

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : Génie Mécanique

Option: conception mécanique et production

Réf:.....

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER

Thème

**Étude des nouveaux verres a base d'oxydes
d' antimoine Sb_2O_3 (la dureté Vickers)**

Présenté par:

Messaoud Drari

Proposé et dirigé par:

Dr: Abdelmalik Boulegroun

Promotion : Juin 2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENT

*Nous tenons à remercier le **bon DIEU**.*

*C'est un plaisir de remercier mon Encadreur **Dr-Boulegroun abdelmalek** pour le choix de ce sujet et sa composition saigneux, il a été très précieux Ou des premiers stades de la préparation de ce mémoire et pour toute l'aide qu'il nous a apportée tout au long de travail.*

Nos remerciements les plus vifs reviennent ; aux étudiants du département de Génie Mécanique -UNV- Biskra sans exception et à tous nos amis.

Enfin, ou nous nous permissions d'adresser nos reconnaissances a tous ceux de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de ce travail.

DRARI MESSAOUD

DEDICACE

Je dédie ce travail à ma mère

A mon cher père

*Et mon frère : **khaled ,bachir***

*A mon enfants de la famille drari : **Imade , Khadija , Tasnim, Moussa seraje el dine, Haroune , chaima .***

*A mon Ami : **ab del kader , achraf ,hichame,adil,samir,hamza ,walid***

*A tous qui aider au-dedans confection ce travail routière : **Dr-boulegroun abd el malek***

*A mon Ami qui m'a aidé dans mes études : **djouidi achraf***

*A tous les proches et toutes les familles : **drari,, , Lounissi, saidi, lealibi , htina .***

*À mes amis Groupe : , **aisam, , Amine , samire, abd el kader , Achraf , hakime ,choaibe, saber.***

Et tous mes amis du département de la Génie mécanique.

Enfin, à toutes les personnes qui ont pus être un jour la cause de ma joie.

DRARI MESSAOUD

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicace

Liste de figures

Liste de Tableaux

Liste de symbole

Introduction Générale 1-2

Chapitre I : Généralités sur les verres

I.-Introduction 3

I.1-Le verre et son histoire 3

I.1.1- Définition du verre 4

I.2.- Définition de l'état vitreux 4

I.3- Formation de verre et condition de vitrification 6

I.3.1-Modèle de Goldschmidt 6

I.3.2-Modèle de Zachariasen 6

I.3.2.1- Les oxydes formateurs de réseau 7

I.3.2.2-Les oxydes modificateurs de réseau 7

I.3.2.3-Les oxydes intermédiaires de réseau 8

I.3.3-Modèle de Poulain 8

I.4- Familles de Verre 9

I.4.1-Verres naturels 9

I.4.2-Verres artificiels 10

I.4.3-Verres d'oxydes 10

a) Verre de silice 10

b) Verre sodo-calcique 11

c) Verres de borates 11

d) Verre de phosphate 11

e) Verres de Germinâtes 12

I.4.4 -Verre d'oxydes lourds	12
I.4.5-Verre de Chalcogénures	12
I.4.6-Verre d'Halogénures	13
I.4.7-Verres de Fluorures	13
I.4.8-Verre Organiques	13
I.4.9-Verre métallique	14
a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition	14
b) Alliage métal-métal	14
I.5- L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux	14
I.5.1- Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine	14
I.5.2- Structure d'oxyde d'antimoine	16
I.5.3- La transition sénarmontite-valentinite	16
I.5.4- L'oxydation	17
I.5.5- Les propriétés physiques de Sb_2O_3	17
a) Point de fusion	17
b) Masse molaire	17
c) Point d'ébullition	17
d) Densité	18
e) Tension de vapeur	18
f) Densité de vapeur (air =1)	18
I.5.6- Propriétés chimiques	18
I.5.7- L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine	18
I.6- conclusion	18
Bibliographie	19

Chapitre II : Techniques Expérimentales de Caractérisation

II-Introduction	20
II.1- Synthèse et préparations des verres	20
II.1.1-Produis de départ	20

II.1.2- Choix de creuset	20
II.1.3-Synthèse et mise en forme	21
II.1.3.1-La fusion de verre	21
II.1.3.2-Recuit du verre	22
II.1.3.3-polissage du verre	22
II.2- Analyse calorimétrique différentielle à balayage – DSC	23
II.2.1-Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf	25
II.3- Dilation thermique linéaire	27
II.3.1-Principe expérimental de mesure	28
II.4-Masse volumique	29
II.4.1-Principe expérimental de mesure	29
II.4.1.1-Méthode de pycnomètre	29
II.4.1.2-Méthode de poussée d'Archimède	30
II.5-Modules Elastiques	31
II.5.1-Principe expérimental	31
II.6- la dureté	34
II.6.1-Nano-indentation	35
II.6.2-Géométrie des indenteurs	36
II.6.3.Principe expérimental de mesure	38
II.7- conclusion	40
Bibliographie	41
 Chapitre III :exploration des systèmes vitreux	
III-Introduction	42
III.1-Résultats expérimentaux Dans les deux séries de verres	43
III.2-Caractérisation	44
III.2.1-Températures caractéristiques	44
III.3 -Coefficient de dilatation thermique (TMA)	50
III.4 -Masse volumique	53

III.5 -Modules élastiques	56
----------------------------------	-----------

III.6-Micro dureté Vickers	59
-----------------------------------	-----------

III.7-Conclusion	61
-------------------------	-----------

Bibliographie	62
----------------------	-----------

Simulation

III.8-Simulation des échantillons	63
--	-----------

III.8.1-Hypothèses	63
--------------------	----

III.8.2-Propriétés de l'étude	64
-------------------------------	----

III.8.3-Propriétés du matériau	65
--------------------------------	----

III.8.4-Actions extérieures	66
-----------------------------	----

III.8.5-Informations sur le maillage	67
--------------------------------------	----

III.8.6-Résultats de l'étude	68
------------------------------	----

III.9-Conclusion	71
-------------------------	-----------

CONCLUSION GÉNÉRALE	72
----------------------------	-----------

Résumé

Liste de Figures

Figure	Le titre	page
Figure (I.1):	Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T Définition des températures caractéristiques	5
Figure (I.2):	Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ●: Si, O: Oxygène	7
Figure (I.3):	représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique) (Zachariasen-Warren)	8
Figure (I.4):	Fer de lance tsimshian en obsidienne, du Yukon et de l'Alaskale long de la Côte du Pacifique (1937)	10
Figure (I.5) :-	(a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer	14
Figure (I.6):	Structure de (a) sénarmonite, (b) valentinite, (c) cervantite	16
Figure (II.1):	Balance KERN PLS360-3	21
Figure (II.2):	Etuve de type Heraeus	22
Figure (II.3) :	Polisseuse de type Presi Mecapol P 260	23
Figure (II.4) :	DSC Q20 (TA Instruments).	24
Figure (II.5) :	Schéma d'une cellule DSC.	24
Figure(II.6):	Courbe DSC du verre 60Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-10ZnO-10PbO	26
Figure (II.7) :	Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.	29
Figure(II.8) :	Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.	30
Figure (II.9) :	Montage des mesures élastiques	32
Figure(II.10):	Principe de montage d'un nanoindenteur.	34
Figure (II.11):	Courbe théorique d'indentation d'un matériau elastoplastique (charge-décharge).	35
Figure (II.12) :	Nanoindentation Hysitron Ti-950	35
Figure (II.13) :	Les différentes pointes d'indentations normalisées	36
Figure (II.14) :	Représentation d'un indenteur à base triangulaire	37
Figure(II.15):	Pointe Vickers	37
Figure (II.16) :	Microduromètre Matsuzawa MXT 70	38
Figure (II.17) :	Empreinte Vickers vue dessus.	39
Figure(III.1):	Photographie des échantillons du système SLPb (80-x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-(x)PbO	43

Figure(III.2): Photographie des échantillons du système SLZ (x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-(x)ZnO	43
Figure (III.3) : Variation des températures des verres en fonction de la fraction molaire de ZnO dans le système Sb ₂ O ₃ -20%Li ₂ O ₃ -ZnO.	46
Figure(III.4): Variation des températures des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système Sb ₂ O ₃ -20%Li ₂ O ₃ -PbO.	46
Figure (III.5) : Courbes de DSC des verres (80-x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-(x)ZnO	47
Figure (III.6) : Courbes de DSC des verres (80-x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-(x)PbO	48
Figure (III.7) : Evolution de la température de transition vitreuse avec la concentration molaire x	48
Figure (III.8) : Courbe TMA du verre du 45Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-35PbO.	51
Figure (III.9) : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration molaire de ZnO.	51
Figure (III.10) : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de ZnO dans les verres (80-x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-(x)ZnO.	54
Figure (III.11) : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de PbO dans les verres (80-x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-(x)PbO.	54
Figure (III.12) : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de ZnO	57
Figure (III.13) : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de PbO.	58
Figure (III.14) : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de PbO des verres dans le système (80- x)Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O- (x)PbO.	59
Figure (III.15) : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de ZnO des verres dans le système (80- x)Sb ₂ O ₃ - 20 Li ₂ O-(x)ZnO.	59
Figure (III.16): échantillon de verre	63
Figure (III.17): contraintes des échantillon de verre	68
Figure (III.18): déplacements des échantillon de verre	69
Figure (III.19): déformations des échantillon de verre	70

Liste de symbole

Le symbole	Le nom de symbole
Sb_2O_3	Trioxyde d'antimoine
Li_2O	Oxyde de lithium
ZnO	Oxyde de zinc
PbO	Oxyde de plomb
SiO_2	Dioxyde de silicium
GeO_2	Dioxyde de germanium
B_2O_3	Trioxyde de borom
As_2O_3	Trioxyde de arsenic
P_2O_5	Pentoxyde de phosphore
Na_2O	Oxyde de sodium
CaO	Oxyde de calcium
BaO	Oxyde de baryum
K_2O	Oxyde de potassium
Al_2O_3	Oxyde de aluminium
Fe_2O_3	Oxyde de fer (III)
TiO_2	Dioxyde de titane
MoO_3	Oxyde de molybdène
WO_3	Oxyde de tungstène
BeF_2	Fluorure de béryllium
ZnCl_2	Cholorure de zinc
BiBr_3	La bismuthine
CdI_2	Lodure de cadmium

Le symbole	Le nom de symbole
R_G	Le rayons Goldschmidt
R_C	Le rayons cationique
R_a	Le rayons anionique
F_a	Les force anionique
F_c	Les force cationique
H_r	Le critère de Hruby
S	Le facteur de stabilité
ΔT	Le critère de stabilité
T_g	Température de transition vitreuse
T_x	Température de début de cristallisation
T_p	Température de sommet du pic de cristallisation
T_f	Température de fusion
α	Le coefficient de dilatation
L_0	Longueur de l'échantillon à la température ambiante
L	Longueur de l'échantillon à la température T
ΔT	Différence de température entre T et température ambiante
ρ	La masse volumique du l'échantillon
M_{air}	Masse de l'échantillon dans l'air
ρ_{eau}	Densité de l'eau distillée
M_{eau}	Masse de l'échantillon dans l'eau distillée
V	La vitesse de propagation de l'onde
e	La distance entre deux l'onde
ΔT	Le temps mis par l'onde pour faire un aller-retour
E	Le Module de young
G	Le Module de cisellement

L	Le Module longitudinale
K	Le Module volumique
ν	Le Coefficient de Poisson
V_L	La vitesse de propagation longitudinale
V_T	La vitesse de propagation transversales
ρ	La masse volumique
H	La dureté
p	La charge d'indentation
H_V	La dureté Vickers
S	La surface de l'empreinte
A_P	L'aire de contact projetée
A_r	L'aire de contact réelle
h	Le profondeurs de pointe Vickers

Liste de Tableau

Tableau	le titre	page
Tableau (I.1)	Evolution du rapport Fc/Fa pour quelques halogénures formateurs	9
Tableau (II.1)	caractéristiques physicochimique des produits de départ	20
Tableau (III.1)	Variation des températures dans le série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20,25,30$).	45
Tableau (III.2)	Variation des températures dans le série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35,40$).	45
Tableau (III.3)	Coefficients de dilatation thermique des verres étudiés	50
Tableau (III.4)	Densité et volumes molaires des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$.	53
Tableau (III.5)	Densité et volumes molaires des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$	53
Tableau (III.6)	Modules élastiques des verres du système $\text{Sb}_2\text{O}_3- \text{Na}_2\text{O} -\text{ZnO}$	56
Tableau (III.7)	Modules élastiques des verres du système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$	56
Tableau (III.8)	Propriétés de l'étude.	64
Tableau (III.9)	Propriétés du matériau.	65
Tableau (III.10)	Actions extérieures (Géométrie fixe).	66
Tableau (III.11)	Actions extérieures (force 700N).	66
Tableau (III.12)	Informations sur le maillage.	67

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le matériau verre a fasciné depuis la nuit des temps. Son aspect translucide, les multiples couleurs qu'il peut revêtir, sa capacité de provoquer l'émerveillement et de susciter l'idée du sacré en ont fait un matériau de choix pour la décoration et l'embellissement des cathédrales du Moyen-Age. Pourtant, au fil des siècles, ces objets, utilisés bien dans le bâtiment que dans l'industrie de l'emballage, ou bien encore dans les secteurs de la lunetterie, des ampoules d'éclairage. Les progrès techniques et scientifiques de notre siècle ont considérablement élargi son champ d'application dans des secteurs de haute technologie, dans différents domaines (mécanique, médecine, génie civileetc).

Les verres traditionnels dont l'emploi s'est généralisés dans tous les domaines technologiques, sont formés à partir de silicates, borates ou phosphates. Il existe cependant beaucoup d'autres verres minéraux dont les éléments vitrificateurs majeurs sont différents: sulfures, chalcogénures, halogénures ou ammiages métalliques. Si l'on se limite aux oxydes, beaucoup de verres d'oxydes lourds ont été identifiés et décrits. Ce sont par exemples des verres de germinâtes, d'aluminates, de tellurites, de tungstates, molybdates, vanadates, antimonite. On les regroupe parfois sous l'appellation de "verres d'oxydes de métaux lourds" ou "Heavy Metal Oxide Glasses (HMOG)". Cette famille de verre fait actuellement l'objet de nombreuses études en raison de propriétés physiques remarquables. Parmi celle-ci on notera la conduction électrique, mais ce sont surtout les propriétés optiques qui ont focalisé le maximum d'attention.

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication : les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composants actifs. De nombreuses recherches ont donc été effectuées sur d'autres matériaux susceptibles de réunir les propriétés optiques, spectroscopiques et thermomécaniques requises pour réaliser un amplificateur optique.

Les verres d'oxyde lourds ont des indices de réfraction plus élevés que les verres ordinaires et leur fenêtre optique s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge. Récemment, les recherches se sont tournées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 qui fait partie des verres d'oxydes lourds. Ce verre possède une transparence dans l'IR jusqu'à $8\mu m$.

Dans le premier chapitre nous présentons les notions générales sur les verres en rappelant les définitions, élaboration de verre, l'état vitreux, classification selon Zachariasen et leur propriété. Une partie de ce chapitre est réservée à une vue sur l'oxyde d'antimoine.

Le second chapitre est consacré essentiellement à la description de différentes techniques mises en oeuvre pour caractériser les systèmes vitreux, Dans une première partie nous détaillerons les techniques de caractérisation thermiques que nous avons utilisées : DSC, et la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux mesures mécaniques : la dureté Vickers et les modules élastiques, et la masse volumique.....etc.

Le troisième chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation des verres des deux systèmes $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)ZnO$ et $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)PbO$. Une série d'échantillons dans ces derniers systèmes ont été choisis pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation des oxydes de zinc et plomb sur plusieurs propriétés physiques et mécaniques.

dans la dernière partie de cette étude on a essayé de faire une simulation d'un échantillon de verre à base de Sb_2O_3 pour estimer la tendance à la déformation à partir des résultats théoriques de plusieurs paramètres mécaniques tels que la limite de traction, la limite d'élasticité, la limite de compression, le module de élasticité, coefficient de Poisson, la masse volumique.

I -Introduction:

Le verre utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires, le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement améliorées au cours du temps en jouant d'abord sur la composition, la microstructure et la maîtrise de la surface puis, plus récemment, grâce à la mise au point de produits de plus en plus complexes (revêtements superficiels, matériaux vitreux hybrides...). Ce sujet, qui présente les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir.[1]

Qu'il donne lieu à des créations artistiques, qu'il s'intègre à l'architecture ou encore qu'il favorise le développement scientifique, le verre participe et témoigne de notre histoire sociale. Une histoire qui se clarifie d'exposition en exposition. Le verre, un médium à apprivoiser, d'événement en événement. Une année à ne pas manquer.

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage..), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques. Connus depuis longtemps pour leur utilisation dans le bâtiment, l'emballage, etc.... ces matériaux sont devenus au cours de ces dernières décennies l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique avec la réalisation de fibres optiques pour les télécommunications, fibres laser, guides d'ondes et autres dispositifs pour l'amplification optique, l'optoélectronique, etc....[1].

I.1-Le verre et son histoire :

Le verre, qui est aujourd'hui un matériau omniprésent dans notre quotidien, est connu à l'état naturel depuis la préhistoire. Pourtant, plusieurs millénaires ont été nécessaires pour maîtriser la fabrication de ce matériau et le rendre transparent. [1]

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour

réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX^{ème} siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée de connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple). [2]

I.1.1- Définition du verre :

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de côté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe au rayon x c'est -à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'y a pas aucune périodicité dans l'arrangement des atomes.

Pour mieux comprendre le verre il faut passer à la définition de l'état vitreux comme nous verrons plus tard. [2]

I.2- Définition de l'état vitreux :

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (Figure I-1) .

En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_f) deux phénomènes peuvent se produire: pour de traitement de durée infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cet état

décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3). [2]

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

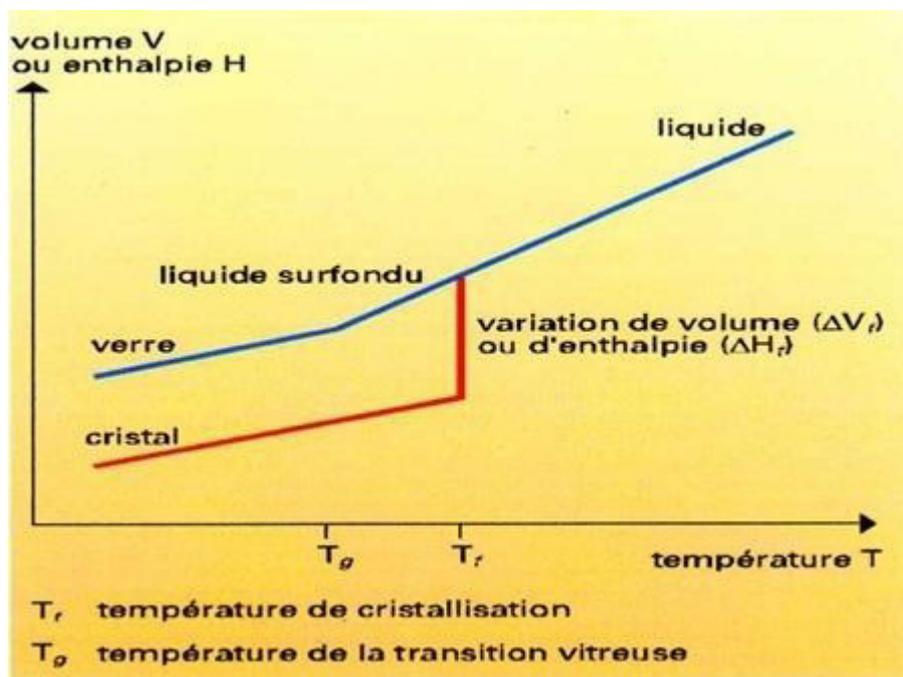


Figure (I.1): Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T Définition des températures caractéristiques. [2]

T_g : température de transition vitreuse.

T_f : température de fusion.

A chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température cependant; quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de 10^{13} , pour le verre silicaté. Donc selon Zarzycki on peut redéfinir le verre comme un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. [2]

I.3- Formation de verre et condition de vitrification :

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. Ils sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations concernant la nature de la liaison. Parmi ces modèles on citera les suivants : [3]

I.3.1-Modèle de Goldschmidt :

En 1926, Goldschmidt, influencé par les études sur les cristaux, tentait de prévoir l'existence des verres d'oxyde monocomposants en calculant la valeur du rapport des rayons cationique et anionique au rapport :

$$R_G = R_{\text{cation}}/R_{\text{anion}}$$

Pour des valeurs de R_G élevées (> 0.30), on observe que la vitrification est difficile. Pour les valeurs inférieures, on obtient facilement des verres. [3]

I.3.2-Modèle de Zachariasen :

En 1932 Zachariasen a repris le problème de BeO . Il était fondée a son analyse sur les considérations suivants:

- Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblable.
- Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement.

Zachariasen avait proposé des quatre conditions essentiels aux quels devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde A_xO_y .

- 1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygène forment ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraèdre).
- 2- Ces polyèdre ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.
- 3- Aucun oxygène échange à plus de deux cations A.
- 4- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Les règles précédent sont proposées pour les oxydes simples et lorsqu'on ajoute aux ces oxydes des oxydes alcalin M_2O ou alcalino-terreux MO il faut que:

L'échantillon contienne un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs).

Certaines atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas avec d'autres cations M.[4]

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

I.3.2.1- Les oxydes formateurs de réseau:

Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « pontant », sommet commun à deux tétraèdres. [3]

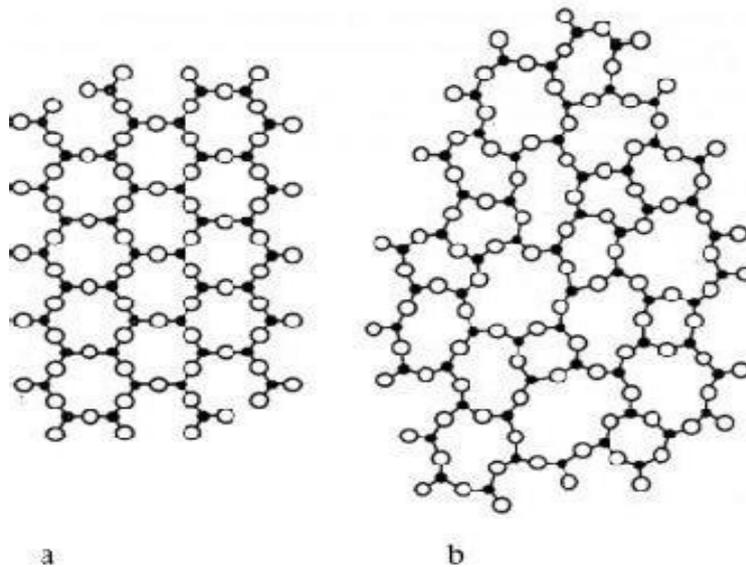


Figure (I.2): Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ● : Si, ○ : Oxygène .[4]

I.3.2.2-Les oxydes modificateurs de réseau:

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin (Li_2O , Na_2O et K_2O), et les alcalino-terreux (CaO , BaO) ces oxydes ne peuvent former verre à eux tout seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités. [4]



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

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

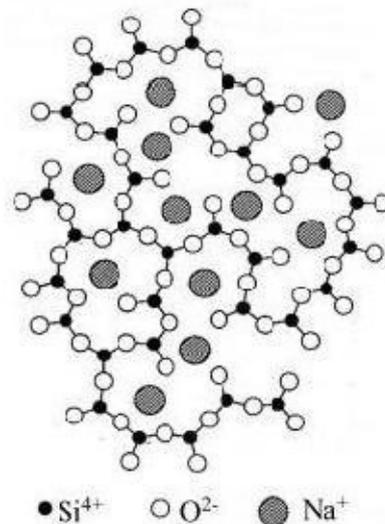


Figure (I.3): représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique)
(Zachariasen-Warren). [4]

I.3.2.3-Les oxydes intermédiaires de réseau:

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivant: Al₂O₃, Fe₂O₃, PbO, TiO₂, ZnO, MoO₃, WO₃. Suivant la composition du verre, ils se comportent, soit comme des formateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge (ils briseront les liaisons pontant pour former leurs polyèdres).

Aussi plusieurs critères ont été proposés ; ainsi pour Smekal qui a relié la faculté de la vitrification par la présence des liaisons mixte (ions covalents). Pour Stanworth, il a suggéré que la vitrification est en rapport avec le degré de covalence et finalement, pour Sun elle était corrélée à la force de liaison. [4]

I.3.3-Modèle de Poulain :

En (1989) suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, Poulain a proposé un nouveau modèle concernant les verres multicomposants halogénés Selon Poulain, le verre est 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. L'auteur propose le critère suivant:

$$2.5 < F_c/F_a < 10$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tableau. I.1). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques. [3]

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F _c /F _a	9.6	6	6.1	4.8

Tableau (I.1) : Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs.[3]

De nos jours, l'appellation de formateur est donnée à tout composé qui constituera le réseau vitreux d'un verre, même si par lui-même, il n'en donne pas. Par exemple, l'oxyde de tellure, TeO₂, porté à l'état liquide, puis trempé à 10⁴ °C/s, ne donne pas de verre. Par contre, si on lui associe un modificateur tel que BaO, il formera un verre.

I.4- Familles de Verre:

I.4.1-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.

Les roches vitreuses les plus connues sont les obsidiennes (Figure I-4) 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. [5]



Figure (I.4): «Fer de lance» tsimshian en obsidienne, du Yukon et de l'Alaska
Le long de la Côte du Pacifique (1937).[5]

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.

I.4.2-Verres artificiels

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique.

Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.[5]

I.4.3-Verre d'oxyde:

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart des verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

a) Verre de silice:

Les verres de silice sont le plus importants et représentent plus de 9.5% du tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée (1750-2000° C), constitué par un

assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{m}$. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de $10^{-7} (\text{K}^{-1})$ qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.[5]

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,...

b)-Verre sodocalcique:

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70%mol de SiO_2 , 20%mol de Na_2O et de 10 (% mol) de CaO . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électrique et en bouteille).

c)- Verres de borates:

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuse verre industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Les boroaluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique. La famille de borosilicate du système $80\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et leur bonne résistance chimique.[5]

d)-Verre de phosphate :

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres

phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' Er^{3+} . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts). Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. Des séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

e)-Verres de Germinâtes :

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières.

Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour la télécommunication à longue distance.

I.4.4 -Verre d'oxydes lourds:

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes: PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractifs plus élevés et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectives), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.[5]

I.4.5-Verre de Chalcogénures:

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul.

ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As). Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre 100-

300C° et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérogaphie,...).[5]

I.4.6-Verre d'Halogénures:

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iode ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme:

ZnCl₂, BiCl₃, CdCl₃, ou d'autres verres halogénés comme: ZnBr₂, PbI₂. Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique .

I.4.7-Verres de Fluorures:

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F⁻ très voisin de l'ion O⁻² (RF= 1,285; RO⁻²=1,35). Les verres de BeF₂ et les fluoroberyllates forment des verres iso-structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système BaF₂-CaF₂-AlF₃-BeF₂ ont été proposés. La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF₄ UF₄ MnF₂ ScF₃. La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à 1µm dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.[5]

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN:

53ZrF₄ + 20BaF₂ + 4LaF₃ + 3AlF₃ + 20NaF ou le ZBLA: 57ZrF₄ + 36BaF₂ + 4LaF₃ + 3AlF₃.

Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

I.4.8-Verre Organiques:

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol.

Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus

de 2 μm . En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications (1,5 μm) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.[5]

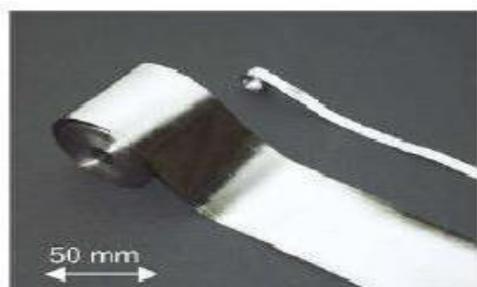
I.4.9-Verre métallique:

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

a) *Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition:* Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. [4]

b) *Alliage métal-métal:* On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$ Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés la plus intéressante est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.[2]

Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (Figure I-7)



Figures (I.5) : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium,
Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.[1]

I.5- L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux:

I.5-1 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine:

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

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

Brogen et Kigh. Moe en 1956 ont pu former un verre Sb_2O_3 pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau .Hedden et Kind ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ avec ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$).

D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que

$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$). Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ont démontré leur qualité dans l'optique infrarouge.[4]

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la

mise en œuvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ (avec R:cation monovalent ou divalent, X:F, Cl, Br ou I); dont le verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ possède des qualités meilleures. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$. Quand à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi,

Michel Poulain pour sa part a mis en évidence $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-PbCl}_2$ (ou PbBr_2 , ou PbI_2), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant PbCl_2 et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine.[4]

Des recherches ont été aussi menées sur la combinaison $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique. Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme ($\text{ZnO}, \text{CdO}, \text{WO}_3, \text{MoO}_3$, ou PbO). D'autres systèmes alkali- antimoniate comme $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique. À raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été menées pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optiques .

I.5-2 Structure d'oxyde d'antimoine:

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

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantite); le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entervalence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb_4O_6 occupant les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi-chaînes sont pontées entre elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine. Ces trois structures sont schématisées sur la (Figure I-2)[4]

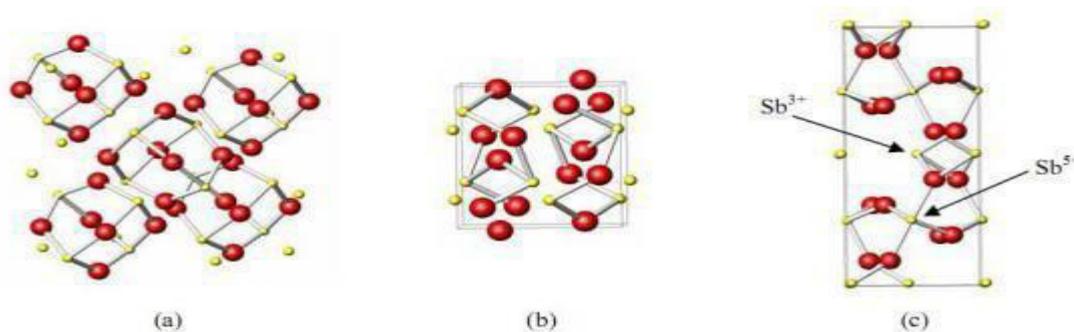


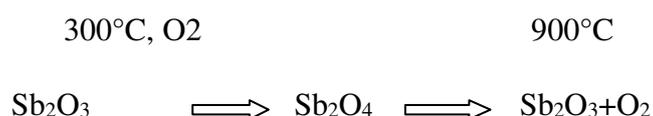
Figure (I.6): Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine .[3]

I.5-3 La transition sénarmontite-valentinite:

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse température a été le sujet de plusieurs recherches. Jöns et al ont calculé une valeur de $T=650^{\circ}C$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de $600^{\circ}C$ peut donner la sénarmontite.[4]

I.5-4 L'oxydation :

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



I.5-5 Les propriétés physiques de Sb_2O_3 :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs . Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) .[4]

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

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants [4] :

a)-Point de fusion:

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

b)-Masse molaire: 291.52g/mol.

c)-Point d'ébullition: $1425^\circ C$ (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).

d)-Densité: 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).

e)-Tension de vapeur: 133Pa à 574 °C.

f)-Densité de vapeur (air=1): 19,8 à 1560C°.

I.5-6 Propriétés chimiques:

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique .

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altère au contact d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition des verres et de la solution alternante. Ce mécanisme est lent à température ambiante .[4]

I.5-7 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine:

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

- ✓ Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μm .
- ✓ Présentent des indices de réfraction supérieure à 2.
- ✓ Une bonne stabilité thermique.
- ✓ La température de synthèse de verre est au alentour de 800°C suffisamment basse

Comparativement au verre de silice (1700°C) .[4]

I.6-conclusion:

dans ce chapitre vue généralité sur les verres ,l'étude théorique contient les titre important :

la definition de verres , la structure des nouveaux verres a base d'oxydes d' antimoineetc
la plupart de transformation que change les caractéristique physiques des nouveaux verres a base d'oxydes d' antimoine à cause de changement de tempirateur.

Bibliographie :

- [1] Majda Hamzaoui. Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique (2013).
- [2] Samiha Mellaoui Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine (2013).
- [3] Soltani Mohamed Toufik. Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes Sb_2O_3 - M_2O - XO (2005).
- [4] Guezzoun Hanane Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 (2012)
- [5] Bachiri Abdelkader etude des proprietes mecaniques des verres oxygenes et oxyhalogenes (2012).

II– Introduction :

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description de différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux. Dans une première partie nous détaillerons les techniques de caractérisation thermiques que nous avons utilisées : DSC, et la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux mesures mécaniques : la dureté Vickers et les modules élastiques, et le masse volumique.....etc.

II.1: Synthèse et préparations des verres :

II.1.1-Produis de départ :

Les oxydes de départ sont utilisés dans la synthèse des verres ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Acros, Merk ou Fluka.

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

Produit	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	T _f (°c)	Solubilité
Sb ₂ O ₃	291.5	5.67 (Valentinite) 5.2 (sénarmontite)	656	Très faible solubilité dans l'eau. Insoluble dans le solvant organique
Na ₂ CO ₃	105.99	2.25	851	Très soluble dans l'eau, insoluble dans éthanol
K ₂ CO ₃	138.21	2.428	891	Très soluble dans l'eau.
WO ₃	231.84	7.2	1473	Soluble dans l'eau.
Co ₃ O ₄	240.80	6.11 g/cm ³ ;	1,830	Très faible solubilité dans l'eau.

Tableau (II.1) : caractéristiques physicochimique des produits de départ [1]

II.1.2- Choix de creuset :

Il dépend de la nature des composées utilisées et de leur température de fusion. La synthèse de verre d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creuset.

Creuset en sodocalsigue: Ce type des creusets sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur à 40% (mol) dans la composition de verre. Ils sont déformés lors de synthèse de verre. La température de ramollissement de ce creuset est voisine de 800°C.[1]

Creuset en silice: Si la fusion du mélange n'est pas atteinte, on fera recoure aux creusets de silice, qui peuvent résistés à température de fusion supérieure à 1200°C.

Creuset en carbone vitreux: Ce type de creusets est utilisé pour les mesures optiques.

Tous nos échantillons de verre ont été synthétisés dans des creusets en sodocalcique; Ils sont déformés lors de la synthèse des verres.

II.1.3-Synthèse et mise en forme:

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 3 ou 5g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'erreur commise sur les pesées étant 1mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stoechiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN PLS360-3 Figure (II-1) de précision 10-3g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets sodocalcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre.[1]



Figure (II.1): Balance KERN PLS360-3

II.1.3.1-La fusion de verre:

Le creuset est chauffé à température voisinant 900 C° sur une flamme d'un bec benzène. L'oxyde de lithium qu'est ajouté sous forme de carbonate donnant lieu à des composés oxydes par dégagement de CO₂, visible sous forme de fumée après barbotage dans le bain de fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes compte des la fusion totale du bain - visible à travers le creuset- cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collées sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.

L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu,

pour cela, deux modes de trempe sont généralement utilisés :

- a. le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque. Le verre obtenu sera sous forme de lamelle de 0.5 mm d'épaisseur.
- b. Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ quatre heures à une température égale à $T_g-20^\circ\text{C}$.

Nous avons utilisé le mode de trempe (ii) pour obtenir du verre massif avec des épaisseurs voisinant 20 mm. [1]

II.1.3.2-Recuit du verre:

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

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au dessous de T_g), pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidit avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante. On a utilisé une étuve de type Heraeus qui a une température maximale de 310°C voir la Figur (II.2)



Figure (II.2): Etuve de type Heraeus

II.1.3.3-polissage du verre:

Les mesures élastiques et optiques nécessitent d'avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide des polisseuses. Premièrement, on a utilisé une machine de type Presi Mecapol P 260 voir la figure (II-3) à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin).



Figure (II.3): Polisseuse de type Presi Mecapol P 260

Pour obtenir un état de surface de haute qualité nous avons utilisé une autre machine polisseuse . Le polissage dans ce cas a été effectué à l'aide de la poudre d'alumine diluée dans l'eau distillé. La grosseur de la poudre est de $0.04\mu\text{m}$.

II.2- Analyse calorimétrique différentielle à balayage – DSC:

- Présentation :

L'analyse thermique est une ancienne méthode d'exploration de la matière. Son intérêt n'a été mis en évidence qu'en 1887 par l'œuvre de Henry Le Chatelier sur les argiles. Les études qui ont suivi, ont montré qu'une comparaison des effets thermiques apporte des renseignements quantitatifs et qualitatifs d'une grande importance.

Elle permet de suivre le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Ce qui 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 ses 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 que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations du flux thermique de l'échantillon.

Les caractéristiques thermiques telles que les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et les températures de fusion de nos échantillons de verres ont été déterminées par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux.

L'appareil que nous avons utilisé est une DSC Q20 (TA Instruments) avec une vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ (voir Figure II.4).[2]



Figure (II.4) : DSC Q20 (TA Instruments).[2]

Cette technique donc permet de peindre l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mise en contact avec les thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir Figure II.5).

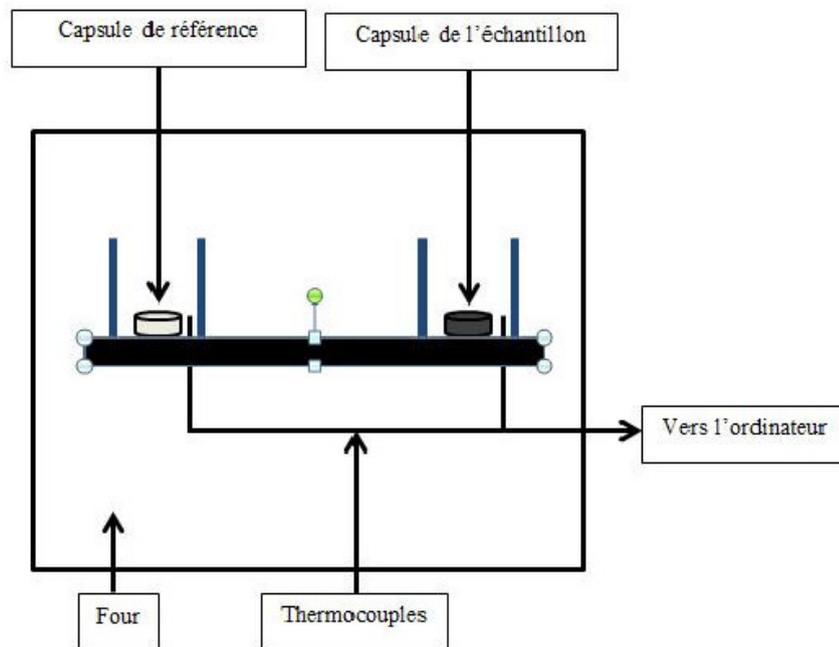


Figure (II.5): Schéma d'une cellule DSC.[2]

Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur présente l'enthalpie associée à un changement chimique ou physique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique.

II.2.1-Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f :

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de chauffe régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base. A la température de transition vitreuse T_g qui est la caractéristique essentielle du verre, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C_p du solide au C_p du liquide) correspond à la "transition vitreuse". L'échantillon vitreux au passage de cette température T_g , se comporte comme un matériau mou, avant la température de transition vitreuse T_g , la viscosité du verre est infinie (état solide).[2]

à T_g la viscosité est de 10^{13} poises (définition de la T_g) et au-delà, la viscosité diminue continûment et progressivement avec la température. C'est ainsi qu'au-delà de sa température de transition vitreuse T_g , le verre peut être mis en forme. Lorsque la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation (elle se caractérise en analyse thermique par un pic exothermique). La cristallisation a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation totale T_p au sommet du pic exothermique. 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 note alors T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion.

Il faut préciser par ailleurs 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 (Figure II. 6).

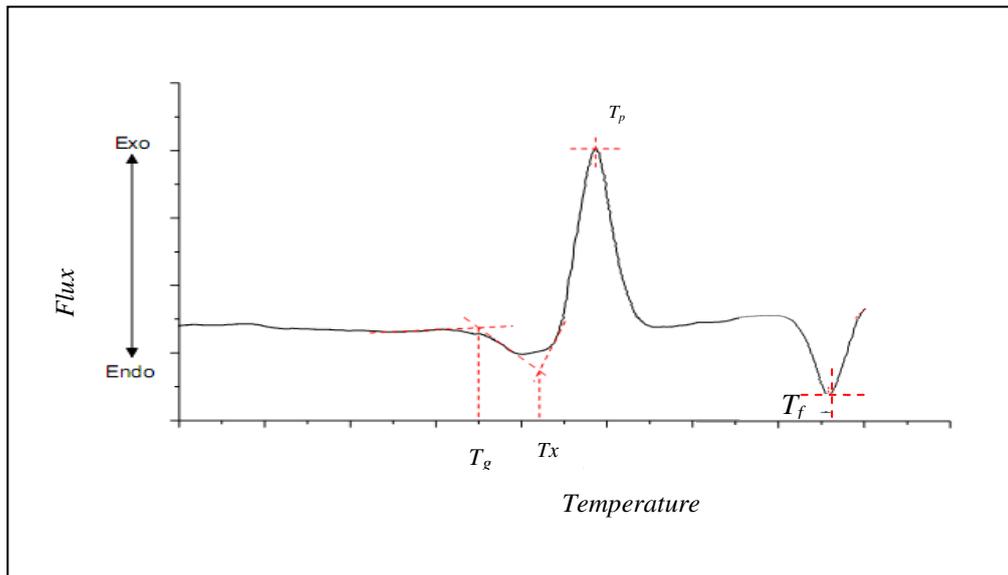


Figure (II.6) : Courbe DSC du verre 60Sb₂O₃-20Li₂O-10ZnO-10PbO.

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au- dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques.

- ✓ Un premier facteur dit critère de Hraby (H_r) qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante:[2]

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées jusqu'à 550°C maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion T_f comme il est observé sur la (Figure II.6).

- ✓ Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression:[3]

$$S = \frac{(T_P - T_X)(T_X - T_g)}{T_g}$$

✓ On utilise enfin un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage). Il ne faut pas perdre de vue que certains paramètres peuvent intervenir sur les valeurs des températures caractéristiques lors de la synthèse :

- homogénéisation.
- température de synthèse.
- la rapidité de la trempe.
- masse réduite de l'échantillon.

Pour la stabilité vis-à-vis de la dévitrification, on peut prendre en considération le rayon ionique des nouveaux cations introduits dans la composition du verre, leur charge ou leur pouvoir polarisant .

II.3- Dilatation thermique linéaire:

- Présentation :

La dilatation thermique des matériaux est une conséquence directe de l'allongement des liaisons interatomiques provoqué par l'augmentation de l'agitation thermique avec la température. Dans le cas particulier des verres, l'étude de la dilatation thermique est intéressante pour deux raisons principales. Tout d'abord pour l'élaboration des fibres optiques il est nécessaire d'accorder les verres de cœur et de gaine pour que leurs dilatations soient les plus proches possibles. En effet, si ces verres se dilatent trop différemment, des contraintes mécaniques importantes vont apparaître à l'interface cœur-gaine et engendrer des fissures voire des ruptures à cette interface. D'autre part, l'étude de la dilatation au voisinage de la transition vitreuse permet d'étudier le phénomène de relaxation structurale du verre. On observe, juste avant la T_g , une diminution apparente de la dilatation qui correspond à une relaxation structurale du verre qui conduit à une compensation de la dilatation. Il est donc important de bien connaître la dilatation des verres, autant pour la recherche fondamentale que pour sa mise en œuvre industrielle.

On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire α . Expérimentalement, la détermination de α repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{(L-L_0)}{L_0 \Delta T}$$

Avec

L : longueur de l'échantillon à la température T .

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

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La connaissance de ce paramètre physique se révèle importante. En effet, il détermine d'une part la résistance du verre aux chocs thermiques, d'autre part il influe sur la valeur du coefficient dn/dT qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température. Il faut noter que plus le coefficient de dilatation d'un verre est faible plus sa résistance aux chocs thermique n'est grande.

L'analyse Thermo Mécanique (TMA) permet de déterminer non seulement le coefficient linéaire de dilatation thermique α , mais aussi les températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométrique.

II.3.1-Principe expérimental de mesure:

Les mesures de dilatation ont été effectuées via l'analyseur thermomécanique « TMA 2940: Thermal Analysis Instruments ». Un soin particulier est apporté à la préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles. Les échantillons sont de forme cylindrique d'un diamètre compris entre 5-10 mm et d'une hauteur entre 4-8 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de 4°C/min et sous une faible charge appliquée d'une force de 0,1 N. Le chauffage est effectué sous atmosphère inerte d'argon (Ar) entre la température ambiante jusqu'à $T = T_g - 10^\circ\text{C}$. Pendant le chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement de l'échantillon sous influence de la montée en température. Les résultats sont exprimés tel que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation de l'élongation $(L - L_0)/L_0$ en fonction de la température et cela avec une erreur d'environ $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. (La Figure II.7) .

courbe typique de dilatométrie avec l'évolution de la dilatation relative $(L - L_0) / L_0$ suivant la température.

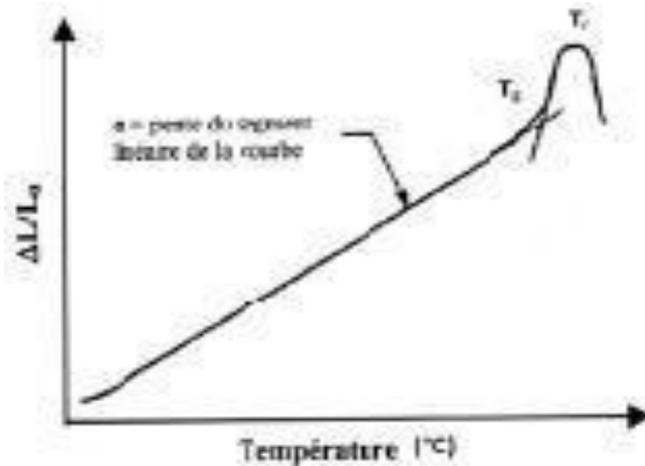


Figure (II.7) : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.

T_g : température de transition vitreuse dilatométrique.

T_r : température de ramollissement dilatométrique.

II.4-Masse volumique :

- Présentation :

La masse volumique ne constitue pas une caractéristique majeure, mais par contre, elle a une grande importance pour le calcul d'autres propriétés, notamment le module d'élasticité, elle est très utile pour les contrôles de production, comme elle nous précise le rôle que peut jouer les différents constituants dans les réseaux vitreux. On peut la mesurer par la méthode du pycnomètre qui permet en travaillant soigneusement d'atteindre la quatrième décimale. L'autre méthode est celle de la poussée hydrostatique. Les deux méthodes ont été utilisées dans ce travail.

II.4.1-Principe expérimental de mesure:

II.4.1.1-Méthode de pycnomètre :

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS à déplacement d'hélium (He). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1 cc, 3.5 cc, 10 cc). Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante (Figure II.8). L'échantillon pesé (masse ≥ 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné de deux billes dont le volume est initialement connu. L'appareil

perme de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui a pu intervenir sur un même échantillon. Elle est de $\pm 0.001\text{g/cm}^3$.



Figure (II.8) : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.

II.4.1.2-Méthode de poussée d'Archimède :

L'échantillon est pesé à l'air (M_{air}), puis dans l'eau distillée (M_{eau}). L'échantillon immergé dans l'eau distillée subit une poussée ($M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}$), proportionnelle à son volume. La masse volumique du l'échantillon est donné par l'expression :

$$\rho = \frac{M_{\text{air}} * \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{air}} * M_{\text{eau}}}$$

Avec:

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

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée.

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

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

II.5-Modules Elastiques:

Définition:

Le verre a été considéré comme un solide élastique c'est-à-dire que lorsqu'on soumit le verre à un effort mécanique dans la limite d'élasticité est complètement réversible. Le constante de proportionnalité entre le contrainte appliqué et la déformation est appelé le module.

Selon le type de déformation il y a des différents modules . Les modules élastiques usuels sont généralement: Module de Yong (E), module de rigidité (K), module de cisaillement (G), module longitudinale (L) et coefficient de Poisson (ν).

Sous une contrainte de traction, il apparaît un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E (module d'Yong).

Si en exerçant une pression sur toutes les faces, cela conduit à une compression, définissant le module de rigidité K.

Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement. Le module correspondant G a reçu beaucoup de dénomination: module de cisaillement, de glissement et de torsion.

Le module longitudinal L exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet d'une contrainte longitudinale.

Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson ν . [5]

II.5.1-Principe expérimental:

On a procédé à la mesure des propriétés élastiques par l'échographie ultrasonore en utilisant un montage dit : Pulse-écho. Cette technique est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de MHz.

Dans la méthode pulse-écho, les transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs à la fois) (Voir la figure II-9) génèrent une impulsion mécanique d'excitation de 15 MHz transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. Sur l'écran de l'oscilloscope; le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore.

sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur. La mesure du ΔT (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation:

$$V = \frac{2e}{\Delta T}$$

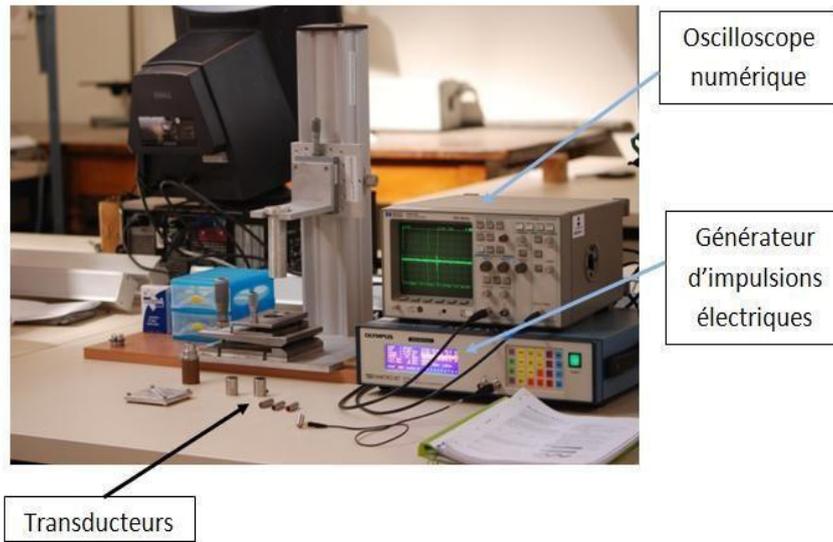


Figure (II-9): Montage des mesures élastiques

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

✓ Module de young [G Pa]:
$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$$

✓ Module de cisellement [G Pa]:
$$G = \rho * V_T^2$$

✓ Module longitudinale [G Pa]:
$$L = \rho * V_L^2$$

✓ Module volumique [G Pa]:

$$k = \frac{\rho}{3}(3v_l^2 - 4v_t^2)$$

✓ Coefficient de Poisson:

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$$

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

V_T : la vitesse de propagation et transversales [m/s].

ρ : la masse volumique [g/cm^3].

II.6- la dureté

Le principe de l'essai consiste à faire appliquer une charge P à la surface de l'échantillon étudié par l'intermédiaire d'un indenteur de géométrie connue, les dimensions de l'empreinte résiduelle permettent d'évaluer la dureté.

La dureté définie par la pression moyenne au contact, soit le rapport entre la force appliquée à la surface de l'échantillon. On définit alors la dureté:

$$H = \frac{P}{s}$$

La mesure de la dureté par indentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen de mesure des propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille figure(II.10).[1]

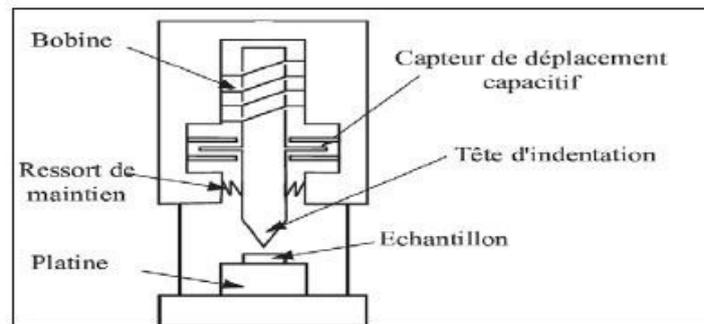


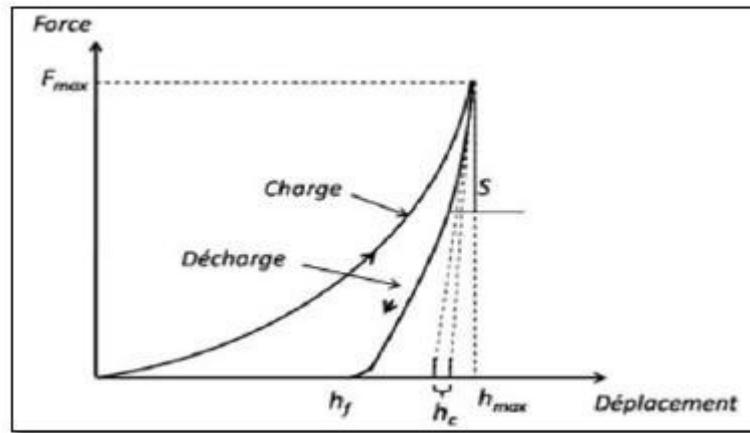
Figure (II.10): Principe de montage d'un nanoindenteur.[1]

Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur d'indentation.

Il existe deux modes de fonctionnement d'une expérience d'indentation :

- en contrôle de force ou en contrôle de déplacement.
- Le choix dépend du comportement mécanique du matériau.

La courbe de charge-décharge la plus couramment observée sur un matériau élastoplastique est représentée sur la figure (II.11).



Figure(II.11) : Courbe théorique d'indentation d'un matériau Elastoplastique (charge - décharge).[1]

II.6.1-Nano-indentation:

La nano indentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. Le pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3mN et 500mN Figure (II.12).



Figure (II.12) : Nanoindentation Hysitron Ti-950 [3]

Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe.

II.6.2. Géométrie des indenteurs:

Il s'agit généralement de pointes en diamant mais certaines d'entre eux, comme les pointes sphériques, peuvent être en sphère.

On distingue deux types de pointe :

- les pointes de symétrie axiale : pointes coniques de révolution et sphériques.
- les pointes de type « cône pyramidal » : pyramides à trois faces (Berkovich, Coin-cube), pyramides à quatre faces : Vickers et Knoop.

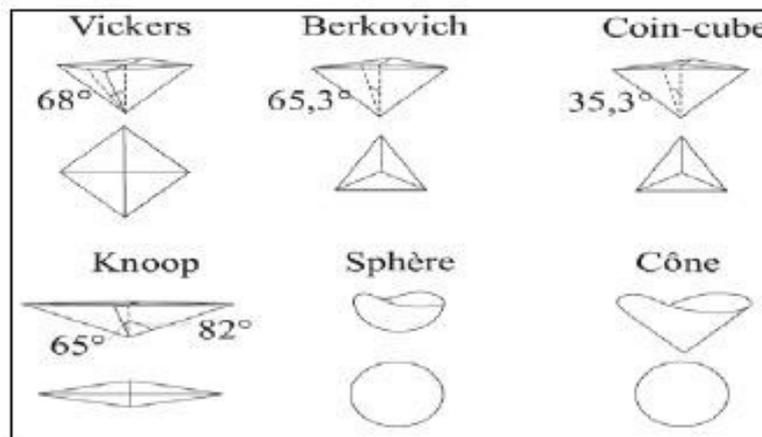


Figure (II.13) : Les différentes pointes d'indentations normalisées[3]

On définit dans un premier temps A_r comme étant l'aire de contact réelle entre la pointe et l'échantillon, L'aire de contact projetée A est la projection de A_r sur la surface initiale de l'échantillon, Afin d'estimer l'aire de contact projetée A_p indispensable au calcul des propriétés mécaniques, il faut connaître sa relation en fonction de la profondeur de pénétration (notée h) en effet, on estime ici être dans le cas idéal (pointe parfaite et matériau non élastique).

La relation entre A_p et h ainsi qu'entre A_r et h dépend de la géométrie de la pointe.

Les pointes pyramidales sont caractérisées par leur demi angle de cône équivalent, ce qui simplifie les calculs en théorie du contact de Hertz. On définit α comme le demi-angle du cône qui aurait le même rapport A_p/h^2 que la pyramide.

Dans la suite nous déterminerons dans le cas de pointes parfaites A_r , A_p , ces indicateurs doivent s'exprimer en fonction de la profondeur de pénétration h . En réalité, ces calculs ne sont valables qu'en première approximation. Il faudra prendre en considération le rayon de courbure des pointes ainsi que les défauts de fabrication et de fissure.

➤ Pointes pyramidales**a. Pyramides à trois faces**

Les pointes pyramidales à trois faces se résument essentiellement aux indenteurs Berkovich et Coin-cube Figure (II.14) .

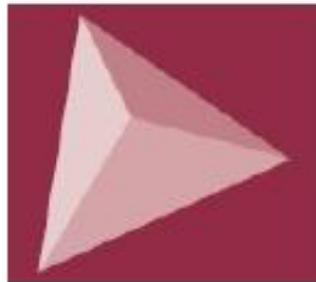


Figure (II.14) : Représentation d'un indenteur à base triangulaire.[4]

b. Pyramides à quatre faces**- Pointe Vickers**

L'indenteur Vickers est historiquement la première pointe d'indentation et reste aujourd'hui standard pour la micro-indentation et la macro indentation. Elle est utilisée en nano-indentation avec de grandes charges de façon à obtenir des résultats comparables à ceux de micro-indentation Figure (II.15) .

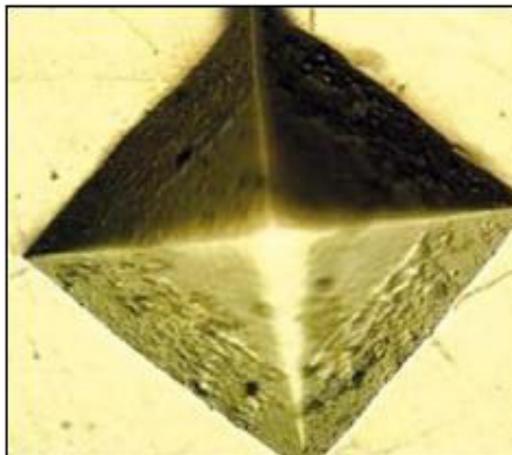


Figure (II.15) : Pointe Vickers

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136° . L'empreinte a donc la forme d'un carré , on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

II.6.3.Principe expérimental de mesure:

L'appareil utilisé est un microduromètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe (Figure II.16). Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ($m = 100g$) pour une durée $t=10s$. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur (d) de la diagonale de la base carrée de l'empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs (d_1) et (d_2) des deux diagonales (Figure II.17) est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation:[1]

$$H_{\theta} = \frac{P}{S} = \frac{2 P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1.84 \frac{P}{d^2} .$$

Avec :

P : charge d'indentation (kg).

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

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

θ : valeur de l'angle au sommet du diamant (136°).

H_{θ} : dureté Vickers est exprimée en kg/mm^2 .



Figure (II.16) : Microduromètre Matsuzawa MXT 70.

L'aire de contact projetée A_p est donné directement:

$$A_p = 4 \tan^2 68^\circ h^2$$

L'aire de contact réelle A_r est donnée par :

$$A_r = \cos 68^\circ h^2$$

Il est à noter que le rapport A_p/h^2 de la pointe Vickers est très semblable à celui de la pointe Berkovich. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'angle d'ouverture de la pointe Berkovich ($65,03^\circ$) a été choisi.

L'empreinte d'un indenteur Vickers résultante est représentée sur la figure suivante (II.17).[1]

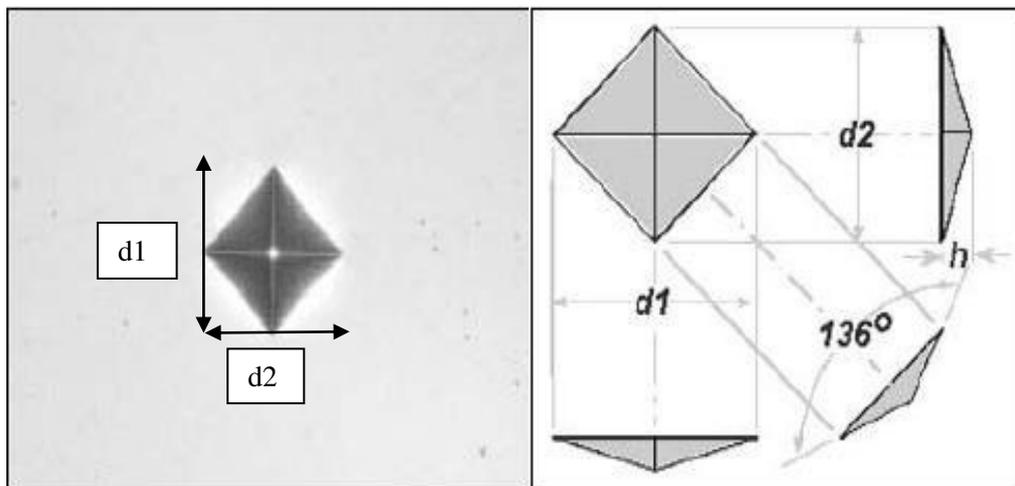


Figure (II.17) : Empreinte Vickers vue dessus.[1]

En raison de leurs quatre faces, les pointes Vickers utilisées en nano-indentation ont typiquement des rayons de courbure supérieurs à 500 nm, ce qui les rend peu appropriées dans le cas de profondeurs h inférieures à 200 nm. On utilise donc les pointes Vickers à de fortes forces (supérieures à 10 Mn) afin de faire le lien avec la micro-indentation.

Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. Une valeur moyenne a été calculée à partir d'une dizaine de mesures successives réalisées pour chaque échantillon. L'erreur relative sur les valeurs de la micro dureté Vickers est due principalement à l'erreur sur la lecture des valeurs des diagonales qui est estimée à environ : $\Delta d = \pm 0.5 \mu m$.

II.7- conclusion:

dans ce chapitre vue la préparation des nouveaux verres a base d'oxydes d' antimoine et leur different temperature (T_g, T_x, T_p, T_f) ona obtenir par la parail (DSC).
et enplus vue les carecterstique mécanique de verre : La Dilation thermique linéaire , La Masse volumique, LeModule Elastiques , La dureté Vickersetc.

Bibliographie :

- [1] H. Scholze. Le Verre : Nature, Structure et Propriété. 2ème édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [2] A. Hruby, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA (Differential Thermal Analysis). Czech. J. Phys., 22 (11), 1187-1193, (1972).
- [3] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 11. 19-20, (1987).
- [4] M. Poulain, Nature. 293, 279, (1981).
- [5] J. Blitz, Fundamentals of ultrasonics. 2nd de. New York : Plenum Press, (1967).

III -Introduction:

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) sont attractifs de par leurs propriétés spécifiques .

Il s'agit dans notre cas de verres à base d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , En effet, Sb_2O_3 participe à la formation du réseau vitreux avec l'unité structurale Sb_2O_3 qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes et une paire d'électrons libres.

La déformation de cette paire est considérée comme source de la susceptibilité optique non linéaire particulière de ces verres.[1]

On peut également citer le fait qu'ils présentent un indice de réfraction supérieur à deux et une transparence dans l'infra rouge jusqu'à 8 micromètres.

Nous avons étudiés en particulier les deux systèmes ternaires Sb_2O_3 - Li_2O - ZnO et Sb_2O_3 - Li_2O - PbO . Un large domaine de vitrification a été mis en évidence. Ces verres ont été synthétisés par la technique classique de fusion coulée en creuset de silice et ce sous atmosphère ambiante.

Deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale:

$(80-x)Sb_2O_3$ - $20Li_2O$ - $(x)ZnO$ avec $(x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ et } 30)$ et $(80-x)Sb_2O_3$ - $20Li_2O$ - $(x)PbO$ avec $(x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 \text{ et } 40)$.

III.1-Résultats expérimentaux Dans les deux séries de verres:

Dans les deux séries de verres des systèmes $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ et $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$, l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de plomb (Figure III.1) et l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de zinc (Figure III.2) respectivement. SLPb et SLZ sont les acronymes donnés aux verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ et $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$ pour le quel le taux de substitution x est exprimé en pourcentage molaire (% mol.). La couleur des verres change graduellement du jaune claire au marron sombre avec l'augmentation de la quantité de PbO, par ailleurs les verres contenant ZnO conserve pratiquement la couleur jaune claire.

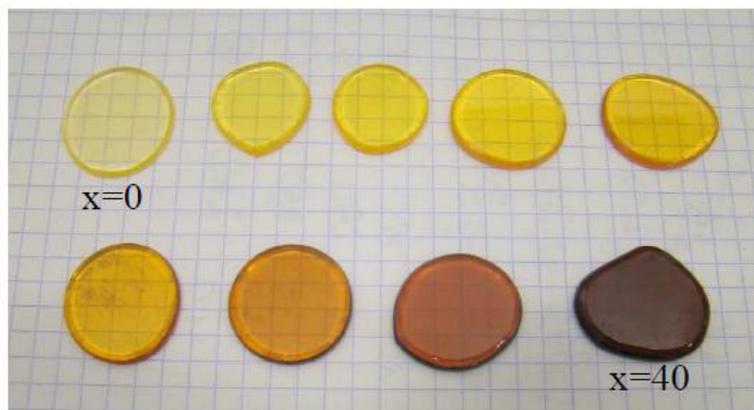


Figure (III.1): Photographie des échantillons du système SLPb
 $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$

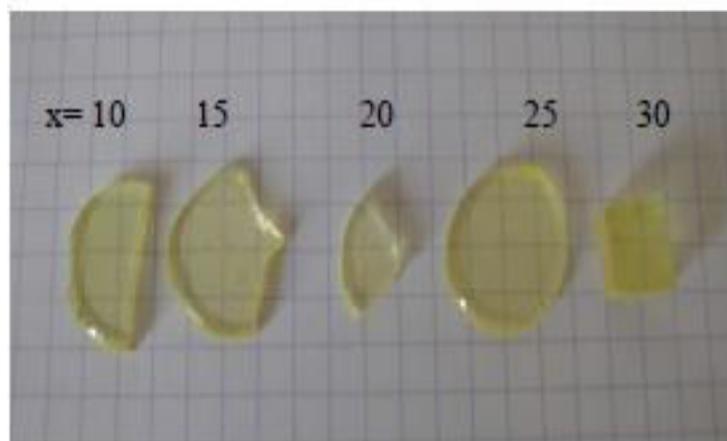


Figure (III.2) : Photographie des échantillons du système SLZ
 $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$

III.2-Caractérisation:

III.2.1-Températures caractéristiques:

❖ Résultats expérimentaux:

Les températures caractéristiques : Température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x , température du sommet du pic de cristallisation T_p , Température de fusion T_f , ont été mesurées par DSC. Les différentes études ont été faites en utilisant une vitesse de chauffe $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et la précision sur les températures caractéristiques de verre est estimée à $\pm 2^\circ\text{C}$.

La température de transition vitreuse est une mesure de la température, à laquelle la viscosité du système atteint la valeur de 10^{+13} poises. Sa valeur est corrélée à la rigidité du réseau et dépend de son degré d'inter-connectivité. L'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité des liaisons.[1]

Le but principal de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification. ont été déduits pour les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ Nous n'avons pas pu enregistrer les pics de cristallisation des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$ au-delà de 500°C suite à la limite de la DSC utilisée pour les analyses thermiques. Les critères de stabilité n'ont pas pu être évalués justement à cause de l'absence du pic de cristallisation, du moins dans l'intervalle de température considéré. Les caractéristiques thermiques des verres sélectionnés des deux ternaires $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$ ($x=0,5,10,15,20,25,30$) et $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ ($x=0,5,10,15,20,25,30,35,40$) sont rassemblées dans le (Tableau III.1 et III.2) respectivement avec leurs compositions en pourcentage molaire.

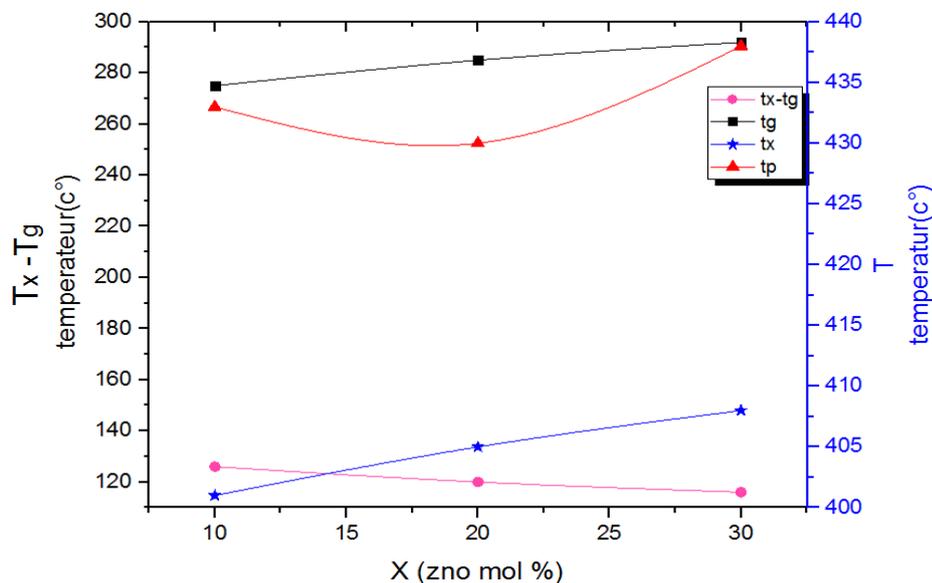
Echantillon N°	Sb ₂ O ₃ (mol%)	Li ₂ O (mol%)	ZnO (mol%)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S
SLZ0	80	20	0	269	390	421	121	13,94
SLZ 5	75	20	5	270	395	426	125	14,35
SLZ 10	70	20	10	275	401	433	126	14,66
SLZ 15	65	20	15	284	402	431	118	12,04
SLZ 20	60	20	20	285	405	430	120	10,45
SLZ 25	55	20	25	287	407	433	120	10,87
SLZ 30	50	20	30	292	408	438	116	11,97

Tableau (III.1) : Variation des températures dans le série (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-(x)ZnO (x=0, 5, 10, 15, 20,25,30).

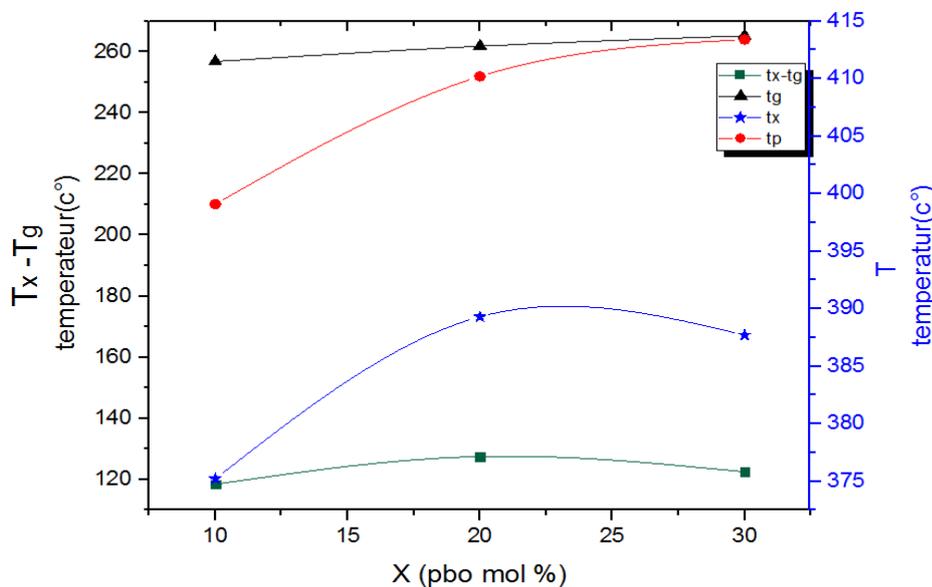
Echantillon N°	Sb ₂ O ₃ (mol%)	Li ₂ O (mol%)	PbO (mol%)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S
SLPb0	80	20	0	250	356	365	106	12,31
SLPb5	75	20	5	254	369	375	115	12,94
SLPb10	70	20	10	256,8	375,2	399,1	118,4	12,30
SLPb15	65	20	15	260	378	401	118	12,59
SLPb20	60	20	20	261,8	389,3	410,2	127,5	12,71
SLPb25	55	20	25	263,2	390,3	412	127,1	13,14
SLPb30	50	20	30	265,2	387,7	413,4	122,5	20,72
SLPb35	45	20	35	267	392	420	125	11,46
SLPb40	40	20	40	270	396	397	126	8,73

Tableau (III.2) : Variation des températures dans le série (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-(x)PbO (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35,40).

Les (Figures III.3 et III.4) présentent les courbes Variation des températures caractéristiques T_g , T_x et T_p des verres en fonction de la fraction molaire de ZnO et PbO dans les deux série $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)ZnO$ et $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)PbO$.



Figures (III.3): Variation des températures des verres en fonction de la fraction molaire de ZnO dans le système $Sb_2O_3-20\%Li_2O_3-ZnO$.



Figures (III.4): Variation des températures des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système $Sb_2O_3-20\%Li_2O_3-PbO$.

Les (Figures III-5 et III-6) présentent les courbes d'analyse thermique DSC de ces échantillons, à partir des quelles on peut déterminer leurs températures caractéristiques.

Le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation.

On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation $(T_x - T_g)$ est supérieur à 100°C . En ce qui concerne le système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$, On remarque l'absence du pic de cristallisation dans la gamme de températures pour laquelle ont été effectuées les enregistrements ($200-500^\circ\text{C}$) et suggèrent que les verres de ce système sont très résistant envers la dévitrification. La température de transition vitreuse augmente lorsque la concentration en ZnO augmente (voir la Figure III-5). Par contre, pour les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ on n'observe pas de phénomènes de cristallisation dans la même gamme, et on aura une augmentation de T_g avec l'augmentation de la quantité de PbO jusqu'à 20% molaire, puis une diminution à de grande concentration de PbO comme on peut bien l'observer sur la (Figure III-6).

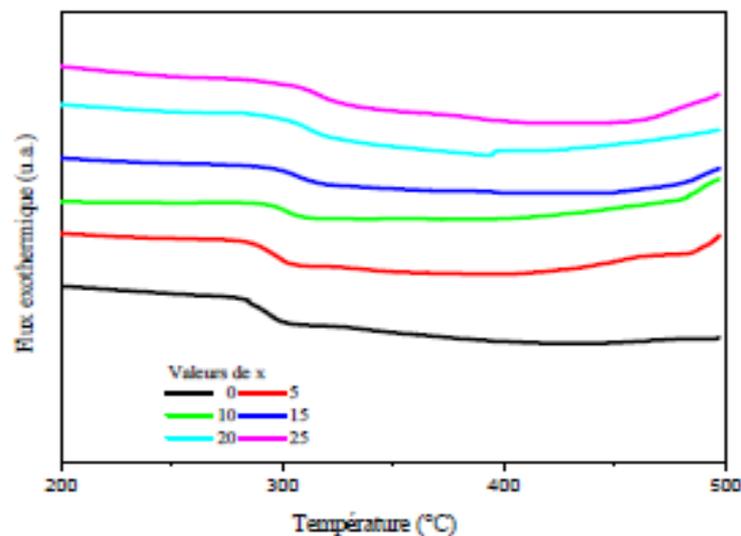


Figure (III.5) : Courbes de DSC des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$

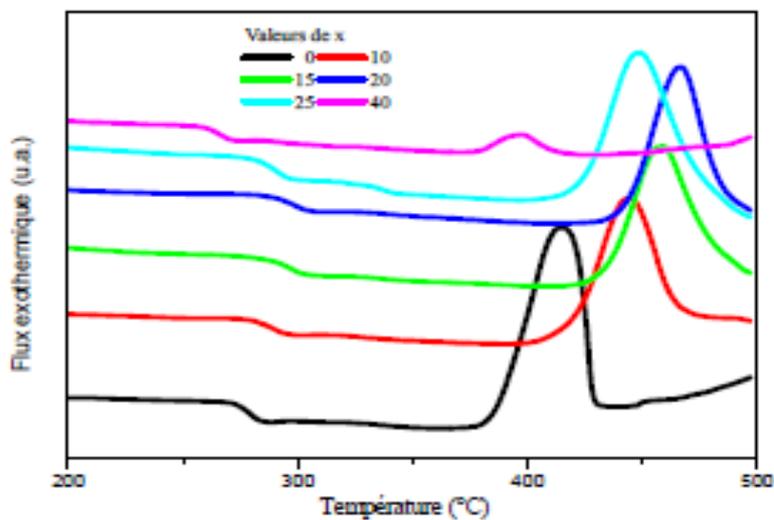


Figure (III.6) : Courbes de DSC des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$.

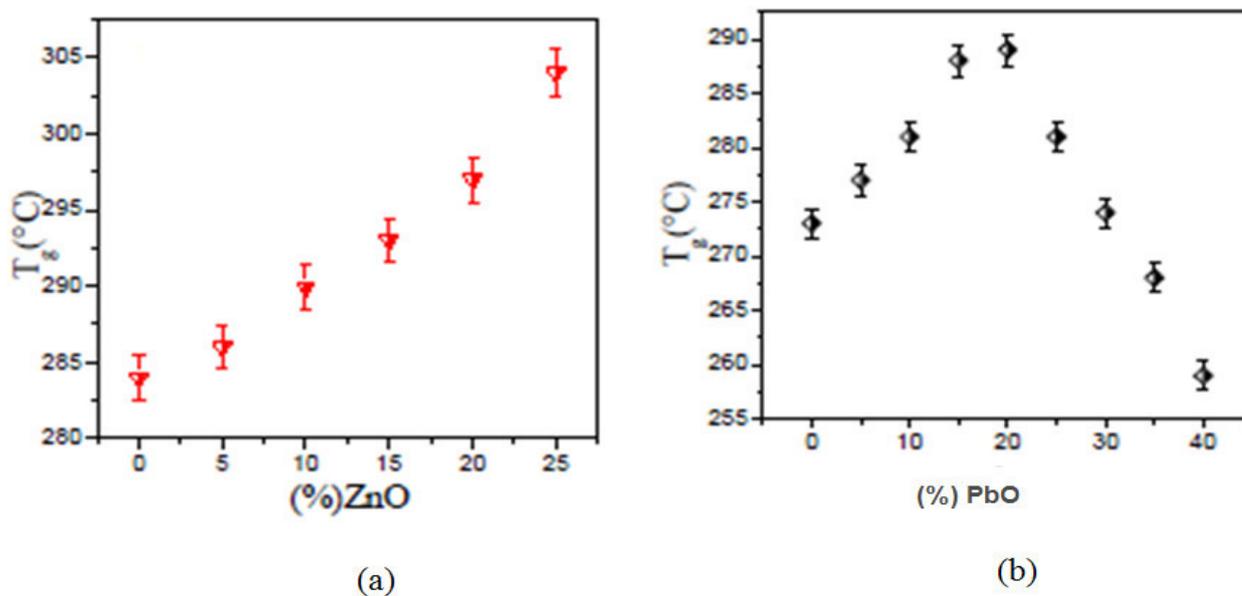


Figure (III.7) : Evolution de la température de transition vitreuse avec la concentration molaire x

(a) : verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$

(b) : verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$.

La température de transition vitreuse est une grandeur dépendant de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cation et anion (oxygène). Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales.

On peut conclure, que les valeurs de T_g ont un rapport direct avec la force et la densité des liaisons. Les liaisons sont autant plus fortes et leur nombre est important, autant que la mobilité des atomes sera difficile, et par conséquent, la viscosité du verre en surfusion augmente ce qui fait accroître T_g . Une valeur élevée de la température de transition vitreuse correspond à une grande connectivité du réseau vitreux, comme c'est le cas dans le verre de silice qui possède de fortes liaisons Si-O et une T_g allant de 1100 à 1250°C. Mais, lorsque le réseau de la silice est modifié par des oxydes métalliques appelés « fondants », du fait qu'ils diminuent la température de fusion, T_g diminue suite à la formation de nouvelles liaisons moins fortes facilitant la mobilité des atomes ou groupes d'atomes sous l'effet de l'agitation thermique. C'est le cas des verres plats ou verres de silice sodo-calcique dont la température de transition vitreuse se situe autour de 450°C.[2]

III.3-Coefficient de dilatation thermique (TMA) :

❖ **Résultats expérimentaux:**

Le coefficient de dilatation α est alors calculé dans l'intervalle 100-250°C, comme le montre la courbe obtenue pour le verre 45Sb₂O₃-20Li₂O-35PbO, (Figure III-8), pour lequel une valeur de $\alpha = 20,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a été mesurée. La courbe qui permet de comparer l'influence de ZnO sur le paramètre étudié est présentée sur la (Figure III-9). Les résultats obtenus concernant les températures de transition vitreuse et les coefficients linéaires de dilatation thermique concordent, dans la mesure où il existe une corrélation empirique entre la température de transition vitreuse T_g et le coefficient linéaire de dilatation thermique α , et qui stipule que le produit αT_g^2 est à peu près constant tel qu'il est rapportée par Van Uitert (se reporter au tableau III-3).

Les matériaux qui possèdent un faible coefficient de dilatation thermique et une température de transition vitreuse élevée, ont une bonne résistance aux variations de température et peuvent subir des chocs thermiques importants sans détérioration de leurs propriétés intrinsèques.[5]

Composition du verre	α (10^{-6} K^{-1})	$\alpha \times T_g^2$ (K)
80Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O	17,5	0,52
75Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-5PbO	17,04	0,51
70Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-10PbO	16,9	0,52
65Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-15PbO	16,7	0,52
60Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-20PbO	15,4	0,49
55Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-25PbO	15,6	0,48
50Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-30PbO	17,8	0,53
45Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-35PbO	20,6	0,60
40Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O-40PbO	19,9	0,56

Tableau (III.3) : Coefficients de dilatation thermique des verres étudiés.

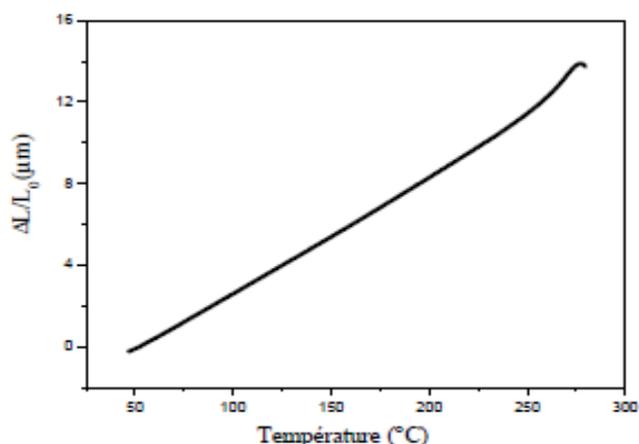


Figure (III.8) : Courbe TMA du verre du 45Sb₂O₃-20Li₂O-35PbO.

Après lecture des résultats obtenus, on remarque que l'incorporation d'oxyde de Zinc s'accompagne d'une augmentation de la température de transition vitreuse T_g dilatométrique et d'une diminution du coefficient linéaire de dilatation thermique α pour les échantillons vitreux étudiés. Dans la série contenant du PbO, on remarque que le coefficient de dilatation thermique α a diminué pour les concentrations $5 < x < 20$, puis il croit pour une concentration $x > 20$.

Les verres d'antimoine possèdent des valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire se situant globalement dans l'intervalle $15,4-20,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs du coefficient de dilatation linéaire du verre de silice pure et sont également supérieures aux valeurs du coefficient de dilatation de certains verres d'oxydes tels que les verres à base de GeO₂ ($\alpha = 7,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), les verres borate ($\alpha = 14,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) ou encore les verres à base de P₂O₅ ($\alpha = 13,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

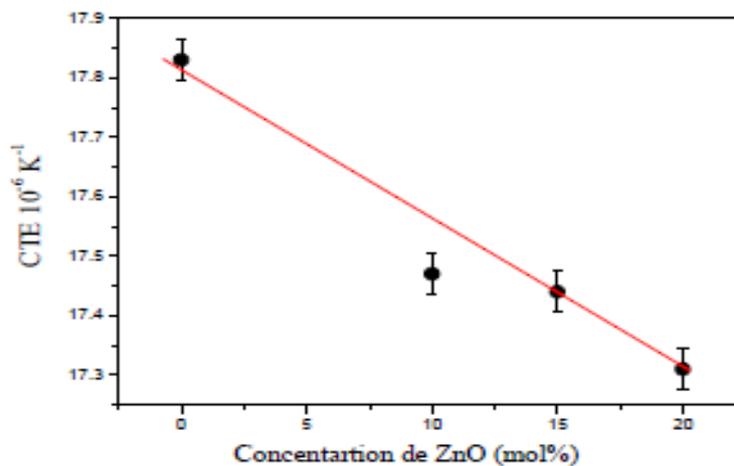


Figure (III.9) : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration molaire de ZnO.

D'un autre côté, Pour les verres de PbO, l'augmentation du coefficient de dilatation thermique pour $x > 20$ est reliée également à une diminution des forces de liaison, mais sa valeur dépend aussi du taux d'occupation spatial. Plus la structure possède un faible taux d'occupation spatiale qui permet le déplacement de particules dans les lacunes, autant que le coefficient de dilatation est faible.

En effet, certains auteurs se basent sur un critère développé pour les systèmes ioniques reposant sur le pouvoir polarisant ou le champ de force cationique pour expliquer les variations. Lorsque le champ de force augmente, les liaisons ioniques sont plus fortes et le coefficient de dilatation diminue.[4]

Par ailleurs, si l'on tient compte du coefficient de dilatation, les verres peuvent être classés en verres durs ($\alpha < 6.10^{-6}K^{-1}$) et en verres tendres ($\alpha > 6.10^{-6}K^{-1}$). Les résultats obtenus montrent que les verres d'antimoine sont des verres tendres, peu rigides, avec une inter-connectivité réduite et des énergies de liaisons relativement faibles.

Dans la pratique, la dilatation thermique est une caractéristique très importante notamment dans la liaison par soudure. Il est indispensable que les coefficients de dilatation des deux matériaux à souder soient voisins dans un large intervalle de température.

III.4 -Masse volumique:

❖ Résultats expérimentaux:

Les valeurs obtenues de la densité et du volume molaire du deux systèmes ternaires sont reportées sur les (Tableaux III-4 et III-5), respectivement. Les variations de la densité et du volume molaire suivant les concentrations en ZnO et PbO sont reportées sur les (Figures III-10 et III-11) pour les systèmes vitreux $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ % molaire) et $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ % molaire), respectivement. On remarque sur les deux figures, que la densité et volume molaire des verres substitués décroît presque linéairement.

x	$d_{(80-x)\text{Sb}-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{Zn}}$	V_m
0	4,761	51,57
5	4,751	49,47
10	4,730	47,47
15	4,726	45,29
20	4,705	43,28
25	4,687	41,18
30	4,642	41,05

Tableaux (III.4) : Densité et volumes molaires des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$.

x	$d_{(80-x)\text{Sb}-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}}$	V_m
0	4,9612	48,19
5	4,8635	47,65
10	4,7825	46,91
15	4,7323	45,85
20	4,7010	44,59
25	4,6428	43,56
30	4,5720	42,62
35	4,5275	41,41
40	4,4838	40,17

Tableaux (III.5) : Densité et volumes molaires des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$.

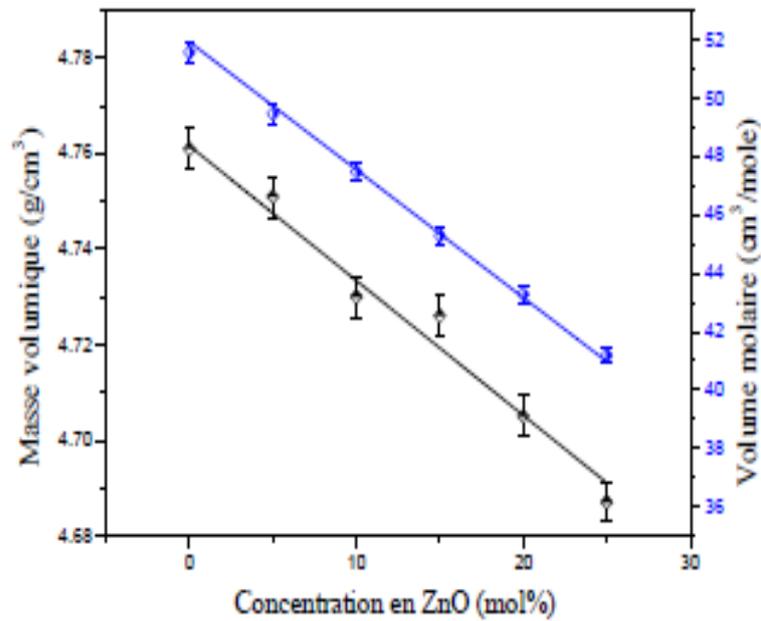


Figure (III.10) : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de ZnO dans les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$.

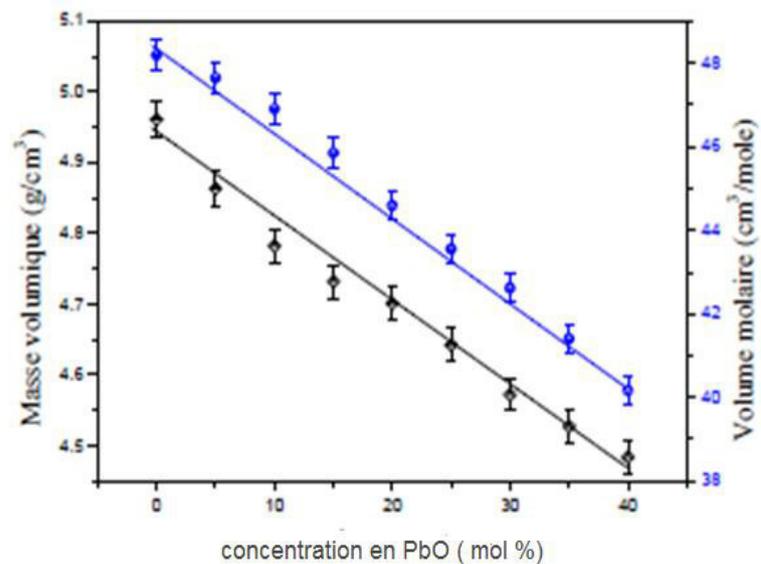


Figure (III.11) : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de PbO dans les verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$.

La densité de Sb_2O_3 vitreux estimée à $5,05 \text{ g cm}^{-3}$, est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al ($5,07 \text{ g cm}^{-3}$). La tendance générale est que l'incorporation de ZnO ou PbO provoque la diminution de la masse volumique du verre. Puisque les atomes de Zn et Pb ont des rayons ioniques inférieurs à celui d'antimoine dans l'ordre.[3]

($R_{\text{Pb}} (0.5 \text{ \AA}) < R_{\text{Zn}} (0.74 \text{ \AA}) \sim R_{\text{Sb}} (0.74 \text{ \AA})$). De ce fait, la densité des verres contenant PbO est la plus basse, tandis que les verres contenant l'oxyde de zinc diminuent légèrement la densité du verre.

En effet, la masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes. Par conséquent, elle dépend de deux phénomènes en compétition, la masse atomique de chacun de ces constituants et le volume occupé par ces mêmes constituants. On ne peut évoquer le volume, en particulier dans les matériaux vitreux, sans tenir compte de l'augmentation de celui-ci liée au désordre ou à la structure vitreuse et que l'on désigne ordinairement par le volume libre excédentaire. Ce dernier est mis au compte du désordre inhérent à l'état liquide et à l'absence de périodicité dans le réseau vitreux. Le volume libre excédentaire correspond à l'existence d'un certain nombre de lacunes (ou de vides), engendrée par des défauts dans l'empilement atomique. Le nombre de lacunes dans un liquide dépend de sa température. Le verre étant considéré comme un liquide figé, possède le nombre de lacunes qui est celui du liquide à sa température fictive.[4]

La densité constitue également un indice du volume libre excédentaire présent dans la structure vitreuse. Une structure hautement lacunaire telle que le verre de silice qui se caractérise par un faible taux de remplissage spatial ($\sim 50\%$ vide), possède une faible densité ($2,2 \text{ g cm}^{-3}$). Par exemple, dans le verre de silice, l'addition d'oxydes alcalins engendre une augmentation de la densité du verre liée au remplissage progressif des sites vacants du réseau de la silice par les ions alcalins.[5]

III.5 -Modules élastiques:

❖ Résultats expérimentaux:

Les valeurs des vitesses de propagation longitudinales, transversales, du module de Young E, du module de cisaillement G, du module de compression K, module longitudinal L et de coefficient de poisson V des verres des systèmes $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$ et $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$ sont regroupés dans les (Tableaux III-6 et III-7).

Composition (%mol)	ρ (Kg/m ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	L (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
80Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O	4761	2928	1642	40,81	32,62	12,84	23,70	0,270
75Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O -5ZnO	4751	2899	1667	39,94	33,10	13,21	22,33	0,253
70Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O -10ZnO	4730	2977	1710	41,93	34,68	13,83	23,49	0,254
65Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O -15ZnO	4726	3006	1732	42,17	35,49	14,17	23,81	0,251
60Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O -20ZnO	4705	3067	1727	44,26	35,60	14,04	25,54	0,267
55Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O -25ZnO	4687	3171	1761	47,17	37,11	14,53	27,77	0,277
55Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O -30ZnO	4665	3195	1723	47,39	38,12	15,02	28,11	0,28

Tableau (III.6) : Modules élastiques des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$

Composition (%mol)	ρ (Kg/m ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	L (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
80Sb ₂ O ₃ - 20Li ₂ O	4961	3051	3051	46,17	36,46	14,28	27,13	0,276
75Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-5PbO	4863	3001	1686	43,79	35,09	13,82	25,36	0,269
70Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-10PbO	4782	2934	1685	41,16	34,05	13,57	23,06	0,254
65Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-15PbO	4732	2986	1679	42,19	33,85	13,34	24,40	0,268
60Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-20PbO	4701	2934	1688	40,46	33,55	13,39	22,61	0,253
55Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-25PbO	4643	2923	1695	39,67	33,26	13,34	21,88	0,246
50Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-30PbO	4572	3058	1717	42,75	34,48	14,78	24,78	0,269
45Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-35PbO	4527	3115	1753	43,92	35,91	15,37	25,37	0,268
40Sb ₂ O ₃ -20Li ₂ O-40PbO	4484	3241	1794	47,10	38,43	16,85	27,85	0,279

Tableau (III.7) : Modules élastiques des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$.

Pour les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, si on prend l'évolution du module de Young comme exemple, on observe un comportement similaire à d'autres propriétés physiques précédentes comme la micro dureté, la T_g , (Figure III-12). Par contre pour $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ on observe un comportement différent, on aura une diminution de ce dernier avec l'augmentation de la quantité de PbO jusqu'à 25% molaire, puis une élévation à de grande concentration de PbO comme on peut bien l'observer sur la (Figure III-13). L'explication de cette anomalie s'avère délicate, mais on peut l'interpréter en relation avec le changement structurale.

D'après les résultats collectés dans les (Tableaux III-6 et 7), on voit que les valeurs du module d'Young reste comprises entre 32 et 37 GPa, ces verres possèdent donc un module d'Young similaire aux verres de tellure, donc une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module d'Young élevé.

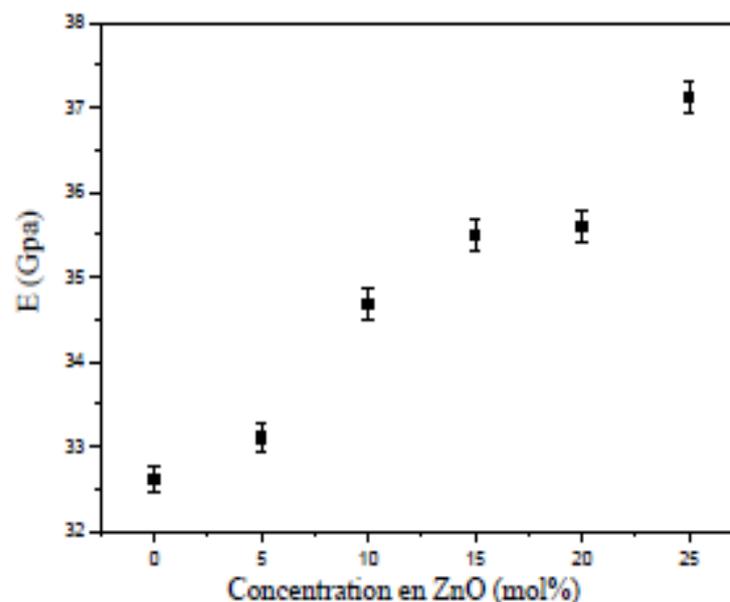


Figure (III.12) : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de ZnO

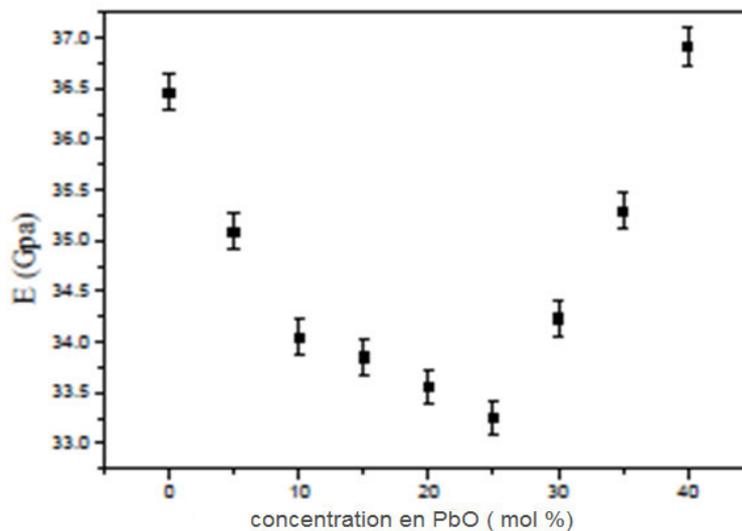


Figure (III.13) : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de PbO.

Dans la littérature, l'effet des ions alcalins sur E dépend de la structure vitreuse d'accueil. Leur addition dans les verres de silice provoque un affaiblissement de la structure à cause de la formation des oxygènes non pontants qui dépolymérise le réseau vitreux de silice. Par contre, l'incorporation de teneurs croissantes en Li_2O dans les verres binaires de borates augmente la rigidité de la structure en élevant sensiblement E . Dans les verres de silice, l'influence de ZnO ou PbO est comparable à celle de Li_2O . Les études menées par El Mallawany et al sur la propagation des ondes ultrasonores sur les verres de tellure ont montré que PbO diminue le module d'Young dans le verre binaire, tandis que l'augmentation du taux de PbO ou de ZnO dans une matrice vitreuse $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ améliore les propriétés élastiques du verre.

Il existe une corrélation entre le coefficient de Poisson et la structure des verres. Si un verre se déforme par allongement ou élongation (stretching) ou bien compression des unités structurales, alors le coefficient de Poisson avoisine la valeur 0,25. Si une partie de l'énergie résulte en une distorsion des tétraèdres (SiO_4 par exemple), alors le coefficient de Poisson est inférieur à 0,25. Par contre, le coefficient de Poisson est supérieur à 0,25, si en plus de la distorsion du réseau, il y a déformation des ions. Généralement, les verres d'oxydes possèdent un coefficient de Poisson appartenant à l'intervalle 0,17 - 0,3.

III.6-Micro duresté Vickers:

❖ Résultats expérimentaux:

La variation de la duresté Vickers suivant la concentration en PbO est représentée sur la (Figure III-14). et La concentration en ZnO est représentée sur la (Figure III-15).valeur de H_v croit d'abord avec l'élévation de la quantité de PbO et ZnO atteignant une valeur maximale à 20% molaire, puis diminue pour une concentration $x > 20$. L'augmentation de H_v révèle un matériau plus dur.[6]

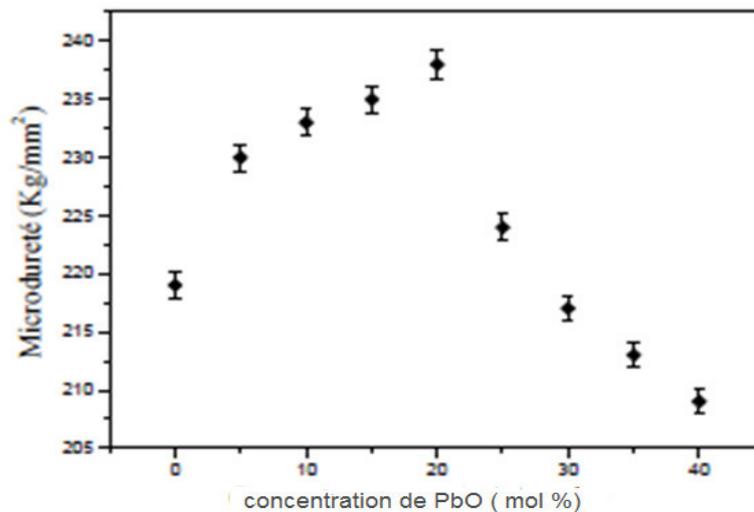


Figure (III.14) : Evolution de la micro duresté Vickers en fonction de la concentration molaire de PbO des verres dans le système $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)PbO$.

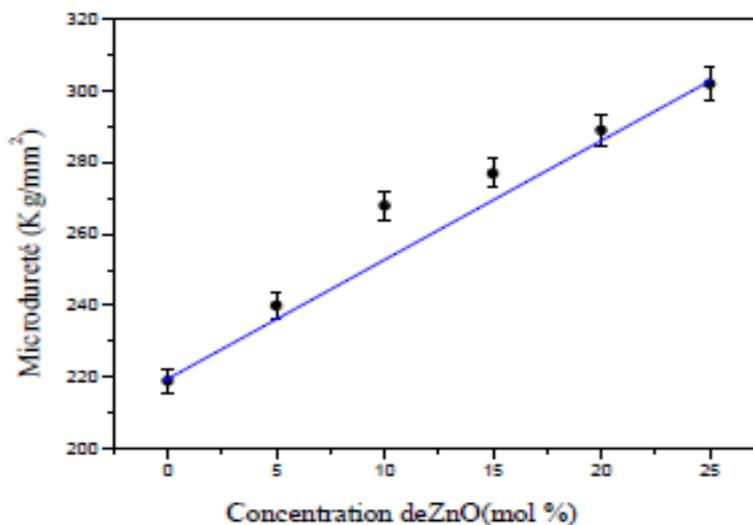


Figure (III.15) : Evolution de la micro duresté Vickers en fonction de la concentration molaire de ZnO des verres dans le système $(80-x)Sb_2O_3 - 20 Li_2O-(x)ZnO$.

La (Figure III-15) montre une augmentation linéaire de H_v en fonction de ZnO. Cette évolution peut être attribuée à une augmentation de la rigidité du réseau, cet effet est cohérent avec la réticulation du réseau et l'accroissement des forces de liaisons au sein de la matrice vitreuse.

Donc l'oxyde ZnO joué un rôle de renforcement de la structure vitreuse des verres d'antimoine.

La dureté de n'importe quel matériau est le résultat d'un processus complexe de déformation durant l'indentation, dont la nature est encore plus énigmatique dans le cas des verres en raison de notre connaissance limitée de la structure du verre.

Au chargement, le verre subit une contrainte de compression hydrostatique et une contrainte de cisaillement .

Au stade initial, l'indenteur crée une zone de déformation irréversible autour du point de contact. Cette zone qu'on peut appeler zone « élastoplastique » croît avec la charge.

A la décharge, la matière effectue un retour élastique plus ou moins important qui conduit à une relaxation des contraintes.

Le surplus d'énergie est évacué par la formation d'un système de fissuration.

En résumé, le retour élastique n'est pas total et la déformation s'installe sous forme d'une empreinte rémanente, on parle alors de déformation plastique ou permanente. La force de liaison d'un composé donné détermine comme le rapport de la déformation recouvrable et irréversible; une force de liaison élevée provoque un grand module élastique.

En général, la variation de la dureté suivant la composition se fait en parallèle avec la variation du module élastique.

III.7-Conclusion:

L'investigation des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ a mis en évidence. Les quelques compositions vitreuses étudiées sont très stable envers la cristallisation.

Les températures caractéristiques, le coefficient de dilatation thermique, la microdureté, les modules élastiques ; particulièrement les verres avec la composition $(80 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-(x)PbO}$, pour quantifier l'effet de la substitution de Sb_2O_3 par PbO dans le verre de base $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$. L'évolution de la plupart des propriétés physiques en fonction de la quantité du PbO est non monotone, avec un changement à 25% mol de PbO . Ce comportement est expliqué par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de PbO dans ces verres. Mais la série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-(x)ZnO}$, ont donné une évolution linéaire des propriétés physicochimiques en fonction de la quantité du zinc.

Bibliographie:

- [1] Boolchand & M.F. Thorpe, "Glass forming tendency, percolation of rigidity and onefold-coordination atoms in covalent networks", *Phys.Rev.B*, 50, (1994) 103-166.
- [2] N. H. Ray, « The structure and properties of inorganic polymeric phosphates », *British Polymer Journal*, (1979) 163.
- [3] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*, 19 (1978) 28.
- [4] A.G.Clare and J.M.Parker, *Phys Chem Glasses* 30 (1989) 205-210.
- [5] L.G. Van Uitert, "Relations between melting point, glass transition temperature (6) (1981).
- [6] K. Peter, "Densification and flow phenomena in indentation experiments", *J.Non.Cryst.Solids*. 5 (2), (1970) 103-115.

III.8-Simulation des échantillons:

Date: jeudi 25 Mai 2017

Concepteur: Solidworks

Nom de l'étude: Etude 1

Type d'analyse: Statique

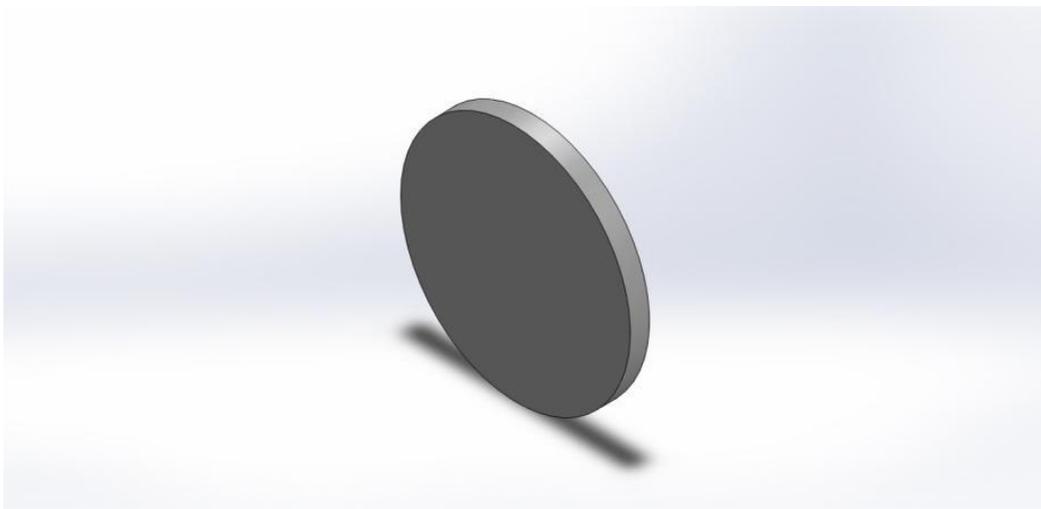


Figure (III.16) : échantillon de verre

III.8.1-Hypothèses:

je me choisis échantillon de verre (Sb_2O_3) avec des caractéristique suivent:

- ✓ diamètre: 60 mm
- ✓ la mase: 4g
- ✓ les épaisseur: 10 mm

III.8.2-Propriétés de l'étude:

Nom d'étude	Etude 1
Type d'analyse	Statique
Type de maillage	Maillage volumique
Effets thermiques:	Activé(e)
Option thermique	Inclure des chargements thermiques
Température de déformation nulle	298 Kelvin
Inclure la pression du fluide calculée par SolidWorks Flow Simulation	Désactivé(e)
Type de solveur	FFEPlus
Stress Stiffening:	Désactivé(e)
Faible raideur:	Désactivé(e)
Relaxation inertielle:	Désactivé(e)
Options de contact solidaire incompatible	Automatique
Grand déplacement	Désactivé(e)
Vérifier les forces externes	Activé(e)
Friction	Désactivé(e)
Méthode adaptative:	Désactivé(e)
Dossier de résultats	Document SolidWorks (c:\users\meassaoud\appdata\local\temp)

Tableau (III.8) : Propriétés de l'étude.

III.8.3-Propriétés du matériau:

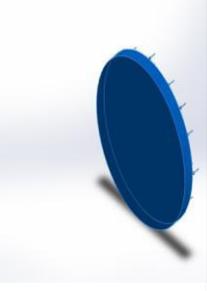
Référence du modèle	Propriétés	Composants
	<p>Nom: Verre d'oxyde antimoine Type de modèle: Linéaire élastique isotropique Critère de ruine par défaut: Contrainte normale max. Limite d'élasticité: 5e+006 N/m² Limite de traction: 3e+007 N/m² Limite de compression: 6.5e+007 N/m² Module d'élasticité: 3,5e+008 N/m² Coefficient de Poisson: 0.254 Masse volumique: 48 g/cm³ Module de cisaillement: 1,52e+008 N/m² Coefficient de dilatation thermique: 18,5 /Kelvin</p>	<p>Corps volumique 1(Boss.-Extru.1)(Pièce1)</p>

Tableau (III.9) : Propriétés du matériau.

III.8.4-Actions extérieures:

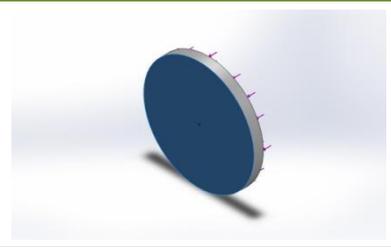
Nom du déplacement imposé	Image du déplacement imposé	Détails du déplacement imposé		
Fixe-1		Entités:1 face (s) Type:Géométrie fixe		
Forces résultantes				
Composants	X	Y	Z	Résultant
Force de réaction(N)	0.000519231	0.000870258	-699.81	699.81
Moment de réaction(N-m)	0	0	0	0

Tableau (III.10) : Actions extérieures (Géométrie fixe).

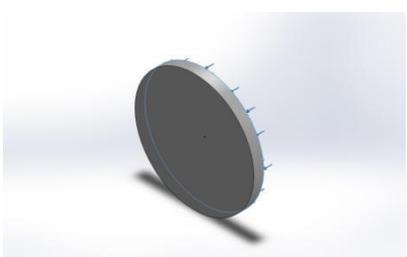
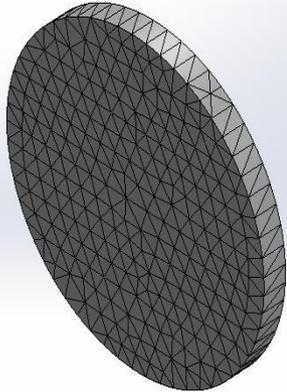
Nom du chargement	Image du chargement	Détails du chargement
Force-1		Entités: 1 face (s) Type: force normale Valeur: 700 N

Tableau (III.11) : Actions extérieures (force 700N).

III.8.5- Informations sur le maillage :

Nombre total de noeuds	4952
Nombre total d'éléments	2844
Aspect ratio maximum	2.998
% d'éléments ayant un aspect ratio < 3	100
% d'éléments ayant un aspect ratio > 10	0
% d'éléments distordus (Jacobien)	0
Durée de création du maillage (hh:mm:ss):	00:00:02
Nom de l'ordinateur:	MEASSAOUD-PC

Nom du modèle: Pécet1
 Nom de l'étude: Etude 1
 Type de maillage: Maillage volumique



Version Education. Pour l'enseignement uniquement

Tableau (III.12) : Informations sur le maillage.

III.8.6-Résultats de l'étude:

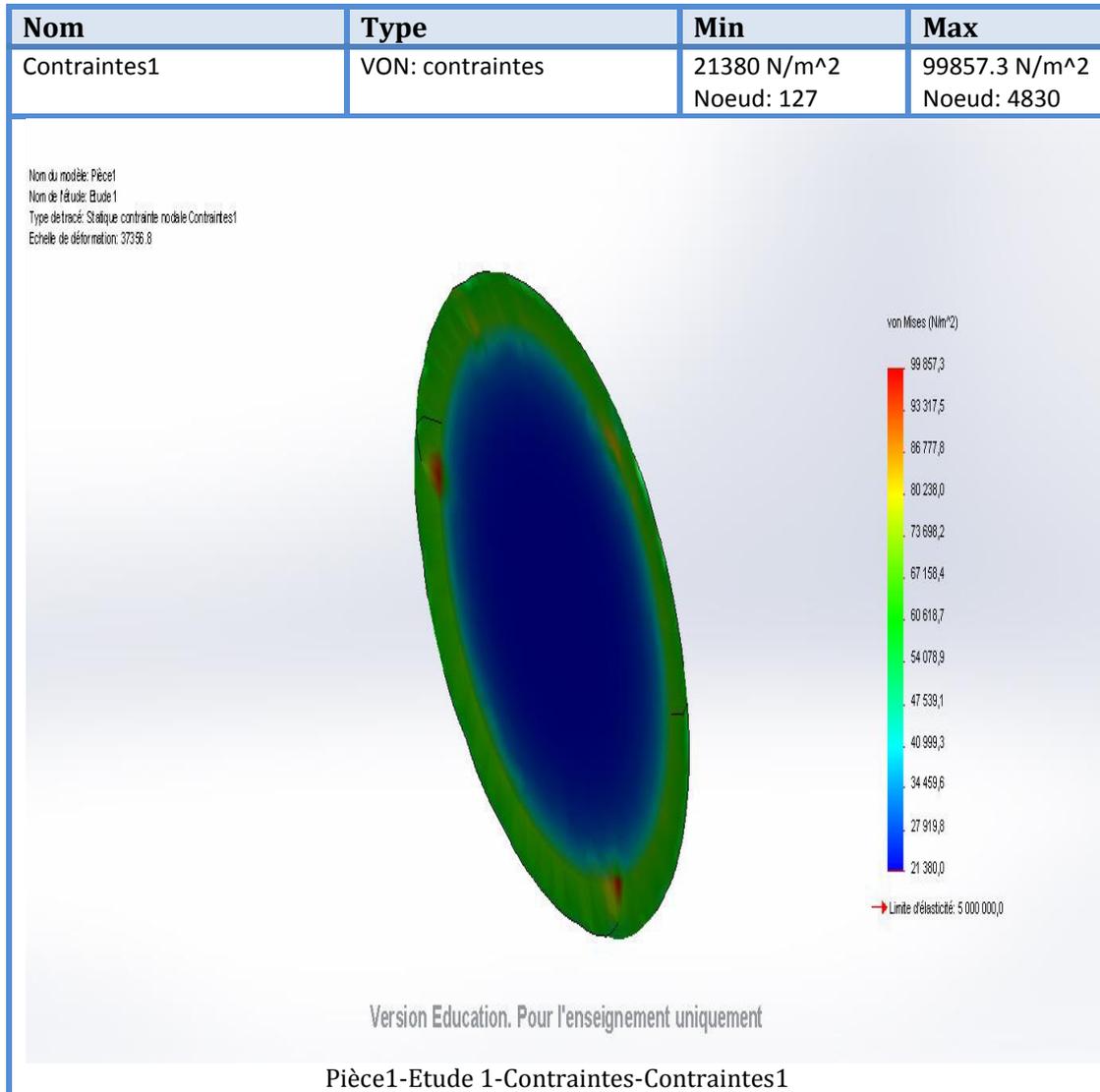


Figure (III.17) : contraintes des échantillon de verre

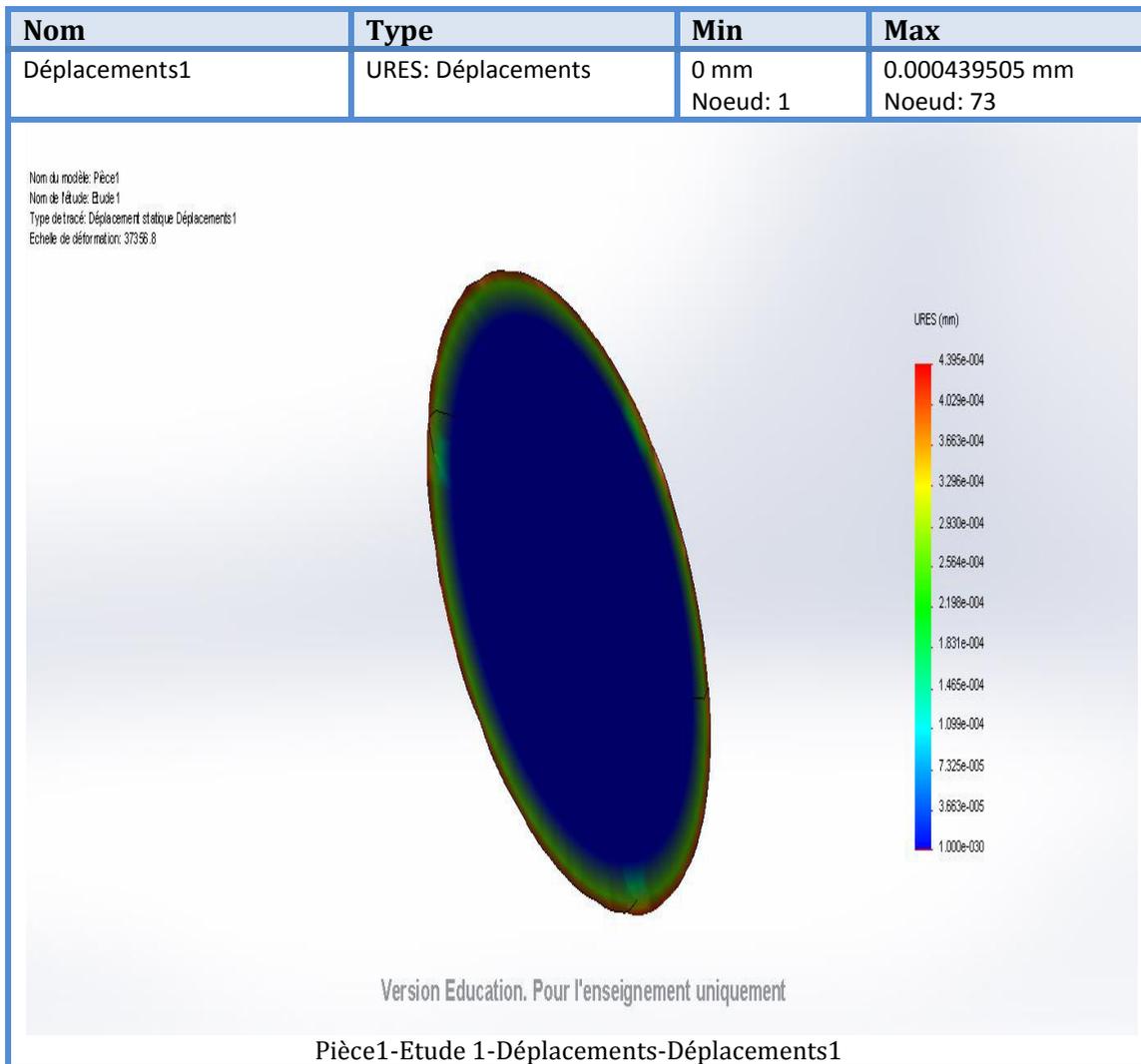


Figure (III.18) : déplacements des échantillon de verre

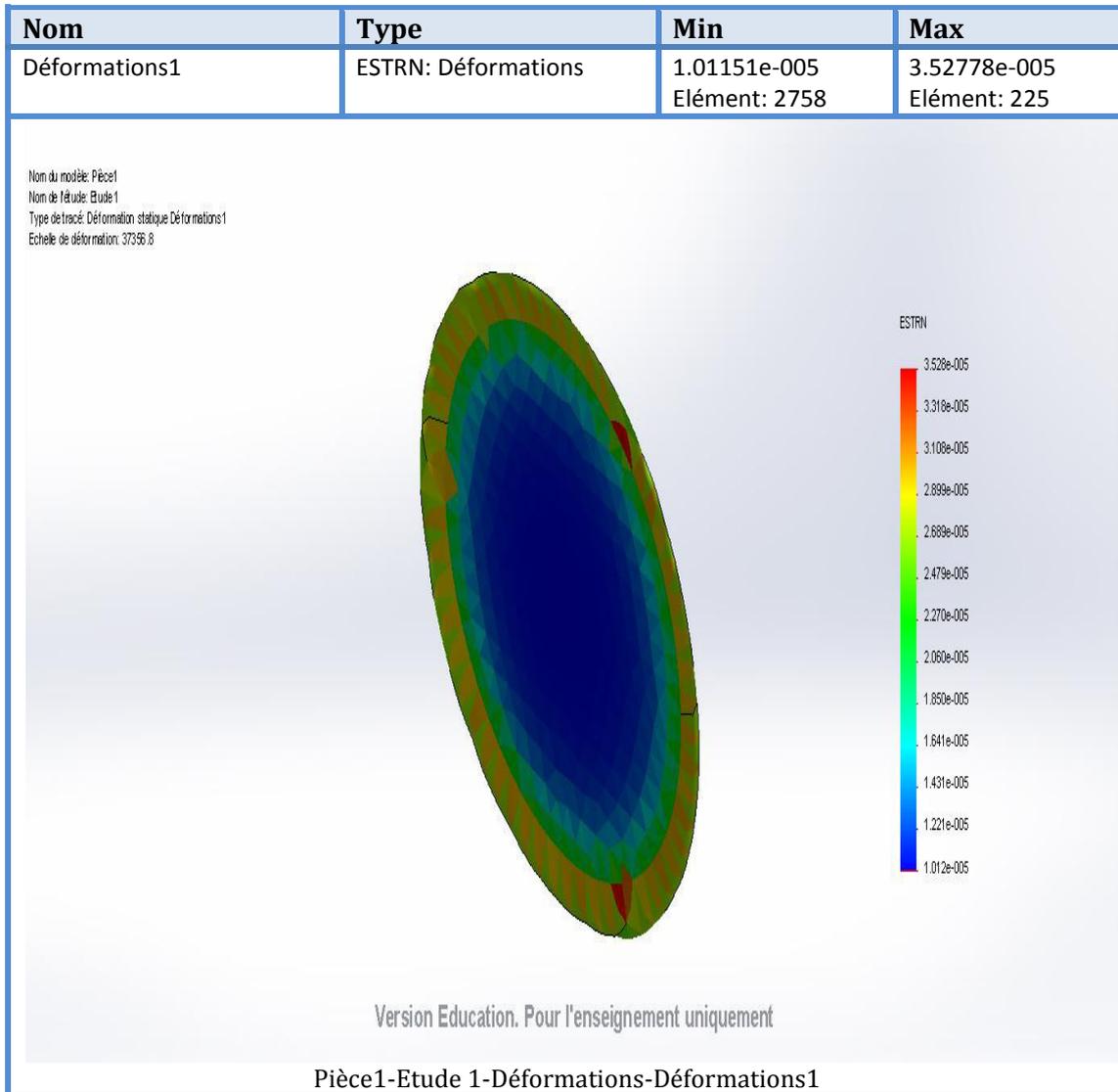


Figure (III.19) : déformations des échantillon de verre

III.9-Conclusion:

dans ce partie on vu une simulation d'un échantillon de nouveaux verres a base d'oxydes d'antimoine (Sb_2O_3) par **Solidworks**.

on applique d'analyse mécanique statique tell que : la Géométrie fixe , appliqué un force (700 N),le maillageetc. on obtient des résultats proches de celle des résultats expérimentaux .

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail avait, pour objectif, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux vitreux. L'originalité de ce sujet réside dans l'étude et la mesure d'une série d'un des systèmes explorés, avec toutes les propriétés physiques, thermiques, mécaniques, et de durabilité de vie afin de mieux comprendre la relation existant entre ces propriétés physico-chimiques et les modifications structurales qui interviennent.

Dans cette mémoire, les notions générales sur le verre, les protocoles d'élaboration, d'analyse chimique, thermique, physique. Les résultats sur l'étude des propriétés, en jouant sur le changement de la composition, ont également été présentés.

A l'issue de ce travail, les résultats obtenus pour les matrices vitreuses étudiées peuvent se résumer comme suit :

Nous avons mis en évidence de nouveaux verres oxygénés et alcalins (Li,Pb,Zn) ont pu déterminer les propriétés thermiques, et la masse volumique et le module élastique et le micro durite ces verres comme une analyse préliminaire. Plusieurs systèmes ternaires ont été explorés et nous avons commencé par les systèmes suivants : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$, $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{ZnO}$.

Ils présentent une bonne stabilité thermique s'ils contiennent moins d'alcalins et ils sont d'élaboration facile. Des synthèses ont été effectuées dans des systèmes binaires, et ternaires, en combinant Sb_2O_3 , Pb, Zn. Leurs caractéristiques thermiques rendent compte de leur grande stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Les matrices vitreuses riches en antimoine en particulier capables d'incorporer d'importantes teneurs en alcalin et reconnues pour leurs excellentes propriétés de comportement à long terme comme la série $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{PbO}$, ont constitué un excellent point de départ pour notre travail.

D'après la partie de simulation que nous avons faite par Solid Works, nous avons un Module d'élasticité, Coefficient de Poisson, Masse volumique, Module de cisaillement, Coefficient de dilatation pour un échantillon de verre à base de Sb_2O_3 de : diamètre: 60 mm, la masse: 4g, l'épaisseur 10 mm.

المخلص

أكسيد الانتموان من مكونات الزجاج الثقيلة أصبح مؤخرا محل اهتمام الكثير من الباحثين نظرا لخصائصه الضوئية العالية وقرنية انكساره العالية, وشفافيته للأشعة تحت الحمراء, إضافة لسهولة تحظيره .

الهدف من هذا العمل هو دراسة وتحظير زجاج أكسيد الانتموان وتحديد درجات الحرارة المختلفة في كل طور وهي (Tg,Tx,Tp,Tf) و تحديد خصائصه الميكانيكية والتمثلة في (التمدد الحراري ,معامل التمدد الحراري, الكتلة الحجمية, الصلابة) واخيرا قمنا بمحاكاة لعينة زجاج بواسطة برنامج (solid works) .

سلسلي الزجاج : $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)PbO$ et $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)ZnO$

الكلمات المفتاحية : أكسيد الانتموان , المعاملات الحرارية , الكتلة الحجمية , الصلابةالخ.

Résumé

L'oxyde d'antimoine fait partie des verres d'oxydes lourds a pris dernièrement l'intention des chercheurs par sa qualité optique optimale: indice de réfraction élevé, sa transparence dans l'infrarouge et son procédé de fabrication très aisée.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude est la préparation des verres d'oxyde d'antimoine est la détermination de température caractéristique (Tg, Tx, Tp, Tf) et détermine les caractéristiques mécaniques suivent: (La Dilation thermique linéaire, Le module élastiques, La Masse volumique, La micro dureté) enfin vue Simulation des échantillons des verres par **Solidworks**.

les séries de verre : $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)PbO$ et $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)ZnO$.

Mots clés : d'oxydes d'antimoine, propriétés thermiques, Masse volumique , La micro duretéetc

Abstract

Oxide Antimoine is part of heavy glass contents it has recently become a focus of many researchers due to its high optical characteristics and high refractive cornea ,and transparency of infrared radiation , in addition to easy to get.

The objective of this work is to study and prepare the oxide Antimoine glass and determine the different temperatures in each phase (Tg ,Tx ,Tp ,Tf) and determine its mechanical characteristics which are (thermal expansion , thermal expansion coefficient , volumetric mass , hardness) finally we applied a simulation of glass sample by **Solidworks**.

Glass chainse : $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)PbO$ et $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-(x)ZnO$.

Key Words : Oxide Antimoine , thermal transactions , volumetric mass , hardnessetc