

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2012

Faculté des Sciences de l'ingénieur  
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

*Thème:*

**ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES VERRES  
OXYGENES ET OXYHALOGENES**

**Option: Sciences et génie des surfaces**

**Par:**

**BACHIRI Abdelkader**

**DIRECTEUR DE MEMOIRE: Mr.LEGOUERA Messaoud**

**Prof.Université de Skikda**

**DEVANT LE JURY:**

**PRESIDENT :** Mr. CHABOUR Salem

**Prof.Université de Annaba**

**EXAMINATEURS :** Mr. DJAZI Fayçal

**Prof.Université de Skikda**

Mr. MECHACHTI Said

**MC.Université d'Annaba**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de métallurgie de l'université de Annaba. et l'institut de chimie de Rennes 1. La réalisation de ce travail a été sous la direction scientifique de Mr. M. Legouera, Professeur à l'Université de Skikda. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet et pour ces encouragements dont il a toujours fait preuve.

Je suis très honoré que Mr. S. Chabour, Professeur à l'Université de Annaba, ait accepté de présider ce jury et je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux autres membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire : Mr. F. Djazi, Professeur à l'Université de Skikda, Mr. S. Mechacht, Maître de conférence à l'Université de Annaba.

Je remercie, Mr Poulain directeur du laboratoire des matériaux photoniques et de l'université de Rennes1 de m'avoir facilité la réalisation de mes mesures avec une reconnaissance particulière à Mr. P. Kostka.

Je voudrais également remercier M<sup>elle</sup>. F.Rahal , et Mr.R. Lakhdari de l'université de Biskra, qui m'a beaucoup facilitée la réaction de ce travail.

Je remercie chaleureusement mes amis et collègues : Hamza , Moussa, Abdesalem, Que tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider à un moment ou un autre lors de la réalisation de ce travail y trouvent ma reconnaissance.

Merci.

*Kadmeta*

# **DEDICACE**

**Je dédie ce modeste travail**

**À ma chère mère, Que**

**dieu la protège**

**À mes frères et sœur**

**À tous mes amis et collègues.**

*Kadameta*

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I.

### *GENERALITES SUR LES VERRES*

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

**Figure .2:** Coulée continue « Glace ».

**Figure .3:** Procédés de fabrication automatiques du verre creux.

**Figure .4:** Etirage des fibres de verre

**Figure .5:** Verre de silice représentation schématique de la structure.

**Figure .6:** Schéma structural d'un verre.

**Figure .7:** modèle structural d'un verre de chalcogénure.

**Figure .8:** Courbe TTT Transformation du liquide surfondu en cristal ou en verre suivant la vitesse de refroidissement.

**Figure .9:** évolution avec la température de la vitesse de nucléation et celle de la croissance.

**Figure .10:** «Fer de lance» tsimshian en obsidienne, du Yukon et de l'Alaska le long de la Côte du Pacifique.

**Figure.11:** Spectres de transmission des trois grandes familles du verre :Oxydes, fluorures, et chalcogénure.

**Figure.12:** Verre  $Sb_2O_3-SbCl_3$  d'après Orman.

**Figure.13:** Schématisation de la structure de la variété sénarmontite et valentinite de  $Sb_2O_3$ .

**Figure.14:** Photo de la DSC utilisée Model DSC 2910 (TA Instruments).

**Figure.15 :** Courbe DSC caractéristique d'un verre.

**Figure.16 :** Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction

**Figure.17 :** Schéma du banc M-Line.

**Figure.18 :** Comportement fragile d'un verre en traction, surface de rupture.

**Figure.19 :** Principe de dureté Vickers.

**Figure.20 :** Exemple empreinte d'indentation Vickers (20 N) observée au microscope optique en réflexion sur la surface du verre sodocalcique.

**Figure.21 :** Fissuration usuellement observée après indentation.

**Figure.22 :** dispositif expérimental de la méthode.

**Figure.23 :** Schéma simplifié du pycnomètre.

**Figure.24 :** Différents types de propagation d'ondes dans un milieu homogène infini.

**Figure.25 :** Spectre schématique de diffusion Brillouin

## CHAPITRE II

### *Synthèse et propriétés des verres à base d'oxyde d'antimoine*

**Figure .1:** photos de verres oxyhalogénés obtenus par trempe.

**Figure .2:** Photos de verres ternaires  $Sb_2O_3$ -AgBr-PbCl<sub>2</sub> .

**Figure .3:** Evolution des températures caractéristiques dans le système  $Sb_2O_3$  -PbCl<sub>2</sub>- As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

**Figure .4:** Evolution de stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système

$Sb_2O_3$  - PbCl<sub>2</sub>- As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de teneur en As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

**Figure .5:** Evolution de la masse volumique dans le système  $Sb_2O_3$  -PbCl<sub>2</sub>- As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

**Figure .6:** Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figure .7:** Spectres de transmission infrarouge des verres  $Sb_2O_3$ - PbCl<sub>2</sub>- As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

**Figure. 8:** Evolution des températures caractéristiques dans le système  $Sb_2O_3$  -PbCl<sub>2</sub>- AgCl .

**Figure 9:** Evolution de stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgCl}$  en fonction de teneur en  $\text{AgCl}$ .

**Figure 10:** Evolution de la masse volumique dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgCl}$

en fonction de  $\text{AgCl}$ .

**Figure 11 :** Evolution de la microdureté de système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgCl}$  en fonction de  $\text{AgCl}$ .

**Figure 12 :** Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de  $\text{AgCl}$ .

**Figure 13 :** Spectres de transmission infrarouge des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgCl}$

**Figure 14:** Evolution de transmission de la lumière UV des verres du système vitreux

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgCl}$

### *Chapitre III*

#### *Etude de la cinétique de*

#### *Dévitrication*

**Figure .1:** Courbe DSC des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{AgCl}$ .

**Figure .2:** Evolution de la température en fonction de  $\alpha$ .

**Figure.3:** Evolution de la cristallisation en fonction de la température

**Figure 4 :** Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (440°C).

**Figure 5 :** Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (445°C).

**Figure 6 :** Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (450°C).

**Figure 7 :** Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (455°C).

**Figure 8 :** Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (460°C).

**Figure 9:** Détermination de l'énergie d'activation du verre SPA2005 par la méthode non isotherme ( ozawa).

**Figure 10:** Détermination de l'énergie d'activation du verre SPA2005 par la méthode non isotherme (chen).

**Figure11 :** Micrographie électronique par balayage du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  traité 2 h à 350 °C(à l'intérieur d'une bulle).

**Figure12 :** Micrographie électronique par balayage du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  traité 2 h à 350 °C (à l'intérieur d'une bulle).

**Figure13 :** Un agrandissement de la micrographie électronique par balayage du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  traité 2 h à 350 °C (à l'intérieur d'une bulle).

**Figure14 :** Micrographie électronique par balayage du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  traité 2 h à 350 °C à la surface) exempte de cristaux.

**Figure15 :** Micrographie électronique par balayage du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  non traité.

# LISTE DE TABLEAU

## CHAPITRE I.

### GENERALITES SUR LES VERRES

**Tableau 1 :** Valeur du rapport  $R_g$  et vitesse critique de trempe  $V_{cr}$  (+ vitesse élevée, - vitesse modérée) pour quelques oxydes.

**Tableau.2 :** rapport entre la charge et le rayon ionique

**Tableau 3 :** Classification de Sun

**Tableau 4:** classification des oxydes.

**Tableau 5 :** Domaines spectraux dans l'IR

**Tableau 6 :** classes la dureté de Mohs

**Tableau 7:** Masses volumiques et volumes molaires de quelques verres.

## CHAPITRE II

### Synthèse et propriétés des verres à base *d'oxyde d'antimoine*

**Tableau 1 :** Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

**Tableau 2 :** Températures caractéristiques des échantillons de verres du système  $Sb_2O_3$  - $PbCl_2$ - $As_2O_3$ .

**Tableau 3 :** Valeurs de la masse volumique en fonction de la composition du verre.

**Tableau 4 :** Modules élastiques des verres du système  $Sb_2O_3$  - $PbCl_2$ -  $As_2O_3$ .

**Tableau 5 :** Températures caractéristiques des échantillons de verres du système  $Sb_2O_3$  - $PbCl_2$ - $AgCl$ .



## **Chapitre III**

### **Etude de la cinétique de Dévitrification**

**Tableau 1 :** Exemples de volumes d'un cristal élémentaire en CCI.

**Tableau 2 :** Exemples de volumes d'un cristal élémentaire en CCD.

**Tableau 3 :** Valeurs de l'exposant d'Avrami suivant le taux de nucléation dans le cas d'une croissance tridimensionnelle.

**Tableau 4 :** Températures caractéristiques des verres SPA2005.

**Tableau 5 :** la détermination du coefficient d'Avrami par la méthode non isotherme pour SPA2005.

**Tableau 6 :** Coefficient d'Avrami et énergie d'activation du système : SPA2005 d'après la méthode non Isotherme.

# SOMMAIRE

---

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE.</b> .....                              | 1  |
| <b>CHAPITRE I.</b>   |    |
| <b>GENERALITES SUR LES VERRES</b>                                |    |
| <b>I. INTRODUCTION.</b> .....                                    | 2  |
| <b>II. DEFENITION DU VERRE</b> .....                             | 3  |
| <b>III. LA FABRICATION DU VERRE DE SILICATES.</b> .....          | 5  |
| III.1 Fabrication du verre plat.....                             | 5  |
| III.2 Fabrication du verre creux.....                            | 6  |
| III.3 Fabrication des fibres de verre.....                       | 7  |
| <b>IV. CONDITIONS DE VITRIFICATION.</b> .....                    | 7  |
| IV.1 Modeles structuraux.....                                    | 8  |
| IV.1.1 Modèle de Goldschmidt . . . . .                           | 8  |
| IV.1.2 Règles de Zachariazen.....                                | 9  |
| IV.1.3 Modèle de l'empilement compact désordonné.....            | 12 |
| IV.1.4 <i>modèle</i> structural d'un verre de chalcogénure. .... | 13 |
| VI.2 Modeles cristallochimiques.....                             | 14 |
| VI.2.1 Critere de sun.....                                       | 14 |
| VI.2.2 Critère de Stanworth.....                                 | 15 |
| VI.2.3 Critère de Rawson.....                                    | 15 |
| VI.3 Approche Cinetique.....                                     | 16 |
| <b>V.FAMILLES DE VERRE ET LEURS APPLICATION</b> .....            | 17 |
| V.1 Verres naturels.....   | 17 |
| V.2 Verres artificiels.....                                      | 19 |

## SOMMAIRE

---

|   |           |
|---|-----------|
| V.2.1 Verres d'oxydes .....   | 19        |
| V.2.2 Verres d'halogénures .....                                    | 23        |
| V.2.3 Verres de Chalcogénures .....                                 | 24        |
| V.2.4 Verres métalliques .....                                      | 26        |
| <b>VI. L'OXYDE D'ANTIMOINE ET SYSTEMES VITREUX .....</b>            | <b>27</b> |
| VI.1 Rappel historique.....   | 27        |
| VII.2 Structure d'oxyde d'antimoine. ....                           | 29        |
| <b>VII. PROPRIETES DES VERRES ET LEURS TECHNIQUES DEMESURE.....</b> | <b>30</b> |
| VII.1 Les propriétés thermiques .....                               | 30        |
| VII.1.1 L'ATD ou Analyse Thermique Différentielle . ....            | 31        |
| VII.1.2 La DSC ou Calorimétrie Différentielle à Balayage .....      | 31        |
| VII.2 Propriétés optiques .....                                     | 33        |
| VII.2.1 indice de refraction.....                                   | 33        |
| VII.2.2 La transmission optique .....                               | 36        |
| VII.3 Propriétés mécaniques .....                                   | 39        |
| VII.3.1 <i>rupture</i> .....  | 39        |
| VII.3.2 <i>Indentation</i> .....                                    | 40        |
| VII.3.3 <i>la Masse Volique</i> .....                               | 43        |
| VII.3.4 <i>Modules élastiques</i> .....                             | 46        |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>                             | <b>51</b> |

**CHAPITRE II**

*Synthèse et propriétés des verres à base*

*d'oxyde d'antimoine*

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. INTRODUCTOIN.....</b>   | <b>56</b> |
| <b>II. SYNTHÈSE DE VERRES .....</b>   | <b>56</b> |
| II .1. Produits de départ .....   | 56        |
| II.2. Choix du creuset .....  | 58        |
| <b>III.DOMAINES VITREUX.....</b>  | <b>59</b> |
| III.1 Systèmes ternaires $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $As_2O_3$ .....                                   | 59        |
| III.1.1 Analyse thermique.....  | 59        |
| III.1.1.1 Températures caractéristiques.....  | 61        |
| III.1.1.2 Stabilité thermique.....  | 62        |
| III.1.1.3 La masse volumique .....  | 64        |
| III.1.3 Modules élastiques .....  | 65        |
| III.1.4 Domaine de Transparence.....  | 67        |
| <b>III.2 Systèmes ternaires <math>Sb_2O_3</math> -<math>PbCl_2</math>- <math>AgCl</math>.....</b> | <b>68</b> |
| III.2.1. Températures caractéristiques.....   | 69        |
| III.2.2 Stabilité thermique .....   | 70        |
| III.2.3 La Masse Volumique .....  | 70        |
| III.2.4 Microdureté .....   | 71        |
| III.2.5 Module élastique.....   | 72        |

## SOMMAIRE

---

|   |           |
|---|-----------|
| III.2.6 Transmission infrarouge.....    | 73        |
| III 2.7.Transmission uv- visible.....   | 74        |
| <b>IV. CONCLUSION.....</b>              | <b>75</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b> | <b>76</b> |

### *Chapitre III*

#### *Etude de la cinétique de dévitrification*

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I .Introduction.....</b>  | <b>77</b> |
| <b>II.Generalites .....</b>  | <b>78</b> |
| II.1 Equation de Kolmogorov–Avrami.....  | 78        |
| II.2 Bases théoriques de la cristallisation.....   | 80        |
| II.2.1 Croissance contrôlée par l’interface.....   | 81        |
| II.2.2 Croissance contrôlée par la diffusion .....                                       | 83        |
| II.3 Nucléation.....   | 84        |
| <b>III .ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEVITRIFICATION.....</b>                               | <b>85</b> |
| III.1 Détermination des principaux paramètres cinétiques par Etude<br>non isotherme..... | 85        |
| III.1.1 Etude non isotherme du système : $Sb_2O_3$ – $PbCl_2$ - $AgCl$ .....             | 87        |
| III.1.1.1. Détermination de l’indice d’Avrami.....                                       | 90        |
| III.1.1.2 Détermination de l’énergie d’activation.....                                   | 94        |
| III.2 Observations sur le MEB.....   | 96        |

## SOMMAIRE

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV. Conclusion.....</b>               | <b>100</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....</b> | <b>100</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>          | <b>102</b> |

**Abstract:**

The rapid development of photonics technology requires increasingly efficient materials, suitable for photonic devices such as amplifiers and materials for high power lasers. The optical amplification based on the principle of the laser effect can be obtained in crystalline or glassy matrix through radiative emission of rare earth ions.

The glasses are among the interesting matrices for transparency in a wide optical region and their ability to receive large amounts of rare earth ions. For this purpose, a new family of glasses stable oxide and halide in the ternary systems  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-As}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  has been developed. Several characterizations were made on two ternary systems. All properties changes almost linearly with the variation of the composition. The results obtained are similar to those of other work. It appears that the structure of these glasses is more open where the low values of mechanical properties. Because of these glasses good candidates in nonlinear optics. Differential scanning calorimetry has shown that certain compositions do not exhibit crystallization peaks where their high thermal stability.

In this work, we also find the study of the devitrification of glasses in the ternary system oxyhalogenated  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  has been studied by differential scanning calorimetry.

A single exothermic peak of recrystallization is observed beyond the glass transition temperature, which allows the application of relations Mehl-Avrami-Kolmogorov-Johnson. The use of non-isothermal procedures for determining the values of the Avrami exponent  $n$  and activation energy  $E$ .

The mechanism of crystal decay is discussed in relation to the observations in scanning electron microscopy.

**Resume:**

Le développement rapide de la technologie photonique nécessite de plus en plus des matériaux efficaces, adaptés aux appareils photoniques tels que les matériaux pour amplificateurs et lasers de forte puissance. L'amplification optique basée sur le principe de l'effet laser peut être obtenue dans des matrices cristallisées ou vitreuses grâce aux émissions radiatives des ions de terres rares. Les verres sont parmi les matrices intéressantes pour leur transparence dans une large région optique et pour leur aptitude à recevoir de grandes quantités d'ions de terres rares. A cet effet, Une nouvelle famille de verres stables d'oxyde et d'halogénures dans les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-As}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  a été mise au point. Plusieurs caractérisations ont été faites sur deux systèmes ternaires. L'ensemble des propriétés évolue presque linéairement avec la variation de la composition. Les résultats obtenus sont similaires à ceux des autres travaux. Il apparaît que la structure de ces verres est plus ouverte d'où les faibles valeurs des propriétés mécaniques. fait de ces verres de bons candidats dans l'optique non linéaire. L'analyse calorimétrique différentielle a montré que certaines compositions ne présentent pas de pics de cristallisation d'où leur grande stabilité thermique.

Dans ce travail, nous trouvons aussi l'étude des La dévitrification de verres oxyhalogénés dans le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle. Un seul pic exothermique de recristallisation est observé au-delà de la température de transition vitreuse, ce qui autorise l'application des relations de Mehl-Johnson-Avrami-Kolmogorov. L'utilisation de procédures non isothermes permet de déterminer les valeurs de l'exposant d'Avrami  $n$  et de l'énergie d'activation  $E$ .

Le mécanisme de décroissance cristalline est discuté en relation avec les observations en microscopie électronique à balayage.



## ملخص :

تمت هذه الدراسة بتحضير مواد زجاجية مكونة من أكسيد الإنتموان  $Sb_2O_3$  و أكسيد زرنين  $As_2O_3$  و  $AgCl$  .  
تحصلنا على عينات من الزجاج الأوكسيهالوجيني ذات سمك يصل إلى عدة مليمترات . تمت مراقبة الحالة الزجاجية عن طريق حيود أشعة إكس  $RX$  كما تم قياس درجات الحرارة المميزة وهي درجة الحرارة الانتقالية للزجاج ودرجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة قمة التبلور.

تحصلنا على عينات ذات استقرار معتبر كما لاحظنا عدم التبلور في بعض الحالات الأخرى. قمنا بدراسة معظم الخصائص للمركبات وتبين أن هذه الخصائص مرتبطة بالتركيب الكيميائي. وتتغير مع تغيير التركيب بحيث تتزايد مع تزايد أكسيد الإنتموان . خصائص أخرى مثل الكتلة الحجمية والصلابة هم أيضا لهم ارتباط بالتركيب الكيميائي. تم الحصول على أطياف إذاعية في المجالات الثلاثة: تحت الحمراء المرئي، فوق البنفسجية وتعين أن المواد الزجاجية جد محدودة في الحالة الأخيرة وتصل إلى حوالي سبعة ميكرون في الطيف تحت الأحمر.

اخيرا اجرينا دراسة استعملنا فيها المجهر الضوئي الماسح من اجل مشاهدة اعادة التبلور للعينات ومكان تشكلها وذلك بعد تطبيق اعادة الاحماء لمدة ساعتين تحت درجة حرارة  $350^{\circ}C$  ثم تبرد داخل الفرن .

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## Introduction Générale

Le champ d'application actuel des verres halogénés et oxyhalogénés concerne l'optique infrarouge qui nécessite des matériaux transparents dans une plage spectrale précise. Les verres à base de silice sont opaques aux infrarouges à partir de 2,5 à 3 microns, alors que les verres halogénés et oxyhalogénés sont transparents jusqu'à 7 et 8 microns. Leur transparence dans un grand domaine de longueurs d'onde, de 0,2 micron dans l'ultraviolet à 8 microns dans l'infrarouge en fait une nouvelle classe de matériaux infrarouge pour des applications multiples allant du domaine militaire à ceux de la chirurgie et de la médecine, aussi bien sous forme de fibres qu'à l'état d'échantillons massifs (lentilles, hublots, etc...) .

Ainsi, notre travail s'inscrit dans cette perspective de recherche de matériaux vitreux à base de mélanges oxydes /halogénures de métaux lourds transparents dans le moyen infrarouge. Notre approche consiste à explorer de nouvelles compositions vitreuses dont les plus prometteuses seront synthétisées sous forme d'échantillons massifs (barreau, ...).

Le premier chapitre retrace l'historique des travaux précédemment réalisés sur des verres en général en passant en revue les différents types de verres, leur mise en forme, leur structure, les conditions de leur vitrification... Comme on trouve l'essentiel sur la synthèse des verres oxyhalogénés à base d'oxyde d'antimoine et les principales caractérisations.

Dans le deuxième chapitre, on présente la synthèse et les caractéristiques du verre sélectionné. Une description détaillée de mode de préparation de ces verres particuliers est présentée. Cette étude des compositions vitreuses a pour objectif de sélectionner un système vitreux stable pouvant incorporer de grandes quantités de  $PbCl_2$  dans les binaires de  $AgCl$  dans les ternaires afin d'effectuer des caractérisations futures. Dans ce chapitre, la variation de certaines propriétés des échantillons vitreux est présentée en fonction de la composition. Nous nous sommes attachés à suivre l'évolution de paramètres tels que les températures caractéristiques et notamment la température de transition vitreuse, la masse volumique, le domaine de transparence.

Dans La dernière chapitre concerné la détermination des principaux paramètres cinétiques par la méthode usuelle non isotherme. On y trouve le calcul de l'énergie d'activation et l'indice d'Avrami .

# ***CHAPITRE I***

## ***Généralités sur les verres***

---

## I. INTRODUCTION

Bien qu'il soit connu depuis des millénaires, le verre n'a suscité de réels intérêts que dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Sa résistance mécanique et sa stabilité chimique sont sans cesse améliorées. Sa transparence qui était limitée à la lumière visible se voit élargie à l'ultraviolet et l'infrarouge. Bien d'autres caractéristiques telles que la conductivité ionique, les propriétés optiques adaptées à la luminescence, aux télécommunications optiques par fibres de verres et au photochromisme s'avèrent d'une importance capitale .

Le verre est un matériau recyclable et qui a un faible impact sur l'environnement. Les matières premières entrant dans sa composition sont disponibles en abondance. Ce matériau est en outre facilement recyclable [1].

Le verre est une substance qui théoriquement présente un nombre illimité de compositions, c'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation [2].

Les égyptiens bâtissaient des pyramides en pierres, à présent on en construit en verre, rideaux et volets commencent à être remplacés par des vitres photosensibles, les cuisinières en fonte de nos grand-mères sont remplacées par des vitrocéramiques, les premières conversations téléphoniques se sont faites grâce à des fils métalliques, aujourd'hui ce sont plusieurs milliers de kilomètres de fibres optiques qui quadrillent notre Terre.

De manière empirique, au cours des âges, l'homme a appris à adapter les propriétés de ce matériau pour de multiples applications. Le verre special est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes (lentilles, vitres, verres de lunettes).

Le verre est aussi un matériau de construction très important dans l'architecture moderne et dans l'industrie automobile. Il est notamment présent sous forme de laine de verre, isolant léger, imputrescible et ininflammable.

---

## II. DEFINITION DU VERRE

En physicochimie le terme verre est utilisé pour désigner un solide amorphe (non cristallin) dont l'arrangement atomique présente un ordre à courte distance et un désordre à longue distance. La formation de ce solide est caractérisée par une transition vitreuse.

Certains le considèrent même comme le quatrième état de la matière. La température de transition vitreuse est l'une des caractéristiques fondamentales du verre. C'est une température « référence ». Elle est définie par Scholze, [3] comme étant la température à laquelle la viscosité du matériau atteint  $10^{13}$  Poises.

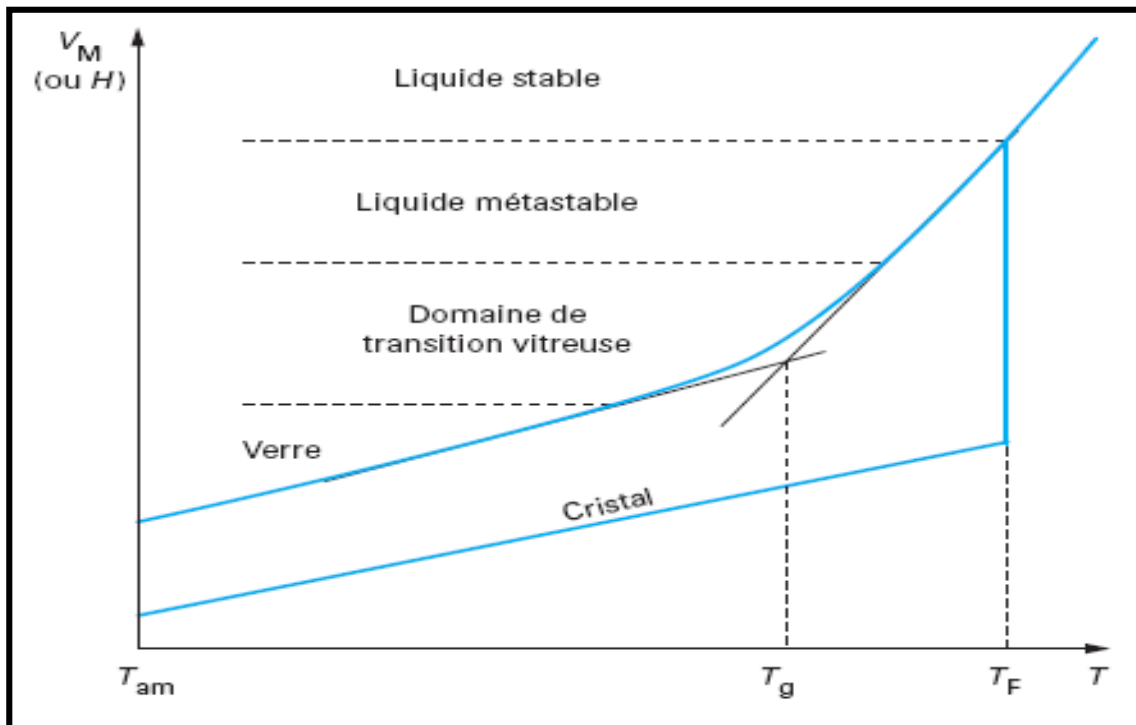
Dans le cas du cristal, le volume molaire change brusquement à la température de cristallisation,  $T_c$ . Par contre, dans le cas du verre, quand la température du liquide diminue, on passe à un état métastable, celui du liquide surfondu. L'équilibre thermodynamique n'existe donc plus. Enfin, s'opère un passage progressif du liquide surfondu à l'état vitreux, c'est le domaine de transition vitreuse. Au fur et à mesure que la température diminue, le liquide surfondu devient de plus en plus visqueux et les réarrangements atomiques se font avec des temps de relaxation de plus en plus longs. Contrairement au cristal, la variation du volume molaire entre les deux états est continue sur cet intervalle de température. La température de transition vitreuse peut être observée notamment en soumettant le verre à une analyse thermique différentielle où la transition vitreuse se manifeste par un phénomène endothermique.

La transition vitreuse est un intervalle de température dans lequel de nombreuses propriétés sont modifiées, on l'appelle aussi domaine de transformation.

La technique la plus fréquemment utilisée pour obtenir un solide vitreux est un procédé appelé « trempé » qui consiste à refroidir très rapidement un matériau à partir de son état liquide. En abaissant la température d'un liquide jusqu'à son point de fusion  $T_f$  certaines grandeurs thermodynamiques comme le volume  $V$  ou l'enthalpie  $H$  décroissent de façon régulière (fig. 1). Si lors du refroidissement d'un liquide en dessous de sa température de fusion  $T_f$  la viscosité  $\eta$  est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est obtenu. Aucune discontinuité dans l'enthalpie  $H$  n'est alors observée et à  $T_f$  sa pente reste inchangée. Il semble alors possible si l'on suit la pente de la courbe Figure.1, d'obtenir un composé ayant une entropie inférieure à celle du composé

cristallisé correspondant ; cette observation caractéristique de la formation d'un verre est appelée paradoxe de Kauzmann [4].

En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide. Lorsqu'elle atteint  $10^{13}$  poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie (la pente devient presque la même que pour celle du composé cristallisé). La température à laquelle se produit ce changement s'appelle température de transition vitreuse,  $T_g$ . Pour une température inférieure à  $T_g$ , le matériau est un solide avec un désordre structural proche de celui d'un liquide : c'est un verre. Le désordre, et donc l'entropie, est plus élevé dans un verre que dans un cristal, d'un point de vue thermodynamique le verre est dans un état métastable, l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé. La température de transition vitreuse  $T_g$  est une propriété intrinsèque du verre, elle dépend d'une part de la nature du matériau et d'autre part de son historique de formation (conditions de température et pression). En particulier elle dépend de la vitesse de refroidissement utilisée lors de la trempe : plus le liquide est refroidi rapidement, plus la température  $T_g$  est élevée.



**Figure 1** : Variations thermiques du volume spécifique  $V$  et de l'enthalpie  $H$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin) [3]

---

Les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer la  $T_g$  d'un matériau sont nombreuses le principe étant à chaque fois de suivre l'évolution d'une grandeur physique en fonction de la température. Parmi ces méthodes figurent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (DTA) où l'on mesure la variation de l'enthalpie en fonction de la température  $\Delta H = f(T)$ , ainsi que l'analyse dynamique mécanique thermique (DMTA) où l'on mesure l'évolution de la viscosité en fonction de la température  $\eta = f(T)$ .

### III. LA FABRICATION DU VERRE DE SILICATES

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de matières premières constitué de roches naturelles (sable, calcaire) et de produits chimiques industriels (carbonate de sodium), pris en proportions définies. Ce mélange hétérogène vitrifiable, appelé en langage verrier 'composition' est porté à la fusion dans un four approprié. Mise à part les corps volatils qui s'échappent au cours de cette opération, tous les constituants du mélange initial (y compris les impuretés indésirables) fondent et forment un liquide homogène appelé verre fondu ou fonte qui vitrifie par refroidissement.

On distingue trois types principaux de produits fabriqués:

- le verre plat (verre à glace, verre à vitres),
- le verre creux (bouteilles, gobelets, ampoules...),
- les fibres de verre.

On peut ajouter une quatrième catégorie regroupant les verres pour applications diverses (verres d'optique, tubes, baguettes, billes ...)

Les principaux procédés de mise en forme varient suivant ces catégories.

#### *III. 1 Fabrication du verre plat*

Le verre s'écoulant du four sur un déversoir passe entre des rouleaux métalliques refroidis qui le figent en un ruban continu (3 à 15mm d'épaisseur, jusqu'à 3,60 m de largeur), débité avec une vitesse de 0,5 à 5m/minute, et qui est dirigé vers un tunnel de recuisson pour relâcher les tensions internes.

La feuille brute n'est ni parfaitement plane, ni transparente. Après refroidissement elle doit subir des opérations de doucissage et de polissage, ce qui permet d'obtenir une feuille transparente dont les deux faces sont rigoureusement planes et parallèles, appelée glace. (**fig.2**)



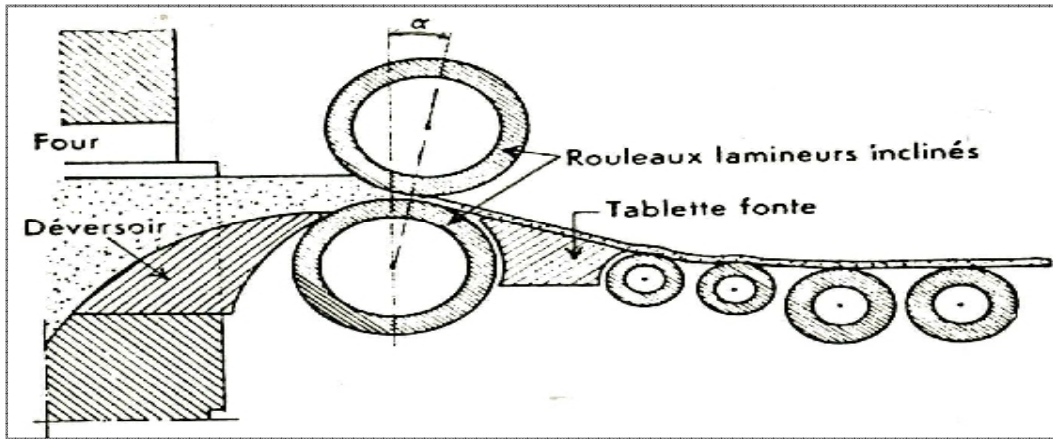


Figure 2 : Coulée continue « Glace ».

### III.2 Fabrication du verre creux

A la sortie du four, un mécanisme de cisaillement permet au verre d'être distribué sous la forme de gouttes (ou paraisons). Un mélange d'eau et d'huile soluble est vaporisé sur le système de coupe pour éviter qu'il ne surchauffe et pour éviter que le verre reste collé à lui. La mise en forme se fait suivant le procédé *soufflé-soufflé* ou *pressé-soufflé* (fig 3).

Pour améliorer les performances mécaniques des produits verriers creux, un traitement de surface peut être appliqué juste après l'étape de formage : « hot end coating ». Ce traitement consiste à déposer (par vaporisation) sur le verre, encore chaud, une fine couche d'oxyde d'étain ou d'oxyde de titane.

Des lubrifiants sont appliqués manuellement et automatiquement sur les moules pour éviter que le verre ne reste collé à eux.

Les équipements de mise en forme du verre creux nécessitent un lavage et une maintenance périodiques.

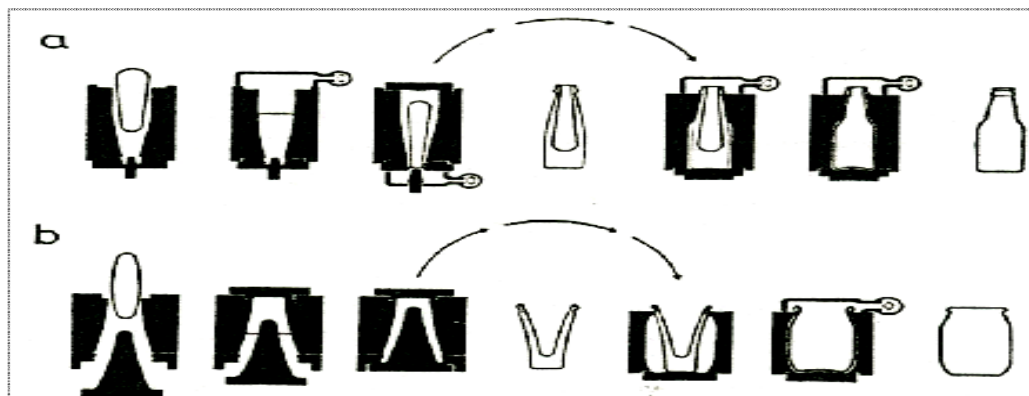


Figure.3 : Procédés de fabrication automatiques du verre creux

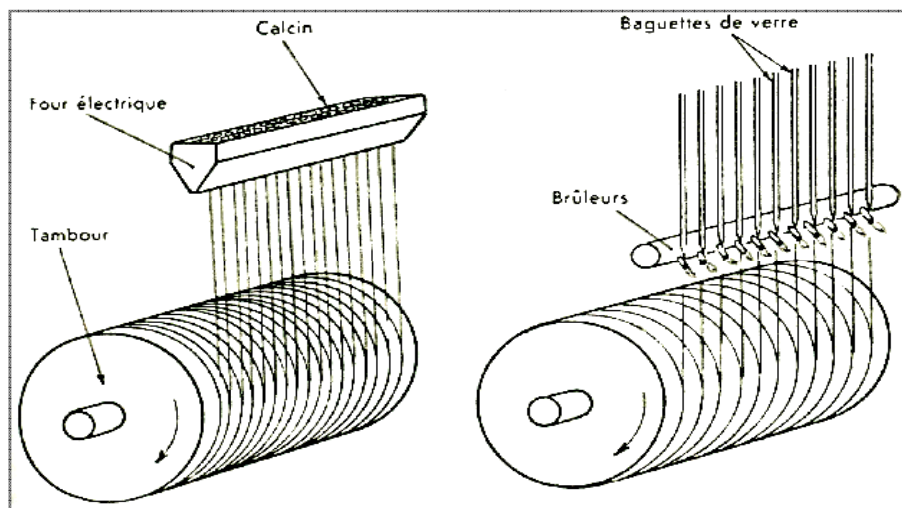
- a) formation de l'ébauche par soufflage et soufflage dans un moule (soufflé-Soufflé),  
 b) formation de l'ébauche par pressage suivi de soufflage (pressé-soufflé).

### III.3 Fabrication des fibres de verre

Le verre peut servir à la fabrication des fibres. On distingue deux catégories essentielles:

- Les fibres de verre textiles sont employées pour la confection de tissus et dans le renforcement de certains matériaux, A la sortie de four, le verre est étiré mécaniquement à travers plusieurs filières disposées à sa base. Tous ces filaments continus sont enroulés sur des bobines tournant à grande vitesse (**fig 4**).

- Les fibres de verre non textiles sont généralement employées dans les applications d'isolation thermique ou acoustique et dans les techniques de filtration. Elles peuvent être mises en forme par *étirage centrifuge*, par *étirage par soufflage*, par *étirage centrifuge et soufflage*.



**Figure.4 :** Etirage des fibres de verre : a) Procédé Gossler, b) Procédé Sculle

## IV. CONDITIONS DE VITRIFICATION

- L'état "solide amorphe" (en dessous de  $T_g$ ) est métastable par rapport à une forme cristalline. La généralité absolue de cette règle n'est cependant pas prouvée puisque, pour certains composés, on n'a jamais observé de forme cristalline. La métastabilité n'implique pas que la probabilité de cristalliser soit grande .

- "Presque tous les matériaux peuvent être obtenus amorphes s'ils sont refroidis assez rapidement jusqu'à une température assez basse. Toute la question est de traverser la gamme de température où le matériau pourrait cristalliser sans qu'il le fasse". [TURNBULL] .

Cette gamme va de  $T_f$  (température de fusion) à  $T_g$  (température de transition vitreuse en-dessous de laquelle la viscosité ne permet plus les réarrangements structuraux). C'est *l'aspect cinétique*. La transition vitreuse est une transformation de nature cinétique : on observe en effet des modifications continues de la structure et des propriétés du liquide en fonction de la température, la structure et les propriétés du solide final pourront être modifiées de façon continue en modifiant la cinétique de refroidissement.

Pour mieux comprendre la problématique de formation des verres, nous passons en revue certains des modèles proposés à cet effet. Ces modèles sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations sur la nature de la liaison.

## IV.1 modeles structuraux

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.

### 1.1 Modèle de Goldschmidt

A partir de ses études sur les cristaux, Goldschmidt a tenté en 1926 de prévoir l'existence des verres d'oxyde mono composants si le rapport des rayons ioniques cation/anion est compris entre 0,2 et 0,4 [5].

**Tableau 1 : Valeur du rapport  $R_g$  et vitesse critique de trempe  $V_{cr}$  (+ vitesse élevée, - vitesse modérée) pour quelques oxydes [2]**

| oxyde                          | $R_g$ | $V_{cr}$ | oxyde                         | $R_g$ | $V_{cr}$ |
|--------------------------------|-------|----------|-------------------------------|-------|----------|
| BeO                            | 0.12  | +        | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.09  | -        |
| MgO                            | 0.53  | +        | SiO <sub>2</sub>              | 0.19  | -        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.45  | +        | GeO <sub>2</sub>              | 0.30  | -        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.39  | +        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.13  | -        |

---

Nous avons présenté dans ce tableau 1 la valeur de ce rapport pour quelques oxydes. Pour des valeurs de  $R_g$  élevées (supérieures à 0.30), on observe que la vitrification est difficile. Pour les valeurs inférieures, on obtient facilement des verres. BeO, difficile à vitrifier, est cependant une exception. On voit donc que ce critère est insuffisant.

### 1.2 Règles de Zachariasen

Un examen plus complet des différents cas montre que le critère de GOLDSCHMIDT est insuffisant : l'oxyde BeO par exemple qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier [6].

De son côté, Zachariasen a proposé en 1932 de nouvelles règles basées sur l'observation des oxydes cristallisés conduisant à des verres qu'il appelait "**formateurs**".

En raison de leurs propriétés mécaniques voisines, il a supposé que la structure d'un verre est proche de celle de l'oxyde formateur cristallisé. En plus, eu égard à l'absence de raies de diffraction dans les diffractogrammes X, il concluait que le réseau du verre est continu, le caractère non-cristallin provenant d'un écart aléatoire des longueurs et des angles de liaison, les polyèdres d'oxygène dans le verre et le cristal étant identiques.

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.

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

Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes :

1- Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (sous pression). Les entités structurales sont des motifs (exemple,  $\text{SiO}_4$ ) relativement réguliers avec, cependant, une faible distribution dans la longueur de liaison. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné (**fig 5**).

2- La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres. Pour cette raison, Zachariasen a appelé cet oxygène, « pontant ». Dans un verre existe un ordre à courte distance et un désordre à longue distance.

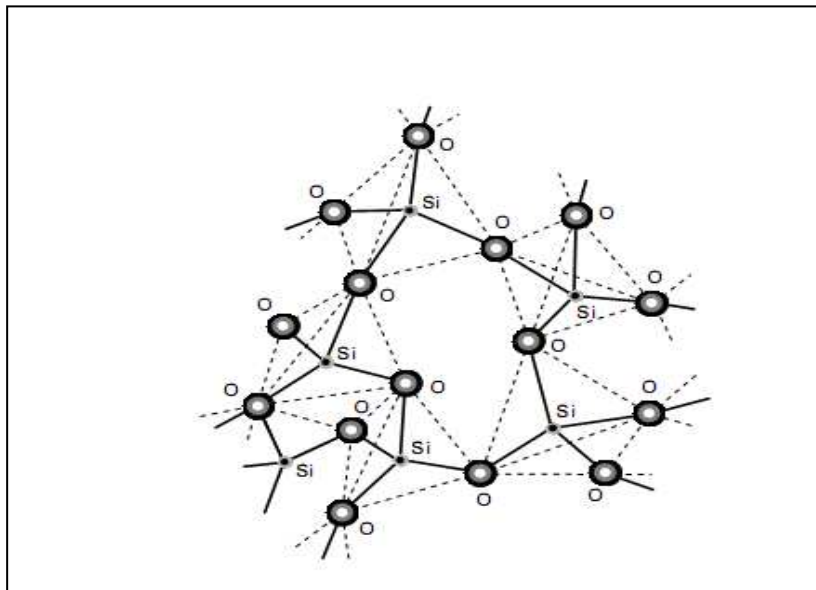
3- Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalins  $\text{M}_2\text{O}$ , et les oxydes alcalino-terreux  $\text{MO}$ , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau en rompant des ponts

pour former des entités :

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$$

\*  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} - \text{O}^\ominus \\ \diagdown \end{array}$  par exemple pour le sodium .

\*  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{O}^\ominus \quad \text{Ca}^{++} \text{O} - \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$  pour le calcium



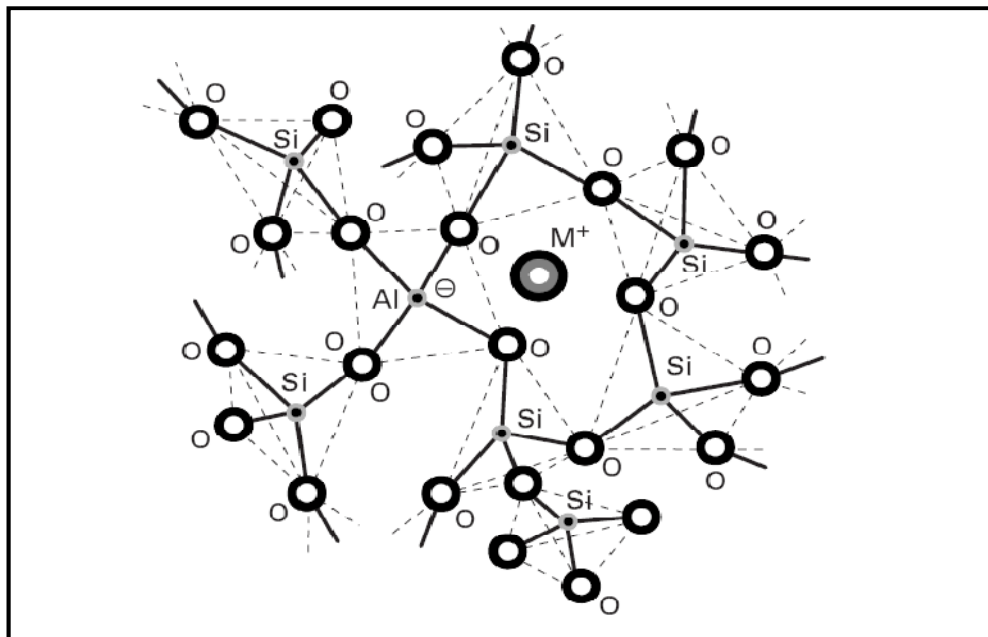
*Figure 5 : Verre de silice représentation schématique de la structure.*

L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ».

Le cation de l'oxyde modificateur de réseau est localisé dans une cavité du réseau au voisinage de l'oxygène non pontant. Un ion sodium associé à un oxygène non pontant est plus mobile qu'un ion  $\text{Ca}^{++}$  associé à deux oxygènes non pontants assurant la neutralité électrique.

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  pour les plus connus.

L'aluminium possède un rayon ionique voisin de celui du silicium. Géométriquement, il peut admettre un environnement tétraédrique. Sa charge électrique est  $3^+$  alors que le silicium est  $4^+$ . En conséquence, le tétraèdre ( $\text{AlO}_4$ ) est négativement chargé. On peut restaurer la neutralité électrique si le verre contient par ailleurs des ions alcalins ou alcalino-terreux. Ainsi, l'aluminium peut se trouver en position de formateur de réseau, au même titre que le silicium, pour autant que, dans le voisinage du tétraèdre ( $\text{AlO}_4$ ), soit localisé un cation  $\text{M}^+$ . Bien évidemment, un cation alcalino-terreux  $\text{M}^{++}$  concourt à la formation de deux tétraèdres ( $\text{AlO}_4$ ). Théoriquement le rapport  $[\text{M}^+]/[\text{Al}^{3+}]$  doit être égal à 1 pour que tous les atomes d'aluminium soient en position de formateurs de réseau. Corrélativement, le verre présente alors uniquement des oxygènes pontants (**fig 6**).



**Figure 6** : Schéma structural d'un verre  $\text{AlO}_4$  .

Il faut noter que l'ajout d'oxyde alcalin à un oxyde formateur n'induit pas toujours le même phénomène de rupture de ponts avec création d'oxygène non pontant. L'exemple le plus connu est celui de l'anomalie borique. Le verre  $B_2O_3$  est constitué par des entités triangulaires d'oxygènes disposés autour du bore central. Tous les oxygènes de ces unités planaires sont partagés entre deux entités ( $BO_3$ ) et sont de ce fait pontants. L'ajout d'oxyde alcalin ne conduit pas à une dépolymérisation du réseau, mais au contraire à une augmentation de la coordinence du bore qui passe ainsi de la coordinence 3 à 4. Globalement, le réseau est plus réticulé. Dans ce cas, l'ajout d'oxyde alcalin modifie de façon anormale les propriétés physiques des verres et conduit, en particulier, à une augmentation de la température de transition vitreuse.

**1.3 Modèle de l'empilement compact désordonné :** En 1989 M. Poulain [7] a proposé un modèle basé sur le concept d'un empilement désordonné compact pour des verres multicomposants halogénés. Ce modèle est assujéti aux conditions suivantes :

- La configuration énergétique doit être proche de celle du cristal correspondant.
- Les atomes doivent avoir un arrangement qui assure une faible mobilité ionique pour empêcher la cristallisation, même quand les vitesses de trempe sont modérées.
- On doit avoir un ordre cristallographique à courte distance et son absence à longue distance.

Ces conditions ont conduit Poulain au modèle à un empilement compact mixte anionique et cationique, les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient vides en raison des répulsions électrostatiques. D'autre part ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. La formation du verre dépend donc des forces cationiques et anioniques d'après le critère suivant :

$$2.5 < F_c/F_a < 10 \quad (1)$$

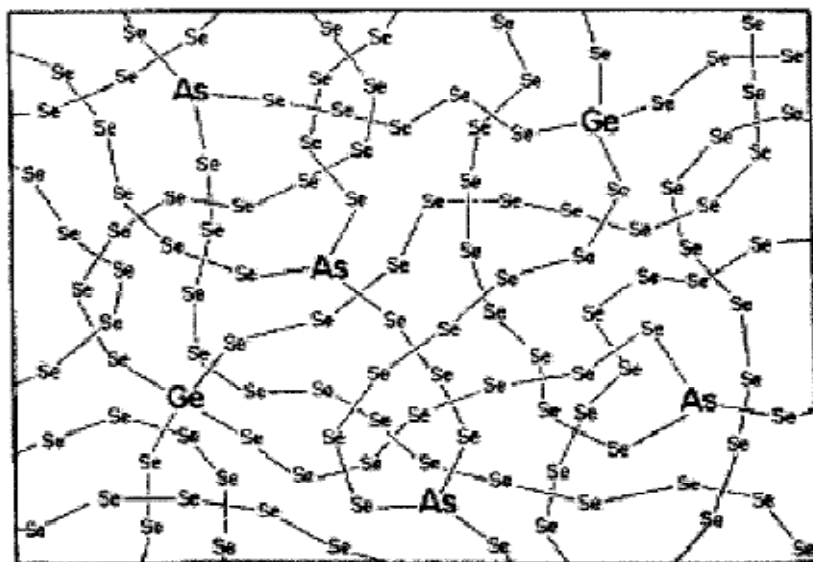
| Formateur    | $BeF_2$ | $ZnCl_2$ | $BiBr_3$ | $CdI_2$ |
|--------------|---------|----------|----------|---------|
| <b>Fc/Fa</b> | 9,6     | 6.0      | 6.1      | 4.8     |

*Tableau.2 : rapport entre la charge et le rayon ionique*

Dans lequel  $F_c$  et  $F_a$  sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport entre la charge et le rayon ionique. Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (**Tableau.2**). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

#### 1.4 modèle structural d'un verre de chalcogénure.

Les verres de chalcogénures (verres à base de S, Se ou Te) se caractérisent par une structure plus complexes que les verres d'oxydes car des liaisons directes entre atomes de même type est possible. Leur structure est généralement composée d'anneaux ou de chaînes d'atomes. Des éléments additionnels peuvent se positionner interstitiellement entre les chaînes et s'associer à un chalcogénure terminal, jouant alors un rôle de modificateur, comme dans les verres d'oxydes. Alternativement, As et P peuvent se substituer dans les chaînes d'atomes et en augmenter la longueur (**fig 7**). A faible concentration en As, Ge ou Si, ces atomes sont localisés aux points où les chaînes se branchent ou se croisent. Un modèle moléculaire pour les verres de chalcogénures d'arsenic correspond à un empilement aléatoire de molécules approximativement sphériques  $As_4X_6$  ( $X=S, Se, Te$ ). Il a été également proposé que ces verres présentent des clusters moléculaires avec une structure en couche, par exemple pour les verres As ou GeT ( $T=Se, S$ ) [8].



*Figure 7 : modèle structural d'un verre de chalcogénure*

*Verres à base de chaînes de liaisons homopolaires Se-Se. Les éléments modificateurs (As, Ge) relie les chaînes de chalcogénures. [8]*



## IV.2 modeles cristalochimiques

### IV.2.1 Critère de Sun

En 1947, Sun [9] suppose que pour qu'un liquide puisse être vitrifié par trempe thermique, il faut que les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomique vers une structure cristalline.

Tableau 3 : Classification de Sun

| $M_mO_n$  | $E_d$<br>kcal/mol | $N_c$ | $F_1$<br>kcal/mol |
|-----------|-------------------|-------|-------------------|
| $B_2O_3$  | 356               | 3     | 119               |
| $SiO_2$   | 424               | 4     | 106               |
| $Al_2O_3$ | 367               | 6     | 61                |
| $CaO$     | 257               | 8     | 32                |

Ce critère dépend de l'énergie de dissociation de l'oxyde  $M_mO_n$  qui se calcule d'après :

$$E_d = \frac{1}{m} \Delta H_f^\circ (M_m O_n \text{ crist.}) - \Delta H_f^\circ (M_{\text{Gaz}}) - \frac{n}{m} \Delta H_f^\circ (O_{\text{Gaz}}) \quad (2)$$

En divisant cette énergie qui est l'énergie nécessaire pour transformer le cristal en un gaz d'atomes M et O par  $N_c$  la coordinence de M, on trouve le nombre  $F_1$  qui sera le critère de classement des oxydes en formateurs et modificateurs d'après Sun.

$$F_1 = \frac{E_d}{N_c} \quad (3)$$

Les formateurs correspondraient à  $F_1=81$  kcal/mol., les modificateurs à  $F_1=60$  kcal/mol.

### IV.2.2 Critère de Stanworth (électronégativité)

En 1948, Stanworth [10] a cherché une relation entre le degré de covalence et d'ionicté de la liaison M-O et la capacité des matériaux à vitrifier. En se basant sur les travaux de Pauling concernant l'électronégativité, il définissait l'ionicté de la liaison comme la différence entre l'électronégativité de l'oxygène et celle de l'élément associé. Cette différence représente la nature de la liaison, plus cette différence est petite et plus la liaison est covalente.

La liaison est covalente pour le bore qui a pour différence ( $\chi_O - \chi_B = 1,5$ ). Pour le sodium, la différence est élevée  $\chi_O - \chi_{Na} = 2,6$ , la liaison sera essentiellement ionique. Les oxydes covalents tel que  $B_2O_3$  seront des formateurs, les oxydes ioniques comme  $Na_2O$  seront des modificateurs. Un oxyde covalent aura plus tendance à se polymériser à l'état liquide qu'un oxyde ionique, ce qui est évidemment favorable à la vitrification.

### IV.2.3 Critère de Rawson

En 1967, Rawson a amélioré le critère de Sun : il divise le facteur  $F_1$  par la température de fusion de l'oxyde pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement que l'énergie thermique à éliminer par la trempe sera faible limitant ainsi les possibilités de réarrangement d'atome par diffusion.

D'après ce critère, on sépare mieux un formateur tel que  $SiO_2$  pour lequel la force de liaison au sens de Sun est 106 Kcal/mole et  $ZrO_2$  avec 81 Kcal/mole, mais qui à cause de son point de fusion élevé possède un paramètre de Rawson inférieur et ne forme pas de verre [11]. Malheureusement, le critère de Rawson souffre, lui aussi, de nombreuses exceptions.

**Tableau 4: classification des oxydes.**

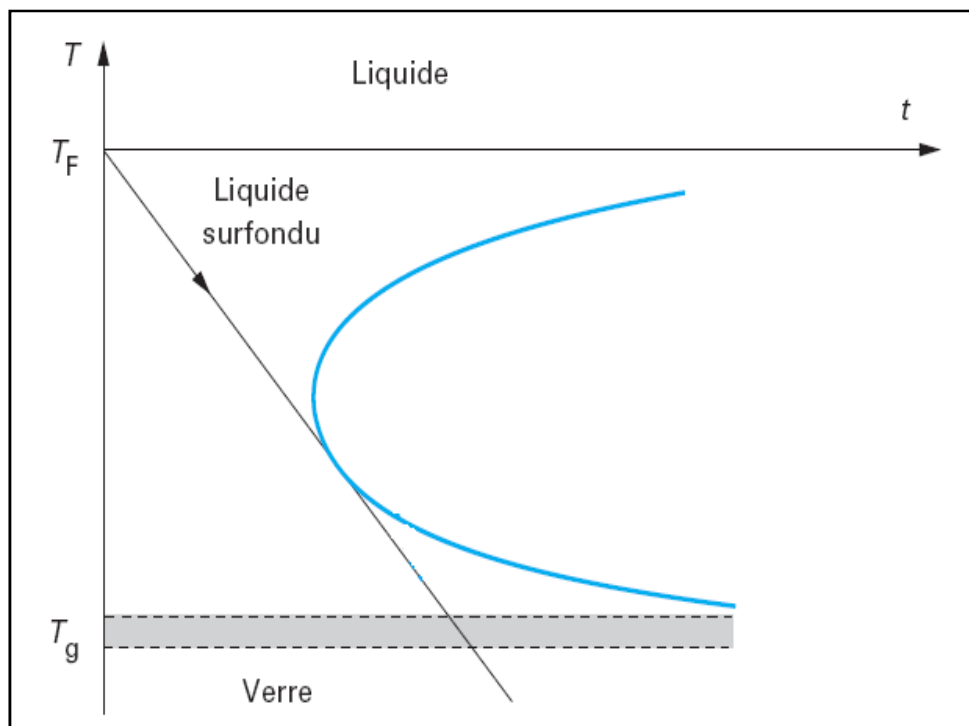
| Oxyde    | Force de liaison $B_{M-O}$<br>(Kcal/mole) | Point de fusion $T_m$<br>(°K) | Paramètre de<br>Rawson $B_{M-O}/T_m$ |
|----------|---|-------------------------------|--------------------------------------|
| $B_2O_3$ | 119 ou 89                                 | 723                           | 0.164 ou 0.122                       |
| $SiO_2$  | 106                                       | 1993                          | 0.053                                |
| $GeO_2$  | 108                                       | 1388                          | 0.078                                |
| $P_2O_6$ | 88-111                                    | 843                           | 0.104 ou 0.31                        |
| $V_2O_3$ | 90-112                                    | 943                           | 0.092 ou 0.119                       |

### IV.3 Approche cinétique.

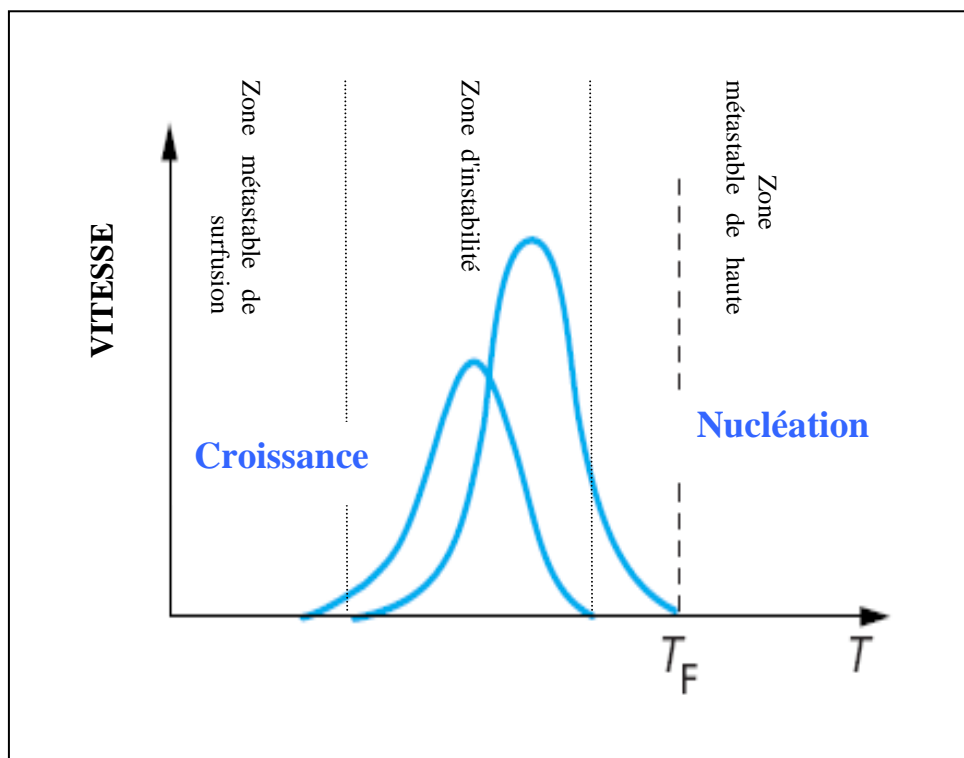
Toutes les approches ne permettent pas de rendre compte de la vitrification de tous les composés. La vitrification étant le résultat du refroidissement d'un liquide, des approches cinétiques ont été proposées pour traduire la formation d'un verre.

On peut former un verre si on empêche la cristallisation du liquide au refroidissement. La cristallisation se développe à partir de germes dont certains viennent de l'extérieur du système (impuretés solides, parois) et les autres se forment spontanément. On distingue donc la nucléation hétérogène et la nucléation homogène. Seuls les systèmes pour lesquels la nucléation homogène peut être contrôlée donnent facilement du verre. [12]

A haute température, le temps est très long car la nucléation est très lente. A basse température, le temps est aussi très long car le liquide présente alors une très importante viscosité qui ralentit les processus de réorganisation structurale impliqués par la recristallisation.



*Figure 8: Courbe TTT Transformation du liquide surfondu en cristal ou en verre  
Suivant la vitesse de refroidissement.*



**Figure 9** : évolution avec la température de la vitesse de nucléation et celle de la croissance.

Le nez de la courbe TTT donne une estimation de la vitesse de trempe nécessaire à l'obtention d'un verre. Cette vitesse est elle-même reliée par l'intermédiaire de la conductibilité thermique à l'épaisseur maximale que l'on peut obtenir (**fig 8**).

La **figure 9** présente une description analogue du phénomène. On a représenté l'évolution avec la température de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance des germes. A haute température, l'absence de "nucléi" empêche la cristallisation bien que celle-ci puisse en principe progresser rapidement. A basse température, la vitesse de croissance des germes est trop lente pour transformer de façon appréciable la masse du verre.

## V. FAMILLES DE VERRE ET LEURS APPLICATION

### V.1 Verres naturels

Il existe dans la nature une grande variété de verres d'âges, d'origines et de compositions très diverses :

- Les verres d'origine minérale : à côté des verres géologiques qui ont fait l'objet de recherche variées, un nouveau domaine d'étude, consacré aux verres lunaires, s'est développé depuis les missions Apollo.

- Les verres géologiques sont des témoins de l'histoire de notre planète. Ils subissent les épreuves combinées de la dévitrification et de la corrosion par l'eau. La durée des âges géologiques constitue pour eux un test de longévité.

En utilisant les méthodes radiochronologiques, notamment celle reposant sur la transformation  $40\text{K} \rightarrow 40\text{Ar}$ , on constate que la plupart des verres géologiques datent de l'ère tertiaire c'est-à-dire qu'ils ont moins de 65 millions d'années. Les verres géologiques ont le plus souvent une origine interne, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une éruption volcanique, mais ils peuvent aussi avoir une origine externe.

Les roches vitreuses les plus connues sont les obsidiennes (**fig 10**) qui ont des compositions proches de celles des granites. Ce sont des verres silicoalumineux contenant moins de 10 % d'alcalins et moins de 1 % d'eau.

Leur coloration très foncée est due à la présence de 2% environ d'oxyde de fer. Les gisements les plus connus se trouvent en Islande, dans les îles Eoliennes, les Canaries et au Wyoming. Elles proviennent de coulées de laves qui, par suite de leur très grande viscosité et de leur parfaite pureté, se sont refroidies sans cristalliser.



**Figure 10 :** «Fer de lance» tsimshian en obsidienne, du Yukon et de l'Alaska le long de la Côte du Pacifique (1937).

---

Les pechsteins Sont colorés en noir, bleu, vert ou rouge et contiennent plus de 3% d'eau. On trouve ces verres naturels aux îles Lipari, en Islande, au Japon, aux îles Hawaï. Dans cette dernière station l'obsidienne est souvent présente sous forme de fibres (laine de verre) étirées au cours de l'éjection de la lave. La forme des verres dans la nature peut aussi être provoquée par des processus engendrant une élévation brusque de température à la suite des ondes de choc puissantes, par exemple les impacts de météorites.

## ***V.2 Verres artificiels***

### **2.1 Verres d'oxydes :**

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

#### **a) Verre à un composant (formateurs de réseau):**

- Verre de silice ( $\text{SiO}_2$ ): la silice occupe une position remarquable du fait de sa composition, parmi les formateurs à un constituant. Le verre de silice a une température de fusion très élevée ( $1710^\circ\text{C}$ ) ce qui rend son élaboration très difficile, mais aussi surtout à cause de la viscosité très élevée ( $10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ) du liquide à cette température, ce qui conduit pratiquement à des opérations d'affinage très laborieuses. La silice vitreuse appelée aussi « quartz fondu » a une structure à base de tétraèdre  $\text{SiO}_4$  formant un réseau désordonné ; elle a des propriétés exceptionnelles, en plus de l'effet réfractaire, une excellente résistance aux agents chimiques (sauf l'acide fluorhydrique et les alcalins), un faible coefficient de dilatation ( $\sim 0,5 \times 10^{-6}$ ) qui leur procure une très bonne résistance aux chocs thermiques, une bonne transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique.

De part ses propriétés optiques, le verre de silice est utilisé pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optiques pour l'ultra-violet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs et les hublots de la navette spatiale.

La silice peut être obtenue par fusion de matières premières tels que le sable ou des grands cristaux de quartz naturels. Avec du sable, on obtient généralement un produit translucide, puisque le liquide renferme des bulles très difficile d'extraire, par contre, si on utilise des cristaux de quartz purs, on obtient un verre non diffusant utilisé particulièrement en optique.

---

Il semble que la production industrielle du verre de silice ait connu un grand développement avec l'élaboration des dispositifs de chauffage électrique : arcs, résistors au carbone et fours à induction équipés d'inducteurs en carbone, molybdène, ou tungstène.

D'autres techniques nouvelles d'élaboration ont permis de remédier aux grandes difficultés rencontrées avec les méthodes vues. Parmi lesquelles, on peut citer celle de J.F.Hyde de la société Corning, créée en 1934, il a démontré qu'on peut obtenir de la silice en vaporisant du chlorure de silicium liquide dans la flamme d'une torche de soudeur, on peut ainsi récupérer « une suie » de silice extrêmement fine, et par un traitement thermique de cette poudre et frittage, on peut ultérieurement produire des pièces massives. Avec une technique similaire, on a pu élaborer à partir de l'état gazeux de la silice et de l'oxyde de titane les hublots de la navette spatiale pour résister aux énormes chocs thermiques suite à la rentrée dans l'atmosphère terrestre. De même qu'on a pu réaliser le miroir de télescope spatial Hubble ; mais la principale application de verre de silice et surtout la silice ultra-pure réside dans la production des fibres pour les télécommunications [13].

En 1939, une autre méthode très différente de synthèse de silice transparente a été élaboré au sein de la même société Corning par H.P.Wood et M.E. Nordberg appelé le procédé VYCOR. Une fonte du système  $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  donne deux phases interconnectées en se refroidissant, l'une riche en silice formée de la composition suivante : 95% $\text{SiO}_2$ , 4% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Na}_2\text{O}$ , l'autre phase est un borosilicate de sodium qui est facilement soluble dans l'acide sulfurique. Le verre de ce système est élaboré après formage avec les méthodes conventionnelles d'élaborations. On traite ce verre par l'acide pour extraire la phase soluble de borosilicate de sodium et la phase restante riche en silice se consolide par le traitement de frittage qui se fait à des températures entre 900÷1200°C. Cette technique ne peut être utilisée que pour des objets à parois minces.

- Verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  : L'anhydre borique est un oxyde qui donne facilement du verre au refroidissement, mais au contraire, l'état cristallisé est très difficile à obtenir dans des conditions normales. La structure de base de ce verre est l'unité triangulaire ( $\text{BO}_3$ ). Des études du diagramme de rayons X [14,15] ont montré que l'enchaînement de ces trois unités ( $\text{BO}_3$ ) constitue des groupements boroxols ( $\text{B}_3\text{O}_6$ ), ces derniers forment alors un réseau irrégulier. Ce verre est coûteux et hygroscopique : c'est pourquoi, il n'est jamais utilisé seul mais entre dans de nombreuses compositions vitreuses industrielles.

- Verre de  $P_2O_5$  : L'anhydride phosphorique montre une aptitude facile à la vitrification au refroidissement et satisfait aussi aux conditions relatives aux réseaux de Zakariasen. Sa structure est à base de tétraèdres ( $PO_4$ ) distordus, et l'une de ses quatre liaisons est double. Il ne peut être utilisé seul à cause de sa grande hygroscopicité.

- Verre de  $GeO_2$  : Cet oxyde existe sous deux formes cristallines : la première est de type rutil qui est stable jusqu'à la température de  $1049^\circ C$  avec une coordinance 6, et une deuxième de type quartz avec une coordinance 4, qui est stable au dessus de la dernière température jusqu'à la température de fusion  $1116^\circ C$ . C'est avec le deuxième type qu'on obtient facilement un verre au refroidissement. La structure vitreuse se fige en donnant une structure qui ressemble beaucoup à celle du verre de silice, qui est à base de tétraèdre ( $GeO_4$ ) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La distance interatomique Ge-O est de 0,174 nm et l'angle Ge-O-Ge moyen est de  $133^\circ$  [16]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle du verre  $B_2O_3$ , mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible.

### **b) Verres à deux composants :**

Des recherches poussées pour le développement de la technologie des conducteurs optiques (photoniques) ont conduit à préparer des verres binaires hyper purs dont l'indice de réfraction celui de la silice. Ces verres sont synthétisés dans les systèmes suivants:  $SiO_2-B_2O_3$ ,  $SiO_2-GeO_2$ ,  $SiO_2-P_2O_5$ , et  $SiO_2-TiO_2$  ; et soit par fusion directe, soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants. Les verres binaires du système  $SiO_2-TiO_2$  présente un coefficient de dilatation voisin de zéro, ils sont utilisés pour la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables.

### **c) Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes :**

Cette catégorie regroupe la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'association de divers oxydes permet de modifier considérablement la structure des verres et obtenir ainsi des propriétés très différentes. La structure associée à ces verres multi-composants est impossible à définir, et les méthodes de caractérisation qui existent ne permettent que l'étude de certains cas particuliers.

On comprend donc, qu'on ajoutant des modificateurs de réseau, on ne connaît pas exactement la distribution des cations modificateurs dans les trous du réseau, même si des indications existent et qu'elle n'est pas aléatoire comme le voudrait l'hypothèse de Zachariasen. De la même façon, les diverses méthodes employant des sondes donne très peu de renseignements sur la coordinance d'autres cations.



---

Il existe des verres technologiques qui contiennent un nombre important de composants souvent compris entre 10 à 20 ; ce nombre peut être intentionnel ou bien provenir des impuretés. Mais par souci d'interprétation et de simplification, on utilise des verres modèles qui sont formés par 2, 3, 4, etc composants, car ce nombre réduit facilite l'étude de ces systèmes et permet de voir l'influence des différents oxydes. Ainsi l'étude du diagramme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  fournit des données très précieuses pour les verres industriels silico-sodo-calciques qui dérivent de ce dernier par adjonction de nombreux composants secondaires.

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

- Les verres sodo-calciques ou de silicates : c'est la famille dont l'usage est le plus répandu (bâtiments, transports, éclairages), elle représente plus de 90% de verres produits à cause de leur faible coût de matières premières et la température modérée d'élaboration.
- Les verres au plomb : ces verres sont largement utilisés dans la verrerie d'art, ainsi que l'optique instrumentale. On exploite leur propriétés d'absorption des rayonnements  $\gamma$  ou X et on réalise avec des écrans de protection pour la radioscopie, les hublots d'observation pour l'industrie nucléaire, les enveloppes des tubes à rayon cathodiques pour l'absorption des rayons X émis par l'anticathode.
- Les verres borosilicates du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  : sont employés principalement en chimie et pharmacie (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de faible coefficient de dilatation (Grande résistance aux chocs thermiques).
- Les verres boroaluminates du système  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  : appelés verres « Cabal » sans ions alcalins, ils possèdent une résistivité élevée et trouvent une application en électrotechnique.
- Les verres de phosphates : Malgré leur faible résistance hydrolytique, ils ont un intérêt économique à cause de leurs propriétés optiques. On peut leur introduire des quantités importantes de fer dans leur composition, ce qui permet d'absorber dans le proche infrarouge sans que leur transparence ne soit affectée dans le visible [17]. Donc, on réalise avec ce type de verres, des filtres pour objectifs de projection cinématographique qui ont l'avantage d'éviter l'échauffement de la pellicule. On produit aussi avec des verres de phosphates sans inclusions pour des lasers de grande puissance.

## 2.2 Verres d'halogénures :

Pour le développement des fibres optiques transmettant dans l'infrarouge, on a exploré les compositions de verre où l'oxygène serait remplacé par le fluor, le chlore ou les halogènes en général. L'anion du fluor monovalent est plus lourd que l'ion divalent de l'oxygène.

### a) Verres fluorés :

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques, à cause de leur structure qui donne des verres non tétraédriques, et une faible énergie de phonon qui leur confère des propriétés optiques remarquables. Ces verres sont beaucoup plus transparents que la silice dans l'infrarouge moyen [18].

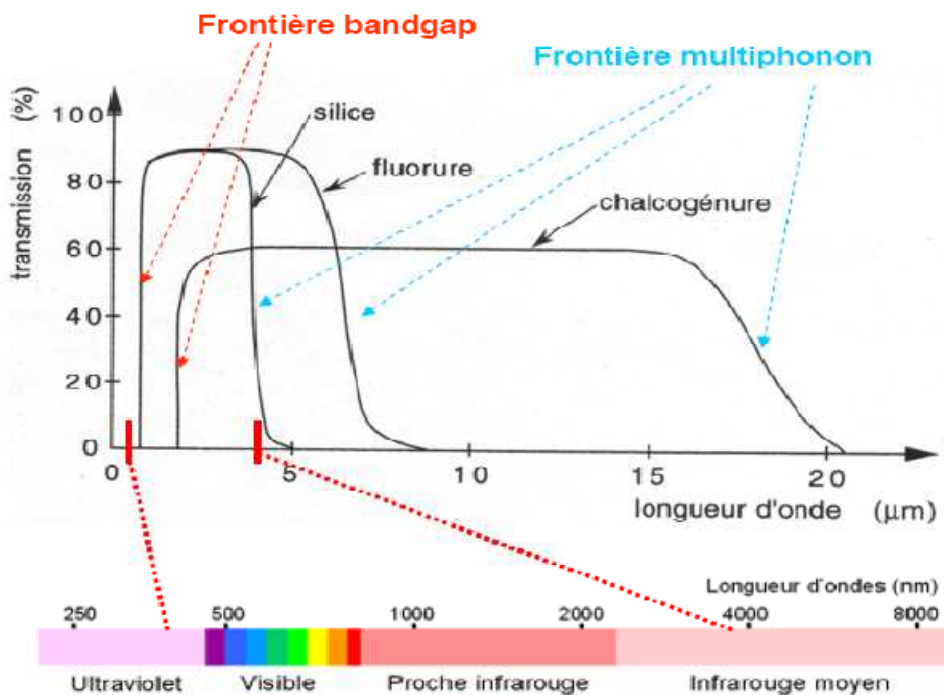
Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 6-7 $\mu\text{m}$  (Fig11). Leur faible énergie de phonons qui est d'environ 500 à 600 $\text{cm}^{-1}$  leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateur. Leur minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettraient d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de 0,05dB/Km à 2,5-3 $\mu\text{m}$ .

Les verres fluorobéryllates furent les premiers verres fluorés signalés par Heyne[19] ; ils sont formés de fluorure de béryllium  $\text{BeF}_2$ , des fluorures alcalins ou alcalino-terreux et de fluorure d'aluminium. Puis Sun [20] a élaboré de nouvelles compositions formées de fluorure d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux, par la suite, Wieker et ses collaborateurs [21] ont décrit des systèmes vitreux à base de fluorures alcalins et de fluorures de zinc. Le fluorure de béryllium est un formateur de réseau, sa structure est formée d'unités tétraédriques ( $\text{BeF}_4$ ). En pratique, ce verre et les verres de fluoro-béryllates n'ont jamais eu qu'un intérêt limité [22, 23]. Ils sont aujourd'hui délaissés en raison du coût et de la toxicité du béryllium.

Les verres fluorés se classent en plusieurs familles :

- Des verres à base de métaux lourds appelés HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) : Les travaux de Poulain et ses collaborateurs [24,25] ont été des travaux pionniers pour faire émerger des systèmes vitreux intéressants de ce groupe. L'exemple type de ces systèmes est le verre ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$ ) [26] découvert en 1974 ; Les fluorures-aluminates rapportés par Sun et collaborateurs sont également une famille importante des verres HMFG. L'équipe de Poulain [27] a obtenue aussi des verres très stables dans le système  $\text{ThF}_4-\text{AlF}_3-\text{YF}_3-\text{BaF}_2$  ayant une bonne transmission dans l'infrarouge jusqu'à 7 $\mu\text{m}$  et une bonne résistance Chimique.

D'autres formateurs comme le  $\text{GaF}_3$  et  $\text{InF}_3$  [28,29, 30, et 31] furent utilisés pour avoir des verres fluorés du même groupe, des verres très intéressants pour leur large domaine de transmission (300 nm dans l'UV à  $8\mu\text{m}$  dans l'infrarouge).



**Figure 11:** Spectres de transmission des trois grandes familles du verre :

*Oxydes, fluorures, et chalcogénure [19].*

- Des verres à base de métaux de transition nommés TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses) : l'intérêt pratique de ces verres a été limité par les absorptions optiques relatives aux métaux de transition (Fe, Co, Ni), et par la tendance à la dévitrification de certains métaux (Zn, Mn). Parmi ces compositions, on trouve les verres PM(Z)G ( $\text{PbF}_2\text{-Mn(Zn)F}_2\text{-GaF}_3$ ) [32,33], et les verres BYZIT ( $\text{BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-InF}_3\text{-ThF}_4$ ) [34]. Le verre fluoré PMG [32] possède une faible température de ramollissement ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), et comme tous les verres de cette famille, un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen (0,3-  $6\mu\text{m}$ ). Les éléments de transition 3d occupent des sites octaédriques et les propriétés magnétiques montrent des interactions antiferromagnétiques de super échange.

Les verres fluorés peuvent accueillir dans leur matrice des terres rares grâce à l'ionicté de la liaison métal-fluor. Ils donnent lieu à des transitions radiatives à rendement très élevé et peuvent ainsi être utilisés pour construire des lasers fibrés et des amplificateurs optiques.

Le coût de ces verres et les contraintes technologiques en limitent les applications aux secteurs de hautes technologies, tels que l'interférométrie astronomique, l'instrumentation infrarouge et les sources lasers.

Les verres à anions mixtes, par exemple oxy-fluorés, ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier les fluorophosphates.

### b) Verres de chlorures

Le verre à un constituant à base d'halogénure  $\text{ZnCl}_2$  [35] est le plus connu des verres de chlorures ; il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice ; cependant des études [36] se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes ( $\text{ZnCl}_6$ ). Des études plus récentes [37] ont montré que la structure de  $\text{ZnCl}_2$  vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères  $\text{Cl}^-$  formant avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  des tétraèdres distordus ( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ). Ces derniers se partagent les sommets. Les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. D'autres verres de chlorures ont été synthétisés dans divers systèmes ternaires tels que  $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ,  $\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$ ,  $\text{BiCl}_3\text{-KCl}$ . Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins ils sont plus stables si on les combine avec des fluorures pour donner des systèmes poly halogénés [38]. Ces systèmes constituent une nouvelle classe de verre.

### 2.3 Verres de Chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont constitués par l'association des éléments du groupe VI (S, Se, Te) avec un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes. Les recherches entreprises sur l'étude des mécanismes de conduction électronique dans les solides amorphes [39] ont développé plusieurs familles de ces verres transparents dans l'infrarouge, du fait de la masse atomique élevée de leurs éléments constitutifs. La figure 11 montre le spectre de transmission d'un verre de chalcogénure (exemple de  $\text{Te}_2\text{Se}_3\text{IAS}_4$  dont la  $T_g$  est à  $118^\circ\text{C}$  [40]). Dans les structures de ces compositions vitreuses, les liaisons sont essentiellement covalentes, en effet les chalcogènes possèdent deux doublets non-liants et deux électrons célibataires susceptibles de former des liaisons covalentes. Ces doublets non-liants jouent également un rôle important sur les propriétés optiques des verres en créant, dans le diagramme d'énergie, un niveau non-liant absorbant qui s'intercale entre les niveaux liants et anti-liants. Ce niveau non-liant diminue le band gap optique, qui devient voisin de  $2\text{eV}$ , rendant

ainsi ces verres pratiquement opaques dans le visible. Précisons que ces verres possèdent un caractère semi-conducteur de plus en plus marqué des sulfures aux tellures en passant par les sélénures. C'est donc pour les sulfures que les transitions électroniques des bandes de valence, ou des orbitales non liantes, vers la bande de conduction, sont les moins probables. Pour certaines compositions de verre au soufre, la limite de transmission aux hautes énergies se déplace alors dans le spectre du visible et ces verres deviennent translucides rouges, voire jaunes.

La principale motivation pour travailler avec des verres de chalcogénures est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR) [40,41,42]. Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique active ou passive. Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares et rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [43] ; grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [44].

Les applications passives sont, quant à elles, liées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge (mIR), telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [45] ou de capteurs infrarouges [46,47].

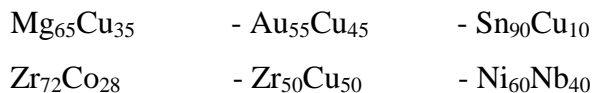
Ces dernières années, l'un des exemples d'application le plus remarquable de ces verres de chalcogénures est le DVD-RW (Digital Versatile Disc-ReWritable) [48].

## 2.4 Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrit en 1960 [49] et c'était un alliage Or-Silicium. Par la suite, des recherches dans ce domaine ont laissé apparaître que l'amorphisation d'un métal pur n'est pas possible et que les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

- a) Alliage métal-métalloïde : L'amorphisation de ce type d'alliage est d'autant plus facile que la composition de l'alliage est proche de l'eutectique (Par exemple :  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}\dots$ ).  $(\text{M}_1\text{M}_2\dots)_{80} (\text{m}_1\text{m}_2\dots)_{20}$  Ou  $\text{M}_i$  est un métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Cr, Mn,..... $\text{m}_i$  est un métalloïde : Si, Ge, P, C, B.

b) Alliage métal-métal : L'amorphisation est plus aisée que le nombre d'éléments de l'alliage est élevé. Par exemple :



Les verres métalliques possèdent une structure [50] de type compact désordonnée, ils ont des propriétés mécaniques particulièrement remarquables, leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées, la ténacité est élevée et des effets de plasticité apparaissent autour de la transition vitreuse. L'une des propriétés les plus intéressantes de ces verres est leur haute résistance à la corrosion due à l'absence des dislocations ou des joints des grains [51]. C'est pourquoi, ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion par vitrification superficielle par laser. Ils sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques, puisqu'ils ont peu de pertes par hystérésis et une grande perméabilité, on peut trouver un exemple de ce type de verre métallique à base de fer dans les composants des transformateurs électriques et les systèmes de blindage.

Actuellement, on commence à fabriquer industriellement les verres métalliques, mais ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Cette dernière forme s'obtient en projetant un jet d'alliage fondu, et pour produire des volumes plus massifs, on envisage la possibilité de Compactage de poudre par effet d'onde de choc. Inoué [52] a pu avoir une épaisseur 72 mm avec l'alliage métallique  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ .

## VI. L'OXYDE D'ANTIMOINE ET SYSTEMES VITREUX

### VI.1 Rappel historique

En 1932, Zachariasen [6] en examinant les propriétés de coordinence du cation  $\text{Sb}^{3+}$  dans l'oxyde cristallise, conclut que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  était susceptible d'exister sous la forme vitreuse.

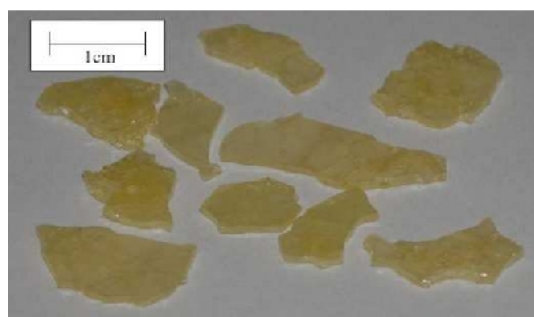
Beaucoup de travaux ont été effectués pour former un verre mono-composant à partir de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [53,54,55,56]. Ces derniers efforts n'ont pas abouti à donner une évidence pour ce type de verre, par contre plusieurs méthodes arrivent à une préparation de verre en présence des polluants pendant la fusion particulièrement la silice [57,58] comme déterminé par plusieurs auteurs [54,55,59]. Autres travaux : Masuda et al [53] ont échoué d'obtenir aucun verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure, en revanche autres ont introduit une petite quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [54] pour stabiliser le matériau.

En 1939, Kordes [60] fut le premier qui a pu obtenir des fragments de verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petite proportion d'oxydes alcalins, Hadden et Kinde ont décrit le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  (avec  $\text{R}=\text{Na}^+, \text{K}^+$ ) [61]. Bishay et Askalini ont étudié le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) auparavant, Hasegana [54], Miller [58] et Bednarik [55] avaient synthétisé des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par différentes méthodes en présence d'oxydes formateurs de verre tels que  $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$ . Les systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Tl}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$  sont des verres intéressants dans le domaine d'IR [62].

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois [59] avec la mise en oeuvre des systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$  (avec  $\text{R}$  = cation monovalent ou divalent ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{ou I}$ ). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  représentent cette famille de verre d'oxyde d'antimoine halogéné.

Ahmed et Holland ont mis au point le verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  [63]. M. Glénot [64] présente les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-NaCl}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}, \text{BiO}$ ) et M. Legouera [65] présente les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-MoO}_3, \text{et } \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-WO}_3$ .

Un verre oxychloré  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$  a été synthétisé par F. Rahal [66], verres de bonne stabilité dans toutes les proportions sauf  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure. Orman et al [67] ont aussi pu synthétiser un autre verre oxychloré  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  (fig 12), dont ils ont étudié la dévitrification : ils ont trouvé que le verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  peut au contact de l'eau se cristalliser en se transformant en valentinite, ceci peut être dû à une réaction entre le chlore et l'eau. Par contre le chauffage de ce verre le transforme en sénarmontite.



**Figure 12 :** Verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  d'après Orman [34].

## VI.2 Structure d'oxyde d'antimoine.

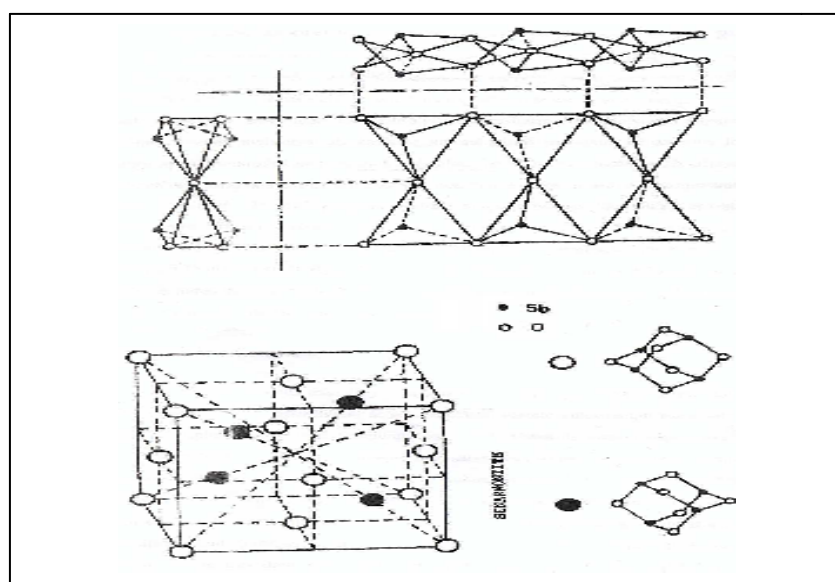
L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , le tétroxyde d'antimoine  $Sb_2O_4$ , et le pentoxyde  $Sb_2O_5$ .

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur.

Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , existe sous deux variétés cristallines : sous forme cubique, ou bien orthorhombique, ce qu'on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que le  $Sb_2O_4$  peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent, orthorhombique (cervantite). le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions :  $Sb^{3+}$ , et  $Sb^{5+}$  dans son réseau cristallin [68], il est stable jusqu'à  $1000^\circ C$ . [69]

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes  $Sb_4O_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones [70]. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure 13 [71].

La température de transition solide-solide d'une forme cubique (sénarmontite la forme la plus stable à basse température) a été le sujet de plusieurs auteurs . Jones et al [72

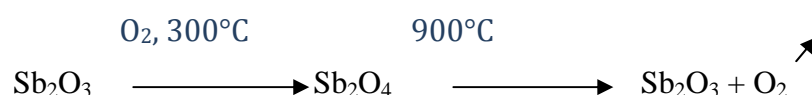


**Figure 13:** Schématisation de la structure de la variété sénarmontite et valentinite de  $Sb_2O_3$ .



ont calculé une valeur de 650°C à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée aux environs ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner une sénarmontite thermodynamiquement plus stable.

Lors du chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte  $Sb_2O_4$  qui peut être considéré comme un composé classique d'inter-valence Sb (III, V) [71].  $Sb_2O_4$  se décompose au-delà de 900°C en redonnant  $Sb_2O_3$  plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



peu d'études ont été faites sur le point de fusion de  $Sb_2O_3$ . mais on rapporte dans la littérature, que la température de fusion est de 655°C [73,74]. Cependant Golemski et al [75] ont rapporté une température de 643 °C dans leurs travaux, tandis que d'autres [69] ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640 et 655 °C en dépendance de la vitesse de chauffage.

Les principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- \* *Masse molaire* : 291,52
- \* *Point d'ébullition* : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température)
- \* *Densité* : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique)
- \* *Tension de vapeur* : 133 Pa à 574 °C
- \* *Densité de vapeur (air = 1)* : 19,8 à 1 560 °C

## VII. PROPRIETES DES VERRS ET LEURS TECHNIQUES DE MESURE

### VII.1 Les propriétés thermiques

Les transformations d'une substance sont souvent accompagnées par des changements d'enthalpie et parfois de masse. L'analyse thermique est une technique qui permet de connaître le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et de déterminer la valeur de ces températures caractéristiques.

L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations de flux thermique de l'échantillon.

Les propriétés thermiques des verres sont directement liées aux changements de température. Les trois paramètres étudiés sont : Chaleur spécifique ( $C_p$ ) Mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température d'un corps, Coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) et la conductivité thermique ( $K$ ).

Il existe plusieurs techniques expérimentales importantes pour la détermination des températures caractéristiques d'un matériau, dont les plus importantes sont L'ATD et La DSC :

### *VII.1.1 L'ATD ou Analyse Thermique Différentielle*

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui mesure la différence de température entre un échantillon et un matériau de référence en fonction de la température, lorsqu'ils sont soumis à un programme contrôlé de température.

Le matériau de référence doit être inerte, c'est-à-dire il ne doit pas subir de variations durant le processus. Un des matériaux de référence le plus utilisé est l'alumine.

Les techniques d'analyse thermique servent à de trouver les phases qui subissent des modifications durant un traitement thermique. En particulier, on relève les échanges de chaleur, relatifs aux transformations qui ont lieu durant le chauffage.

C'est une technique qui consiste à placer deux capsules métalliques dans un four, chacune étant mise en contact avec un thermocouple qui va enregistrer le flux thermique de la capsule. Une des deux capsules contient l'échantillon à analyser et l'autre vide est utilisée comme référence. La mesure consiste alors à augmenter la température du four et à mesurer la différence de température entre les deux capsules. On obtient donc une courbe ATD avec la température en abscisse et la différence de température entre les deux capsules  $\Delta T$  en ordonnée.

### *VII.1.2 La DSC ou Calorimétrie Différentielle à Balayage*

La DSC (Differential Scanning Calorimetry (**fig 14**) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1<sup>er</sup> ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2<sup>ème</sup> ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de  $C_p$ ) comme le montre la Figure 15.



*Figure 14 : Photo de la DSC utilisée Model DSC 2910 (TA Instruments).*

Les échantillons vitreux sont placés dans une capsule scellée, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière de  $10^{\circ}\text{C}$ .

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La figure 18 représente une courbe typique du verre. Au début de chauffage, l'échantillon ne subit aucune transformation autrement dit pas d'une réaction endothermique ni exothermique et le verre reste stable. A une certaine température, une réaction endothermique se produit correspondant à la déviation de courbe, ce qui signifie que le verre atteint sa température de transition vitreuse

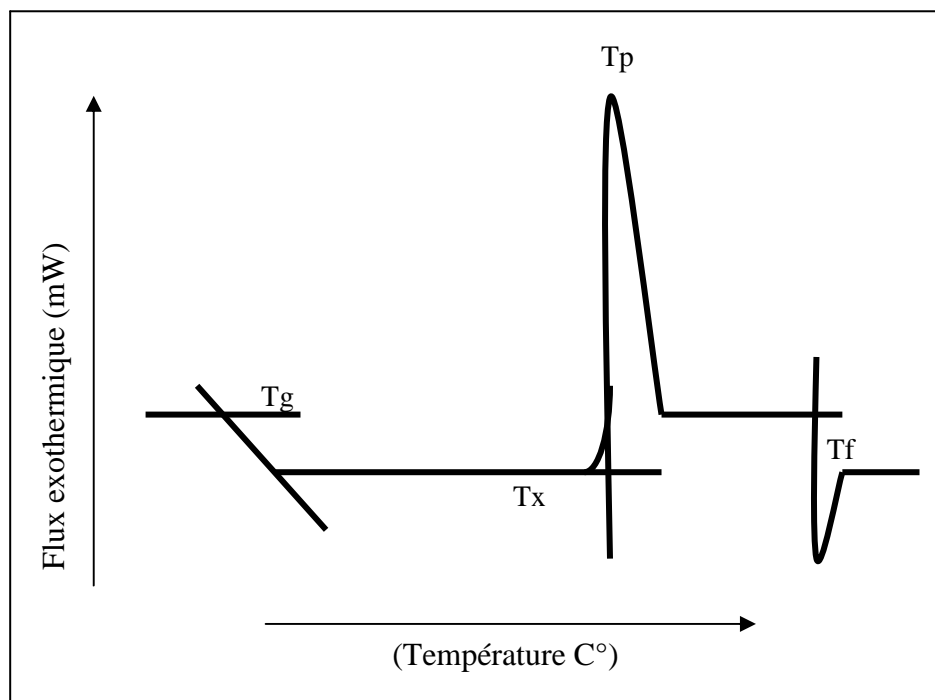
Lorsque le verre dépasse cette température  $T_g$ , sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Ces atomes peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise.

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

la matière se trouve de nouveau dans un état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion  $T_f$  au début de ce pic de fusion.

Il faut par ailleurs préciser que les températures  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_f$  sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (**fig 16**)



*Figure 15 : Courbe DSC caractéristique d'un verre.*

## VII.2 propriétés optiques

### VII.2.1 indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu définit la direction de propagation que suit la lumière dans ce milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différents, elle est réfractée. La réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière dans ces deux milieux, il est égal au rapport de la célérité de la lumière à la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu. L'indice décroît lorsque la longueur d'onde augmente.

Cette variation est définie comme étant la dispersion, elle est à  $D = dn / d\lambda$ . L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre.

Les verres oxyhalogénés à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont caractérisés par des indices de réfraction supérieurs à 2 dans le domaine visible, ce qui rend difficile leur mesure par des réfractomètres classiques qui ne peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1.8. On fait alors appel à la méthode du minimum de déviation qui nécessite la fabrication des prismes de bonne taille et de qualité optique dont la réalisation est souvent difficile pour certaines compositions.

Les méthodes de mesure de l'indice de réfraction :

#### a) Méthode de mesure de l'indice de réfraction sur une lame à face parallèle

Nous avons procédé à une mesure plus au moins précise sur des lames à faces parallèles et polies. La méthode est suggérée par J.M. Turlet qui consiste en la mesure de l'épaisseur optique de l'échantillon grâce à un microscope optique muni d'un agrandissement étalonné.

La présentation de la méthode est illustrée à la figure 15. A l'aide d'un microscope optique, et par des mises au point successives en A (sur face supérieure de la lame) puis B (image virtuelle de la face inférieure au travers de la lame d'indice  $n > 1$  de sa base c) et en c (surface inférieure réelle de la lame [ base de la lame ]).

On obtient :

$$N \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2 \quad (4)$$

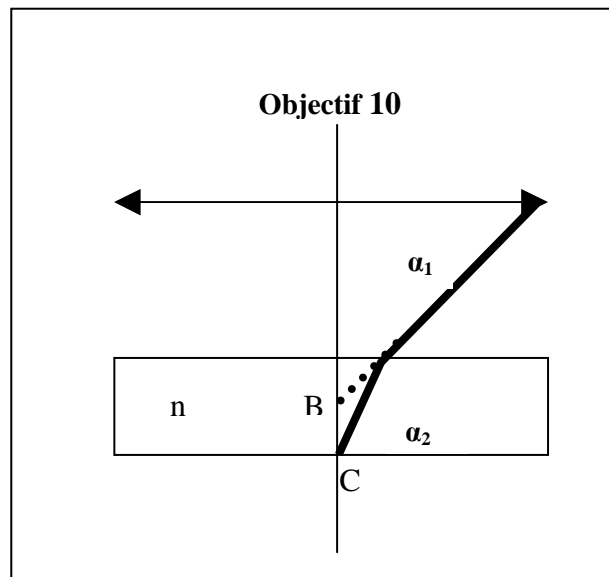
$$\text{Avec : } \operatorname{tg} \alpha_1 = AX / AC \text{ et } \operatorname{tg} \alpha_2 = AX / AB \quad (5)$$

Or avec l'objectif utilisé, les angles  $\alpha_i$  sont très petits donc :

$$N = (\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2) = \operatorname{tg} \alpha_1 / \operatorname{tg} \alpha_2 = AC / AB \quad (6)$$

Avec comme incertitude relative sur la mesure :

$$\Delta n / n = \Delta AC / AC - \Delta AB / AB < \Delta P / AB \text{ ou } \Delta P = 10^{-2} \text{ mm} \quad (7)$$



*Figure 16: Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction*

### b) La technique de M – Line

Elle consiste à accoupler un prisme avec la surface de l'échantillon à analyser. La surface de contact doit être parfaitement plane pour assurer un bon couplage avec le prisme. L'ensemble ainsi formé subit une rotation  $\theta$ . Pour chaque valeur de  $\theta$  correspond une valeur de l'angle  $\theta_1$  déterminé à partir de l'indice de l'air et du prisme connus. D'après la valeur de  $\theta_1$ , trois cas possibles sont mis en évidence en mesurant l'intensité réfléchi par la photodiode.

- \_  $\theta_1 > \theta_L$  réflexion totale. La photodiode mesure une intensité  $I$  du faisceau réfléchi.
- \_  $\theta_1 = \theta_L$   $\longrightarrow$  premier phénomène de réfraction de réfraction avec un angle  $\theta_2 = 90^\circ$ . La formule de Snell \_ Descartes donne :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (8)$$

$$\text{Soit : } n_2 = n_1 \sin \theta_1.$$

- \_  $\theta_1 < \theta_L$   $\longrightarrow$  réfraction normale régie par la loi de Snell – Descartes.

Le prisme utilisé pour les mesures de l'indice de réfraction est un prisme HETRICOM de ritule (fig 18).

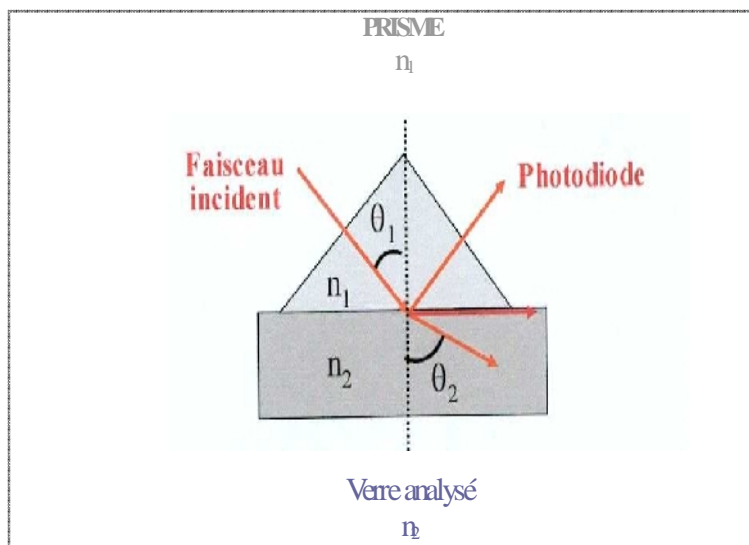


Figure 17: Schéma du banc M-Line.

### VII.2.2 La transmission optique

La transmission est l'aptitude d'un matériau à laisser passer la lumière. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière émergente et celle de la lumière incidente. On parle donc de coefficient de transmission, et on peut l'exprimer en pourcentage. La notion de fenêtre de transmission (ou domaine de transmission) fait référence aux variations de ce coefficient en fonction de l'énergie incidente du rayon lumineux, soit de sa longueur d'onde spectrale.

Lorsque l'on regarde l'évolution de la transmission d'un verre pour l'optique en fonction de la longueur d'onde spectrale du faisceau lumineux traversant le matériau (le graphique est appelé spectre de transmission), deux bornes apparaissent, qui délimitent ce domaine. Aux basses longueurs d'ondes, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre bande de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'ondes, l'absorption de photons se fait par les vibrations inter-atomiques du matériau.

#### a) transmission UV- Visible.

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse.

L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse.

Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande donc le verre n'est alors plus transparent.

### b) transmission infrarouge

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, diffraction, diffusion, polarisation,... etc. Découvert en 1800 par Herschel, le rayonnement IR, invisible à l'œil, couvre le domaine des fréquences optiques comprises entre le visible et les micro-ondes. Il est lui-même découpé en plusieurs zones: le proche IR, le moyen IR et le lointain IR. Leurs limites approximatives sont mentionnées dans le tableau 5.

*Tableau 5 : Domaines spectraux dans l'IR*

|         |                        |                       |                      |                     |
|---------|------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
|         | 0.8 $\mu\text{m}$      | 2.5 $\mu\text{m}$     | 25 $\mu\text{m}$     | 500 $\mu\text{m}$   |
| Visible | Proche IR              | Moyen IR              | Lointain IR          | Micro ondes         |
|         | 12500 $\text{cm}^{-1}$ | 4000 $\text{cm}^{-1}$ | 400 $\text{cm}^{-1}$ | 20 $\text{cm}^{-1}$ |

L'emploi de matériaux vitreux en optique permet d'allier les propriétés de transmission de la lumière à des caractéristiques de mise en oeuvre, de fibrage et d'homogénéité plus satisfaisantes que celles des matériaux cristallins. Cependant, deux types de contraintes conditionnent leur utilisation et dirigent les recherches dans ce domaine : d'une part, les contraintes physiques relatives aux propriétés de transmission et d'autre part, les contraintes chimiques qui traduisent en fait les particularités structurales et thermodynamiques des verres et de l'état vitreux en général.

Dans le cadre d'une application des verres à l'optique IR, les contraintes concernent évidemment les propriétés de transmission du matériau. Trois types de phénomènes intrinsèques conditionnent cette transmission: l'absorption électronique, l'absorption multiphonon et les phénomènes de diffusion[76].



✓ *L'absorption électronique*

Due à des transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction, l'absorption électronique limite la fenêtre de transmission vers les hautes fréquences. La fréquence de *cut on* au-delà de laquelle le verre absorbe le rayonnement, peut être calculée par la relation:

$$\nu_g = \frac{E_g}{h.c}$$

Où  $E_g$  représente l'énergie du gap,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière. Une valeur de  $E_g$  élevée favorisera donc la transmission vers les hautes fréquences.

✓ *L'absorption multiphonon*

L'absorption multiphonon limite la transmission dans le domaine des basses fréquences. Ce phénomène est dû à l'interaction entre les photons du rayonnement incident et les modes de vibrations du réseau atomique du verre. Le mode de vibrations de plus haute fréquence peut être approché à l'aide d'un simple modèle de molécule diatomique dont la fréquence de vibration est donnée par:

$$\nu_d = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où  $k$  est la constante de force de la liaison et  $\mu$  la masse réduite des deux atomes.

La fréquence effective de fin de fenêtre de transmission (*cut off*) est le plus souvent un multiple de  $\nu_d$  fonction du nombre de phonons (quanta d'ondes de vibrations de réseau) mis en jeu lors du phénomène. D'une façon générale, les matériaux constitués d'atomes lourds, formant des liaisons ioniques ( $k$  faible et  $\mu$  élevé), possèdent une basse fréquence de *cut off*.

✓ *Les phénomènes de diffusion*

Les phénomènes de diffusion rendent compte des pertes subies par un rayonnement dans un verre dues à des variations de densité ou d'indice. Pour un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  donnée, suivant la taille des centres diffusants, on peut distinguer trois cas :

1. Si la taille des centres diffusants est très inférieure à  $\lambda$ , on peut appliquer la théorie de la diffusion de Rayleigh. L'intensité diffusée varie alors proportionnellement à  $\frac{1}{\lambda^4}$

2. Si la taille des centres diffusants est de l'ordre de  $\lambda$  (bulles, inclusions, microcristallites), on observe alors une diffusion dite de Mie.

3. Si les centres diffusants sont de taille supérieure à  $\lambda$ , la diffusion devient alors indépendante de la longueur d'onde et l'intensité diffusée bien plus importante.

Outre ces mécanismes dits intrinsèques, des causes dites extrinsèques au matériau peuvent être à l'origine de nombreuses pertes de transmission. La présence d'impuretés, telles que des éléments de transitions ou des terres rares, des traces d'eau, des groupements hydroxyle, sulfate ou autres, provoque l'apparition de bandes d'absorption qui altèrent la fenêtre de transmission.

La recherche et le développement de matériaux vitreux doit tenir compte de toutes ces contraintes. Dans l'optique d'une application pour la transmission IR, on privilégie donc des matériaux isolants avec un gap optique suffisant, constitués d'atomes lourds formant des liaisons au caractère ionique marqué. Cette dernière condition n'est pas de nature à favoriser la vitrification des systèmes envisageables. Néanmoins, ces matériaux doivent posséder une résistance à la dévitrification suffisamment grande pour la limiter lors de traitements thermiques

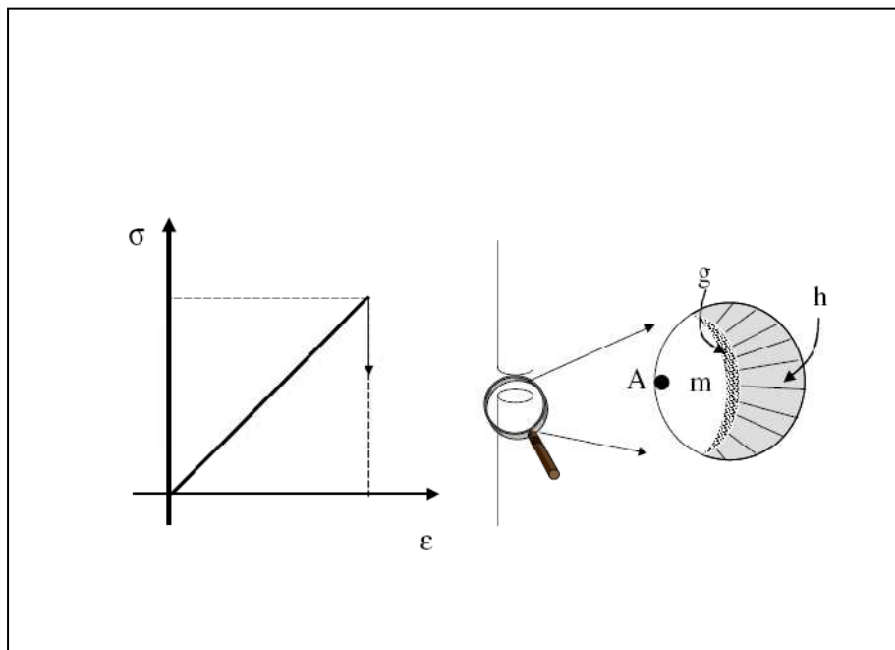
l'apparition de cristallites ou microcristallites provoqueraient d'importantes pertes par diffusion. Enfin, les méthodes de préparation et de mise en oeuvre choisies doivent permettre d'éviter toute contamination par des impuretés qui entraîneraient l'apparition de bandes d'absorption parasites.

### ***VII.3 Propriétés mécaniques***

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.

#### ***VII.3.1 rupture***

Les verres sont réputés pour être des matériaux fragiles. Ceci se vérifie lors de la mesure du comportement en traction où l'on observe une déformation élastique jusqu'à rupture du matériau sans déformation plastique (**fig 18**).



**Figure 18:** Comportement fragile d'un verre en traction, surface de rupture

*A* : amorce ; *g* : zone 'grenue' ; *h* : inégalité de surface

### VII.3.2 Indentation

La résistance d'un corps solide à la formation d'une empreinte par pression d'un objet de nature différente est appelée dureté. L'essai de dureté, facile à pratiquer, est couramment appliqué aux verres. On utilise le plus souvent un pénétrateur en diamant ayant la forme d'une pyramide et la dureté conventionnelle est la grandeur  $H = F/S$  où  $F$  est la charge appliquée sur le diamant et  $S$  est la surface latérale de l'empreinte. Dans le cas de la dureté « Vickers »,  $H_V$ , le pénétrateur est une pyramide à base carrée dont l'angle entre les faces opposées est de  $136^\circ$ . Dans le cas de la dureté Knoop,  $H_K$ , la base du pénétrateur est un losange très aplati. de la durée du chargement, de l'environnement et aussi de l'ordre de grandeur de la charge.

La dureté des matériaux peut être déterminée de plusieurs façons.

#### a) La dureté de Mohs (le rayage)

La première notion de dureté (1822) provient du minéralogiste allemand Friedrich Mohs qui recherchait un paramètre pour définir les minéraux.

Il propose une échelle de 10 classes de dureté relative basée sur la résistance à la rayure par rapport à des matériaux donnés, le talc et le diamant étant les extrêmes.

Tableau 6 : classes la dureté de Mohs

| Dureté | Minéral    |                                 | Exemples                           |
|--------|------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1      | Talc       | Très fragile                    |                                    |
| 2      | Gypse      | se raye à l'ongle               | ~2.2 ongle                         |
| 3      | Calcite    | Fragile                         | ~3.2 cuivre                        |
| 4      | Fluorite   | se raye par le cuivre           |                                    |
| 5      | Apatite    | Moyennement dur                 | ~5.1 lame de couteau<br>~5.5 verre |
| 6      | Orthoclase | se raye par le verre ou l'acier | ~6.5 aiguille d'acier              |
| 7      | Quartz     | Dur                             |                                    |
| 8      | Topaze     |                                 |                                    |
| 9      | Corindon   | Très dur                        |                                    |
| 10     | Diamant    |                                 |                                    |

### b) La microdureté Vickers

Cette méthode consiste à faire des tests d'indentation dans lesquels on presse un pénétrateur (une pointe en diamant de forme pyramidale) sur la surface du matériau pour mesurer la dureté, on mesure la longueur des diagonales de l'empreinte obtenue après l'essai (fig 19). [12].

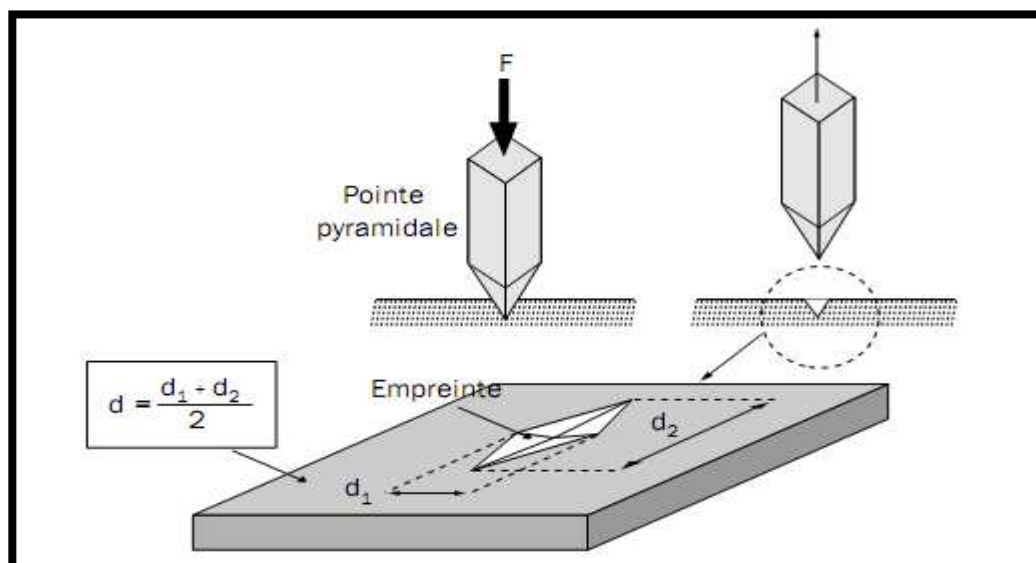
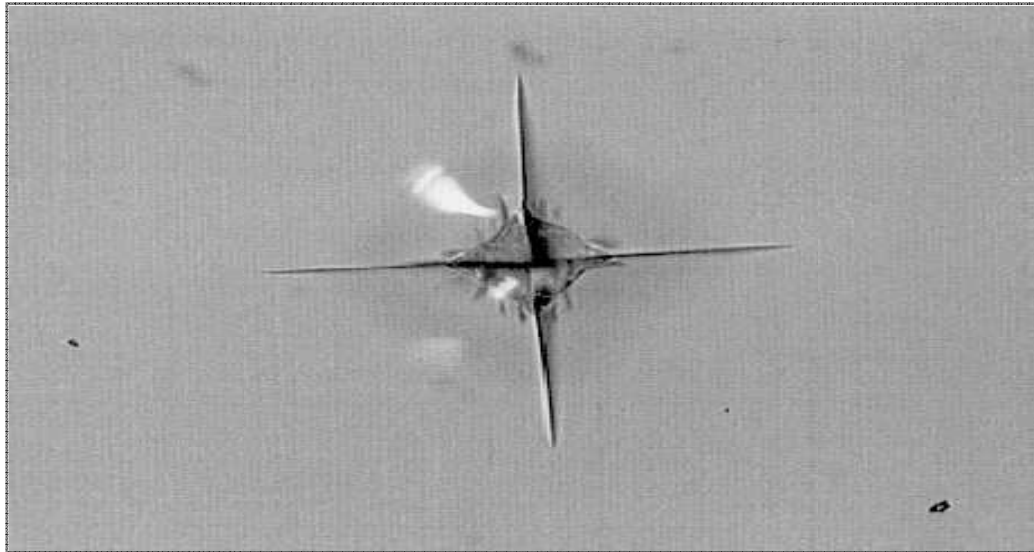


Figure 19 : Principe de dureté Vickers



*Figure 20 : Exemple empreinte d'indentation Vickers (20 N) observée au microscope optique en réflexion sur la surface du verre sodocalcique*

On détermine la dureté d'après la relation suivante :

$$H_v = F / 9.81S = 2F \sin(\theta/2) / 9.81 d^2. \quad (9)$$

F : charge appliqué (kgf).

S : surface de l'empreinte (mm<sup>2</sup>).

d : valeur moyenne de diagonales.

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

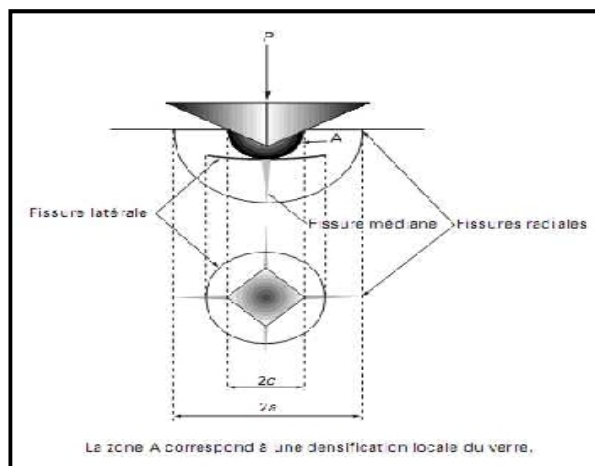
La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre.

La dureté est très liée aux propriétés des verres. Le processus d'indentation implique les phénomènes de compression et le cisaillement. Si la charge dans le domaine élastique ; la forme sera récupérée après l'enlèvement de la charge. En sortant du domaine élastique ; il y a une densification du verre sous la charge du pénétrateur du à la contrainte hydrostatique et une déformation plastique est produite par le cisaillement d'un excès de contrainte(**fig 20**).

Aux charges plus élevées, l'initiation d'une fissure aura lieu (**fig 21**), et la mesure de la longueur de la fissuration peut fournir une information très importante sur la résistance à la fracture.

Dans la littérature, on lie la variation de microdureté aux structures des verres. Par exemple la microdureté de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente quand la teneur de modificateurs augmente, et à associée par

formation de tétraèdre de Bore. Verre de  $\text{SiO}_2$ , marque une diminution de microdureté avec augmentation de la teneur de composants alcalins. [77]



*Figure 21 : Fissuration usuellement observée après indentation*

### VII.3.3 LA Masse Volumique

La masse volumique est une propriété remarquable aussi bien au plan technologique que scientifique. Facile à mesurer, aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux.

A partir de la masse volumique  $\rho$  d'une substance, on peut calculer le volume  $V$  occupé par une mole, soit  $V = M / \rho$  ou  $M$  est la masse molaire.

Comme l'oxygène est le constituant principal des verres d'oxydes, il est intéressant que  $V$  représente le volume de verre contenant une mole d'oxygène. Il est alors proportionnel au volume de la « maille » du réseau.

Si on prend l'exemple de la silice,  $M$  représente alors une demi-mole de  $\text{SiO}_2$  soit 30 g. Comme sa masse volumique est  $2200 \text{ kg.m}^{-3}$ , on obtient (tableau 7)  $13,6 \text{ cm}^3$  pour  $V$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2$  ont des volumes molaires voisins de celui de la silice bien que l'un soit moins dense et l'autre plus dense que celle-ci. On évalue la part occupée par les « vides » dans le réseau en comparant  $V$  aux volumes occupés par une mole d'atomes d'oxygène et de silicium : respectivement  $6,9$  et  $1,6 \text{ cm}^3$ .

*Tableau 7: Masses volumiques et volumes molaires de quelques verres.*

| verre  | Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> ) | Volume molaire V ( cm <sup>3</sup> ) |
|--|--|--------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                               | 2200   | 13.6                                 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 1820   | 12.8                                 |
| GeO <sub>2</sub>                               | 3640   | 14.4                                 |
| 75SiO <sub>2</sub> , 15Na <sub>2</sub> O,10CaO | 2481   | 13.8                                 |

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont :

- La méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone CCl<sub>4</sub>.
- La pycnométrie.

### VII.3.3.1 La méthode de poussée hydrostatique

On détermine la densité d'un échantillon par immersion dans un liquide, généralement de l'eau distillée à 20°C, et on multiplie cette densité par la masse volumique du liquide d'immersion à cette température (**fig 22**).

La masse volumique des échantillons vitreux a été déterminée par la méthode de poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone CCl<sub>4</sub>. Il faut rappeler que ce produit doit être manipulé avec précaution à cause de sa toxicité. On utilise le CCl<sub>4</sub> comme produit d'immersion principalement parce que la variation de sa masse volumique en fonction de la température est bien connue et se détermine par la relation :

$$\rho_{CCl_4}(T) = \rho_{CCl_4}(20^\circ C) - 1,9 \cdot 10^{-3}(T - 20) \quad (10)$$

avec :  $\rho_{CCl_4}(20^\circ C) = 1.594 \text{ g/cm}^3$ . T exprimée en degrés Celsius.



*Figure 22 : dispositif expérimental de la méthode*

Le principe de la mesure est relativement simple : l'échantillon est pesé à l'air puis dans le CCl<sub>4</sub>. Sa masse volumique est alors déterminée par :

$$\rho_{\text{CCl}_4}(T) = \left( \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{CCl}_4}} \right) \cdot \rho_{\text{CCl}_4} \quad (11)$$

avec :  $M_{\text{air}}$  : masse de l'échantillon à l'air.

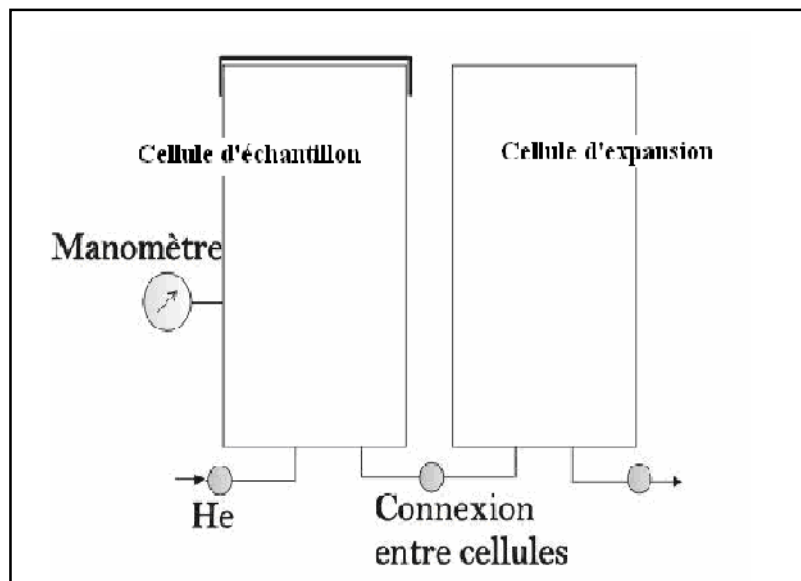
$M_{\text{CCl}_4}$  : masse de l'échantillon dans le CCl<sub>4</sub>.

### VII.3.3.2 La méthode de pycnométrie

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

Le pycnomètre à l'hélium (Micromeritics, modèle Accupyc 1330) est constitué principalement de deux chambres voir ( **fig 24** ) : la cellule réservée à l'échantillon à analyser de volume ( $V_C = 12.0842 \text{ cm}^3$ ), et la cellule d'expansion du gaz appelée cellule additionnelle de volume ( $V_A = 8.6408 \text{ cm}^3$ ).





*Figure 23: Schéma simplifié du pycnomètre*

Le matériau étudié est préalablement pesé puis placé dans la cellule échantillon. Lors de la mise en marche de l'appareil, la chambre contenant l'échantillon est purgée jusqu'à un état d'équilibre dans les conditions ambiantes (température  $T_A$  et de pression  $P_A$ ). Lorsque ces conditions sont bien établies, une pression supplémentaire connue ( $P_2 > P_A$ ) est envoyée dans le système via la cellule échantillon et conduit à la connexion avec la chambre d'expansion. Cette connexion engendre une chute de la pression dans la cellule échantillon jusqu'à une valeur ( $P_3$ ) à partir de laquelle la cellule d'expansion se met à la pression ambiante ( $P_A$ ).

Une fois que cet équilibre est atteint, le volume du matériau analysé peut être estimé par l'application de la loi des gaz parfaits. La démarche du calcul est intégrée dans l'appareillage de mesure et les résultats sont directement affichés.

### **VII.3.4 Modules élastiques**

Une déformation est dite élastique si, sous l'action d'une force, un solide retrouve sa forme primitive ; on parle ici d'une déformation complètement réversible [78]. Dans le cas contraire, il s'agit d'une déformation permanente. Une déformation est la variation relative de la dimension, elle dépend de la force appliquée par unité de surface : la contrainte. Tant que les déformations sont faibles, elles sont considérées comme proportionnelles aux contraintes. Le rapport contrainte / déformation est appelé module élastique.

### VII.3.4.1 Mesures des modules élastiques par échographie ultrasonore

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'une onde ultrasonore du matériau. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10 kHz et quelques centaines de MHz. Dans notre cas, on utilise 10 MHz.

Un matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (les atomes) liées les unes aux autres par de petits ressorts élémentaires (forces inter atomiques). Si les liaisons étaient totalement rigides, le mouvement de l'onde serait transmis instantanément : l'ensemble des particules se déplaceraient en phase. La présence de liaisons élastiques induit un retard temporel qui s'accroît avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des atomes [79].

Dans les milieux homogènes supposés comme infinis (i.e. la longueur d'onde est faible comparativement aux dimensions latérales du milieu) et isotropes, on a deux types d'ondes qui peuvent se propager avec des vitesses différentes (**fig 24**) :

- Les ondes longitudinales (ondes de traction-compression) correspondent à un déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation de l'onde (**fig 24-a**)
- Les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde (**fig 24-b**).

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

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

$$v = 2e / \tau.$$

Les modules élastiques E, G, K  $\mu$  sont déduits des vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'après les expressions suivantes [80] :

- **Module de Young :**

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (12)$$

Exprime l'expression du module de Young en fonction des vitesses  $V_L$  et  $V_T$ .

- **Module de cisaillement :**

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (13)$$

Exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte.

- La variation de volume du milieu sous l'effet de la contrainte appliquée exprime la rigidité de ce milieu.

Le rapport de ces deux grandeurs exprime le module volumique :

$$K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2) / 3 \quad (14)$$

- **Coefficient de Poisson**

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

$$\frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (15)$$

$V_L$  : vitesse de propagation longitudinale.

$V_T$  : vitesse de propagation transversale.

$\rho$ : masse volumique.

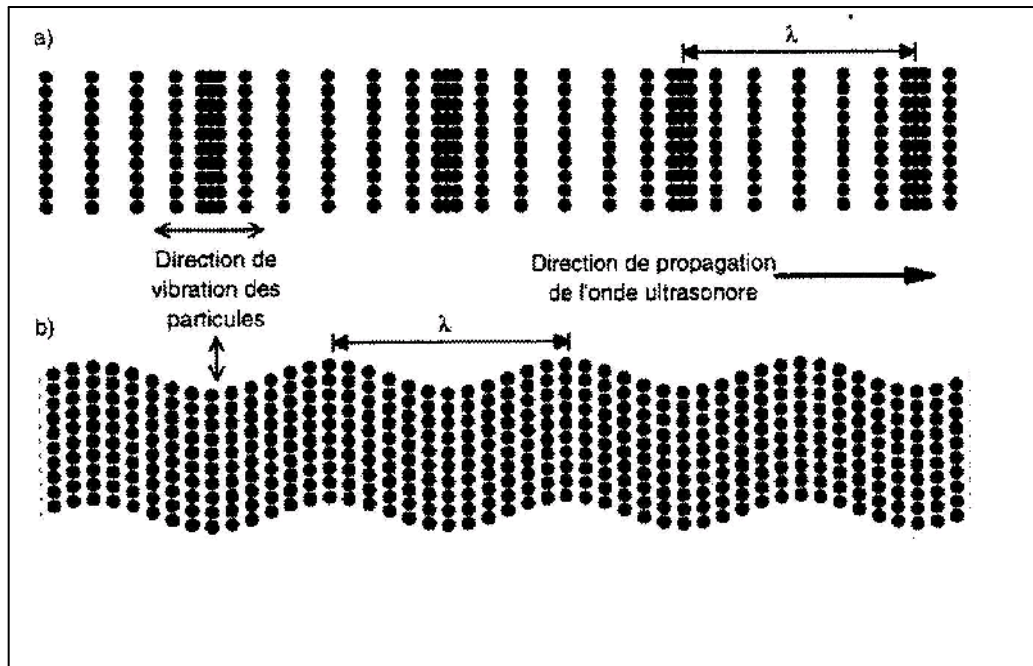


Figure 24 : Différents types de propagation d'ondes dans un milieu homogène infini

a) ondes longitudinales et b) ondes transversales

#### VII.3.4.2 Mesures des modules élastiques par diffusion Brillouin

La spectrométrie Brillouin est basée sur la diffusion de la lumière par les phonons au sein des liquides ou des solides. Elle permet de déterminer les constantes de propagation et d'atténuation des ondes élastiques dans les verres et d'obtenir ainsi les valeurs des différents modules définis précédemment.

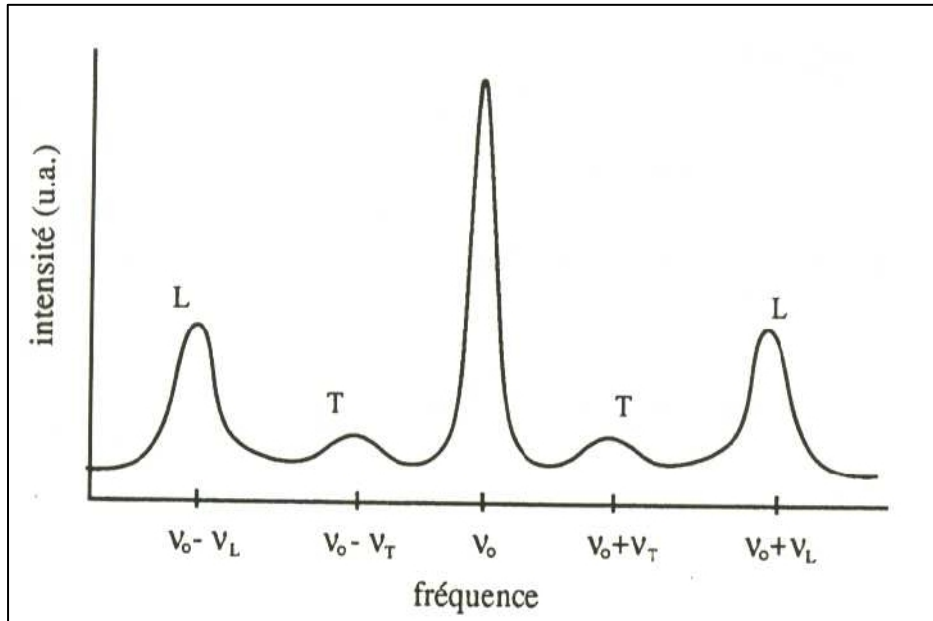
Dans une telle expérience, un faisceau de lumière monochromatique de fréquence  $\nu_0$  est envoyé sur l'échantillon cubique d'environ  $1\text{cm}^3$ . Il en résulte un faisceau diffusé contenant les fréquences  $\nu_0 \pm \nu$  (fig 25). Ces ondes élastiques sont dues à l'agitation thermique et leur sélection s'effectue grâce à la conservation de la quantité de mouvement [81]

Vecteur d'onde diffusé :

$$\vec{K}' = \vec{K}_0 \pm \vec{K} \quad (16)$$

Avec  $\vec{K}_0$  : vecteur d'onde incidente

$\vec{K}$  : vecteur d'onde élastique



**Figure 25 :** Spectre schématique de diffusion Brillouin

$v_0$  : fréquence de diffusion Rayleigh ; **L** : raies de diffusion Brillouin dues aux phonons longitudinaux ; **T** : raies de diffusion Brillouin dues aux phonons transversaux

Dans le cas de matériaux isotropes, les vitesses du son transverse et longitudinale  $V_{L,T}$  sont calculées à partir des déplacements de fréquences Brillouin  $\Delta V_{L,T}$  à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{L,T} = \frac{\lambda}{2n} (\Delta V_{L,T} / \sin \frac{\theta}{2}) \quad (17)$$

Avec  $\theta$  : angle de diffusion ( $\vec{K}'$  ,  $\vec{K}_0$  )

$\lambda_0$  : longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda_0 = 0.5145\mu\text{m}$  )

Les règles de sélection de diffusion Brillouin indiquent que seuls les modes longitudinaux sont visibles en rétrodiffusion ( $\theta = 180^\circ$ ), alors qu'en diffusion à  $\theta = 90^\circ$ , on peut suivant l'état de polarisation des faisceaux incident et diffusé, enregistrer soit les modes transverses soit les modes longitudinaux.

L'analyse spectrale de la lumière diffusée est réalisée à l'aide d'un spectromètre interférentiel de type Fabry – Perot en cinq passages.

A partir des  $\Delta V_L$  et  $\Delta V_T$  observés, les vitesses du son  $V_L$  et  $V_T$  ont été calculées à l'aide de l'équation précédent.

Les expressions des modules élastiques sont les mêmes que dans la méthode ultrasonore.

Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode ultrasonore.

---

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] B. Califano.Thèse. (L.P.C.M.L.), Université Claude Bernard de Lyon 1, Villeurbanne, France.(2004).
- [2] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [3] Scholze, H. "Glass-water interactions". Journal of Non-Crystalline Solids 102 (1-3):1-10. (1988).
- [4] W. Kauzmann. Chem. Rev., 43(2):219–256 (1948).
- [5] V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videns kaps Akad. (OSLO) I. Math. naturwiss. KI. Nr8,7, 156, (1926).
- [6] W. H. Zachariasen, "Atomic Arrangement in Glass", J. Am. Chem. Soc- 54 (1932) 3841-51.
- [7] M. Poulain, modèle lacunaire du verre et dévitrification, calorim. Anal. thème.28, 311(1997).
- [8]. J. C. Phillips, C. A. Beevers, S. E. B. Gould, Phys. Rev. B 21, 5274 (1980).
- [9] SUN K.H.J.Am.Cer.Soc, 30,277, (1947).
- [10]. STANWORTH J.E.J.Soc.Glass Technol, 30, 54T, (1946), 32, 54T, 366T, (1948), 36, 217 T, (1952)
- [11] RAWSON H. Dans C. R.IV. Congrès International du verre, Paris. Imp. Choix Paris, (1956).
- [12] I-J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [13] R. Maurer, D. Beck & P. Schultz, "Optical wave guide fibers", US Patent N° 3 711 262 (1970).
- [14] R.L Mozzi & B. E. Warren, "The structure of vitreous boron oxide", J. Appl. Cryst, (1970) 251-257.
- [15] J. Krogh-Moe, "The structure of vitreous and liquid boron oxide", J. Non-Cryst. Solids., 1 (1969) 269-284.
- [16] A.J.Leadbetter, A.C.Wright, A.J. Apling: "Neutron scattering in amorphous solids".In: [188], 423-441.

- 
- [17] A.G. Pincus, "Glass compositions and methods of making same", US Patent N° 2 359 789 (1964).
- [18] P. W. France, "Fluoride glass optical Fibres", CRC Press Inc (1990).
- [19] G. Heyne, "The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses", *Angew. Chem.*, 46, (1933) 473-477.
- [20] K.H. Sun, "Fluoride glass", US Patent n°2466509, (1949).
- [21] C. Wieker, W. Wieker & E. Thilo, "Fluoride glasses", *Silikat. Technik.*, (Sonderheft), 17 (11), (1966) 341-343.
- [22] W.Vogel & K. Gerth, *Glastechn. Berlin*, 31 (1958) 15.
- [23] S. Deganello, *J.AM.Ger.Soc*, 55 (1972) 584.
- [24] M. Poulain & J. Lucas, "A new class of material: glasses fluoridated with zirconium tetrafluoride", *Verres. réfractaires*, 32 (4), (1978) 505-513.
- [25] M. Poulain, M. Poulain & J. Lucas, "Comparative study of fluoride glasses in ternary diagrams of zirconium fluoride-barium fluoride-MFn (M=Na, Ca, Ln, Th; n=1,2,3,4)", *Revue de Chimie Minérale*, 16 (4), (1979) 267-276.
- [26] K.Ohsawa, T.Shibata, "Preparation and characterization of zirconium fluoride-barium fluoride-lanthanum fluoride-sodium fluoride-aluminium fluoride glass optical fibers", *J. Lightwave Technol.*, LT-2 (5), (1984) 602-606.
- [27] M. Poulain, M. Poulain & G. Mazé, French Patent n°2478618, (18 Mars 1980).
- [28] J.P. Miranday, C. Jacoboni & R. De Pape, US Patent n°4328318, (27 Mars 1980).
- [29] Y. Messaddeq, A Delben, M.A. Aegerter, A. Soufiane & M. Poulain, « New fluorindate glass compositions », *J. Mater. Res.*, 8 (4), (1993) 885-889.
- [30] A. Soufiane & M. Poulain, « New fluorogallate glasses », *J. Non. Cryst. Solids.*, 161 (1- 3), (1993) 206-209.
- [31] C. Jacoboni, A. Le Bail & R. De Pape, « Fluoride glasses of 3d transition metals », *Glass Technol.*, 24 (3), (1983) 164-167.
- [32] J.P. Miranday, C. Jacoboni & R. De Pape, « New glasses formed by transition-element fluorides », *Revue de Chimie Minérale*, 16 (4), (1997) 277-282.

- 
- [33] J. P. Miranday, C. Jacoboni and R. De Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 43, 393 (1981).
- [34] A. Jha & J.M. Parker, "Preparation of infrared transmitting cadmium fluoride based mixed halide glasses", *Phys. Chem. Glasses.*, 32 (1), (1991) 1-12.
- [35] J.D. Mackenzie & W. K. Murphy: "Structure of glass forming halides", *J.Chem.Physic* 33 (1960) 366-369.
- [36] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong & R.N. Sinclair, "A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride", *J. Non. Cryst. Solids.*, 51 (1), (1982) 57-86.
- [37] M. Matecki, M. Poulain & M. Poulain, « Cadmium halide glasses », *J. Non. Cryst. Solids.*, 56 (1-3), (1983) 81-86.
- [38] N.F. Mott & E.A.Davis, *Electronic processus in non crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [39] J.I.Adam, « Evolution des verres optiques non-oxydes ». *Verre* 7 (2001) 56-60.
- [40] R.K.Watts, M.de Wit, W.C.Holton, *Applied Optics*, 13, (1974) 2329-2932
- [41] A.R.Hilton, *Applied Optics*, 5, (1966), 1877-1882
- [42] J.Zarzycki, *Materials Science and Technology*, 9, (1991)
- [43] V.Nazabal, P. N mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006), 273-278
- [44] Q.Liu, X.Zhao, K.Tanaka, A.Narazaki, K.Hirao, F.Gan, *Opt Commun.* 198, (2001), 187
- [45] V.Balan, « Verres chalcogénures pour l'optique intégrée », Thèse de l'université de Montpellier II, (2003)
- [46] J.Keirsse, « Mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité alimentaire », Thèse de l'université de Rennes1, (2003)
- [47] K. Michel, « Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau », Thèse de l'université de Rennes1, (2003).
- [48] J.Gonzalez-Hernandez, B.S.Chao, S.R. Ovshinsky, D. Pawlik & P. Gasiorski, "Cristallization studies of Ge, Sb, Te Optical memory materials". *Appl. Phys. Communications* 11, (1992) 557-581.
- [49] W. Klement, R.H. Willems & P.Duwez, *Nature* 187 (1960) 869.



- 
- [50] Y. Waseda, H. Okazaki & T. Masumoto, "Current views on the structure and crystallization of metallic glasses", *J. Mater. Sci.*, 12 (10), (1977) 1927-1949.
- [51] P. Chaudhari & D. Turnbull, "Structure and properties of metallic glasses", *Science.*, 199 (4324), (1978) 11-21.
- [52] A. Inoue, "Bulk Amorphous Alloys, preparation and fundamental characteristics", *Trans. Tech. Publications Ltd.* (1998).
- [53] H. Masuda, Y. Ohta and K. Morinaga, *J. Japan Inst. Metals* 59(1) (1995), 31-36.
- [54] H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses* 19(2) (1978), 28-33.
- [55] J.F. Bednarik and J.A. Neely, *Glastechn. Ber.* 55 (1982), 126-129.
- [56] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S-H. Kim and T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Japan* 104(11) (1996), 1008-1014.
- [57] Y.P. Kutsenko, I.D. Turyanitsa and D.V. Chepur, *Fiz.-Khim. Stekla* 5(4) (1978), 395-398.
- [58] P.J. Miller and C.A. Cody, *Spectrochim. Acta* 38A(5) (1982), 555-559.
- [59] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *J. Non- Cryst. Solids* 88 (1986) 355-365.
- [60] E. Kordes, *Z. Phys. Chem., B* 43 (1939) 173-190.
- [61] W. A. Hedden et B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) 218.
- [62]. A. Winter, *Verres Refract.*, 36 (1982) 353. brevet francais n°1544060 (18decembre, 1967).
- [63]. M. M. Ahmed et D. Polland, *Glass Techn*, 28 (1987) 141.
- [64]. M. P. Glémot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [65]. M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba(2004).
- [66] F.Rahal, *Memoire de majister de de l'université de Biskra* (2006).
- [67] Orman, these de l'université de warwik.
- [68] S.E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal.* 48 (1989), 123-135.
- [69] J.A. Johnson, D. Holland, J. Bland, C.E. Johnson and M.F. Thomas, *J. Phys : Condens. Matter* 15 (2003), 755-764 .

- 
- [70] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [71] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, 1987, p. 185.
- [72] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* 114 (1987), 61-66.
- [73] P.W. Centers, *J. Solid State Chem.* 72 (1988), 303-308.
- [74] V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman and G.V. Kleshchev, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* 3 (1973), 135-137 .
- [75] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* 51 (1981), 153-168 .
- [76] Eric Harfmann, Thèse Université Bordeaux 1995
- [78] Bansal, N. P., and R. H. Doremus, 1986, *Handbook of Glass Properties*, (Academic Press, New York).
- [79] M. Poulain, G. Mzé, *Cemtronics*, 3(1988) 77-85.
- [80] S. Dariano, Thèse de l'université de Rennes 1(2003) 44.
- [81] R. Lebullenger, Thèse de l'université de Rennes 1(1994) 27,29.

## ***CHAPITRE II***

### ***Synthèse et propriétés de nouveaux verres oxychlorés à base d'antimoine***

## I. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine et de les caractériser. Cet oxyde a toujours été incorporé dans des matrices vitreuses comme agent d'affinage, pour éliminer les bulles de gaz. Mais comme l'a signalé Zackariasen[1], cet oxyde est aussi un oxyde formateur, qui peut exister seul sous forme vitreuse[2,3,4] comme il peut donner des verres binaires ou multi composants en association avec des oxydes alcalins[5]. D'après les travaux de Portier et Dubois [6,7], différents verres oxyhalogénés à base de  $Sb_2O_3$  ont été étudiés [8,9]. Ces verres sont souvent appelés des verres d'antimonates, alors que cette appellation devrait concerner les composés basés sur l'oxyde  $Sb_2O_5$ , c'est à dire l'antimoine (V). Récemment, les mesures d'optique non linéaire réalisées avec un laser pulsé à 80ps à 532nm ont mis en évidence un large coefficient d'absorption non linéaire supérieur à 20cm/GW, ce qui indique la possibilité d'utiliser les verres d'antimoine et les verres oxyhalogénés de plomb pour les limiteurs optiques [10].

Nous présenterons la synthèse et les résultats d'analyses thermiques menées sur ces échantillons et plus particulièrement l'évolution des différentes températures caractéristiques des échantillons vitreux. Ces analyses permettent de déterminer la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Nous aurons à présenter l'évolution des propriétés physiques en fonction de la concentration.

Les propriétés mécaniques particulièrement la dureté Vickers et les modules élastiques mesurés par échographie sonore y seront présentés.

Des mesures de transmission optique dans le domaine ultraviolet, visible ainsi que dans le domaine infrarouge ont également été effectuées afin de délimiter le domaine de transparence pour chaque échantillon vitreux.

## II. SYNTHÈSE DE VERRES

### II.1. Produits de départ

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine (trioxyde d'antimoine)  $Sb_2O_3$  est de type sénarmontite.

Les composants utilisés, sont livrés sous forme de poudre cristallisée anhydre et ils proviennent de diverses origines. Les produits les plus hygroscopiques ont été séchés avant leur emploi. Le tableau 1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que les qualités de produits de base.

**Tableau 1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.**

| Produits commercialisés                               | Pureté % | Fournisseur |
|---|----------|-------------|
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = variété sénarmontite | >99%     | Accros      |
| PbCl <sub>2</sub>                                     | > 98%    | Fluka       |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 99,8%    | Alpha       |
| AgCl  | > 98%    | Fluka       |

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de produits chimiques commerciaux, pris en proportions définies et avec une pureté chimique > 98%. Les poudres sont mélangées et soigneusement broyées dans un mortier. Ce mélange hétérogène, appelé en langage verrier "composition" est placé dans un creuset dont la nature est variable:

- Creuset en verre de silice ou verre borosilicaté pour l'exploration des domaines vitreux.
- Creuset en carbone vitreux.
- Creuset en Platine pour les verres fluorés et de nombreux verres spéciaux.
- Tubes en alumine.

Dans tous les cas, le creuset utilisé doit avoir une bonne tenue chimique. L'emploi de creuset en platine a donc été écarté en raison de sa réactivité avec l'antimoine [6].

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

Le cycle d'opérations au cours desquelles le mélange est fondu, puis mis en forme comprend trois étapes:

**a) Fusion:** La synthèse se fait sur un bec ben sen « Mecker » qui peut monter à plus de 1000°C. Au cours de la montée en température, la préparation subit diverses transformations complexes: déshydratation, décomposition des carbonates et nitrates avec dégagement de CO<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub>, formation de composés intermédiaires par réaction en phase solide, frittage général de la masse, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

**b) Affinage et homogénéisation:** Le verre fondu n'est pas homogène et, de plus, il contient, de nombreuses bulles de gaz piégées. Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu le temps nécessaire avec, le cas échéant, une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.

c) **La coulée:** elle se fait sur une plaque en laiton. On note trois vitesses de refroidissement différentes pour l'obtention d'un verre:

- coulée en petites gouttelettes de 2 à 3mm de diamètre sur la plaque en laiton (**fig1**) .
- coulée sur la plaque et trempe par aplatissement avec une autre pièce métallique.
- coulée entre deux rouleaux métalliques tournant à vitesse élevée.

Pour l'obtention des échantillons vitreux massifs, on effectue la coulée dans des moules en laiton préchauffés au dessous de la température de transition vitreuse. L'échantillon solide est ensuite recuit au dessous de  $T_g$  pour éliminer les contraintes mécaniques générées au refroidissement (**fig 2**).

Le nettoyage des creusets se fait à l'aide de l'acide fluorhydrique pour les creusets en verre de silice et l'hydrogénosulfate de potassium  $KHSO_4$  pour les creusets en platine.



*Figure 1 : photos de verres oxyhalogénés obtenus par trempe .*



*Figure2 : Photos de verres ternaires  $Sb_2O_3-AgBr-PbCl_2$ .*

## II.2 Choix du creuset

Un creuset doit avoir une bonne tenue chimique. Pour notre cas, étant donné que les produits de départ utilisés sont des oxydes et halogénures (antimoine, plomb), le creuset en platine a été écarté car il peut former un alliage avec le plomb métallique. Nous avons utilisé le creuset en carbone, mais on a observé qu'il se détériore par chauffage à l'air. De plus son caractère légèrement réducteur peut altérer le verre. On a donc souvent utilisé des creusets en verre de silice. On a minimisé le temps de synthèse pour limiter la contamination des préparations et l'évaporation des constituants.

### III.DOMAINES VITREUX

#### III.1 Systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{As}_2\text{O}_3$

Dans la recherche de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine, on a introduit des oxydes de la colonne VA .

L'oxyde  $\text{As}_2\text{O}_3$  est un oxyde de métal lourd. S'il est introduit dans la matrice vitreuse, on s'attend à ce que les propriétés comme la résistance chimique, la température de transition vitreuse, la transmission infrarouge et la résistance des verres soient modifiés de façon sensible. Ceci ouvre la voie à des applications dans le spectre infrarouge (commutateurs optiques, isolateur optique, et d'autres systèmes optoélectroniques) [11] .

Il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons vitreux dans le systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -  $\text{As}_2\text{O}_3$  ,avec notre méthode de synthèse, en partie parce que la température de fusion de ces oxydes est relativement élevée. Notre choix s'est donc porté sur l'halogénure de plomb, qui présente un domaine vitreux plus vaste dans le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ , et une température de fusion plus basse, ce qui a l'avantage de pouvoir nous permettre de synthétiser ces verres ternaires.

##### *III.1.1. Analyse thermique*

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

Les analyses thermiques effectuées dans ce travail sont des mesures par Calorimétrie Différentielle à Balayage.

Le principe expérimental est le suivant : les échantillons vitreux sont placés dans des capsules scellées, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. Dans un premier temps, l'échantillon ne subit aucune transformation donc

absorbe la chaleur du four de façon continue (fonction de son  $C_p$ ), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse. Ce phénomène est endothermique, ce qui signifie que l'échantillon doit absorber de la chaleur. On enregistre donc sur le thermogramme une déviation par rapport à la ligne de base puis la courbe se stabilise sur un palier plus bas que celui de départ et qui est caractéristique du  $C_p$  du liquide car le verre se trouve alors dans un état « mou ».

Lorsque le verre a passé cette température  $T_g$ , sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Il leur est donc possible de migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise. Ce phénomène est exothermique car la matière maintenant cristallisée se trouve dans un état énergétique plus stable. On observe donc un pic exothermique appelé pic de cristallisation.

Il existe alors deux températures caractéristiques importantes : la température de début de cristallisation  $T_x$  et la température de cristallisation  $T_p$  au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau dans un état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion  $T_f$  au début de ce pic de fusion.

Les températures caractéristiques de nos verres ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle DSC à une température de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

$T_g$ : température de transition vitreuse.

$T_x$ : température de début de cristallisation.

$T_p$ : température du pic de cristallisation.

$T_f$ : température de fusion.

$T_g$  est obtenue par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec la ligne de base. La température  $T_x$  est définie comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe formant le pic de cristallisation.  $T_p$  est la température du pic de cristallisation tandis que  $T_f$  est définie comme le point



d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe formant le puits (voir chapitre I).

Dans ce travail, L'analyse calorimétrique a été effectuée au moyen d'un DSC 2010CE (TA Instruments) de sensibilité calorimétrique de  $1\mu\text{W}$  et une précision de  $\pm 2\text{K}$ . Le DSC a été calibré à la fusion de l'étain ( $232^\circ\text{C}$  ou  $505\text{k}$ ) et de l'indium ( $156.6^\circ\text{C}$  ou  $429.6\text{k}$ ) avec une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Une quantité d'environ  $5 - 10\text{ mg}$  d'un échantillon réduit en poudre (ou en petits morceaux) est introduite dans une capsule en aluminium. Cette capsule est ensuite scellée afin d'éviter de possibles dégagements gazeux lors de la mesure. Une autre capsule vide de même nature et même masse est utilisée comme référence. Les mesures sont réalisées sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) entre  $50^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ .

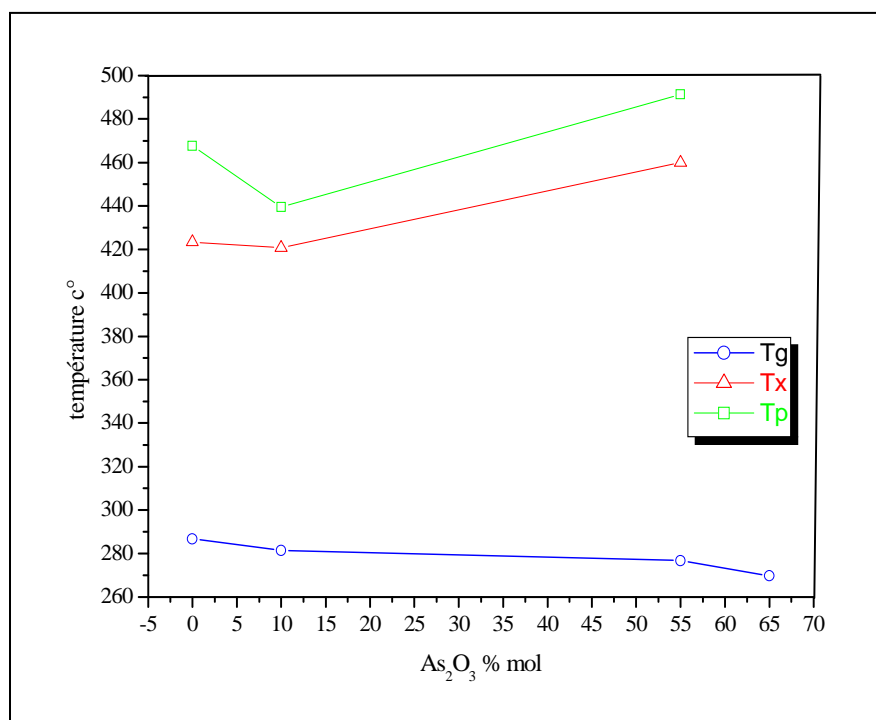
### III.1.1.1 Températures caractéristiques

Les principales températures caractéristiques du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{As}_2\text{O}_3$  et leurs évolutions sont présentées dans le tableau 2 et la (fig 3).

Les compositions les plus stables sont celles où on n'observe aucune cristallisation lors de la montée en température [9,12].

**Tableau 2 : Températures caractéristiques des échantillons de verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{As}_2\text{O}_3$**

| ACRONYME   | $\text{As}_2\text{O}_3\%$ | $T_g$ °C | $T_x$ °C | $T_p$ °C | $\Delta T$ °C | S °C |
|--|---------------------------|----------|----------|----------|---------------|------|
| $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{As}_2\text{O}_3$ (70-30-00) | 00                        | 287      | 423      | 468      | 136           | 21   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{As}_2\text{O}_3$ (60-30-10) | 10                        | 281      | 421      | 439      | 140           | 9    |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{As}_2\text{O}_3$ (15-30-55) | 55                        | 277      | 460      | 491      | 183           | 20   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{As}_2\text{O}_3$ (05-30-65) | 65                        | 270      | -        | -        | -             | -    |



**Figure 3:** Evolution des températures caractéristiques dans le système



D'après des travaux antérieurs notamment ceux de Chardon [13] et El Malawany [14], l'augmentation de  $T_g$  quand la teneur du second composant (dans notre cas  $As_2O_3$ ) augmente peut être expliquée par le renforcement du réseau vitreux, autrement dit la consolidation de la connexion entre les différents polyèdres constituant le réseau.

### III.1.1.2 Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut être évaluée de différentes façons. Un premier facteur est celui de Hruby qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [15] :

$$Hr = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (1)$$

Un second facteur  $S$  exprime différemment la stabilité du verre synthétisé [16], il est donné par la relation suivante:

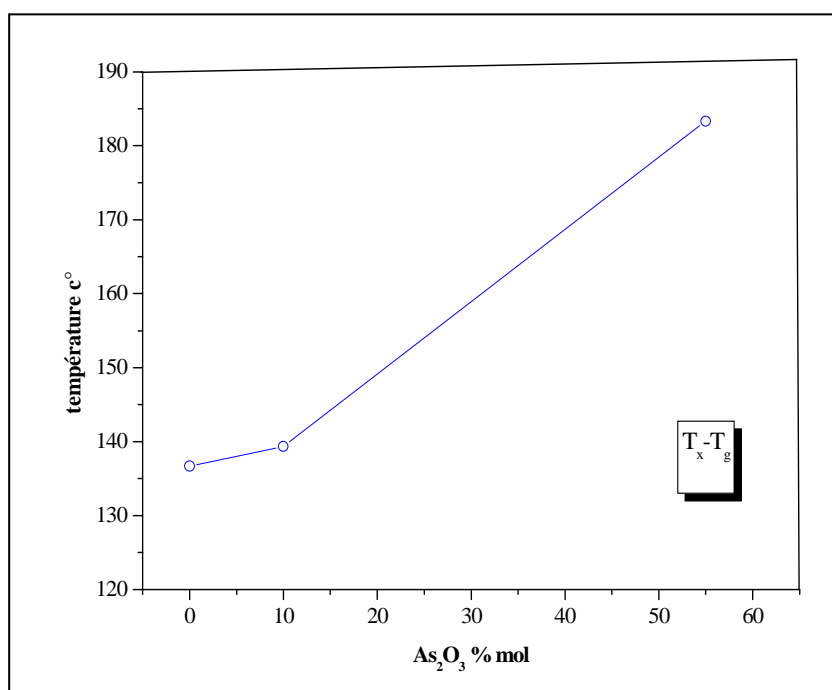
$$S = \frac{(T_p - T_x) \cdot (T_x - T_g)}{T_g} \quad (2)$$

Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est prise en compte également. Plus le pic est large, c'est-à-dire ( $T_p - T_x$ ) grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

Souvent, on n'arrive pas à avoir les quatre températures caractéristiques, à cause des limites de mesure. Un critère de stabilité plus simple est celui de Dietzel [17]:

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (3)$$

Un verre ayant un  $\Delta T$  supérieur à  $100^\circ\text{C}$  est considéré comme assez stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage).



**Figure 4:** Evolution de stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système  $Sb_2O_3 - PbCl_2 - As_2O_3$  en fonction de teneur en  $As_2O_3$ .

D'après la figure 4, nous constatons que la stabilité augmente avec la teneur  $\text{As}_2\text{O}_3$  autrement dit elle diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Nous soulignons que les compositions avec 65 % mol de  $\text{As}_2\text{O}_3$  sont encore plus stables car elles ne présentent pas de pic de cristallisation.

### III.1.2. La Masse Volumique

La masse volumique  $\rho$  des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, de l'eau distillée. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air ( $m_{air}$ ) puis dans le solvant ( $m_{eau}$ ) de masse volumique connue ( $\rho_{eau}$ ). La masse volumique du matériau est alors calculée comme suit :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (4)$$

La balance utilisée pour ces mesures est une Mettler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à  $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ . Le tableau 3 regroupe les mesures de la masse volumique sur les échantillons .

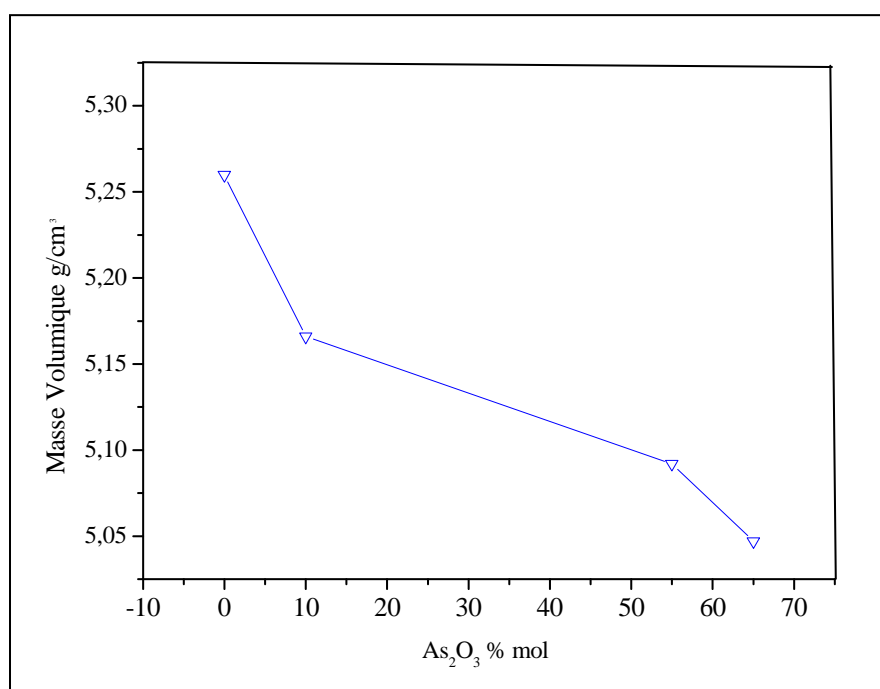
**Tableau 3 : Valeurs de la masse volumique en fonction de la composition du verre**

| ACRONYME   | MASSE VOLUMIQUE<br>$\text{g/cm}^3$ |
|--|------------------------------------|
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ (70-30-00) | 5,260                              |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ (60-30-10) | 5,166                              |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ (15-30-55) | 5,092                              |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ (05-30-65) | 5,047                              |

La masse volumique des verres varie dans un large intervalle et dépend essentiellement de la composition. D'autres facteurs tels que l'histoire thermique du verre peuvent engendrer de grandes différences de masses volumiques comme nous pouvons le constater pour le verre de silice où  $\rho = 2.20 \div 2.22 \text{ g/cm}^3$  [18].

L'importance de la masse volumique est surtout fondamentale puisqu'elle peut nous renseigner ou calculer d'autres propriétés.

Sur la figure 5 est représentée l'évolution de la masse volumique des échantillons verres en fonction de la composition molaire de  $As_2O_3$ . On remarque sur cette figure, que la densité des verres substitués décroît en fonction de la concentration molaire de  $As_2O_3$ .



**Figure 5:** Evolution de la masse volumique dans le système  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $As_2O_3$  en fonction de  $As_2O_3$ .

### III.1.3 Modules élastiques

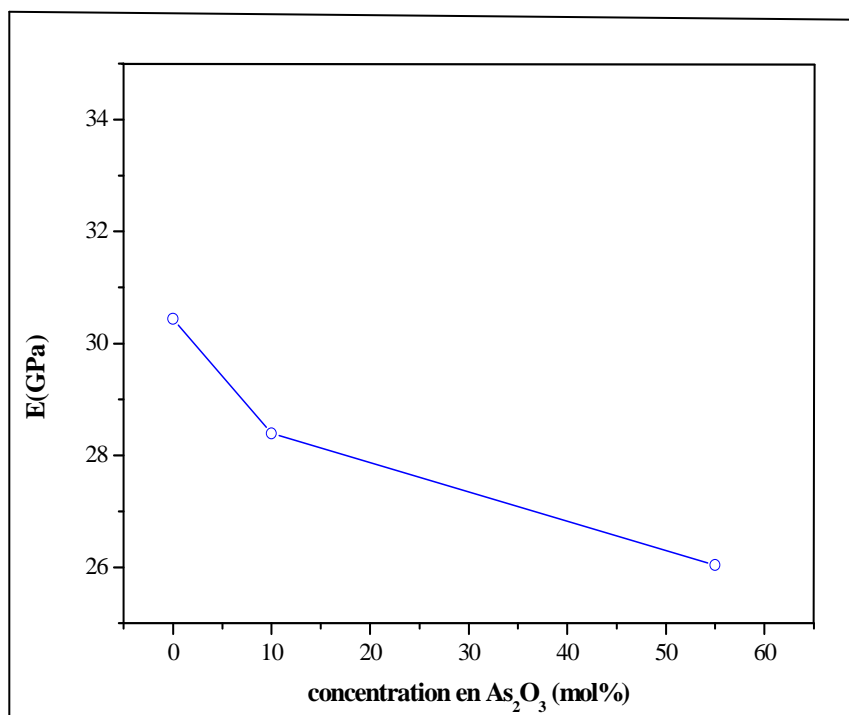
Le tableau 4 montre l'influence de l'incorporation de l'oxyde de arsenic sur les propriétés élastiques des verres  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $As_2O_3$ . Ou  $V_L$  et  $V_T$  sont les vitesses longitudinales et transversales du son respectivement.  $E$ ,  $G$ ,  $K$ , et  $\mu$  sont les modules élastiques définis précédemment. L'incertitude sur les valeurs des modules élastiques est de  $\pm 0,1$  GPa.

**Tableau 4: Modules élastiques des verres du système  $Sb_2O_3$  - $PbCl_2$ -  $As_2O_3$** 

| Acronyme      | % $As_2O_3$ | D<br>g / cm <sup>3</sup> | V <sub>1</sub><br>m/s | V <sub>T</sub><br>m/s | E<br>GPa | G<br>GPa | K<br>GPa | $\nu$ |
|---------------|-------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|----------|----------|-------|
| <b>SPA 0</b>  | <b>00</b>   | 4.365                    | 2727.72               | 1521.54               | 30.44    | 11.94    | 22.90    | 0.274 |
| <b>SPA 10</b> | <b>10</b>   | 4.216                    | 2709.58               | 1455.66               | 28.39    | 10.94    | 23.33    | 0.297 |
| <b>SPA 55</b> | <b>55</b>   | 4.134                    | 2509.57               | 1422.97               | 26.04    | 10.31    | 18.32    | 0.263 |
| <b>SPA 65</b> | <b>65</b>   | 4.062                    | 3749.06               | 2023.84               | 53.51    | 20.67    | 43.37    | 0.294 |

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice [19] qui sont :  $E = 72\text{GPa}$ ,  $K = 37\text{GPa}$ ,  $G = 30,5\text{GPa}$  et  $\mu = 0,17$ , les constantes d'élasticité de nos verres représentent des valeurs plus faibles, on a un rapport moins de  $\frac{1}{2}$ . En général, les valeurs faibles sont dues à l'introduction des modificateurs dans le réseau ; ils en occupent le volume libre mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions donc, il décroît les modules d'élasticités.

l'observer sur la figure 6. L'explication de cette anomalie s'avère décroît, mais on peut l'interpréter comme tous les autres propriétés en relation avec le changement structural.

**Figure 6 : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de  $As_2O_3$ .**

### III.1.4 Domaine de transparence

La transparence est une des propriétés les plus importantes du verre. Les verres d'oxydes laissent passer largement le rayonnement visible en relation avec deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté l'infrarouge et les secondes du côté de l'ultra-violet.

#### \* *Transmission infrarouge*

La transmission infrarouge est généralement limitée par la coupure multiphonon, qui est due principalement aux vibrations fondamentales des liaisons chimiques ou à des harmoniques de vibrations. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  de ces énergies s'exprime par la relation suivante :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad (6)$$

Avec :

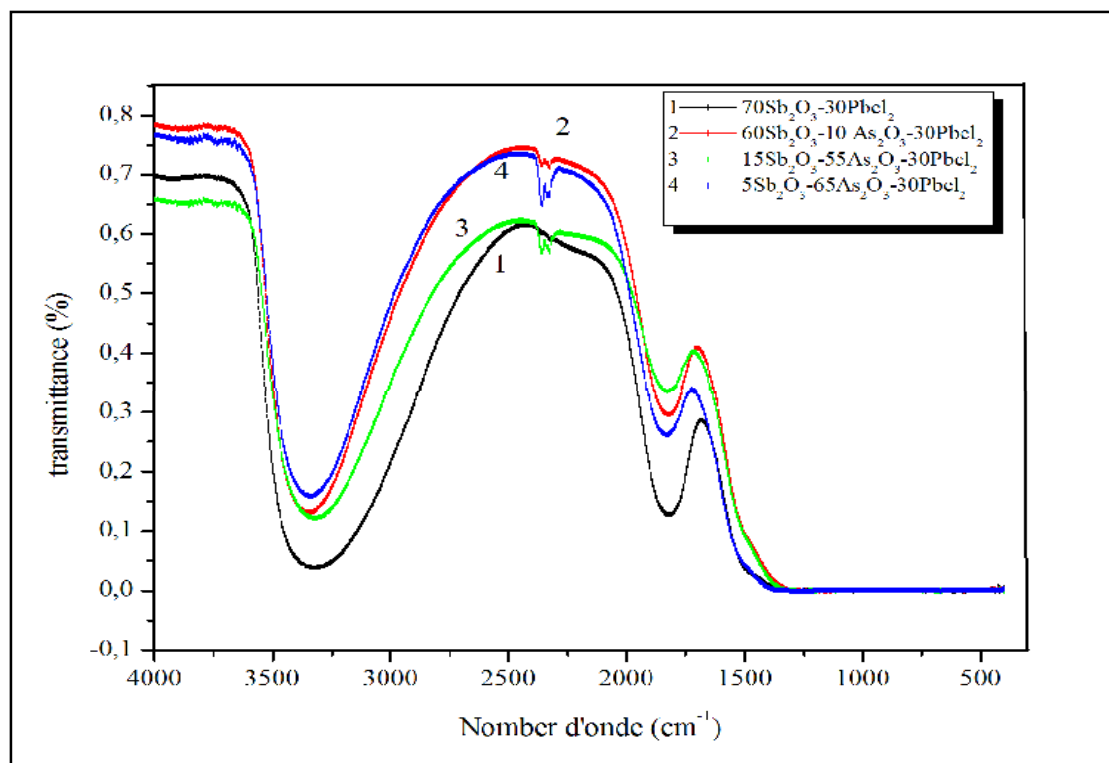
$c$  : La vitesse de la lumière dans le vide.

$\mu$  : La masse réduite des vibrateurs ou des groupements atomiques concernés.

$K$  : la constante de force des liaisons interatomiques.

La présence d'éléments lourds dans le verre augmente la masse réduite de la liaison donc la longueur d'onde de coupure se voit repousser vers les grandes longueurs d'onde.

Les spectres infrarouges des verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{As}_2\text{O}_3$  ont été enregistrés entre 4000 et  $400\text{cm}^{-1}$  à l'aide un spectromètre Bomen FTR Michelson 100, ils sont donnés dans la figure 8 avec l'augmentation de la concentration de  $\text{As}_2\text{O}_3$ .



**Figure 7 :** Spectres de transmission infrarouge des verres  $Sb_2O_3$ -  $PbCl_2$ -  $As_2O_3$ .

Généralement, ces verres peuvent transmettre jusqu'à  $1400\text{ cm}^{-1}$  (**fig.7**). Les spectres montrent une bande d'absorption large vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité diminue lorsque la concentration de l'arsenic augmente. Cette bande est typique du groupement OH présent dans les verres, qui résulte de la contamination par l'eau durant la synthèse. Une seconde bande d'absorption extrinsèque est observée entre  $1300$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ , ce qui limite la transparence de ces verres. La coupure d'absorption multiphonon ne peut pas être identifiée avec précision dans ces conditions.

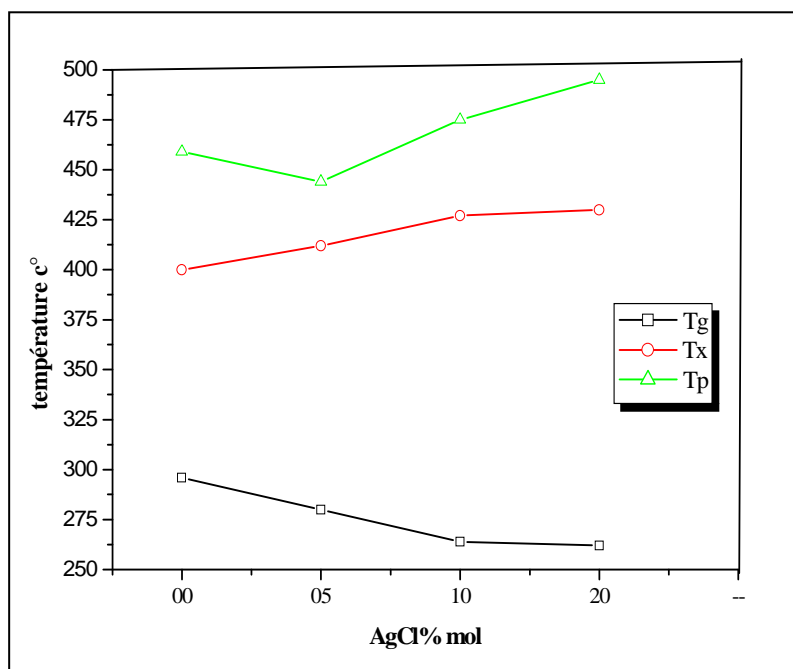
### III.2 Systèmes ternaires $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$

Une étude analogue a été faite sur les verres du système  $(1-x) Sb_2O_3-30PbCl_2-xAs_2O_3$ , les propriétés aussi bien thermiques, physiques qu'optiques seront présentées et comparées à celles déterminées pour  $(1-x) Sb_2O_3-20PbCl_2-xAgCl$ .



### III.2.1. Températures caractéristiques

Les principales températures caractéristiques du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  et leurs évolutions sont présentées dans le **tableau 5** et la (**fig 8**).

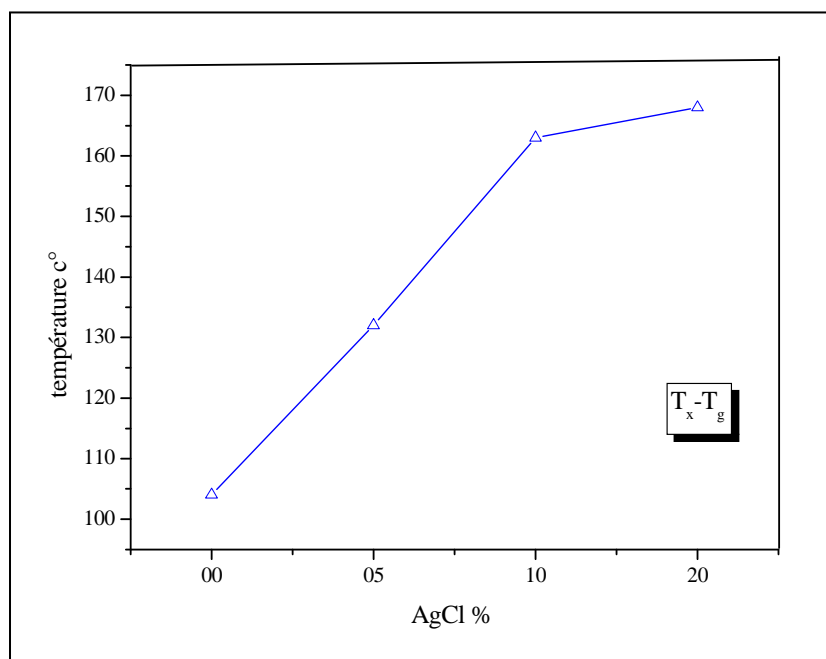


**Figure 8:** Evolution des températures caractéristiques dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ .

**Tableau 5 :** Températures caractéristiques des échantillons de verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ .

| ACRONYME   | AgCl% | T <sub>g</sub> °C | T <sub>x</sub> °C | T <sub>p</sub> °C | ΔT °C | S °C |
|--|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
| $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ (80-20-00) | 00    | 296               | 400               | 459               | 104   | 21   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ (75-20-05) | 05    | 280               | 412               | 444               | 132   | 15   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ (70-20-10) | 10    | 264               | 427               | 475               | 163   | 30   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ (60-20-20) | 20    | 262               | 430               | 495               | 168   | 42   |

### III.2.2 Stabilité thermique

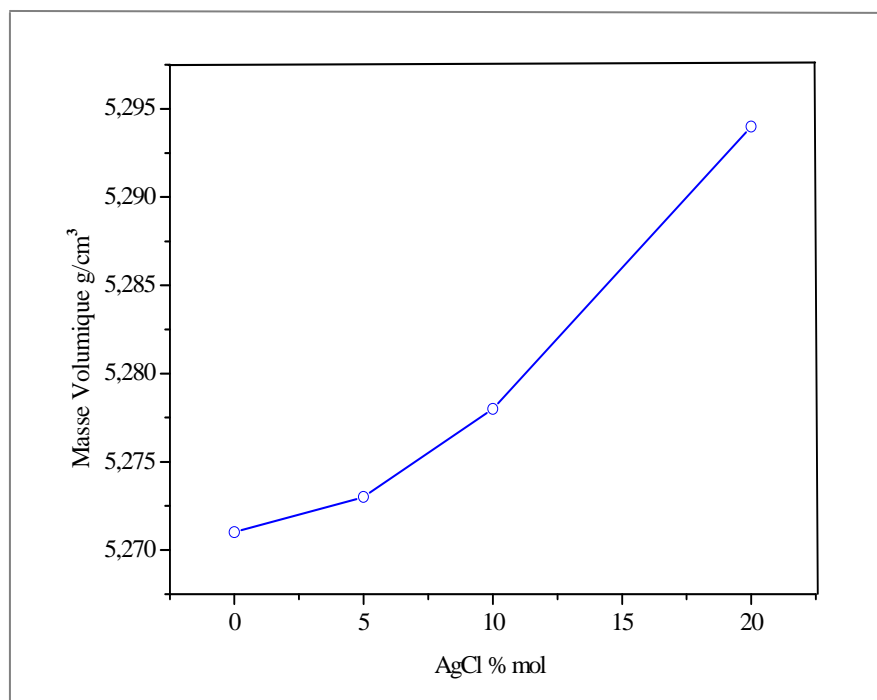


**Figure 9:** Evolution de stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système  $Sb_2O_3$  -  $PbCl_2$ -  $AgCl$  en fonction de teneur en  $AgCl$ .

La figure 9 montrent l'évolution de stabilité thermique en fonction de la teneur en substituant. De façon générale, la substitution augmente la stabilité du verre de base  $Sb_2O_3$  -  $PbCl_2$ -  $AgCl$ .

### III.2.3 La Masse Volumique

La figure 10 montre l'évolution de la masse volumique en fonction de la concentration molaire de  $AgCl$ . La substitution  $Sb/Ag$  augmente la masse volumique et l'allure des courbes laisse supposer une évolution structurale monotone. La variation de la masse volumique dans le système  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$  est régie par des règles différentes :  $Ag^{+9}$  est plus petit que  $Sb^{3+}$  mais il est plus lourd. La conjugaison des deux facteurs donne des verres plus denses.



**Figure 10:** Evolution de la masse volumique dans le système  $Sb_2O_3 - PbCl_2 - AgCl$  en fonction de  $AgCl$ .

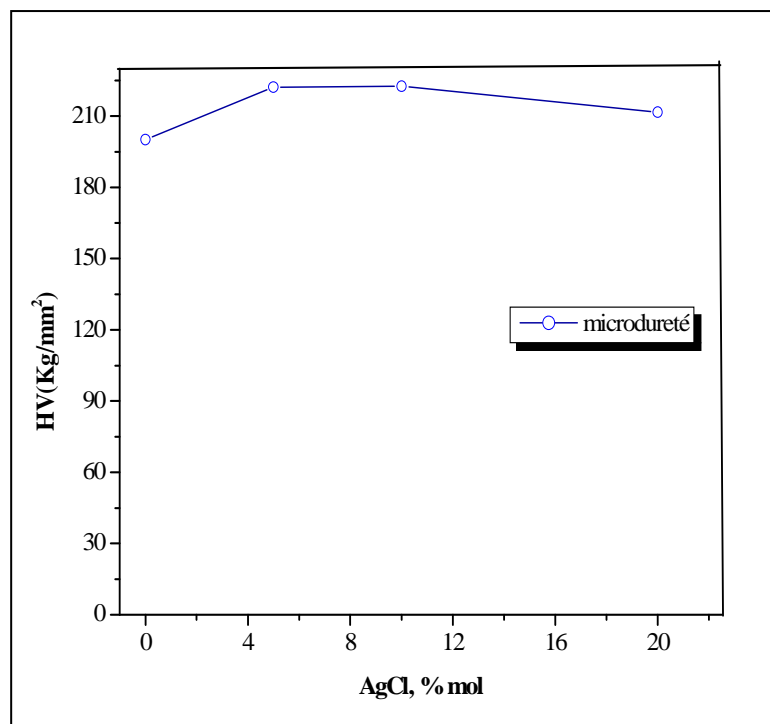
La variation de la masse volumique des verres étudiés est illustrée par les figures 6 et 11. Ces résultats laissent présager une variation monotone des structures de ces verres. Il est évident que les verres contenant du  $AgCl$  sont plus denses que ceux avec du  $As_2O_3$  puisque la masse volumique est directement influencée par la masse des composés.

### III.2.4 Microdureté

Les mesures de dureté ont été effectuées par un microduremètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe. La charge appliquée est de 50g et la durée est de 10 secondes.

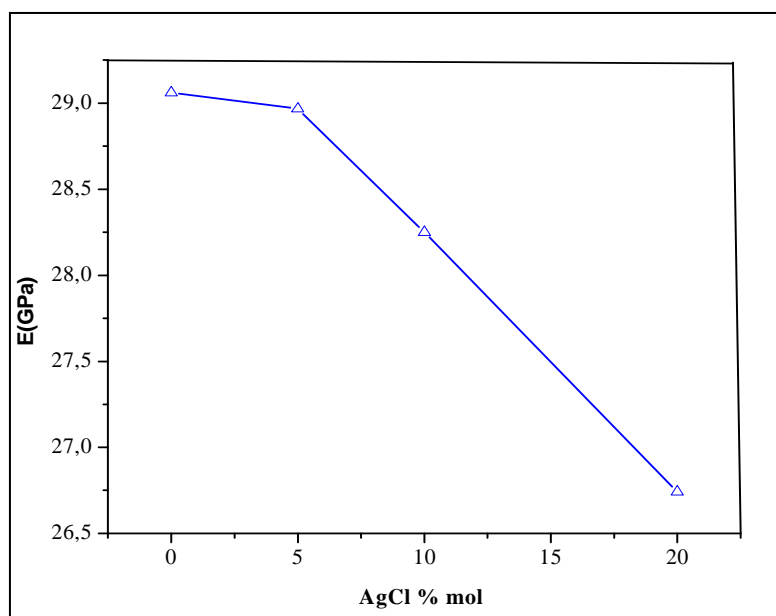
Une valeur moyenne de dureté Vickers est calculée à partir plusieurs mesures faites sur deux faces parfaitement planes. L'état de surface et les conditions de mesure (taux d'humidité, température du milieu, etc.) peuvent influencer sensiblement les résultats.

La figure 11 montrent l'évolution de  $H_v$  en fonction de la teneur en substituant. de façon générale, la substitution augmente la microdureté du verre de base  $Sb_2O_3 - PbCl_2 - AgCl$ . Cet effet est cohérent avec l'augmentation des énergies de liaison lorsque l'antimoine est substitué par l'un de ces cations. puis une diminution aux microdureté à 10% comme on peut bien l'observer sur la figure 11.



*Figure 11 : Evolution de la microdureté de système  $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$  en fonction de AgCl.*

### III.2.5 Module élastique



*Figure 12 : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de AgCl.*

Sur la figure 12, nous présentons la variation du module de Young des verres  $(1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2-x\text{AgCl}$ . Il apparaît clairement que l'augmentation du AgCl agit négativement sur la microdureté de ces verres. Cette évolution est similaire à celle trouvée dans le cas précédent.

### III.2.6 Transmission infrarouge

La figure 13 représente des spectres de transmission infrarouge d'échantillons vitreux d'antimonates de Ag de 2mm d'épaisseur. Il apparaît sur la figure deux bandes d'absorption aux environs de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . La première est attribuée au groupement OH<sup>-</sup> et la seconde à  $\text{SiO}_2$  provenant du creuset en silice. Des fluctuations aux environs de  $2500 \text{ cm}^{-1}$  sont dues au  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

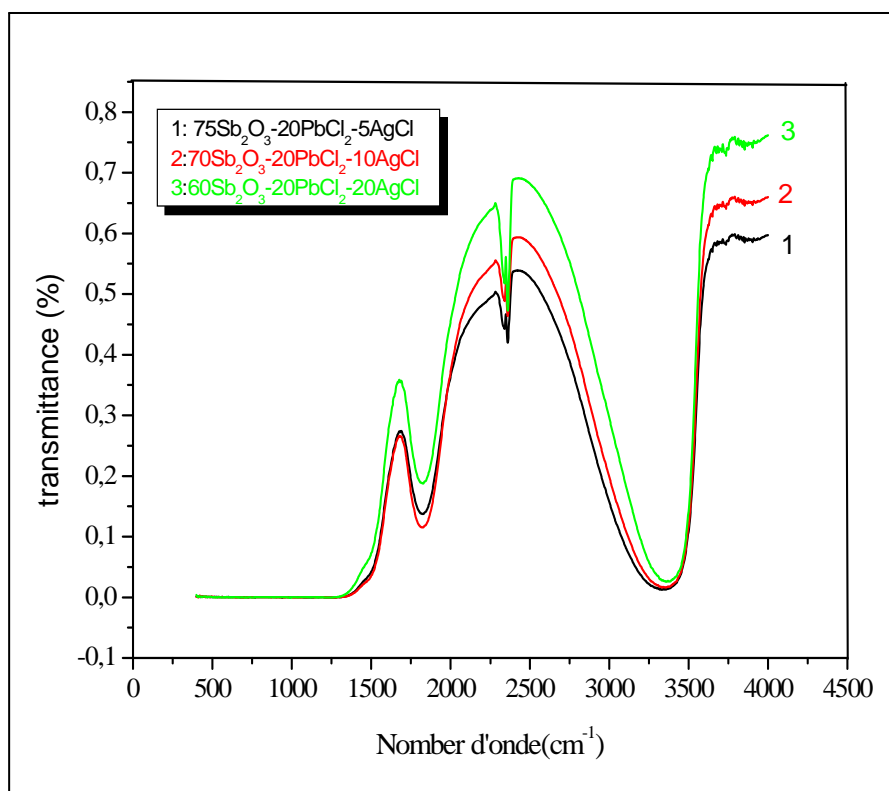


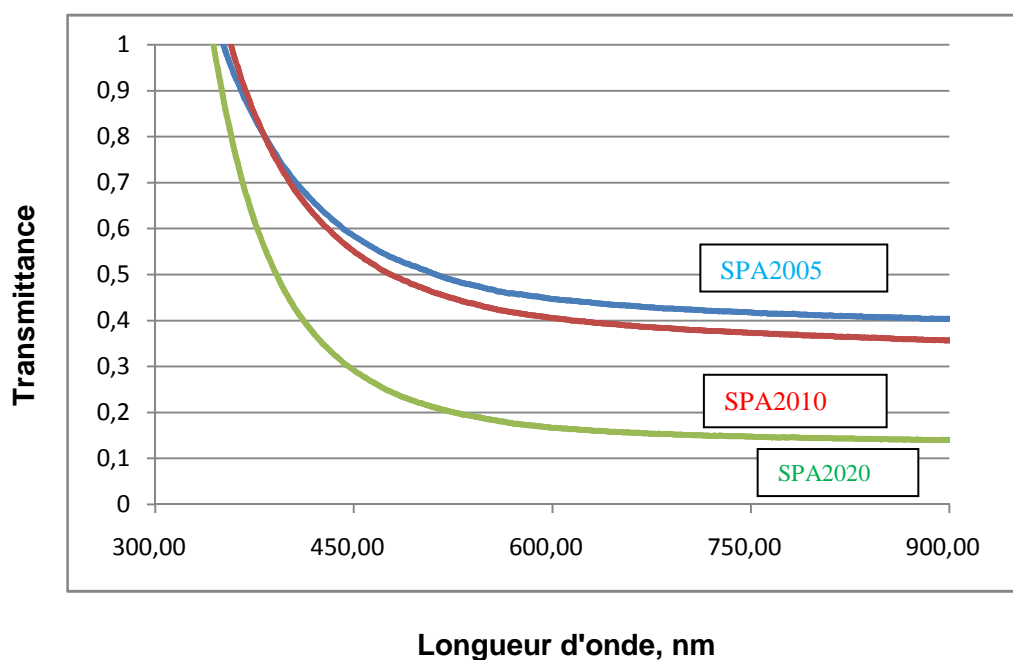
Figure 13 : Spectres de transmission infrarouge des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{PbCl}_2-\text{AgCl}$

### III 2.7. Transmission uv- visible

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour de plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus importante et on aura absorption par transition entre ces deux bandes donc le verre n'est alors plus transparent.

Les mesures dans le domaine UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 50 opérant entre 250 nm et 3000 nm. L'épaisseur de l'échantillon de 2 à 5mm. La figure 15 représente la limite de transmission dans ce domaine en fonction de la composition.

L'incorporation du AgCl à donc pour effet d'élever la limite de transmission jusqu'à environ la longueur d'onde 900 nm (**Fig 14**).



**Figure 14:** Evolution de transmission de la lumière UV des verres du système vitreux  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$

#### IV. CONCLUSION

Une nouvelle famille de verres d'antimonates à anions mixtes a été mise au point. Des verres stables oxyhalogénés dans les deux systèmes ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-As}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  ont été synthétisés. L'utilisation de plusieurs vitrificateurs a donné deux domaines vitreux : les verres riches en halogénures sont hygroscopiques. Des échantillons de plusieurs mm sont obtenus et qui sont stables thermiquement et chimiquement. L'analyse calorimétrique différentielle a montré que certaines compositions ne présentent pas de pics de cristallisation d'où leur grande stabilité. Plusieurs caractérisations ont été faites sur deux systèmes ternaires, les résultats montrent une grande analogie entre eux. L'ensemble des propriétés évolue presque linéairement avec la variation de la composition. Les résultats obtenus sont similaires à ceux des autres travaux. Il apparaît que la structure de ces verres est plus ouverte d'où les faibles valeurs des propriétés mécaniques.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- [2] J. F. Bednarik, J. A. Neely, Glastech. Ber., 55(6), 126 (1982).
- [3] E. Kordes, Z. Phys. Chem., B43, 173 (1939).
- [4] A. Winter, Verres Réfract., 9, 147 (1955).
- [5] A. Winter, Verres Réfract., 36 (2), 353 (1982).
- [6] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mat. Res. Bull., 19, 1317 (1984).
- [7] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, 88, 355 (1986).
- [8] M. Nalin, M. J. Poulain, M. A. Poulain, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non Cryst. Solids, 284, 110 (2001).
- [9] M. Legouera, P. Kostka, M. Poulain, J. Chem. Phys. Solids, 65, 901 (2004).
- [10] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett. 81, (2002) 4694.
- [11] M. Srinivasa Reddy, G. Naga Raju, G. Nagarjuna, N. Veeraiah, Journal of Alloys and Compounds 438 (2007) 41–51.
- [12]. G. Poirier, thèse de l'université de Rennes 1, (2003).
- [13]. P. Chardon, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (2002).
- [14]. R. El-Mallawany, J. Mater. Sci., 6 '1995.
- [15] A. Hruby, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA [Differential Thermal Analysis]", Czech. J. Phys., 22 (11), (1972) 1187-1193.
- [16] M. Saad & M. Poulain, "Glass-forming ability criterion", Mater. Sci. Forum., 19-20, (1987) 11-17.
- [17] Dietzel A. von Silikaten, Z. Electrochem. 48, 9–3 (1942).
- [18] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut de Verre, Paris, P 36, 179-290 (1974).
- [19] R. Sosman, "The properties of silica", Chemical Catalog Company, Reinhold Publishing Co., New York, 437 p. (1927).



***Chapitre III***  
***Etude de la cinétique de***  
***dévitrification***

## I .INTRODUCTION

Les études menées par Tammann sur les substances à faible point de fusion telles que les résines peuvent être facilement appliquées à l'état vitreux. En se basant sur les résultats de ses études, il a énoncé des concepts élémentaires mais très instructifs concernant la solidification vitreuse. Il a aussi énoncé des critères simples sous lesquels la trempe d'une fusion mène à un verre ou au contraire à une cristallisation. C'est aussi Tammann qui a divisé le processus de cristallisation d'un liquide en surfusion en deux étapes : la formation des centres de cristallisation et leur croissance. Il a affirmé que la cristallisation aura lieu si dans l'intervalle de température entre  $T_x$  et  $T_g$  les courbes de nucléation et de croissance engendrent un recouvrement significatif [1].

Cette division nous permet d'étudier séparément les différents aspects spécifiques du processus de transformation de phases.

Pendant, une telle division est dans un certain sens artificielle puisqu'on sépare en différentes étapes un processus qui, en fait, englobe à la fois la nucléation et la croissance des clusters qui ont généralement lieu simultanément dans le même volume du liquide.

De cette façon, nous avons à résoudre le problème de la cristallisation dans sa globalité à partir de données obtenues en explorant séparément la nucléation et la croissance.

La synthèse de la connaissance relative à la nucléation et la croissance dans une description unique de la cinétique du processus total de transformation de phase est une tâche compliquée et intéressante et un problème mathématique par excellence.

Sa solution a été faite initialement à partir de deux approches différentes par le mathématicien Kolmogorov [2,3] et le métallurgiste Avrami [4].

La principale difficulté dans la solution du problème de la cinétique de cristallisation globale dans un volume donné d'un liquide en surfusion est de tenir compte, de façon adéquate, de la possibilité de contact entre les différents cristallites et de l'inhibition résultant de la croissance quand deux ou plusieurs cristallites se rencontrent.

Un autre point important est la diminution du taux de volume liquide au cours de la transformation quand une nucléation ultérieure va avoir lieu. Une telle diminution du volume est aussi à prendre en compte dans l'analyse de la cristallisation globale.

Kolmogorov a déterminé la probabilité qu'au temps  $t$  écoulé à partir du début de cristallisation, il existe un volume  $V_0 - V(t)$  accessible à la nucléation. Ici,  $V(t)$  est l'éventuel volume de la nouvelle phase apparue et  $V_0$ , le volume initial du liquide.

Le problème est comment trouver une description appropriée de la cinétique de cristallisation globale d'un ensemble de sphères identiques en supposant que la cristallisation de chaque sphère commence à partir de la surface. D'autres approches du problème ont été faites particulièrement celle de Poulain [5] qui consiste à considérer les cristaux orthorhombiques pour lesquels les trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont orthogonaux.

## II.GENERALITES

### II.1 Equation de Kolmogorov–Avrami

Tandis que Kolmogorov utilisait la théorie de probabilité pour tirer les équations de base décrivant la cristallisation globale, Avrami a préféré une autre méthode plus formaliste pour analyser le processus.

L'approche d'Avrami commence par la détermination du volume  $V_n$ , donné par :

$$V_n(t) = g \int_0^t I(t') dt' \left( \int_{t'}^t v(t'') dt'' \right)^n \quad (1)$$

$V_n$  est le volume de la phase formée au temps  $t$ .  $I$  est la vitesse de nucléation,  $v$  la vitesse linéaire de croissance et  $g$  est un facteur de forme égal à  $4\pi/3$  pour les sphères.

Pour des valeurs constantes de la vitesse de croissance  $v$  (taille des clusters indépendante du temps), l'éq. (1) prend la forme :

$$V_n(t) = g v^n \int_0^t I(t') (t-t')^n dt' \quad (2)$$

Le degré de cristallisation globale  $x(t)$  au temps  $t$  est défini comme le rapport

$$x_n(t) = \frac{V_n(t)}{V_0} \quad (3)$$

où

$V_n(t)$  : volume cristallisé au temps  $t$ .

$V_0$  : volume initial du liquide.

Dans la dérivation faite par Avrami, on suppose que la variation du degré de cristallisation avec le temps dépend du taux de volume non cristallisé dans la forme :

$$dx_n(t) = (1-x_n(t))dV_n(t) \quad (4)$$

après intégration, on aura :

$$x_n(t) = 1 - \exp[-V_n(t)] \quad (5)$$

Kolmogorov et Avrami supposaient que les taux de nucléation et de croissance dans l'éq. (1) sont indépendants du temps,  $I(t) = I = \text{const}$  ;  $v(t) = v = \text{const}$

D'après cette hypothèse, le volume devient :

$$V_n(t) = g_n I v_n \int_0^t (t-t')^n dt \quad (6)$$

L'intégration mène au résultat classique bien connu :

$$x_n(t) = 1 - \exp\left(-\frac{g_n}{(n+1)} I v_n t^{n+1}\right) \quad (7)$$

Au lieu de n, on introduit généralement dans l'éq. (7) le coefficient  $m = n+1$ . Le paramètre m est appelé coefficient d'Avrami de la transformation. C'est un nombre dont la valeur dépend de la morphologie et de la dimensionnalité de croissance.

La dérivation de l'éq. (7) par rapport au temps donne la vitesse de cristallisation globale :

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = k_n (n+1) t_n \exp(-k_n t) \quad (8)$$

Avec :

$$k_{n+1} = \frac{g_n}{(n+1)} I v_n \quad (9)$$

Le paramètre  $k_n$  est appelé coefficient cinétique d'Avrami. Dans un domaine de température restreint, k suit une loi type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

L'éq. (8) peut être écrite sous la forme

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = (n+1) k_n^{1/(n+1)} f(x) \quad (11)$$

$$f(x_n) = (1-x) \left[ -\ln(1-x_n) \right]^{1/(n+1)} \quad (12)$$

D'où on tire la relation d'Avrami sous sa forme simple :

$$x = 1 - \exp \left[ - (kt)^n \right] \quad (13)$$

## II.2 Bases théoriques de la cristallisation

Dans son approche, Poulain considère que les cristaux sont orthorhombiques et la vitesse de croissance anisotrope, la longueur du cristal suivant les axes a, b et c sera :

$$L_a = C_x t ; L_b = C_y t ; L_c = C_z t \quad (14)$$

où :  $C_x$ ,  $C_y$  et  $C_z$  : vitesses de croissance suivant les trois axes dans un repère orthonormé.

$$dL(t) = C(t) dt \quad (15)$$

à température constante, le volume cristallisé par unité de volume liquide en fonction du temps est :

$$V_n(t) = f(t) \quad (16)$$

à t donné, on aura

$$V_n = V_0 - V_L \quad (17)$$

où :  $V_n$  : volume cristallisé

$V_0$  : volume liquide initial

$V_L$  : volume encore liquide

Une variation du volume cristallisé est exprimée par

$$dV_n = V_L df \quad (18)$$

ou bien

$$dV_n = (V_0 - V_n) df \quad (19)$$

En combinant les éq. (3) et (18), On aura

$$\frac{dx}{1-x} = df \quad (20)$$

après intégration, on obtient

$$x = 1 - \exp(-f) \quad (21)$$

Comme les facteurs exprimant la fréquence de nucléation et la vitesse de croissance des cristaux sont indépendants du temps, la fonction  $f$  peut se mettre sous la forme :

$$f = (kt)^n \quad (22)$$

En remplaçant cette équation dans la précédente, on retrouve l'équation (12) de Kolmogorov-Avrami :

$$x = 1 - \exp(-(kt)^n)$$

La fonction  $f$  exprime le volume de cristallites formées par unité de volume.

La croissance cristalline va dépendre de la vitesse linéaire ou plus généralement des conditions de la cristallisation globale.

### II.2.1 Croissance contrôlée par l'interface

On parle de croissance contrôlée par l'interface (CCI) quand la face extérieure du cristal progresse à vitesse constante.

On exprime le volume de cristal par la relation :

$$V_n(t) = \int_0^t C_x dt \int_0^t C_y dt \int_0^t C_z dt \quad (23)$$

La fonction  $f$  sera alors :

$$f = \int_0^t IV dt = \int_0^t I \left| \int_{t'}^t C_x dt' \int_{t'}^t C_y dt' \int_{t'}^t C_z dt' \right| dt \quad (24)$$

Dans le cas d'une croissance isotrope  $C_x = C_y = C_z$ , la croissance est tridimensionnelle et le volume se simplifie à

$$V = C^3 T^3 \quad (25)$$

en admettant que  $C^3 = u$ , L'éq. devient

$$V = u T^3$$

Si la vitesse n'est pas égale suivant les 3 directions mais qui demeure constante, la relation (26) reste applicable.

en posant

$$u = C_x \cdot C_y \cdot C_z \quad (26)$$

Dans le cas d'un cristal sphérique, le volume est égal à  $V = \frac{4\pi}{3} r^3$  ; si  $r = C_\phi \cdot t$

On aura :

$$V = \frac{4\pi C_\phi^3 t^3}{3} = \frac{4\pi u t^3}{3} \quad (27)$$

Pour généraliser l'expression du volume, on doit tenir compte, là aussi de la forme du cristal d'où l'introduction d'un facteur de forme  $g$  dans l'expression (23)

Dans le cas d'une croissance anisotrope, on verra l'apparition de cristaux sous formes de plaquettes ou d'aiguilles. Ceci signifie que la vitesse de croissance suivant un ou deux axes s'annule au-delà d'un certain temps. Pour une croissance bidimensionnelle le développement continue seulement suivant deux axes, après annulation de la vitesse suivant le troisième après un certain temps. Elle est monodimensionnelle, si la croissance continue suivant un seul axe.

Selon les cas, l'expression (23) permet de calculer le volume d'un cristal élémentaire (voir tableau 1).

*Tableau 1 : Exemples de volumes d'un cristal élémentaire en CCI*

|             |                               |                               |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $V=U_t.t^3$ | $U_t=C_x.C_y.C_z$             | Croissance tridimensionnelle  |
| $V=U_b.t^3$ | $U_t=C_x.C_y.C_z.t_{z0}$      | Croissance bidimensionnelle   |
| $V=U_c.t^3$ | $U_t=C_x.t_{x0}C_y.t_{y0}C_z$ | Croissance monodimensionnelle |

## II.2.2 Croissance contrôlée par la diffusion

Une croissance contrôlée par la diffusion décrit le comportement des cristaux qui commencent à pousser rapidement, puis, leur progression est ralentie à mesure que le temps passe. Lors de la cristallisation, les déplacements des ions et molécules impliquent des processus de diffusion à travers l'interface liquide/cristal. Ces processus deviennent prépondérants s'ils sont plus lents autrement dit, ce sont eux qui règlent la vitesse de croissance du cristal.

La vitesse linéaire sera inversement proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$C = \frac{d}{\sqrt{t}} \quad (28)$$

En général d est un paramètre constant

D'après l'équation (14),

$$L_i = C_i \sqrt{t} \quad (29)$$

L'application de la relation (23) pour la croissance contrôlée par la diffusion est résumée dans le tableau 2.

*Tableau 2 : Exemples de volumes d'un cristal élémentaire en CCD*

|                  |                               |
|------------------|-------------------------------|
| $V=U'_t.t^{3/2}$ | Croissance tridimensionnelle  |
| $V=U'_b.t$       | Croissance bidimensionnelle   |
| $V=U'_c.t^{1/2}$ | Croissance monodimensionnelle |



### II.3 Nucléation

A la température  $T > T_1$ , le liquide formateur de verre ne contient aucun germe. En le ramenant instantanément à la température de cristallisation, il va générer des nuclei suivant l'expression

$$dN = I(t)dt \quad (30)$$

La nucléation peut dépendre du temps d'où plusieurs cas sont envisageables :

- Vitesse de nucléation constante : nombre de germes proportionnels au temps.
- La vitesse  $I_c$  est une constante incluant la vitesse de formation des germes et la constante d'intégration.
- Vitesse de nucléation croissante :  $I = I_0 \cdot t^n$
- Vitesse de nucléation décroissante :  $I = I_0 \cdot t^{-n}$
- Nombre de nuclei constant : une telle cristallisation a lieu lorsqu'on réchauffe l'échantillon après l'avoir préalablement refroidi à l'ambiante autrement dit les nuclei préexistent au temps  $t = 0$ .

Dans ce cas le nombre de nuclei est égal à :

$$N = \int_{-t}^t I dt = \int_{-t}^0 I dt \quad \text{puisque} \quad \int_0^t I dt = 0 \quad (31)$$

Remarque : Quand la vitesse de nucléation dépend du temps, la solution de l'équation (11) est une série dont le terme prédominant est de la forme  $IUT^{m \pm n}$  où  $\frac{1}{2} \leq m \leq 3$  suivant le type de croissance.

Le paramètre  $n$  peut prendre différentes valeurs (**tableau 3**) pour différents mécanismes de nucléation et croissance .

**Tableau 3 : Valeurs de l'exposant d'Avrami suivant le taux de nucléation dans le cas d'une croissance tridimensionnelle.**

| n<br>CCI | n<br>CCD   | Taux de nucléation |
|----------|------------|--------------------|
| > 4      | > 2,5      | Croissant          |
| 4        | 2,5        | Constant           |
| 3 – 4    | 1,5 – 2 ,5 | Décroissant        |
| 3        | 1,5        | Nul                |

### III .ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEVITRIFICATION

Notre étude comporte deux parties :

- \* La détermination des principaux paramètres cinétiques par les méthodes usuelles; non isotherme.
- \* L'observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage .

#### II.1 Détermination des principaux paramètres cinétiques par Etude non isotherme

Cette partie se rapporte à l'étude de la dévitrification des verres. Il s'agit des systèmes  $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$ . Nous avons mis en œuvre une méthode d'analyse non isotherme pour voir le comportement des systèmes. Les mesures ont été faites avec un calorimètre différentiel à balayage (SEIKO DSC 220).

L'énergie d'activation n'est autre que la pente  $E_a/R$  en valeur absolue de la droite. Le coefficient d'Avrami n'est obtenu en mesurant la fraction cristallisée à une température donnée mais avec des lois de chauffe différentes.

Les différentes méthodes et leur degré de validité sont rapportés par Yinnon et Uhlmann [6].

L'approche non isotherme est basée sur des mesures thermiques à des vitesses de chauffe  $\alpha$  constantes. La température varie linéairement en fonction du temps d'après la relation suivante :

$$T = T_0 + \alpha t \quad (32)$$

La méthode non isotherme consiste à enregistrer les transformations subies par l'échantillon pour différentes lois de chauffe  $\alpha$ . Le déplacement du pic de cristallisation  $T_p$  en fonction de  $\alpha$  permet d'accéder aux valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  et du coefficient d'Avrami. La détermination du coefficient nécessite un bon recouvrement des pics ce qui limite parfois le choix des lois de chauffe utilisables.

On trouve dans la littérature plusieurs approximations permettant d'accéder aux paramètres cinétiques de dévitrification mais on utilise le plus souvent les relations de Chen [7] et Ozawa [8] qui découlent de la loi générale formulée par Kemeny et Sestak [9] :

$$\left| -\ln(1-x)^{\frac{1}{n}} = \int_0^t K(T(t')) dt' \right| \quad (33)$$

Cette relation est basée sur la loi d'Avrami [10].

La combinaison des éq. (10) et (33) donne l'expression :

$$\left| -\ln(1-x)_n^{\frac{1}{n}} = \frac{K_0 E_a}{R \alpha} \int_{\frac{E_a}{RT_0}}^{\infty} e^{(-\frac{E_a}{RT})} \frac{d(\frac{E_a}{RT})}{(\frac{E_a}{RT})^2} \right| \quad (34)$$

Cette intégrale est de la forme :

$$\int_{y_0}^{y'} \frac{e^{-y}}{y^2} dy \quad (35)$$

Son approximation est donnée par la relation :

$$\frac{1}{n} \ln(-\ln(1-x)) = \ln \frac{K_0 R}{E_a} + \ln \frac{T^2}{\alpha} - \frac{E_a}{RT} \quad (36)$$

déduite des expressions d'Abramovitz et Stegun [11] et Bansal [12,13] limitées aux premiers termes du développement.

Comme, elle peut être approximée à partir du polynôme de Doyle [14] :

$$\frac{1}{n} \ln(-\ln(1-x)) = \ln \frac{K_0 E_a}{\alpha R} - 2 \ln \frac{E_a}{RT} - \frac{E_a}{RT} \quad (37)$$

On considère que la fraction cristallisée  $x$  est constante au sommet du pic, indépendamment de la vitesse de chauffe [15, 16]. Les dérivées premières de ces deux équations ont conduit respectivement aux méthodes de Chen (éq.38) et Ozawa (éq.39):

$$\left| \frac{d(\ln \frac{T_p^2}{\alpha})}{d(\frac{1}{T_p})} \right|_x = \frac{E_a}{R} \quad (38)$$

$$\left| \frac{d(\ln \alpha)}{d(\frac{1}{T_p})} \right|_x = -\frac{E_a}{R} \quad (39)$$

Avec  $x$  : fraction cristallisée (sans dimension).

$T_p$  : température du sommet du pic de cristallisation (K).

$\alpha$  : loi de chauffe (K.min<sup>-1</sup>).

$E_a$  : énergie d'activation apparente (kJ.mol<sup>-1</sup>).

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314J/mol.K<sup>-1</sup>).

On détermine la température du sommet du pic de cristallisation  $T_p$  à partir de l'enregistrement du flux thermique,  $dH/dT = f(T)$ , pour différentes lois de chauffe  $\alpha$ .

La relation entre la loi de chauffe  $\alpha$  et  $T_p$  est donnée par les droites suivantes :

$$\ln(T_p^2 / \alpha) = f(1/T_p) \quad (\text{Chen}) \quad (40)$$

$$\ln(\alpha) = f(1/T_p) \quad (\text{Ozawa}) \quad (41)$$

### III.1.1 Etude non isotherme du système : $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$

Les méthodes non isothermes permettent d'obtenir les paramètres cinétiques de la dévitrification ( $n$  et  $E_a$ ). Bien que moins rigoureuses d'un point de vue théorique, elles sont plus faciles à mettre en œuvre. En outre, elles permettent de faire des mesures à des températures plus élevées autrement dit à des vitesses de cristallisation plus rapides.

La Températures caractéristiques pour l'étude de la dévitrification des verres SPA2005 sont présentées dans le tableau 4.

Les échantillons d'une masse de 5-10 mg sont portés à la cristallisation avec des vitesses de chauffe qui varient entre 5 et 30 K/min. Nous avons enregistré un thermogramme pour chaque vitesse de chauffe et relevé la température du Pic ( $T_p$ ) correspondante. Le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la température a été quantifié grâce aux méthodes de Chen, Ozawa. Les énergies d'activation sont données par les pentes des droites tracées à partir des expressions (40), (41).

La stabilité thermique des verres peut être estimée à partir des températures  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  pour accéder aux facteurs  $\Delta T$  et  $S$ . Ces données sont présentées dans le **tableau 4** et donnent une première estimation de la tendance à la dévitrification. Les valeurs de  $\Delta T$  et  $S$  montrent que l'ordre de stabilité à la vitesse de chauffe est 5k/min > 10k/min > 20k/min > 30k/min.

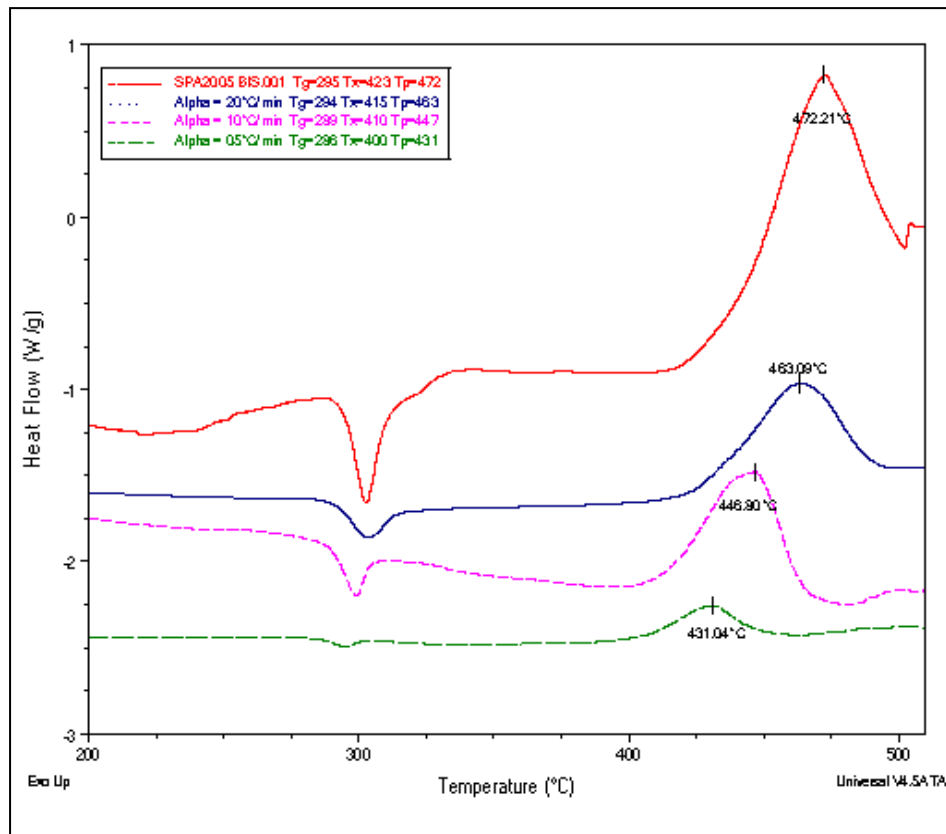
**Tableau 4 : Températures caractéristiques des verres SPA2005**

| $\alpha(\text{k.min}^{-1})$ | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>x</sub> °C) | T <sub>p</sub> (°C) | $\Delta T$ (°C) | S(°C) |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------------|-------|
| 5                           | 286                 | 400                | 431                 | 114             | 12.35 |
| 10                          | 289                 | 410                | 447                 | 121             | 15.49 |
| 20                          | 294                 | 415                | 463                 | 121             | 19.75 |
| 30                          | 295                 | 423                | 472                 | 128             | 21.26 |

Il est évidemment plus rigoureux de quantifier la stabilité vitreuse via les paramètres cinétiques. Des mesures non isothermes ont donc été effectuées sur les verres SPA2005 et les courbes DSC enregistrées à des vitesses de chauffe  $\alpha$  Sur la **fig 1**. Un seul pic endothermique correspondant à la transition vitreuse (T<sub>g</sub>) est observé, confirmant ainsi l'absence de séparation de phase.

La T<sub>g</sub> varie entre 286 et 295°C en fonction de la vitesse de chauffe. Tous la vitesse de chauffe du verres présentent un pic de cristallisation unique, ce qui justifie l'utilisation de la méthode non isotherme comme moyen de détermination des paramètres cinétiques E<sub>a</sub> et n.

La stabilité thermique des verres SPA2005 a été évaluée par deux critères basés sur des mesures calorimétriques à balayage (DSC). Le premier critère qui est la différence  $\Delta T = T_x - T_g$  montre que le verre de composition 75Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbCl<sub>2</sub>-5AgCl de la vitesse de chauffe 30 est le plus stable avec  $\Delta T = 128^\circ\text{C}$ . Le second critère est S, un critère proposé par Saad et Poulain qui prend en considération la largeur du pic (T<sub>p</sub> - T<sub>x</sub>) dans la relation  $S = (T_x - T_g)(T_p - T_x) / T_g$ . La valeur maximale S = 21.26 est obtenue pour la vitesse de chauffe 30 et vient confirmer les résultats obtenus par le premier critère  $\Delta T$ .

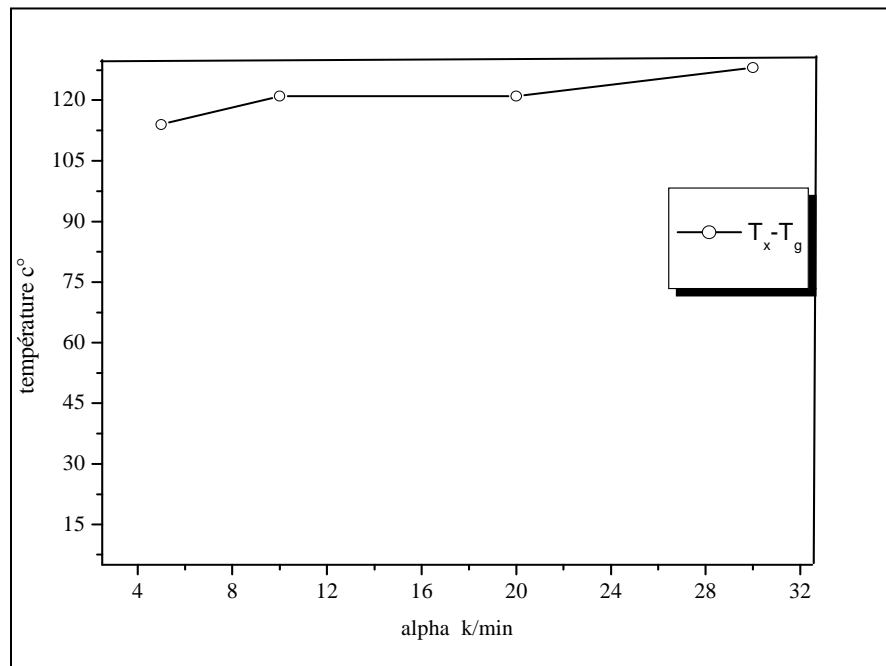


**Figure 1** : Courbe DSC des verres  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$ .

Comme on s'y attendait, les températures caractéristiques  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  augmentent avec la vitesse de chauffe (**fig1**). Cette évolution est cohérente avec la formulation mathématique qui inclut une relation d'Arrhenius.

Le phénomène s'explique simplement par le fait que les échantillons passent moins de temps à une température donnée lorsque la vitesse de chauffe augmente (**fig2**).

La cristallisation est donc moins avancée à cette température et requiert un laps de temps supplémentaire. Le temps et la température étant corrélés, elle ne devient complète qu'à une température plus élevée. La même remarque s'applique à la transition vitreuse qui implique une relaxation structurale, dont la cinétique dépend de la température.



*Figure 2 : Evolution de la température en fonction de  $\alpha$ .*

### III.1.1.1 Détermination de l'indice d'Avrami

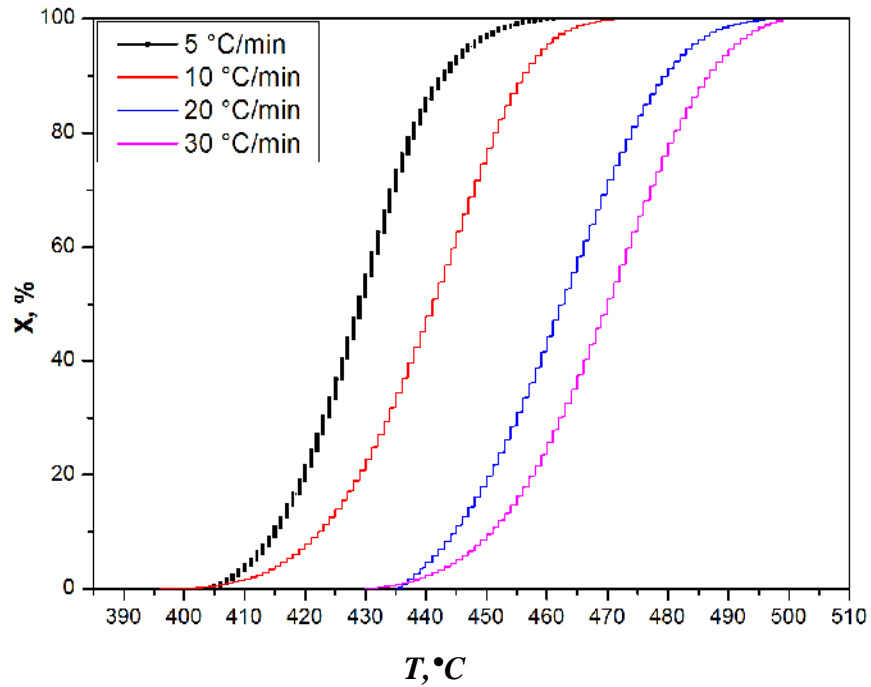
Le recouvrement partiel des pics de recristallisation du verre SPA2005 nous a permis de sélectionner les températures 440, 445, 450, 455 et 460°C pour lesquelles sera calculé l'indice,  $n$ . Un exemple de données permettant son calcul est présenté dans le **tableau 5**.

*Tableau 5 : la détermination du coefficient d'Avrami par la méthode non isotherme pour SPA2005*

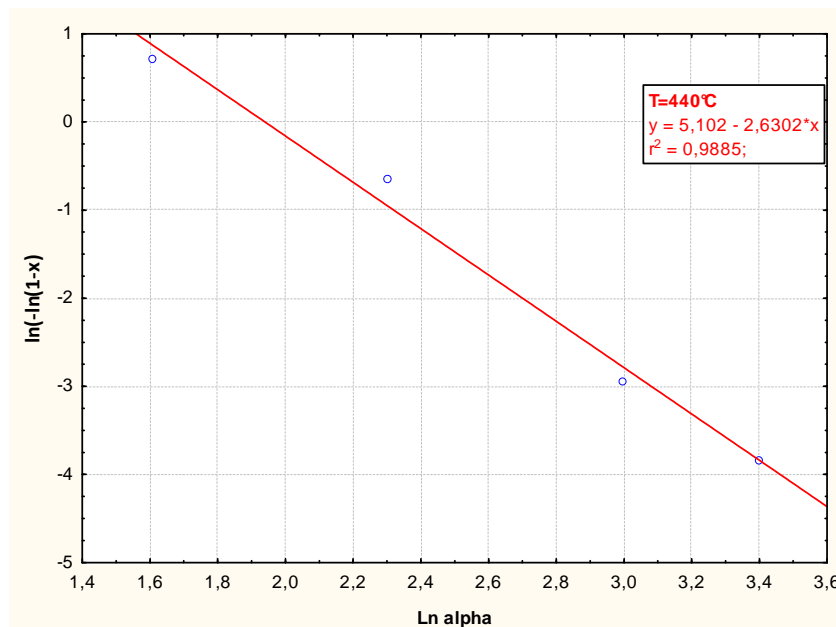
| $\alpha$ | Ln $\alpha$ | T = 440°C    | T = 445°C    | T = 450°C    | T = 455°C    | T = 460°C    |
|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|          |             | ln[-ln(1-x)] | ln[-ln(1-x)] | ln[-ln(1-x)] | ln[-ln(1-x)] | ln[-ln(1-x)] |
| 5        | 1.609       | 0.712        | 1.022        | 1.357        | 1.652        | 1.982        |
| 10       | 2.302       | -0.640       | -0.142       | 0.254        | 0.622        | 1.016        |
| 20       | 2.995       | -2.941       | -2.024       | -1.448       | -0.954       | -0.578       |
| 30       | 3.401       | -3.838       | -2.914       | -2.364       | -1.789       | -1.789       |

Pour chacune des températures sélectionnées, on obtient des fractions cristallisées  $x$  selon la loi de chauffe utilisée (**fig 3**).

Les valeurs de  $n$  sont obtenues à partir de la pente des droites présentées dans les figures (4,5,6,7et 8).

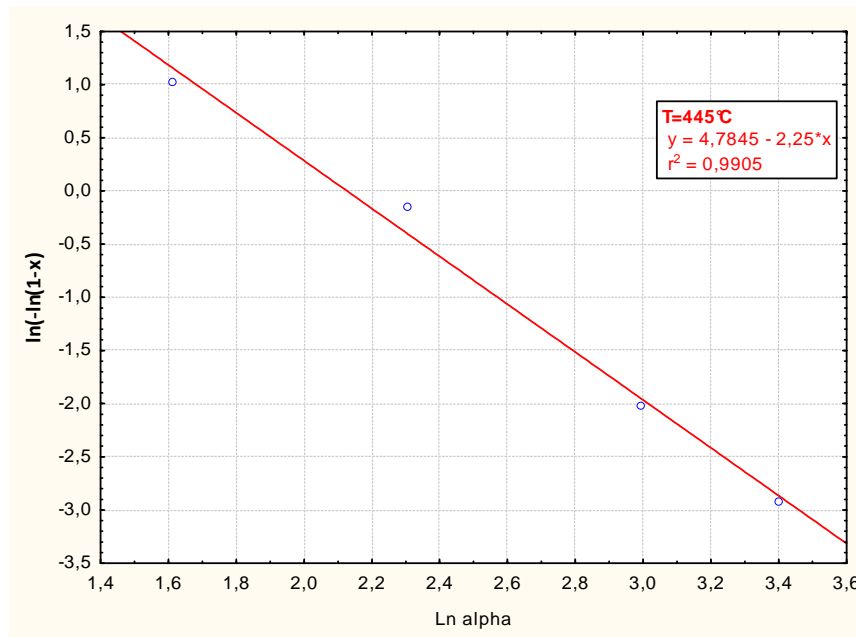


**Figure 3 :** Evolution de la cristallisation en fonction de la température.



**Figure 4 :** Détermination de  $n$  du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (440°C).



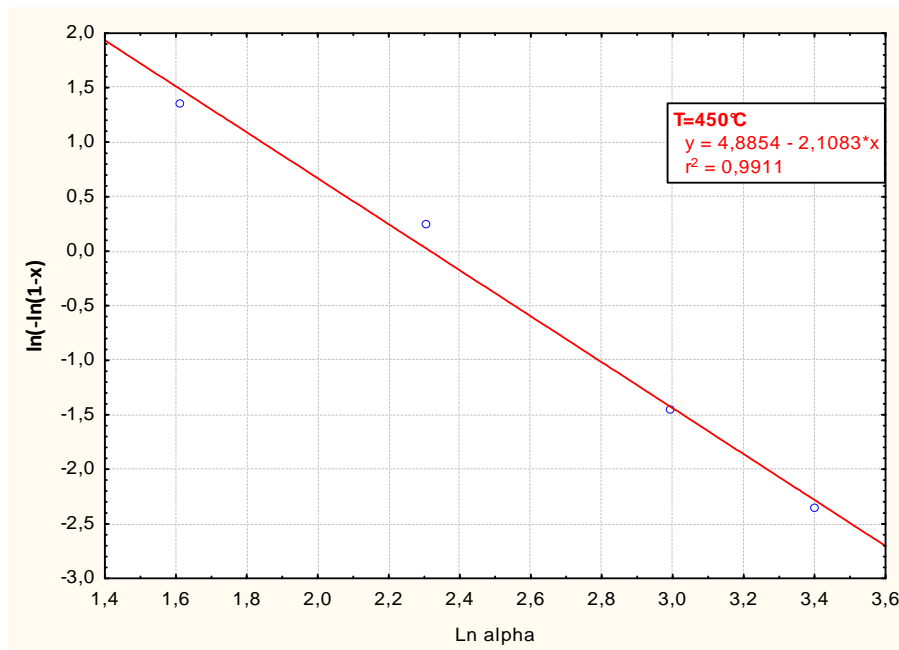


**Figure 5 :** Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (445°C).

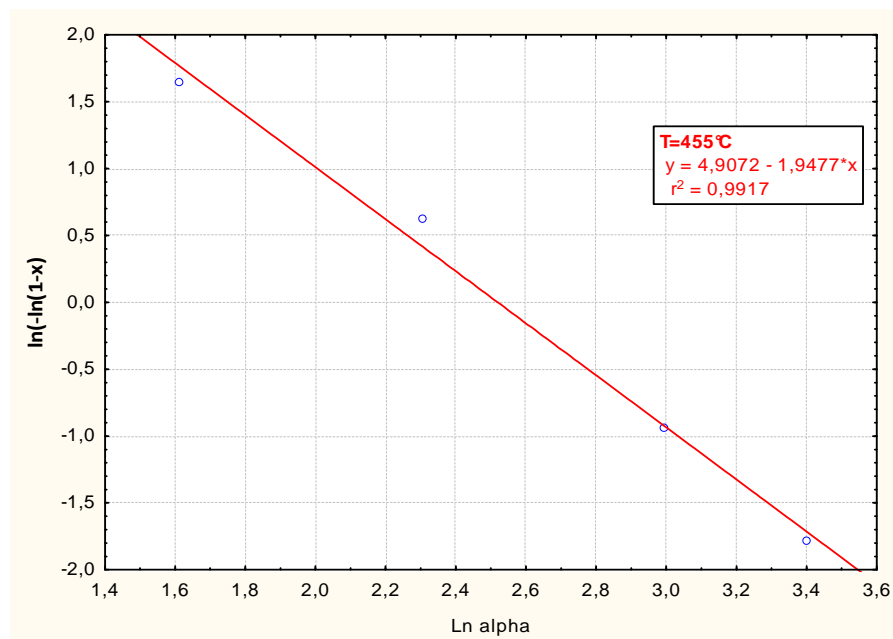
Les petites valeurs de n, (1.86 ÷ 2.63) regroupées dans le tableau 6, supposent qu'on est en présence d'une croissance cristalline tridimensionnelle contrôlée par la diffusion avec un taux de nucléation décroissance.

**Tableau 6 :** Coefficient d'Avrami et énergie d'activation du système : SPA2005 d'après la méthode non Isotherme.

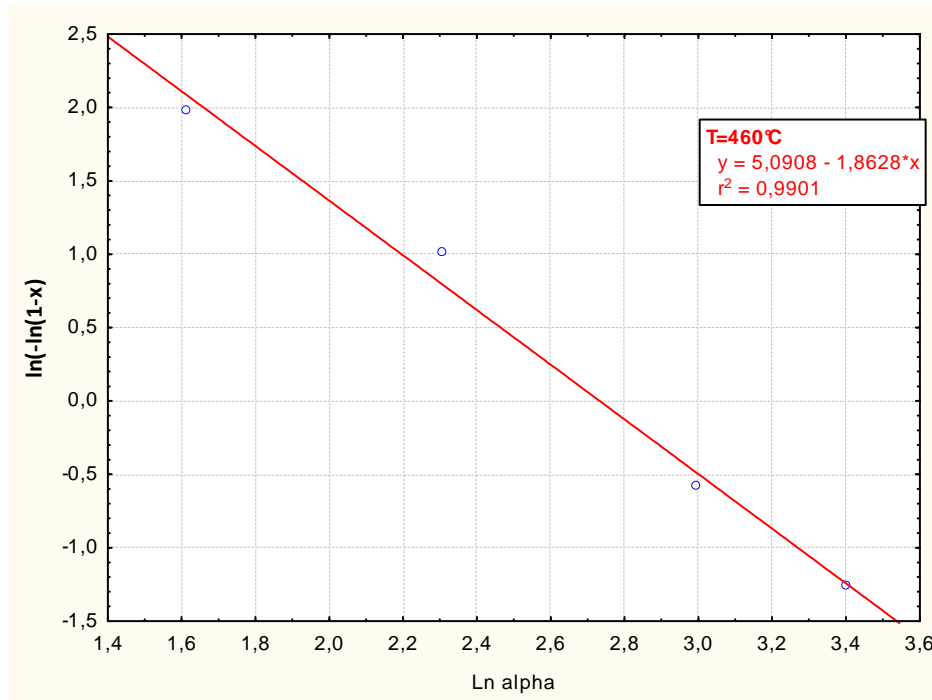
| Température (°C) | Coefficient d'avrami | Energie d' activation (kj) |      |
|------------------|----------------------|----------------------------|------|
|                  |                      | Ozawa                      | Chen |
| 440              | 2.63                 | 191                        | 178  |
| 445              | 2.25                 |                            |      |
| 450              | 2.108                |                            |      |
| 455              | 1.947                |                            |      |
| 460              | 1.86                 |                            |      |
| N moyen : 2.159  |                      |                            |      |



**Figure 6 :** Détermination de  $n$  du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (450°C).



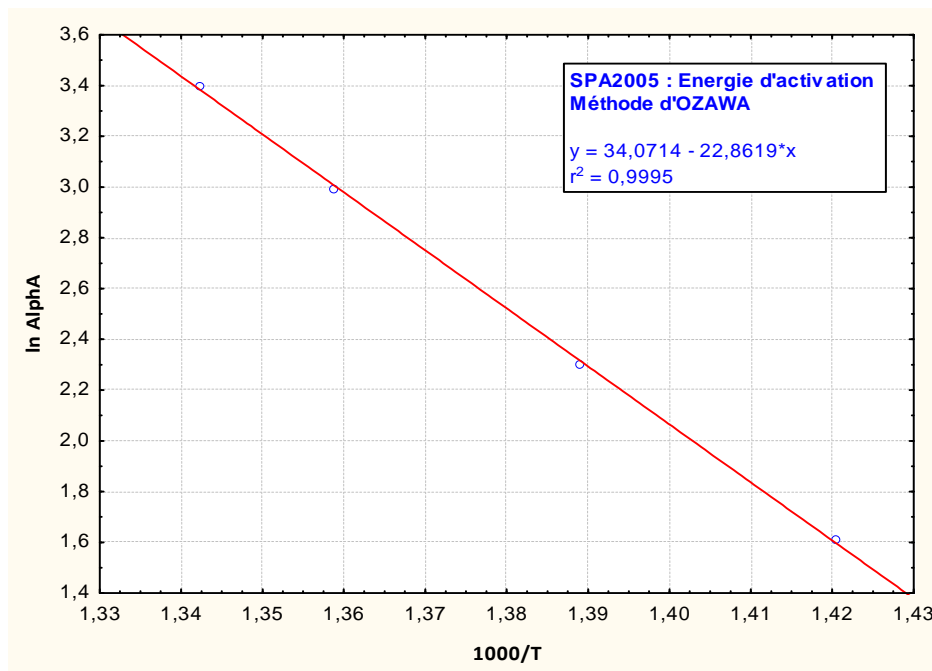
**Figure 7 :** Détermination de  $n$  du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (455°C).



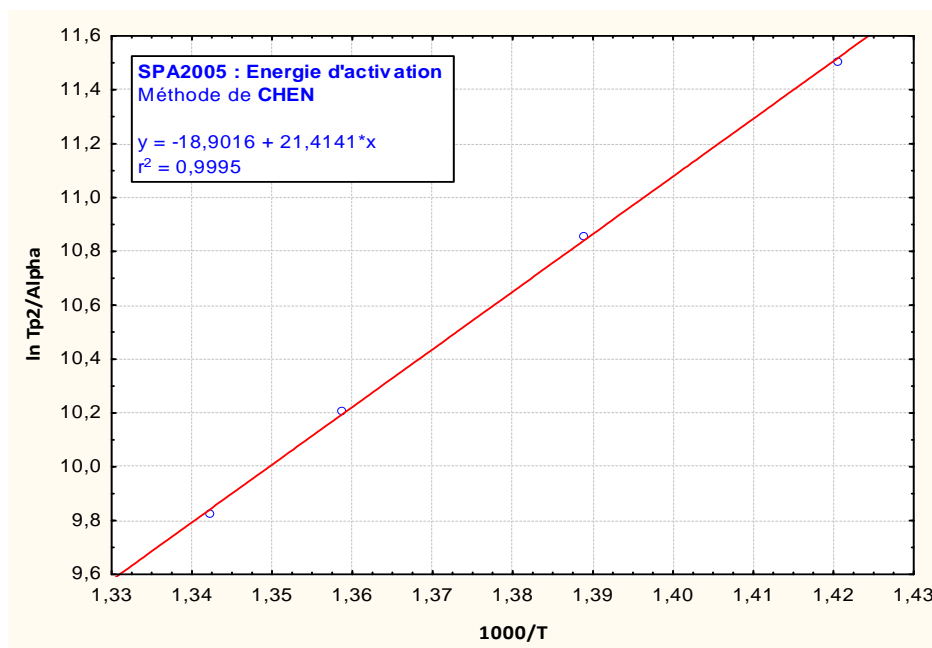
*Figure 8 : Détermination de n du verre SPA2005 par la méthode non isotherme de température (460°C).*

### **III.1.1.2 Détermination de l'énergie d'activation**

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, l'énergie d'activation peut être obtenue par différentes méthodes non isothermes dont les plus courantes sont celles d'Ozawa et Chen. Ces méthodes consistent à relever les valeurs de la température du pic de cristallisation pour les différentes lois de chauffe. On explique le déplacement du pic par le fait que lors d'une mesure à petite vitesse de chauffe, le temps de séjour de l'échantillon dans la cellule de la DSC est plus grand pour atteindre la température fixée que lors d'une grande vitesse. En assimilant la vitesse de chauffe à une succession de petits paliers, l'équation d'Avrami indique qu'à température égale, la fraction cristallisée est plus grande aux petites vitesses de chauffe. Le maximum du pic de cristallisation,  $T_p$ , qui correspond plus au moins à la même fraction cristallisée, se trouve ainsi déplacer vers les faibles températures. L'énergie d'activation est donc obtenue à partir de ce déplacement.



*Figure 9: Détermination de l'énergie d'activation du verre SPA2005 par la méthode non isotherme (ozawa).*



*Figure 10: Détermination de l'énergie d'activation du verre SPA2005 par la méthode non isotherme (chen).*

Les résultats des énergies d'activation obtenus pour les verres à SPA2005 sont rassemblés dans le tableau récapitulatif **6** et illustrés par les figures **9** et **10**. Les valeurs calculées d'après les relations de Chen et Ozawa sont en bon accord.

Les valeurs obtenues 191kJ/mol (Chen) et 178kJ/mol (Ozawa) confirment les résultats obtenus d'après les critères de stabilité  $\Delta t$  et S. En effet, il existe une corrélation empirique entre l'énergie d'activation apparente et la stabilité des verres : une petite valeur de E est associée à une faible tendance à la dévitrification ; par contre, à l'intérieur d'un système donné, les plus grandes valeurs sont souvent observées avec les verres les moins stables. Quoique la valeur absolue de l'énergie d'activation soit très probablement liée à de multiples facteurs, il peut être intéressant de comparer nos verres avec d'autres.

Ainsi, la valeur moyenne de  $E_a = 185$  kJ/mol du verre SPA2005 est proche de celle rapportée par M.Legouera [17]. S'agissant de verres non oxygénés stables, la valeur de l'énergie d'activation est : de 196 kJ/mol pour le ZBLAN [18], 122 KJ/mol pour le verre  $S_{14}As_{29}Se_{52}Te_5$  [19] et 110 kJ/mol pour les verres de fluorure d'indium [20]. Les verres de stabilité moyenne tels que  $Ge_{40}Se_{40}Te_{20}$  [21] et  $CaBi_2B_2O_7$  [22] ont respectivement une énergie de 250 et 235 kJ/mol. Une valeur bien plus haute de l'énergie d'activation ( $E = 600-800$ kJ/mol) a été rapportée pour le verre  $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$  [23]. A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que nos verres ont une bonne stabilité thermique .

### III.2 Observations sur le MEB

L'étude que nous avons menée porte sur la recristallisation "partielle" puisque nous cherchons à isoler des cristaux afin de connaître leur morphologie, leur taille et l'interface de leur formation.

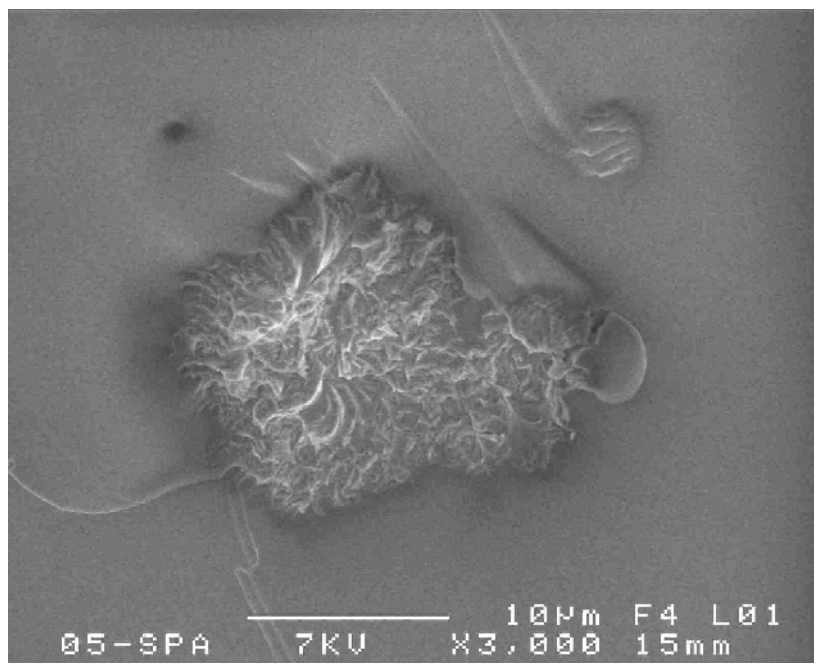
Les observations faites sur des faciès très propres obtenus juste avant les prises de photos sur un verre à base d'oxyde d'antimoine :  $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$ .

Les verres sont obtenus par la procédure classique, ils ont donc tous subis un premier recuit à des températures voisines de la transition vitreuse qui avait pour but d'éliminer les contraintes dues à la trempe. Une recristallisation est provoquée par un traitement thermique (recuit) à des températures supérieures à  $T_g$  mais inférieures à celles de début de cristallisation  $T_x$ . N'ayant aucun moyen de contrôle direct de l'évolution du processus, il était donc nécessaire d'entreprendre un grand nombre d'essais préliminaires pour optimiser les paramètres de travail

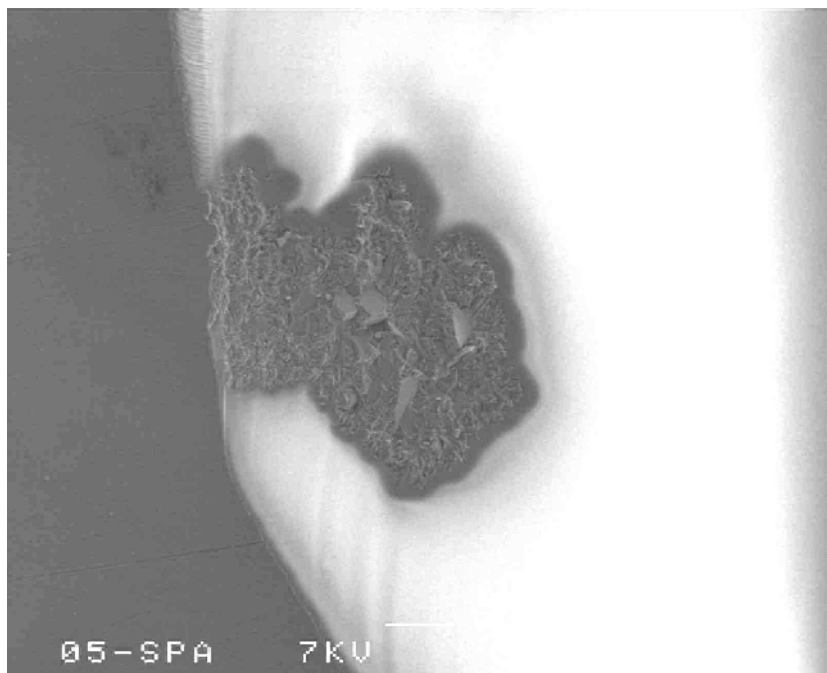
qui sont la température et le temps de traitement. Recristalliser un verre est une tâche facile, former les premiers cristaux et suivre leur évolution devient à la fois délicat et intéressant.

Ce verre a subi un recuit de 2h à une température de 350 °C. Le refroidissement a eu lieu à l'intérieur du four. Après métallisation de l'échantillon, on procède à une cassure pour obtenir un faciès non contaminé juste avant la prise d'images.

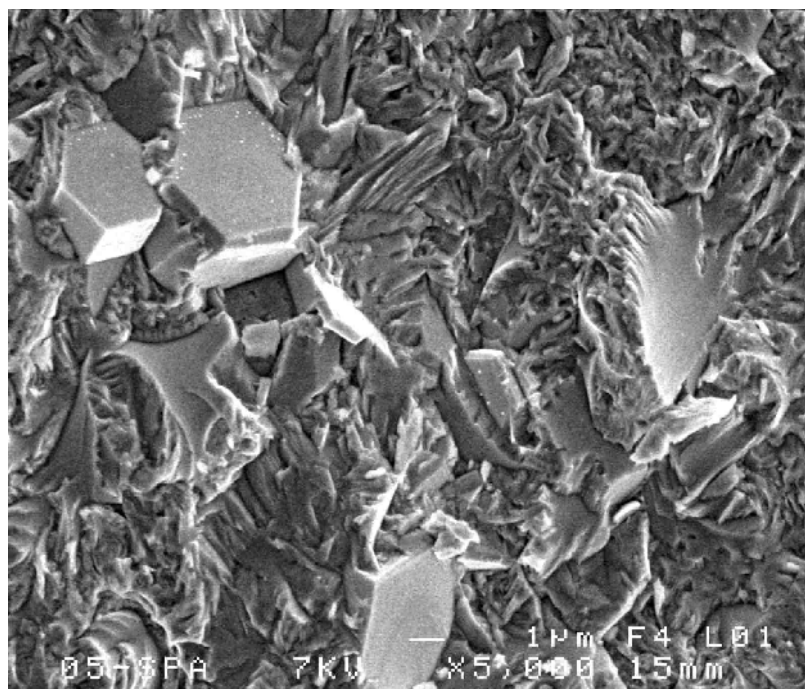
Le début de cristallisation voire même l'apparition des premiers cristaux dans des bulles est montrée sur la figure 11. Il apparaît que la germination commence à l'interface matrice / bulle avec deux types de cristaux : les uns de forme polyédrique et les autres en aiguilles. Les résultats de l'analyse chimique par EDS montrent que les premiers sont formés entièrement d'antimoine et d'oxygène. Ces cristaux peuvent coïncider avec la phase  $Sb_2O_3$ . Les seconds (en aiguilles) sont plus riches en chlore et en plomb que la matrice que la matrice elle-même. La figure 12 montre des agrandissements des deux types de cristaux dont la croissance semble se faire vers l'intérieur des bulles. Une recherche minutieuse à la surface s'est montrée vaine comme le montre la figure 13. Les valeurs moyennes varient entre 1,94 et 2,39 et peuvent refléter une croissance contrôlée par la diffusion avec un taux de nucléation décroissant (tableau 3).



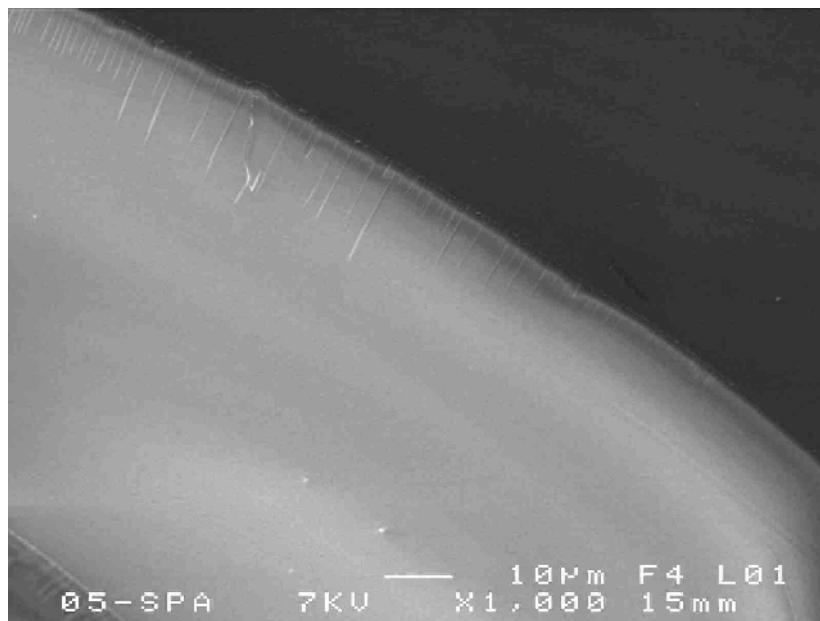
**Figure 11** : Micrographie électronique par balayage du verre  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$  traité 2 h à 350 °C  
(à l'intérieur d'une bulle).



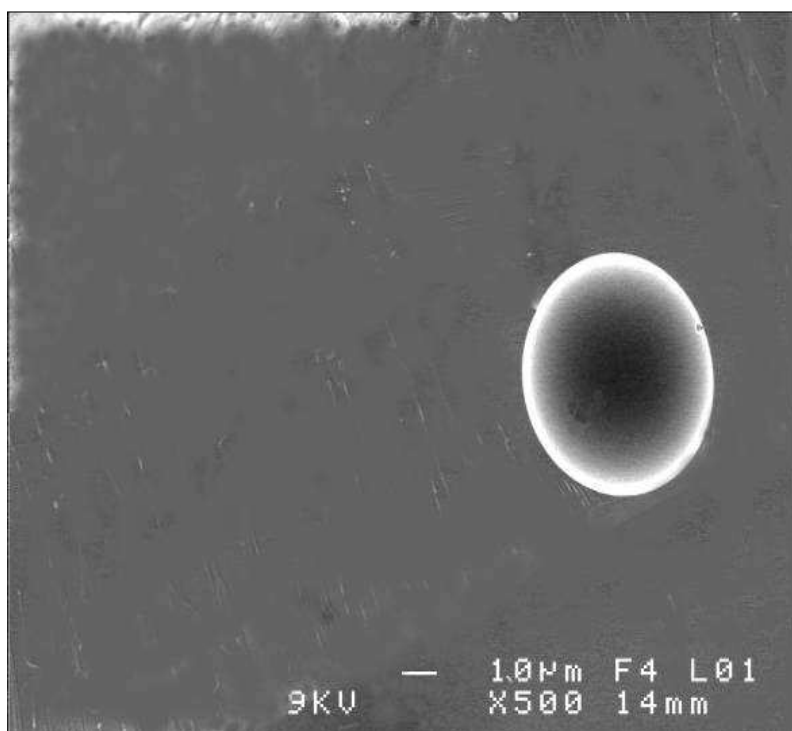
*Figure12 :Micrographie électronique par balayage du verre  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$  traité 2 h à 350 °C (à l'intérieur d'une bulle).*



*Figure13 : Un agrandissement de la micrographie électronique par balayage du verre  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$  traité 2 h à 350 °C (à l'intérieur d'une bulle).*



**Figure14** : Micrographie électronique par balayage du verre  $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$  traité 2 h à 350 °C  
(à la surface) exempte de cristaux.



**Figure15** : Micrographie électronique par balayage du verre  $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$  non traité.



## IV. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la dévitrification de système vitreux à base d'oxyde d'antimoine :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ . L'analyse calorimétrique à température isotherme a permis de déterminer la valeur de l'indice d'Avrami  $n$  et celle de l'énergie d'activation  $E_a$ . A eux deux, ces deux facteurs rendent compte, d'une part, des mécanismes de nucléation et de croissance cristalline, et d'autre part, de la résistance à la cristallisation.

Dans les verres du système  $75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2\text{-}5\text{AgCl}$ . Leur stabilité vis-à-vis de la dévitrification a d'abord été évaluée à l'aide des critères  $\Delta T$  et  $S$ . Le processus de cristallisation est correctement décrit par l'équation de Mehl-Johnson-Avrami-Kolmogorov qui s'applique ici de façon pertinente dans la mesure où l'on observe un seul et unique pic exothermique. Les paramètres cinétiques ont été tirés de mesures DSC effectuées à des vitesses de balayage comprises entre 5 et 30  $\text{K}\cdot\text{mn}^{-1}$ . On s'est concentré sur l'exposant d'Avrami ( 1.93 varie 2.34 ) et sur l'énergie d'activation (191 et 178 KJ) .

Une série de photographies réalisée en microscopie électronique à balayage vient compléter et conforter les résultats de l'analyse calorimétrique. Elles apportent en image une réponse à des questions qui restent généralement en suspens dans les études courantes de dévitrification. Les résultats obtenus font de ces verres des candidats potentiels pour la fabrication de fibres optiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The Vitreous State*, Springer (1995).
- [2] A.N. Kolmogorov, *Izv Acad. Sciences USSR, Ser Mathm.* 1.355 (1937).
- [3] Ya. S. Umanski et al : *Physical Metallurgy*, Metallurgy press, Moscow, 1955 ( in Russian.
- [4] M. J. Arami, *J Chem. Phys.* 7. 1103 (1939) ; 8.212 (1940) ; 9.177 (1941).
- [5] M. Poulain, *Modèle lacunaire du verre et dévitrification*, *Calorim. Anal. Therm.* 28, 321 (1997).
- [6] H. Yinnon, D.R., Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 253.
- [7] M.S Chen – *J.Nm Cryst. Solids*, 27, 257, (1978).
- [8] T. Ozawa – *Bull. Chem. Jap*, 38, 188 (1965).
- [9] T. Kemeny, J. Sestak *Termochimica Acta*, 110, 113 (1987) .

- [10] W.A. Jonson, K.F. Mehl, trans. Am. Inst. Miner. Eng., 135, 1315 (1981).
- [11] M. Abramovitz, I.E. Stegun, Handbook of mathematical functions, Dover, New-York, 1972.
- [12] N.P. Bansal, R.H. Doremus, E.J. Bruce, C.T. Moynihan, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 233.
- [13] N.P., R.H. Doremus, E.T. Bruce, C.T. Moynihan J. Am. Ceram. Soc. 70 (1985) 397.
- [14] C.D. Doyle, J. Appl. Sci. 6 (1962) 639.
- [15] J.A. Augus, J.D. Bennett, J. Therm. Anal. 13 (1978) 283.
- [16] D. R. Mac, M. Poulain Matecki, Non-Cryst. Solids 64 (1984) 351.
- [17] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba (2004).
- [18] M. Matecki, I. Noiret-Charuttini, J. Lucas, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 136.
- [19] A.A. Othman, K.A. Aly, A.M. Abouselly, Crystallization kinetics in new S<sub>14</sub>As<sub>29</sub>Se<sub>52</sub>Te<sub>5</sub> amorphous glass, Solid State Com. 138 (2006) 184-189.
- [20] A. Boutarfaia, M. Legouera, M. Poulain, Nucleation and crystallization in fluoroindate glasses, Int. J. Therm. Sci. 41 (2002) 157-162.
- [21] V.S. Shiryaev, J.L. Adam, X.H. Zhang, Calorimetric study of characteristic temperatures and crystallization behavior in Ge-As-Se-Te, J. Phy. Chem. Solids 65 (2004) 1737-1744.
- [22] K. Majhi, K. B. R. Varma, Crystallization kinetic studies of CaBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> glasses by nonisothermal methods, J. Mater. Sci. 44 (2009) 385-391.
- [23] R. Iordanova, E. Lefterova, I. Uzunov, D. Klissurski, Non-isothermal crystallization kinetics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, J. Therm. Anal. Cal., 70 (2002) 393-404.

***CONCLUSION***  
***GÉNÉRALE***

## Conclusion générale

Ce travail se situe cependant dans la perspective d'applications optoélectroniques, pouvant déboucher sur des composants optiques passifs et actifs. Le mémoire est scindé en trois chapitres qui s'articulent de façon logique et cohérente.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les verres notamment les verres oxygénés et oxyhalogénés, leur synthèse et les méthodes de caractérisation s'y rapportant. Ainsi, le candidat vient prendre connaissance d'un important travail relatif à la recherche de matériaux vitreux transparents dans l'infrarouge capables de remédier aux limites intrinsèques des verres commercialisés à l'heure actuelle. Comme il a passé en revue l'essentiel des techniques expérimentales utilisées dans l'étude des verres.

Le deuxième chapitre se rapporte à l'exploration de systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine. Les limites des systèmes vitreux sont précisées ainsi que les caractéristiques physiques majeures. Suivant une approche dorénavant classique, les caractéristiques thermiques et physiques sont déterminées en relation avec la composition. Par ailleurs, ce chapitre traite de l'étude des propriétés physiques et optiques des verres. Ainsi, l'analyse thermique calorimétrique a montré que certaines compositions aux teneurs intermédiaires en halogénures ont montré une grande stabilité thermique à la cristallisation d'où la possibilité de les utiliser pour la fabrication des fibres optiques. Les propriétés mécaniques ont été étudiées et comparées à celles des autres verres à base de métaux lourds.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dévitrification de verres oxyhalogénés dans le système ternaire  $75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2\text{-}5\text{AgCl}$  a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle. Un seul pic exothermique de recristallisation est observé au-delà de la température de transition vitreuse, ce qui autorise l'application des relations de Mehl-Johnson-Avrami-Kolmogorov. L'utilisation de procédures non isothermes a permis de déterminer les valeurs de l'exposant d'Avrami  $n$  et de l'énergie d'activation  $E$ .