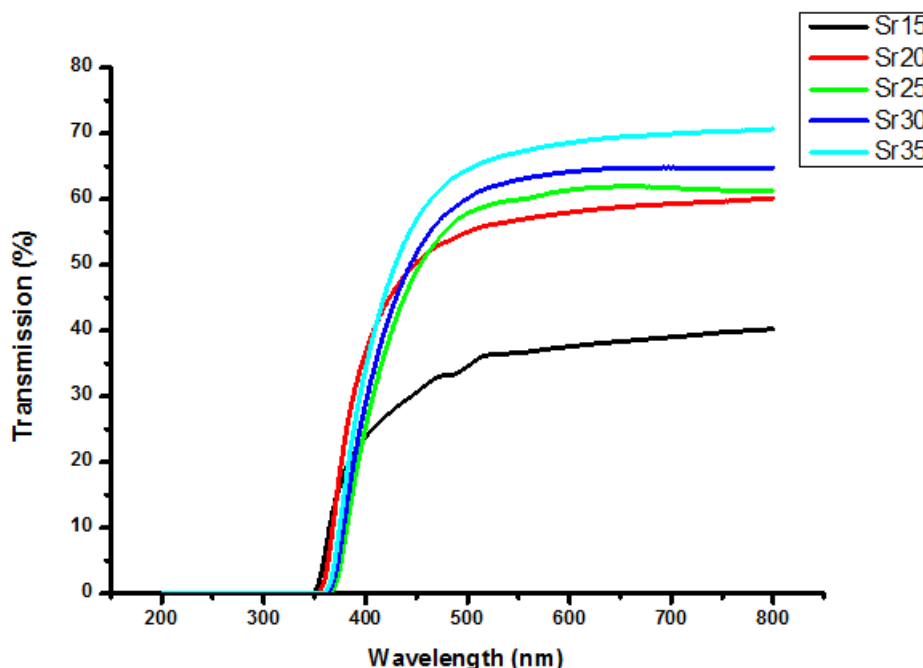


Figure 16 : courbe DSC du verre 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30SrCl<sub>2</sub>

## 6. Transmission et gap optique

La figure 17 montre la variation de la transmission optique d'un coté en fonction de la longueur d'onde (pour un verre binaire donnée) et de l'autre en fonction du pourcentage molaire de chlorure de strontium (SrCl<sub>2</sub>). Les cut-off ou les seuils de transmission à T= 50 % se situe dans le bleu ce qui explique l'aspect Jaunâtre des verres d'antimonite. Les verres riches en antimonite présente un niveau bas de transmission optique, cela est expliqué par un indice de réfraction élevée de ces verre ( $n \approx 2$ ) ; ce qui augmente notablement les pertes de Fresnel ; et par voie de conséquence la transmission diminué si le % de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente (% SrCl<sub>2</sub> diminué).



**Figure 17:** transmission UV-visible du système  $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 35$ )

Le gap optique ou seuil de transmission du verre est atteint lorsque l'énergie des photons de l'onde excitatrice permet la transition des électrons du sommet de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction, le coefficient d'absorption  $\alpha(w)$  est déterminé au voisinage du seuil d'absorption en se basant sur la relation de Beer-Lambert :

$$\alpha(w) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités des rayons incident et transmis, respectivement, et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

Selon Tauc [13] il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

- La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés.
- La région exponentielle ( $1\text{cm}^{-1} < \alpha < 10^4\text{cm}^{-1}$ ) dans laquelle la loi de variations dépend fortement du degré de désordre dans la structure du verre.
- La zone de forte absorption qui détermine le gap optique.

Dans la zone de forte absorption ( $\alpha > 10^4\text{cm}^{-1}$ ), impliquant les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est gouverné par la relation de Tauc:

$$\alpha(w) = \beta \frac{(h\nu - E_g)^r}{h\nu}$$

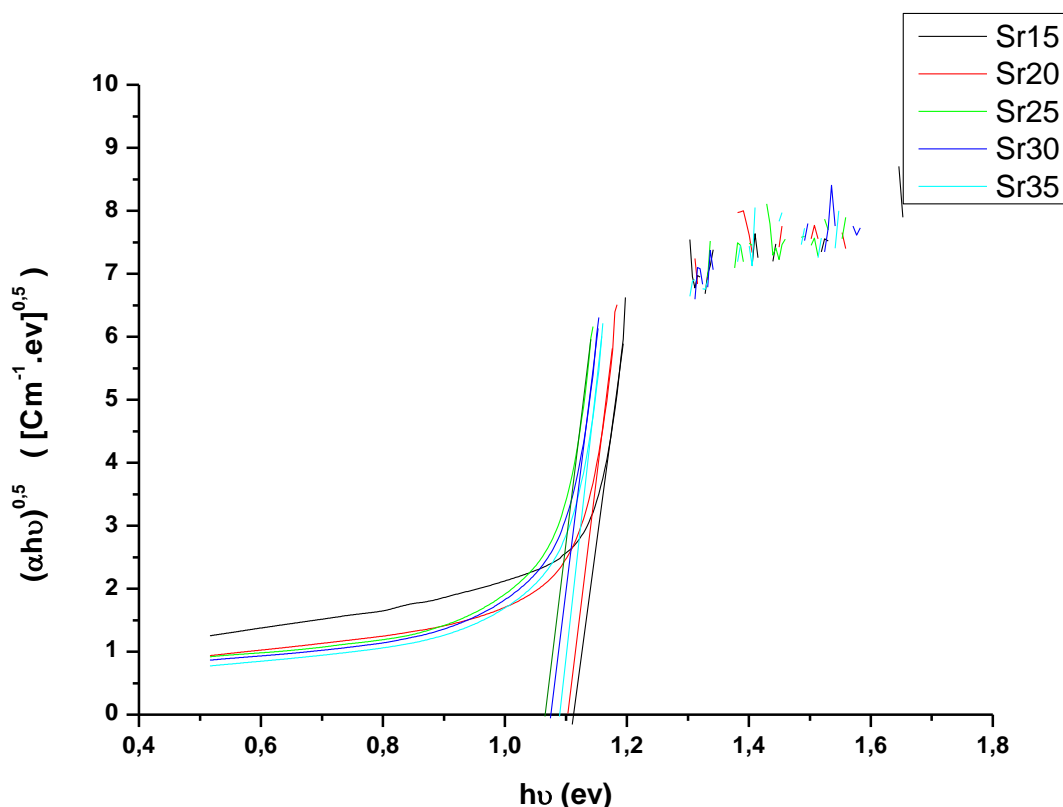
Où  $\beta$  est une constante qui dépend de la probabilité de transition,  $h\nu$  est l'énergie du photon incident,  $E_g$  est l'énergie du gap optique et  $r$  un nombre caractéristique définissant le

processus de transition. En général, ce nombre  $r = 2$  pour les matériaux amorphes correspondant à des transitions indirectes entre la bande de valence et la bande de conduction.

Les valeurs du gap optique peuvent être obtenues en traçant les variations de  $\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu)$ . Comme le montre la figure 18 associée au binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$ .

La linéarité obtenue pour  $r = 2$  indique que les transitions indirectes sont le mécanisme responsable de l'absorption optique dans les verres étudiés.

Les valeurs de l'énergie du gap optique sont obtenues par extrapolation de la partie linéaire des courbes.



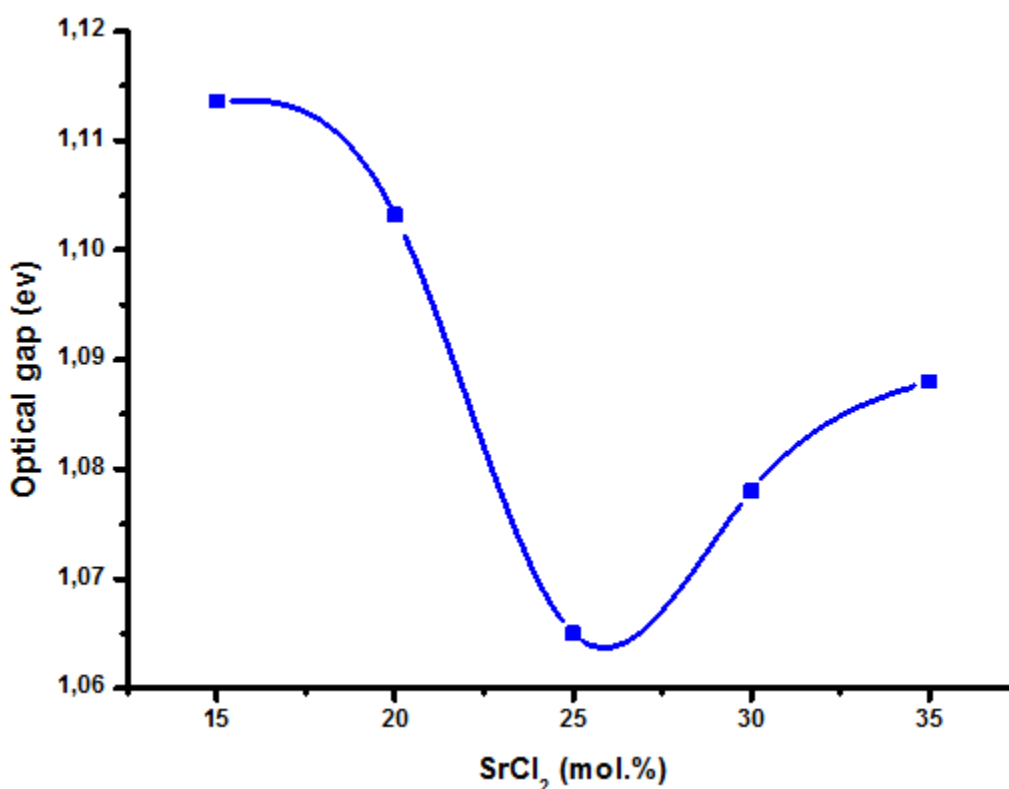
**Figure 18** : établissement de graph d'Urbach du système vitreux  
 $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 35$ )

La figure 19 montre la variation de gap optique en fonction de la composition chimique ( $\text{SrCl}_2$  mol %) des verres binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$ , le gap diminue jusqu'à une valeur minimale correspondante à 26 mol% en  $\text{SrCl}_2$  puis augmente de nouveau, cette allure de l'énergie « gap optique » peut être expliquée par la notion de basicité optique [14].

Ce concept traduit le pouvoir donneur d'un verre aux ions  $\text{O}^{2-}$ , en matière d'oxygène non pontant.

En fait la création d'oxygène non pontant crée un apport électronique faiblement lié et l'interaction de la lumière incidente avec le verre fait basculer ces électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce processus diminue l'énergie du « gap optique ».

Le mécanisme complet expliquant la diminution du gap dans les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$  est que l'addition de  $\text{SrCl}_2$  va charger la matrice vitreuse en ions  $\text{Sr}^{+2}$  de très forte force de champ, qui nécessite la présence des oxygènes non pontants pour les faire contrebalancer, par voie de conséquence l'énergie du « gap optique » diminue jusqu'à un certain minimum, et lorsque la basicité optique du verre arrive à ces limites ; le gap optique tend à s'accroître.



**Figure 19** : variation du gap optique dans le système vitreux  
(100 - x)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  x  $\text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 35$ )

**Conclusion**

A travers cette étude nous avons met l'accent sur la caractérisation physique des verres multi-composants à base d'antimonite. Le domaine vitreux du ternaire de base a été exploré. La stabilité de système de base prend des valeurs élevé pour les compositions riche en antimonite ; puis elle se dégrade avec la diminution de cette dernière (% antimonite). L'insertion des chlorures de lithium, sodium, baryum, et calcium augmente la stabilité ; sous réserve des problèmes techniques souvent rencontrés.

L'insertion de chlorure de zinc augmente la stabilité quantitativement et qualitativement par suite du caractère formateur (vitreux) de ce composé. Les valeurs mesurées des coefficients d'expansions thermiques indiquent que ces verres sont classés autant que verres mous (soft). La viscosité suit le modèle d'Arrhenius et les enthalpies calculées convergent vers celles mesurées. La transmission UV-visible des verres binaires à Chlorure de strontium ont été rapporté. Dans ce contexte les valeurs des gaps optiques ont été déterminé par la méthode d'Urbach.

# **CONCLUSION GENERALE**

**Conclusion générale :**

Le développement des matériaux ramène à la société humaine plus de confort ; à travers les nouvelles solutions et les perfectionnements apportés par les matériaux de constructions où de fonctions. Le classement usuel des matériaux les regroupe en métallique, céramique, polymère et composite. Dans le temps d'émergence des matériaux de pointe ; alors de nos jours on parle de métamatériaux. Le verre avec ses qualités technologiques diversifiés et de ses valeurs artisanales sublimes ; il devient omniprésent dans la vie quotidienne. Les applications des verres regroupent les domaines domestiques, techniques et de pointe ; à titre d'exemple : le bâtiment, l'automobile, la télécommunication, l'aérospatial et l'ingénierie nucléaire.

Le verre est défini comme matériau amorphe qui présente le phénomène de transition vitreuse. Il se manifeste par ce qu'on appelle un halo amorphe en diffraction X ; et par un accident endothermique sur les thermogrammes DSC. Plusieurs critères de vitrification ont été proposés mais on n'arrive pas à un critère universel ; à cause des formalismes hybrides sur lesquels ont été fondé entre le fondamental et l'empirique. Le concept de réseau vitreux décrit par Zacariasen est très répondeu en verres d'oxydes surtout les silicates ; où les notions de formateurs ; modificateurs et intermédiaires expliquent le phénomène de vitrification et un grand nombre de propriétés associés à cette classe de verres. En plus des avancés structurales qui ont été proposé afin de prédire la vitrification ; on attire l'attention vers la théorie cinétique qui s'échappe de toutes considérations structurales. C'est au moyen d'une courbe TTT, on peut définir une vitesse critique à la vitrification sous laquelle le refroidissement énergétique ne donne pas le temps, au processus de cristallisation de se produire.

Le développement des verres spéciaux est impliqué par les limites intrinsèques des verres classiques ; en matière de leurs opacité dans l'infrarouge, de leurs faible rendement quantique en luminescence, et leurs faible susceptibilité non linéaire. Les verres d'antimonite semblent des matériaux prometteuses en photonique et optronique. Ils se caractérisent par une transmission optique qui s'étale de visible jusqu'au moyen infrarouge, une faible énergie de phonon, un indice de réfraction élevé ; et une forte susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Avec ses qualité ils s'approchent aux célèbres verres fluorés ZBLAN.

Dans l'exploit expérimental de cette étude nous avons met l'accent sur la caractérisation physique des verres multicomposants à base d'antimonite. Le domaine vitreux du ternaire de base a été exploré.

La stabilité de système de base prend des valeurs élevé pour les compositions riche en antimonite ; puis elle se dégrade avec la diminution de cette dernière (% antimonite).

L'insertion des chlorures de lithium, sodium, baryum, et calcium augmente la stabilité ; sous réserve des problèmes techniques souvent rencontrés.

L'insertion de chlorure de zinc augmente la stabilité quantitativement et qualitativement par suite du caractère formateur (vitreux) de ce composé. Les valeurs mesurées des coefficients d'expansions thermiques indiquent que ces verres sont classés autant que verres mous (soft). La viscosité suit le modèle d'Arrhenius et les enthalpies calculées convergent vers celles mesurées. La transmission UV-visible des verres binaires à Chlorure de strontium ont été rapporté. Dans ce contexte les valeurs des gaps optiques ont été déterminé par la méthode d'Urbach.



## Bibliographie

- [1] Livre : Science et génie des matériaux.
- [2] Livre : les procédés d'élaboration et de transformation des métaux, céramiques et plastiques.
- [3] Livre : Céramiques et verres
- [4] Ougrine Aicha et Nasri Fatima, thèse de l'ingénieur d'état, université de Biskra, (2009).
- [5] S. Saidi, mémoire de magister, université de Biskra (2007).
- [6] Torkia Djouama, thèse de Doctorat, université de Biskra (16.12.2009).
- [7] M. Iezid, Thèse Doctorat Cotutelle entre l'Université de Biskra et l'Université Rennes 1 (France), (2012).
- [8] Fayçal Goumeidane, thèse de Doctorat, université de Biskra (18.11.2012).
- [9] Thèse Mohamed Djamel Hdid et Samir Hacem.
- [10] J. Zarzycki. Les verres et l'état vitreux. Masson, Paris, 1982.
- [11] B. Dubois. Thèse Université de Bordeaux I, (1984).
- [12] C.T. Moynihan et al. Thermochemica Acta (1996).
- [13] J. Tauc. Materials Research Bulletin 3(1968) 37- 46.
- [14] J. Duffy et al. J. Am. Chem. Soc. 93(1971) 6948.

## ملخص :

من خلال هذا العمل تمكنا من دراسة إستقرار زجاج متعدد المركبات .مكون أساسا من أكسيد الأنتيموان ( $Sb_2O_3$ ).  
و في هذا السياق تمت دراسة الأنظمة الرباعية مقارنة بنظام ثلاثي اعتمد كمرجع.  
كما تطرقنا إلى سلسلة من التحاليل التكميلية نذكر : التمدد الحراري , اللزوجة , الناقلية الضوئية و الفجوة البصرية .  
**الكلمات المفتاحية :** زجاج الأنتيموان , التحول الزجاجي , الإستقرار , اللزوجة و الفجوة البصرية .

## Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de la stabilité des verres multi-composants à base d'antimonite ( $Sb_2O_3$ ) . Dans ce contexte la stabilité des système quaternaire à été mise au point par rapport au ternaire de référence .Nous avons abordé une autre serie d'analyse complémentaire comme : La dilatation thermique; la viscosité ; et enfin la transmission et les gaps optique .

## Mots cles :

Verre d'antimonite ,transition vitreuse , stabilité ,viscosité , gap optique .