

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES



*Faculté des sciences de l'ingénieur
Département Génie des Matériaux
Option : contrôle qualité des Matériaux*



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme Master2 en Génie des Matériaux

THEME

• *Elaboration et caractérisation d'un verre du système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$*

Réalisé par :

✚ LAICHAOUI SARAH
✚ LEMOU ZOHRA

Suivi par :

❖ D^R ABOUTALEB
DJAMILA

2015/2016

REMERCIEMENT

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre **DIEU**, notre créateur
Pour nous avoir aidés à réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous nos professeurs
qui ont contribué à notre formation en particulier notre promotrice
M^{me} ABOTALEB DJAMILA pour nous avoir proposé ce sujet, et pour ses
conseils et l'aide qu'elle nous a apporté.*

*M^r DELIMI chef de département Génie des Matériaux et tous nos
enseignants.*

*Nous voudrions aussi exprimer toutes nos gratitude et nos
remerciements à :*

*M^r : **KAMIM TOUFIK**, responsable de laboratoire de
la société MFG.*

*M^{me} : **Souhila** ,et M^{me} **Imene**
maintenance notre encadreur et sa petite famille.*

*Pour les orientations et les conseils ainsi que le support documentaire
dont ils n'ont ménagé aucun effort pour nous les accorder.*

*❖ La Société **Méditerranéenne flots glass (MFG)** et spécialement
l'équipe de laboratoire centrale.*

*Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à
tous Ceux qui ont contribué de près comme de loin pour l'aboutissement
de ce travail.*

SARAH et ZOHRA

Dédicace

J'ai toujours pensé faire ou offrir quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'il sont consenti comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà, l'occasion est venue.

A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, de fierté, de sagesse et de patience.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance.

*A mes chères parents **DJILALI** et **FATMA**.*

*A mes chères frères **MOHAMED** et **BILLEL** et mes sœurs **AMINA**, **KHADIDJA**, **SOUMIA** et **MERIEM**.*

*A toute la famille **LAICHAOUI** et **TIGRINE**.*

*A ma chère binôme **ZOHRA**.*

*A mon fiancé **MOHAMED**.*

A mes chères amies: Ahlem, Drifa, Hadjer, Souhila, Safia,

Fatiha, Hassina, djazia, Zahia qui ont étaient toujours a mes coté dans Les bons et mauvais moment de ma vie.

Atoutlasectionde Génie des Matériaux

Atoutscesperpersonnesetàcellesquej'aioubliéesj'adresse

mes sentiments les plu schaleureux.

SARAH



Dédicace

J'ai toujours pensé faire ou offrir quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont consenti comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà, l'occasion est venue.

*A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de **beauté**, de **fierté**, de **sagesse** et de **patience**.*

A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance.

*A mes chers parents **MOHAMED** et **ZHIRA**.*

*A mes chers frères et mes sœurs **Naima** et **wiza***

*A toute la famille **LEMOU** et **KACED***

*A ma chère binôme **SARAH***

*A mes chères amies: **Drifa**, **Hadjer**, **Safia**, **Souhila**, **Ahlam**, **Fatiha**, **Hassina**, **Zaho**, **Wissam** qui ont été toujours à mes côtés dans les bons et mauvais moments de ma vie.*

Atout la section de Génie des Matériaux

ZOHRA



Sommaire

Aperçue historique	
Introduction Générale	
I-1 Définition du verre.....	1
I-2-Transition vitreuse.....	2
I- 3- Conditions de la formation vitreuse	3
I-4 Structure de verre.....	3
I-4-1 Généralités	3
I-4-2 Théories structurales.....	4
I-4-2-A Le critère de Goldschmidt	5
I-4-2 –B Le modèle de Zachariasen :	6
I-4-2-1 Les oxydes formateurs de réseau	8
I-4-2-2 Les oxydes modificateurs de réseau	8
I-4-2-3 Les oxydes intermédiaires	9
I-4-2-4 Le modèle de Greaves	10
I-5 Matières premières	11
I-6 Élaboration du verre	12
I-7CLASSIFICATION DES VERRES	12
I-7-1- VERRES NATURELS.....	12
I-7-1-1 Formation des verres volcaniques	12
I-7-1-2 Formation des verres par ondes de choc	13
I-7-1-3 Processus biologiques.....	13
I-7-2 VERRES ARTIFICIELS	13
I-7-2-1- Verres d’oxydes.....	14
I-7-3- Verres d’halogénures.....	19
I-7-4-Verres de chalcogénures.....	19
I-7-5- Verres métalliques.....	20
I-8 Relation propriété -composition	21
I-9- Propriétés du verre	22
I-9-1- Les propriétés Rhéologiques	22
I-9-1-1 Définition de la rhéologie	22
I-9-1-2 La viscosité de verre	23

Sommaire

I-9-1-3 Tension superficielle.....	25
I-9-2 Propriétés chimiques.....	26
I-9-2-1 Action de l'eau.....	26
I-9-2-3 Action des acides	26
I-9-2-4 Action des bases	27
I-9-2-5 Action des gaz techniques	27
I-9-3-1 La dureté	27
I-9-3-2 La résistance mécanique	28
I-9-3-3 Caractéristiques mécaniques en fonction de la température.....	29
I-9-3-4 La rupture :	31
I-9-3-5 L'élasticité du Verre.....	32
I-9-3-6 Résistance cohésion théorique du verre.....	33
I-9-4- Propriétés optiques	33
I-9-4-1 Réfraction	33
I-9-4-2 Influence de la composition.....	35
I-9-4-3 Influence de la température	35
I-9-4-4 Transmission optique.....	35
I-9-5- Propriétés thermiques	36
I-9-5-1 La dilatation thermique.....	36
I-9-6 Propriétés électrique	37
I-10 - Les verres spéciaux :	37
I-10-1 Verres borosilicates :	37
I-10-1-1 Model structural du verre B_2O_3	39
I-10-1-2 Verres alcalino borates	40
I-10-1-3 Anomalie du Bore.....	40
I-10-2 Verres Aluminoborates.....	43
I-10- 3 Verre sodocalcique	43
I-10-4 Les verres au plomb (cristal)	44
I-10- 6 Verres de chalcogénure	46
I-10- 7 Les verres optiques	49
I-11 LA SEPARATION DES PHASES DANS LES VERRES (Démixtion)	51
I-11-1 Phénomène d'immiscibilité dans les verres.....	51
I-11-2 Etude thermodynamique.....	52

Sommaire

Chapitre II : Partie expérimentale	56
II.1 Introduction.....	56
II. 2. Elaboration des verres	56
II.2.1 Calcul des charges.....	56
II.2.2 La synthèse des verres	57
II.2.3 Régime thermique d'élaboration.....	58
II.2.4 Aspects de coulées obtenues	60
II.3.Détermination des propriétés.....	61
II.3.1 La densité	61
II. 3.2 Masse volumiques.....	63
II.3.2 Le volume molaire :	65
II. 3.4 La masse spécifique	66
II.3.3 La durabilité chimique	67
II.4.1 Courbes de dilatation thermique	71
II.5 Calcul théorique des propriétés	76
Conclusion général :.....	89

**La liste des
tableaux**

CHAPITRE I

Tableau I-1 : Classification des oxydes selon Zachariasen.

CHAPITRE II

Tableau 1: Compositions chimique des verres élaborés dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ (%massique).

Tableau 2 : Calcul de charge pour 100 gr de verre.

Tableau 3 : la densité des échantillons élaborés.

Tableau 4: le volume molaire des échantillons.

Tableau 5: Le volume molaire des échantillons élaborés.

Tableau 6: La masse spécifique des échantillons élaborés.

Tableau 7: la (T_s) et la (T_g) des échantillons.

Tableau 8: Composition chimique des verres en pourcentage molaire.

Tableau 9 : calcul théorique du coefficient de dilatation des verres .

Tableau 10: la masse volumique des échantillons.

Tableau 11 : indices de réfraction et dispersion moyenne calculés des échantillons .

Tableau 12 : propriétés mécaniques.

Tableau 13 : résistances mécanique σ_t et σ_c .

Tableau 14 : les chaleurs spécifiques moyennes calculées des verres élaboré.

Tableau 15 : la conductivité thermique .

Tableau 16 : Tension superficielle des échantillons à 900°C.

Tableau 17 : permittivité électrique ϵ des échantillons.

La liste des figures

Chapitre I

Figure 1: phénomène de transition vitreuse.

Figure 2: Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordinence CN en fonction du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion.

Figure 3: Représentation de la structure vitreuse.

Figure 4: Rupture d'une liaison Si-o-Si reliant deux tétraèdres SiO₂ avec l'ajout d'un cation modificateur Na₂O. L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontants .

Figure 5: Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules S₁O₂ par une molécule Al₂O₃ dans un verre de silicate de sodium.

Figure 6: Représentation du modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren .

Figure 7: Modèle de Greaves. Les zones hachurées correspondent aux zones riches en formateurs tandis que les points noirs représentent les modificateurs à l'intérieur des canaux.

Figure 8: Cycle *boroxol*

Figure 9: L'allure thermique de la viscosité.

Figure 10: Représentation schématique d'un ménisque dans un tube à essai.

Figure 11: Contrainte de tension appliquée à un verre dans le domaine viscoélastique et réponse du matériau.

Figure 12: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

Figure 13 : Produits en verres borosilicates.

Figure 14: Schémas du groupe boroxol.

Figure 15 : Formation des oxygènes non pontants (premier cas) et oxygènes pontants (deuxième cas) dans les verres alcalinoborates.

Figure 16 : Influence de l'ajout de l'oxyde Li₂O dans un verre au bore.

Figure 17 : Influence de l'ajout des modificateurs alcalins dans la structure des verres borates.

Figure 18 : Effet de l'ajout des alcalins dans le réseau des verres borates.

La liste des figures

Figure 19 : Les unités borates.

Figure 20: 2 photos représente le verre sodocalcique.

Figure 21 :Photo représente un cristal .

Figure 22:Matériel de cuisson en vitrocéramique blanche CorningWare.

Figure 23 : Quatre ampoules de verre contenant de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure purs.

Figure 24: Courbes de dispersion de quelques verres optiques courant.

Figure 25: Régions de verres optiques connus classés en fonction de leur indice de réfraction et du nombre d'Abbe.

Figure 26 : Diagramme de phase schématique montrant un champ d'immiscibilité (quadrillé) avec un prolongement sub-liquidus. A droite des courbes d'enthalpie libre correspondantes des phases liquide(L) et solide (S) .

Figure 27 : Diagramme de phase schématique montrant un champ d'immiscibilité entièrement sub-liquidus (hachuré).A droite les courbes d'enthalpie libre correspondantes.

Figure 28 : Courbe de coexistence sub-liquidus dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. En traits interrompus ; la spinode.

La liste des figures

Chapitre II

Figure 1: Régime thermique d'élaboration des échantillons vitreux.

Figure 2: Etapes d'élaboration des échantillons vitreux (coulées)

Figure 3: Echantillon G1

Figure 4: Echantillon G2

Figure 5: Echantillon G3

Figure 6 : Echantillon G4

Figure 7: Echantillon G5

Figure 9: Variation de la masse volumique en fonction du pourcentage massique de B_2O_3

Figure 8: Variation de la densité en fonction du pourcentage massique de B_2O_3

Figure 9: Variation de la masse volumique en fonction du pourcentage massique de B_2O_3

Figure 10: Variation de volume molaire en fonction du pourcentage massique de B_2O_3

Figure 11 : La masse spécifique en fonction du pourcentage massique de B_2O_3

Figure 12: Analyse ATD l'échantillon G1

Figure 13 : Courbes de dilatation thermiques des échantillons élaborés

Figure 14 : Variation de la (T_s) et (T_g) en fonction du pourcentage massique de B_2O_3

Figure 15: les valeurs des coefficients de dilatation thermiques physiques des échantillons élaborés

Figure 16 : α calculés des échantillons (G)

Figure 17: m_v calculés des échantillons (G)

Figure 18 : n_p calculés des échantillons (G)

Figure 19 : d calculés des échantillons (G)

Figure 20: E calculé des échantillons (G)

Figure 21 : μ calculés des échantillons (G)

Figure 22 : G calculés des échantillons (G)

Figure 23 : σ_t calculés des échantillons (G)

La liste des figures

Figure 24 : σc calculés des échantillons (G)

Figure 25: les chaleurs spécifiques moyennes (G)

Figure 26 : la conductivité thermique des échantillons (G)

Figure27: la tension superficielle

Figure28 : La permittivité électrique ϵ des échantillons

Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>
TEM	<ul style="list-style-type: none">• microscopie électronique en transmission
T_f	<ul style="list-style-type: none">• température de fusion
V_M	<ul style="list-style-type: none">• le volume molaire
H	<ul style="list-style-type: none">• l'enthalpie
T_g	<ul style="list-style-type: none">• la transition vitreuse
MRN	<ul style="list-style-type: none">• Modified Random Network
CN	<ul style="list-style-type: none">• Le nombre de coordinence
μ	<ul style="list-style-type: none">• Coefficient de Poisson
ε₀	<ul style="list-style-type: none">• La réponse élastique instantanée
ε_d	<ul style="list-style-type: none">• La réponse élastique différée
ε_v	<ul style="list-style-type: none">• La réponse visqueuse
E	<ul style="list-style-type: none">• module de Young longitudinale
ONP	<ul style="list-style-type: none">• oxygènes non pontants
RMN	<ul style="list-style-type: none">• La Résonance Magnétique Nucléaire
CDT	<ul style="list-style-type: none">• Coefficient de dilatation thermique
ODI	<ul style="list-style-type: none">• ordre à distance intermédiaire
OUM	<ul style="list-style-type: none">• Ovonic Unified Memory
T_c	<ul style="list-style-type: none">• La température supérieure
M_v	<ul style="list-style-type: none">• La masse volumique
V_m	<ul style="list-style-type: none">• volume molaire

Nomenclature

P_m	<ul style="list-style-type: none">• poids moléculaire du verre
M	<ul style="list-style-type: none">• la masse spécifique
T_s	<ul style="list-style-type: none">• Température Softeing (déformation)
α	<ul style="list-style-type: none">• coefficient de dilatation des verres
n_p	<ul style="list-style-type: none">• l'indice de réfraction
d	<ul style="list-style-type: none">• dispersion moyenne
G	<ul style="list-style-type: none">• le module de cisaillement
σ_t	<ul style="list-style-type: none">• résistance mécanique à la traction
σ_c	<ul style="list-style-type: none">• résistance mécanique à la compression
C_p	<ul style="list-style-type: none">• la chaleur massique
λ_c	<ul style="list-style-type: none">• la conductivité thermique
δ	<ul style="list-style-type: none">• la tension superficielle
ε	<ul style="list-style-type: none">• permittivité électrique

Historique

I-1 Aperçu historique :

Le verre est connu depuis cinq millénaires, peut-être d'avantage ; la date de sa naissance n'est pas facile à fixer avec précision : elle varie avec le degré de sévérité adopté pour définir le verre. Si l'on reconnaît comme verre les pattes vitreuses mais presque opaques qui constituèrent les perles des colliers égyptiens, c'est bien à plusieurs millénaires qu'il faut faire remonter l'origine de notre matériau. Mais on sait produire des objets creux en verre transparent, par enrobage d'un noyau éliminé ultérieurement depuis plus de trois mille ans, et l'invention de la canne à souffler le verre date de deux mille ans environ.

Ainsi le verre est la plus vieille matière synthétique de l'humanité, les réactions chimiques ne jouant pas, en céramique, un rôle aussi fondamental. Or ce vieux matériau retrouve une nouvelle jeunesse, grâce aux progrès que permettent les connaissances actuelles sur la structure de l'état vitreux, sur son architecture atomique, sur les liens entre la disposition des atomes et les propriétés physiques observables et utilisées. De plus l'extension de son usage en fait l'objet d'une industrie extrêmement puissante en rapide évolution.

Les techniciens du verre ont évidemment besoin de traités qui fassent le point de la situation technique et économique de cette industrie : à côté des traités très complets et détaillés. Enfin la place de ce matériau dans notre civilisation matérielle moderne est telle que la connaissance des problèmes généraux, scientifique, technique, économique, qui le concernent fait tout naturellement partie d'une culture générale adaptée à notre époque[1].

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le verre est un corps solide, non cristallin, homogène, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Le verre est l'un des matériaux les plus utiles car il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes.

Avec l'utilisation croissante du verre dans la vie courante de l'homme, surtout dans la construction, télécommunication et l'éclairage, à cause de ses propriétés spécifiques à titre d'exemple :

- La transparence
- La dureté
- Isolation

Les verres d'oxydes sont des matériaux très utilisés dans tous les domaines industriels et autres ; cependant leur fabrication repose sur deux paramètres essentiels ; la connaissance de la composition chimique (les différents oxydes ou constituants qui composent ces verre ainsi que leur liaisons) et le traitement thermique d'élaboration du verre.

La maîtrise de la technologie du verre est dictée par l'aspect thermodynamique, l'influence de la cinétique, le comportement phénoménologique ainsi que les conditions d'élaboration.

La démixtion ou séparation des phases dans les verres borosilicates et borates a un est un phénomène particulier rencontré souvent dans ce type des verres,

La mise en évidence de l'anomalie du bore dans les verres borate et borosilicates par la formation des unités BO_3 et BO_4 explique la démixtion, ce qui conduit à la variation des propriétés du produit fini.

Beaucoup de recherches ont été lancées pour découvrir des nouveaux systèmes, ou améliorer ces propriétés de ces verres prolongé leurs domaines d'utilisation.

Dans ce mémoire, on a fait l'élaboration et la caractérisation d'un verre dans le système ternaire (Na_2O_3 - B_2O_3 - ZnO) .

On a étudié l'influence des oxydes de bore et sodium sur la variation des propriétés et la structure de ces verres.

On a divisé notre travail comme ceci :

- Une introduction générale ;
- Une partie théorique ;
- Une partie pratique ;
- Une conclusion générale ;
- La partie bibliographique
- L'annexe.

I-1 Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent. Dans le langage scientifique, Le terme verre a une portée très vaste, alors qu'il est très difficile de le définir, on peut définir le verre avec deux façons :

- Une définition classique énoncée par R. Haas [2] s'énonce ainsi « On désigne par verre un liquide surfondu figé ». Si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.
- L'ASTM (American Society for Testing Materials) [3], définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, toute en évitant la cristallisation ». Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères.
- Il est bien clair ainsi qu'on ne peut pas avoir une définition générale du verre par le concours des méthodes d'élaboration.

Une autre alternative définit le verre comme c'est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance ». C'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité de base du verre. Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [4].

En deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets communs, et manquant de l'ordre à long distance ». Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certains verres d'oxydes notamment les silicates [5].

La dernière alternative décrit le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse », l'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux [6].

I-2-Transition vitreuse

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion (T_f) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température. La figure 1 permet de comprendre la formation d'un verre [7]. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température.

L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1b).

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. A température ambiante (figure 1a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

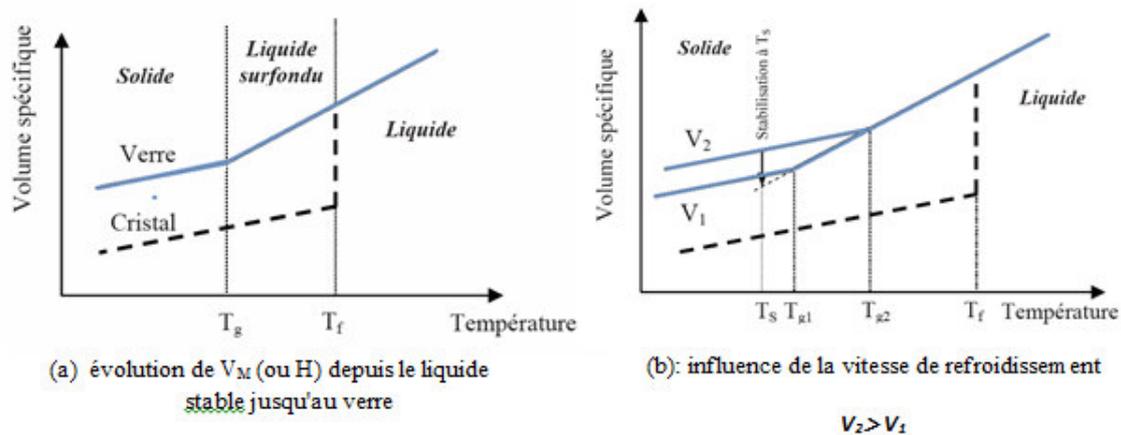


Figure 1: phénomène de transition vitreuse [8].

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

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

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

I- 3- Conditions de la formation vitreuse

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leur force de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe [8].

I-4 Structure de verre

I-4-1 Généralités

La structure des verres peut être étudiée à différents niveaux. Les méthodes traditionnelles de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui, dans la majorité des cas, est similaire à celui

des phases cristallisées correspondantes. Mais les verres sont dépourvus d'ordre à longue distance : ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal. Entre ces deux limites, se situe la zone communément appelée « ordre à moyenne distance » sur laquelle portent toujours beaucoup d'études. Cette échelle de distance est déterminante dans la compréhension des mécanismes de diffusion ionique car c'est dans ce domaine que les ions peuvent interagir. C'est également celle qui va voir intervenir les mécanismes régissant les propriétés physiques du verre (optiques, mécaniques).

- La description microscopique la plus ancienne du verre, proposée par Zachariasen et introduite ci-dessus a été reprise par Warren. Elle considère l'existence d'une structure qui, pour des verres d'oxydes, suppose un enchaînement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs. Pour cette raison ce modèle est appelé Random Network Model. Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut sur les verres d'oxydes contenant des modificateurs. En effet, des simulations de dynamique moléculaire en accord avec les données expérimentales de diverses techniques telles que l'absorption X (XAFS) et la RMN MAS ont montré l'existence d'une micro ségrégation des modificateurs. Ainsi, les alcalins ou les alcalino-terreux forment des canaux liés au réseau par des oxygènes non pontant. Un modèle, proposé par Greaves et prenant en compte ces résultats, peut être exploité pour décrire la conductivité ionique. Il s'applique dans le cas d'un verre ayant un réseau silicaté et contenant des alcalins : le modèle du réseau modifié aléatoirement (MRN : Modified Random Network). La Figure 2, représentant ce réseau, met en évidence l'existence de zones riches en modificateurs. Des chemins de percolation disponibles à la migration des modificateurs peuvent être déterminés par connexion des oxygènes non pontant. On peut ainsi identifier les limites des chemins de conduction.

I-4-2 Théories structurales

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

I-4-2-A Le critère de Goldschmidt

Le verre peut être qualifié comme étant un solide ayant la structure d'un liquide. En effet, l'arrangement des atomes constituant un verre est aussi désordonné que dans un liquide. Sa structure est non cristalline et ne présente pas d'arrangement atomique à longue distance. Cependant, pour qu'il y ait formation d'un verre la structure doit vérifier un certain nombre de critères.

En s'intéressant aux conditions de vitrification des oxydes simples, Goldschmidt fut le premier à émettre un modèle de la structure atomique du verre en 1926. Selon lui, un verre d'oxyde ne pouvait se former que si le rapport r_c/r_o des rayons ioniques du cation et de l'oxygène est compris entre 0,2 et 0,4. Cet intervalle implique une coordination tétraédrique de la structure, c'est à dire un cation central entouré de 4 oxygènes (Figure 2). Selon Goldschmidt, le verre devait donc être constitué par un ensemble de tétraèdres.

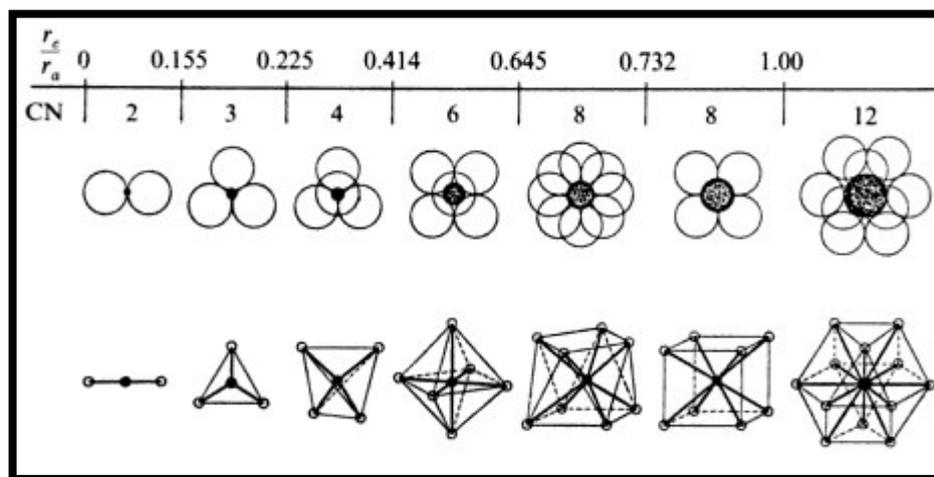


Figure 2: Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordination CN en fonction du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion [9].

Ce modèle restait cependant insuffisant. En effet, certains matériaux comme BeO respectaient bien le critère de Goldschmidt mais restaient toutefois impossible à vitrifier.

I-4-2 –B Le modèle de Zachariasen :

En développant les travaux de Goldschmidt, Zachariasen proposa en 1932 un premier modèle tridimensionnel du réseau vitreux appelé théorie du réseau aléatoire ou Random Network Theory[10]. En constatant des similitudes entre les propriétés mécaniques du cristal et du verre, il chercha la manière dont devaient être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal. Que ce soit sous sa forme cristalline ou vitreuse, la structure est constituée d'un réseau de triangles SiO_3 liés entre eux par leurs sommets. La seule différence est que l'angle Si-O-Si n'est pas constant dans le cas de la structure vitreuse (Figure 3).

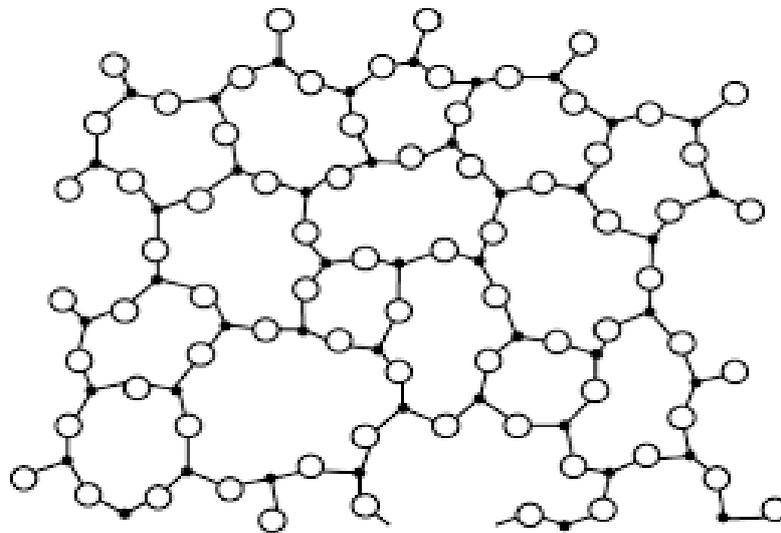


Figure 3: Représentation de la structure vitreuse [11].

Pour respecter une configuration désordonnée, le réseau du verre doit satisfaire à certaines règles qu'il établit :

- Afin d'empêcher la formation d'une structure périodique et permettre différentes orientations entre les tétraèdres consécutifs, l'oxygène ne doit être lié qu'à 2 cations au maximum.
- La coordinance des cations doit être de 3 ou de 4, ce qui correspond à des structures triangulaires ou tétraédriques.
- Les polyèdres (triangles ou tétraèdres) peuvent avoir des sommets en commun mais pas d'arrêtes ni de faces communes.
- Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres pour que le réseau tridimensionnel puisse se former.

De ses travaux sur les verres d'oxydes simples, Zachariasen conclut qu'à eux seuls, les oxydes B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 pouvaient vitrifier. Il s'est ensuite intéressé aux verres composés de plusieurs oxydes et a constaté qu'un verre à plusieurs oxydes ne pouvait se former que s'il était constitué d'un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygènes. Autrement dit, les verres d'oxydes doivent contenir une proportion suffisante de cations susceptibles de former des oxydes vitrifiant à eux tous seuls. Ce constat l'a amené à distinguer les différents cations selon leurs rôles dans la structure du verre et à définir les "*oxydes formateurs de réseau*", les "*oxydes modificateurs de réseau*" et les "*oxydes intermédiaires*" (Tableau I-1).

Tableau I-1: classification des oxydes selon Zachariasen.

Oxydes formateurs	Oxydes modificateurs	Oxydes intermédiaires
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
B_2O_3	Na_2O	PbO
P_2O_5	K_2O	ZnO
GeO_2	CaO	CdO
As_2O_5	BaO	TiO_2
As_2O_3	-	-
V_2O_5	-	-

I-4-2-1 Les oxydes formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de réseau regroupent les cations qui, associés à l'oxygène, peuvent à eux seuls former un verre. Dans la structure du réseau vitreux, ils sont caractérisés par des polyèdres de formes triangulaires ou tétraédriques reliés entre eux par leurs sommets.

I-4-2-2 Les oxydes modificateurs de réseau

Le terme "modificateur de réseau" est attribué aux oxydes qui viennent changer le réseau structural du verre constitué initialement par les formateurs de réseau. Il s'agit principalement des alcalins, des alcalino-terreux et des terres rares qui sont souvent ajoutés pour modifier les propriétés chimiques ou macroscopiques du verre. Dans le réseau vitreux, la liaison des cations modificateurs avec l'oxygène est de nature ionique et sa coordinence est élevée. Ils peuvent jouer le rôle de compensateurs de charges autour de polyèdres présentant un excès de charge négative. Ils peuvent également provoquer des ruptures de liaisons entre les polyèdres formateurs de réseau ; processus au cours duquel il y a transformation des oxygènes pontants c'est à dire liés à deux cations formateurs en oxygène non pontant c'est à dire liés à un seul cation formateur (Figure 4). L'ajout de modificateurs tels que Na_2O et CaO permet de réduire la viscosité du verre et donc de faciliter son élaboration. Le calcium permet en outre d'augmenter la durabilité chimique du verre.

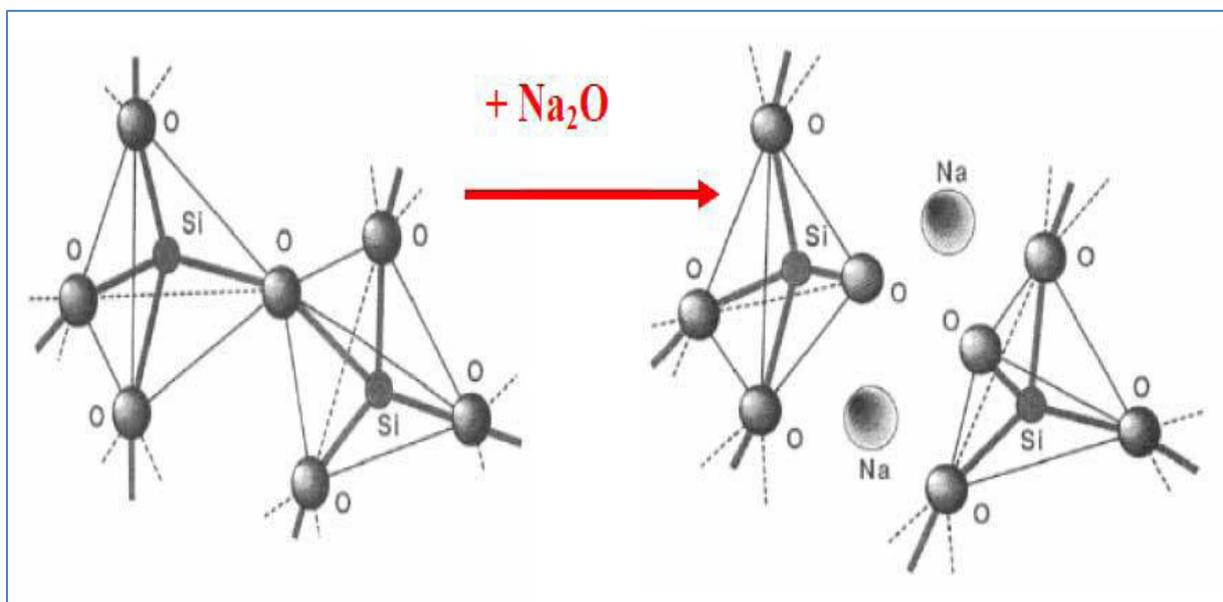


Figure 4: Rupture d'une liaison Si-o-Si reliant deux tétraèdres SiO_2 avec l'ajout d'un cation modificateur Na_2O . L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontants [11].

I-4-2-3 Les oxydes intermédiaires

Ils ne peuvent former un verre à eux seuls. Mais selon la composition du verre ils peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, ils peuvent jouer le rôle de modificateur et créer des oxygènes non pontant. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins pour compenser la charge négative excédentaire, ils peuvent partiellement se substituer aux formateurs de réseau et faire disparaître des oxygènes non pontant (Figure 5).

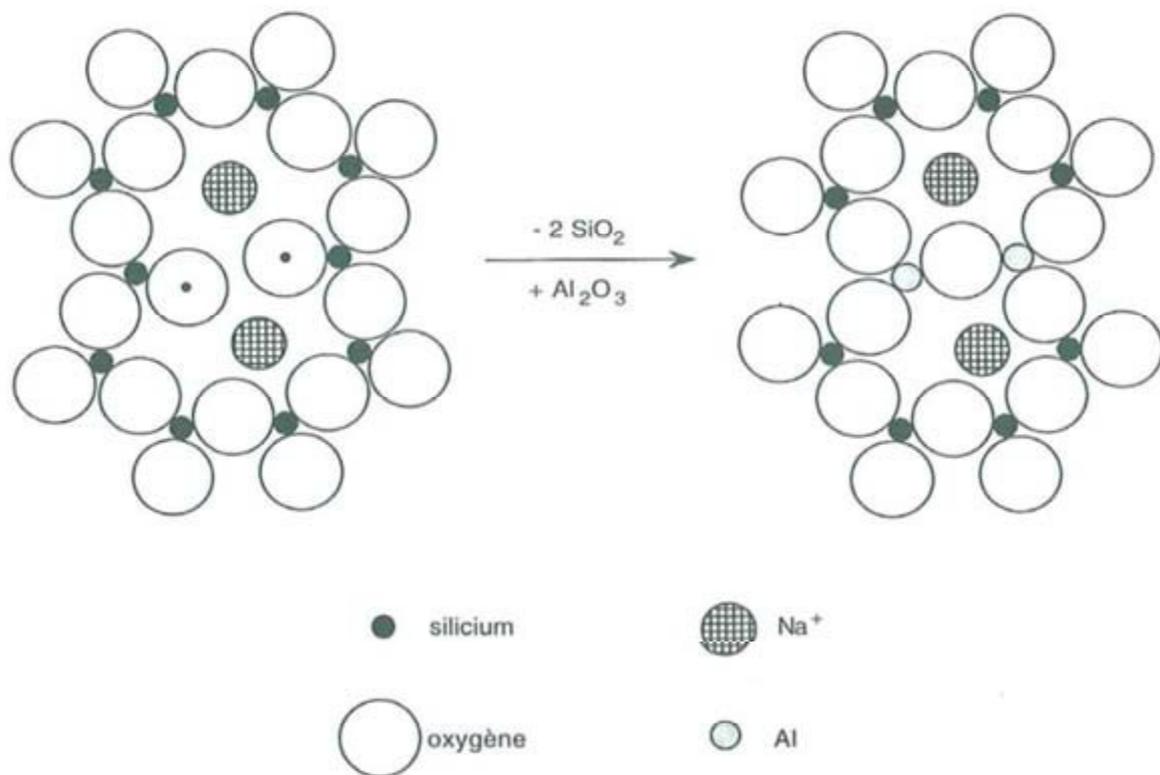


Figure 5: Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium [12].

Ces hypothèses ont abouti à la formulation du modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren (Figure 6) dans lequel les cations modificateurs sont distribués de façon aléatoire dans des trous du réseau.

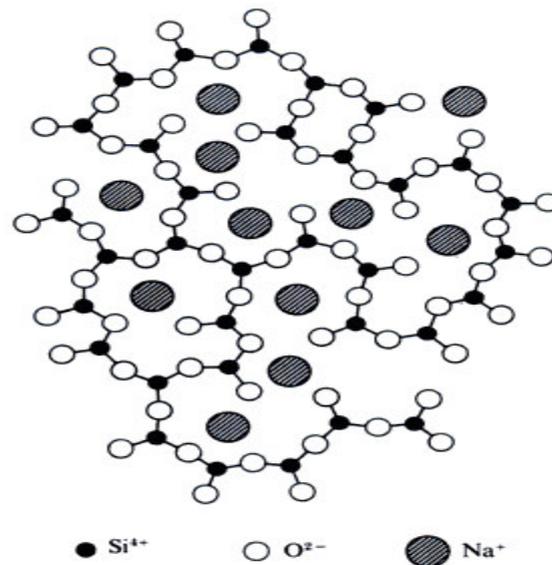


Figure 6: Représentation du modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [13].

I-4-2-4 Le modèle de Greaves

Les études EXAFS et XANES menées par Greaves [14] sur les verres de silicate et d'aluminosilicate ont montré l'existence d'un ordre à courte distance dans la disposition des cations Na⁺ et Ca⁺ dans le réseau vitreux. En 1985, ces résultats lui ont permis de formuler un nouveau modèle du réseau vitreux appelé *Modified Random Network* (Figure 7). Selon ce modèle, le réseau est constitué d'une zone riche en modificateurs et une zone riche en formateurs interconnectées entre elles. Son modèle fut confortée par des études ultérieures. Un regroupement des alcalins et alcalino-terreux a en effet été mis en évidence dans des verres silicatés [15].

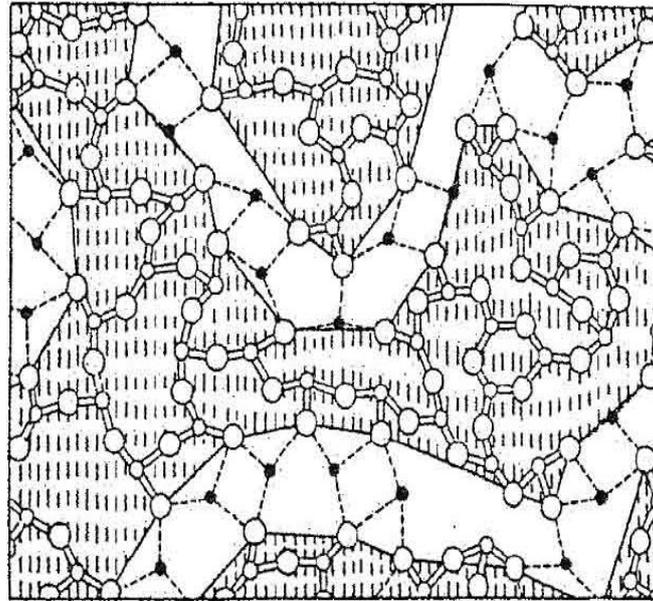


Figure 7: Modèle de Greaves. Les zones hachurées correspondent aux zones riches en formateurs tandis que les points noirs représentent les modificateurs à l'intérieur des canaux [15].

I-5 Matières premières

Pour incorporer tous ces éléments constitutifs, l'industrie du verre dispose de nombreuses matières premières, la plupart d'origine naturelle, et certaines d'origine synthétique :

- **le sable de carrière**, est la source essentielle de SiO_2 ;
- **le carbonate de sodium**, fabriqué par le procédé Solvay (réaction chimique entre le chlorure de sodium et un carbonate de calcium), est l'apport de Na_2O ;
- **le calcaire**, carbonate de calcium et *la dolomie*, carbonate mixte de magnésium et de calcium, apportent respectivement les oxydes CaO et MgO ;
- **des minéraux**, *les feldspaths*, *la néphéline* et une roche, la phonolite, tous silicates alcalins d'alumine, naturels, sont utilisés comme source d' Al_2O_3 ;
- **le sulfate de sodium**, est la source de SO_3 , donc l'agent oxydant ;
- **les laitiers**, des silicates de fer et de calcium produits par les hauts fourneaux, apportent le caractère réducteur, tout comme le charbon utilisé de préférence dans les verres de qualité ;
- **la chromite**, oxyde naturel de chrome et de fer est un des colorants très utilisés pour les verres verts [15].

I-6 Élaboration du verre

On peut obtenir le verre par trois voies différentes:

- 1) A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.
- 2) A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.
- 3) A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qui est suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

I-7 CLASSIFICATION DES VERRES

I-7-1- VERRES NATURELS

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

I-7-1-1 Formation des verres volcaniques

La vitrification naturelle se produit en général lorsque la lave éjectée par les volcans arrive à la surface de la croûte terrestre et subit refroidissement brutal ou trempe rapide.

Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir des proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on trouve les obsidiennes qui sont des verres naturels avec une composition voisine de celle des verres industriels courants. Les obsidiennes sont colorées en noir, gris, ou brun rouge, à cause des impuretés (Fe, Mn, etc.) qu'elles renferment. Elles contiennent moins de 3% d'eau.

Les obsidiennes sont saturées de gaz volcaniques qu'elles ont retenus en solution au cours de la trempe. Par chauffage vers 900°-1000° elles perdent ce contenu gazeux ce qui entraîne en même temps un gonflement du produit avec formation d'une roche spongieuse, la pierre ponce. Les Pechstein sont colorés en noir, bleu, vert ou rouge et contiennent plus de 3% d'eau. Les Pechstein perdent leur eau vers 200°-300°C; on suppose qu'ils ont été formés par hydratation des obsidiennes. Du fait de leur refroidissement rapide, les verres volcaniques présentent souvent des tensions internes, ce qui les rend biréfringents. Lorsque ces contraintes

se relâchent il peut y avoir formation d'inclusions sphériques à couches multiples imbriquées (roches perlitiques).

Les obsidiennes et les Pechstein contiennent presque toujours des inclusions cristallines microscopiques (feldspaths, pyroxènes ou mica). 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) étirés au cours de l'éjection de la lave.

1-7-1-2 Formation des verres par ondes de choc

A la suite des ondes de choc puissantes, par exemple les impacts de météorites l'énergie cinétique du projectile se trouve partiellement convertie en chaleur qui conduit à la fusion de la roche au point d'impact; le refroidissement brutal qui suit donne lieu à la formation de verres appelés tectiles. Il est probable que les blocs de verre de silice pratiquement pur que l'on trouve dans le désert de Libye proviennent des impacts météoritiques.

Les mêmes processus se produisent hors de l'environnement terrestre. La mission Apollo a révélé que la surface de la lune contient une proportion importante de verres sous forme de billes minuscules formées par fusion des roches lunaires sous impact météoritique suivi de refroidissement rapide. Les météorites récoltés sur terre contiennent parfois des particules vitreuses.

I-7-1-3 Processus biologiques

Des processus biologiques peuvent exceptionnellement conduire à la formation de verres; par exemple le squelette de certaines éponges abyssales est formé par une baguette de silice vitreuse massive.

En dehors des cas précédents tous les verres sont essentiellement des matériaux produits artificiellement.

I-7-2 VERRES ARTIFICIELS

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

I-7-2-1- Verres d'oxydes**a)- Verres à un composant (formateur de réseau)****✓ SiO₂**

La silice est le formateur de verre par excellence. La silice vitreuse appelée aussi improprement «quartz fondu » est un verre type dont la structure est à base de tétraèdres (SiO₄) formant un réseau tridimensionnel désordonné.

L'importance technique du verre de silice est dû à son excellente résistance aux agents chimiques (sauf HF et les alcalis) et de son faible coefficient de dilatation ($0,5 \times 10^{-6}$) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

La silice possède une bonne transparence dans l'ultraviolet: elle est utilisée pour les enveloppes de lampes à vapeur de mercure. Ses propriétés optiques dépendent des impuretés (OH-), ions alcalins, ions de métaux de transition, Al³⁺ et Ge⁴⁺, ces derniers pouvant introduire des centres de couleur.

La silice peut être obtenue de différentes manières: par fusion du quartz, par hydrolyse de SiCl₄ en phase vapeur. Les différentes variétés commerciales se distinguent surtout par leur contenu en eau et le taux des impuretés. Pour des applications spéciales (fibres optiques) des silices hyper pures sont fabriquées.

✓ B₂O₃

L'anhydride borique est un oxyde qui vitrifie facilement. L'obtention de la forme cristallisée est très difficile. La structure du verre de B₂O₃ est un empilement imparfait de cycles boroxols dans lesquels le bore est tricoordonné (BO₃).

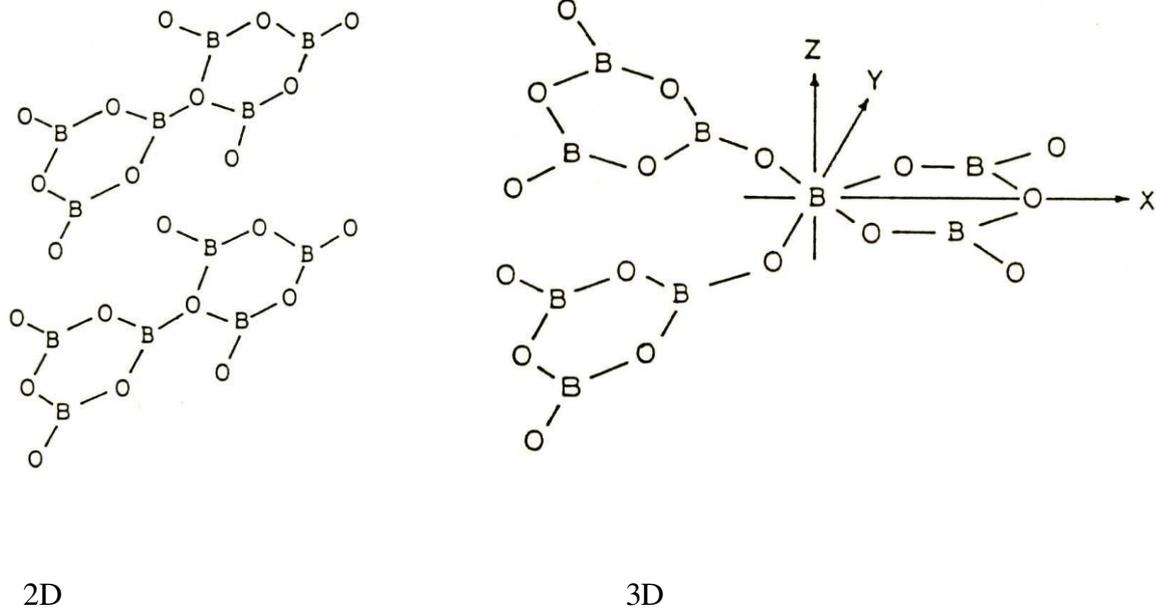


Figure 8: Cycle *boroxol*[16].

Passage 2D → 3D par introduction d'oxydes modificateurs dans la matrice B_2O_3

B_2O_3 étant hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul dans la pratique. Il fait partie de la composition de nombreux verres industriels.

✓ **P_2O**

L'anhydride phosphorique vitreux n'a pas de résistance hygroscopique suffisante pour être utilisé seul. Sa structure est à base de tétraèdres (PO_4) distordus, l'une des quatre liaisons étant double, seules 3 liaisons participent à la formation du réseau.

✓ **GeO_2**

L'oxyde de germanium forme un verre iso structural de la silice, il est à base de tétraèdres (GeO_4) et a une importance surtout d'ordre fondamental.

b)- Verres à plusieurs formateurs

Des verres binaires $SiO_2-B_2O_3$; SiO_2-GeO_2 ; $SiO_2-P_2O_5$ et SiO_2-TiO_2 ont été préparés, soit par fusion directe soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants.

Ces verres ont été développés pour la technologie des conducteurs septiques (photoniques) où il est nécessaire de disposer de verres extrêmement purs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice vitreuse.

Certains verres de la série $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ possèdent un coefficient de dilatation voisin de zéro; ils trouvent une application dans la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables.

c)- Verres formés à base de formateurs et d'autres oxydes

Ce groupe rassemble la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans de larges domaines les propriétés des verres résultants.

Les verres technologiques ont un nombre de composants important souvent compris entre 10 et 20 (ces composants peuvent être intentionnels ou provenir des impuretés). Les verres modèles à 2, 3, 4, etc..., composants sont préparés dans un but de simplification et de possibilité d'interprétation pour être étudiés.

Par exemple les différents binaires $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$ ou $\text{SiO}_2\text{-RO}$ (X: alcalin ; R: alcalinoterreux) sont étudiés systématiquement pour tenter d'élucider l'influence des différents oxydes.

De même l'étude du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ permet d'obtenir des renseignements précieux sur les verres industriels silico-sodocalciques qui en dérivent par adjonction de nombreux composant secondaires.

Les différents verres sont classés suivant le ou les formateurs principaux : verres de silicates, borates, germanates, borosilicates (ou silicoborates), boroaluminates, etc...

De manière qualitative ces oxydes sont différenciés par leurs influences sur les propriétés des verres dans la composition desquels ils entrent:

*** Oxydes formateurs de réseau**

- ✓ **SiO_2** diminue le coefficient de dilatation thermique et donc améliore la tenue au choc thermique. Il élève la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique.
- ✓ **B_2O_3** (en proportion inférieure à 15%) diminue le coefficient de dilatation thermique. Il diminue la viscosité η aux températures élevées et le fait augmenter aux basses températures: le verre devient plus «court». Il améliore la résistance mécanique à l'abrasion.
- ✓ **P_2O_5** augmente la transparence dans l'ultraviolet et l'abaisse dans l'infrarouge. Il diminue la résistance chimique du verre.

*** Oxydes modificateurs de réseau**

La propriété générale des oxydes modificateurs qui dépolymérisent le réseau des oxydes formateurs permet de les employer comme flux qui abaisse la température d'élaboration élevée de la silice pure ($\sim 1800^\circ\text{C}$).

- ✓ **Na₂O** est l'oxyde le plus employé, son introduction abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique. Il diminue la résistance chimique: les verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sont solubles dans l'eau.
- ✓ **Li₂O** est le « flux » le plus actif; il augmente l'aptitude à la dévitrification en diminuant la viscosité η .
- ✓ **K₂O** est le «flux» qui agit sur η en allongeant les verres.
- ✓ **CaO** est un ingrédient essentiel des verres industriels, il améliore la résistance chimique des verres ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) en diminuant fortement leur solubilité.
- ✓ **MgO** (<4%) améliore les caractéristiques de viscosité des verres vers 800°C : le verre devient plus «long».
- ✓ **BaO** agit de manière semblable à CaO, en outre il élève l'indice de réfraction du verre, d'où son application dans les verres d'optique (crown au baryum).

*** Oxydes intermédiaires :**

- ✓ **Al₂O₃** « allonge » le verre, c'est à dire augmente l'intervalle de travail, améliore la résistance mécanique et chimique, augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins (d'où son emploi dans les verres pour trempe chimique) et diminue la tendance à la démixtion.
- ✓ **ZnO** augmente la dureté des verres de silicates.
- ✓ **PbO** augmente l'indice de réfraction (utilisation dans le verre dit «cristal») et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80) % il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X. Il diminue T_g , et favorise la séparation des phases: d'où son emploi comme opacifiant dans certains émaux.
- ✓ **CdO** à forte teneur (30-60) % entre dans la composition des verres protecteurs contre les neutrons thermiques.
- ✓ **TiO₂** augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phases (utilisation dans les vitrocéramiques) et améliore la résistance aux acides.
- ✓ **ZrO₂** agit comme TiO₂, il favorise la dévitrification et la séparation de phases.

Les oxydes de métaux de transition et de terres rares sont utilisés dans les verres de couleur (verres d'art et verres d'optique spéciaux).

*** Composition et applications de quelques verres d'oxydes**

Les verres de silicates sont les plus importants; ils constituent la majorité des verres pour les applications usuelles (bâtiment, transports, éclairage...).

Les verres à base de borates ont un intérêt théorique: ils ont fait l'objet de très nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates, ce qui les rend plus accessibles à de nombreuses techniques expérimentales.

Les verres de borosilicates du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ sont employés principalement en chimie (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de leur faible coefficient de dilatation (résistance au choc thermique). Les boro aluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ verres «Cabal» sans ions alcalins possèdent une résistivité élevée et trouvent des applications en électrotechnique.

Les verres à base de phosphates seuls, n'ont pas d'application pratique mais ont été très étudiés par chromatographie, cette technique permettant la séparation et l'analyse des divers anions constituant le réseau.

Les verres de permanâtes ont surtout un intérêt théorique, ils ont une structure similaire à celle des silicates et sont étudiés parallèlement.

Les verres de vanadates ont des propriétés semi-conductrices. Les verres de titanates, molybdates ont un intérêt académique.

Les verres tellurites et les verres d'aluminates ont des propriétés de transmission dans l'IR intéressantes.

La structure de ces différents verres est inconnue dans le détail, les diverses méthodes d'analyse connues ne permettent qu'une vue fragmentaire.

L'association de plusieurs techniques est nécessaire pour faire une approche structurale et identifier les groupements chimiques présents.

La distribution des cations modificateurs dans les interstices du réseau formateur n'est pas bien connue. Cependant des renseignements indiquent qu'elle n'est pas aléatoire. Des études par diverses méthodes employant des sondes permettent de déterminer la coordinence des cations.

I-7-3- Verres d'halogénures

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

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

Les verres de fluorozirconates ont des propriétés optiques intéressantes. Les verres HF-RF_n ou R est un élément de valence 2 ou 3 ont un intérêt théorique.

Des verres mixtes oxy-fluorés tels le fluor borates et fluor phosphate sont été préparés pour leurs propriétés optiques.

I-7-4-Verres de chalcogénures

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments du VIème groupe (S, Se, Te) pouvant être associés aux éléments du IVème groupe (Si, Ge) ou Vème groupe (P, As).

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont intéressants par leurs propriétés optiques de transmission dans l'infrarouge.

Les éléments plus légers de chaque groupe (X) ont des structures cristallines dans lesquelles un atome possède une coordinence 8-X: ainsi Si et Ge ont la coordinence 4; P et As la coordinence 3; S et Se la coordinence 2. Pour tous ces éléments la structure est caractérisée par des liaisons à caractère covalent prédominant.

Le caractère métallique apparaît progressivement lorsque le numéro atomique augmente avec passage vers des structures caractérisées par des coordinences plus élevées.

S et Se seuls forment des verres constitués par un mélange de cycles et de chaînes polymères. L'introduction de traces d'halogénures (par exemple l'iode) diminue la longueur des chaînes en provoquant leur rupture. Le phosphore exerce un effet opposé.

Se vitreux possède des propriétés de photoconductivité: il est utilisé dans les dispositifs de photocopie (xérographie).

On obtient des verres thermiquement plus stables avec une gamme de propriétés plus étendue par combinaison avec les éléments de l'IVème et du Vème groupe. Les concepts de formateurs et de modificateurs de réseau développés pour les verres d'oxydes ne semblent pas applicables aux verres de chalcogénures complexes, la rupture des ponts n'a pas toujours lieu et la structure de ces verres est considérée comme des copolymères des éléments constituants.

As_2S_3 vitreux possède une bonne transmission dans l'infrarouge jusqu'à $1200^\circ C$ et une bonne stabilité chimique. Il fait l'objet de production industrielle.

Les verres binaires As-S de compositions $As/S > 2/3$ (entre S et As_2S_3) peuvent être considérés comme des copolymères de groupements As_2S_3 , de cycles S8 et de chaînes S_∞ . Pour des proportions $As/S > 2/3$ (entre As_2S_3 et As) des groupements As_4S_4 peuvent interrompre le réseau de As_2S_3 .

Les liaisons entre Ge ou Si et les chalcogénures sont les plus fortes dans les verres correspondants (obtenus dans des limites étendues). Ces verres ont des T_g relativement élevés d'où leur importance technologique.

Les verres Ge-As-Si et Ge-As-Se ont un indice de réfraction élevé et présente de faibles pertes acoustiques: ils sont susceptibles d'applications acousto-optiques comme modulateurs et déflecteurs de faisceaux infrarouges.

Le verre $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ a une température de ramollissement élevée ($450^\circ C$) d'où son importance technique pour les fenêtres optiques de guidage des missiles.

Le système Si-As-Te possède un des domaines les plus étendus de formation de verres avec des températures de ramollissement les plus élevées.

D'une manière générale la structure locale des verres de chalcogénures peut être décrite, soit comme un « alliage » désordonné des éléments, soit comme un arrangement d'unités chimiques ordonnées:

- Dans la première hypothèse, pour un système binaire il y aurait un mélange de deux éléments avec la valence correspondant à la règle 8-X: c'est le modèle dit de réseau covalent désordonné.

- La deuxième hypothèse suppose qu'il y a formation de polyèdres de coordination régis par la règle 8-X mais les atomes les plus proches sont différents.

Exemple : Pour le système Ge-Se, le modèle covalent désordonné permet l'existence des liaisons Ge-Ge, Ge-Se et Se-Se pour toutes les compositions, tandis que le modèle chimique ordonné n'admet que des liaisons Ge-Se- et Se-Se pour des compositions riches en Se, les atomes de Ge à coordination 4 formant des ponts entre les chaînes.

I-7-5- Verres métalliques

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

a) Alliages métal – métalloïde

($M_1M_2\dots$) 80 ($m_1m_2\dots$) 20 où M_i est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et m_i un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

b) Alliages métal - métal

Exemples: Mg₆₅Cu₃₅, Au₅₅Cu₄₅, Sn₉₀Cu₁₀, Zr₇₂Co₂₈, Zr₅₀Cu₅₀

Certains verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement («Metglas» de Allied Chemical). Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées.

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

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

I-8 Relation propriété -composition

Du fait de leur structure non cristalline, les verres possèdent un certain nombre de propriétés caractéristiques.

La dépendance de la température est typique; ils ne possèdent pas de point de fusion net, mais par élévation de la température ils se ramollissent progressivement en donnant naissance à un liquide de moins en moins visqueux.

Les caractéristiques mécaniques changent progressivement et l'on passe sans discontinuité d'un solide élastique à un liquide visqueux.

Comme les liquides les verres sont isotropes et homogènes (aux séparations de phases près): leur composition peut varier dans des limites étendues.

Ce sont des solides hors équilibre, ils possèdent un excédent énergétique variable, d'où l'importance de l'histoire thermique et des conditions de stabilisation dans la définition précise de certaines propriétés.

Les propriétés sont de deux types:

1- celles qui sont liées à la structure et aux impuretés telles que les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique) et les différentes «pertes» (diélectriques, viscoélastiques).

2- celles qui dépendent seulement de la composition c'est-à-dire en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins: par exemple la densité, les constantes

élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique, etc. Ces propriétés sont souvent peu sensibles à l'ordre à longue distance et restent voisines de celles des cristaux de composition analogue.

Pour des propriétés insensibles à la structure, des relations d'additivité ont été proposées. Ces relations traitent le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété. Cette pratique est courante dans le cas des verres d'oxydes où pour des raisons pratiques on cherche souvent à prévoir par le calcul les propriétés d'un verre complexe à partir de sa composition:

Une propriété X est exprimée par exemple sous la forme: $X = \sum C_i X_i$ C_i : coefficients de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant. X_i : facteurs représentant la contribution d'un composant donné à la propriété X . On utilise souvent des formules du type: $X = A + \sum C_i X_i$ On utilise aussi des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc...). Le verre ne doit pas être considéré comme un agrégat de ces différents oxydes qui perdent leur individualité lors de la formation du verre mais comme une solution solide complexe. En réalité de telles expressions ne sont que des formules d'interpolation, les coefficients X_i étant établis à partir de séries importantes de verres. Souvent d'ailleurs la validité des coefficients X_i est limitée à des intervalles bien déterminés ou bien subordonnée à une classe de verres déterminée (par exemple les borosilicates ou les verres contenant PbO , etc...)[16].

I-9- Propriétés du verre

I-9-1- Les propriétés Rhéologiques

I-9-1-1 Définition de la rhéologie

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps. Les procédés de préparation de produits (solutions, pâtes, etc...) ou de formage de pièces (en métallurgie, en plasturgie, etc. ...) nécessitent inmanquablement l'écoulement de la matière, il est donc nécessaire de connaître le comportement de cette matière pour déterminer les forces à mettre en jeu.

La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

- **rhéologie expérimentale** : détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation)
- **rhéologie structurale** : explication des comportements à partir de la structure du matériau
- **rhéologie théorique** : fournir des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique [17].

I-9-1-2 La viscosité de verre

Le verre est un liquide en surfusion n'a pas de point de fusion défini comme dans le cas des métaux. Ainsi il se ramollit au fur et à mesure de l'augmentation de la température passant par différents domaines de viscosité, celui étant pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend de la nature et la structure du verre.

Le phénomène de viscosité est lié avec les forces de frottement entre deux couches de n'importe quel corps. La cause de la viscosité est la transition des particules d'une couche à une autre.

La viscosité a la même mesure que la force (en dynes) qu'il faudrait appliquer à 1cm^2 d'un feuillet du fluide considéré pour le déplacer à une vitesse uniforme de 1cm/s par rapport à un autre feuillet parallèle situé à 1cm du précédent.

- L'allure thermique de la viscosité :

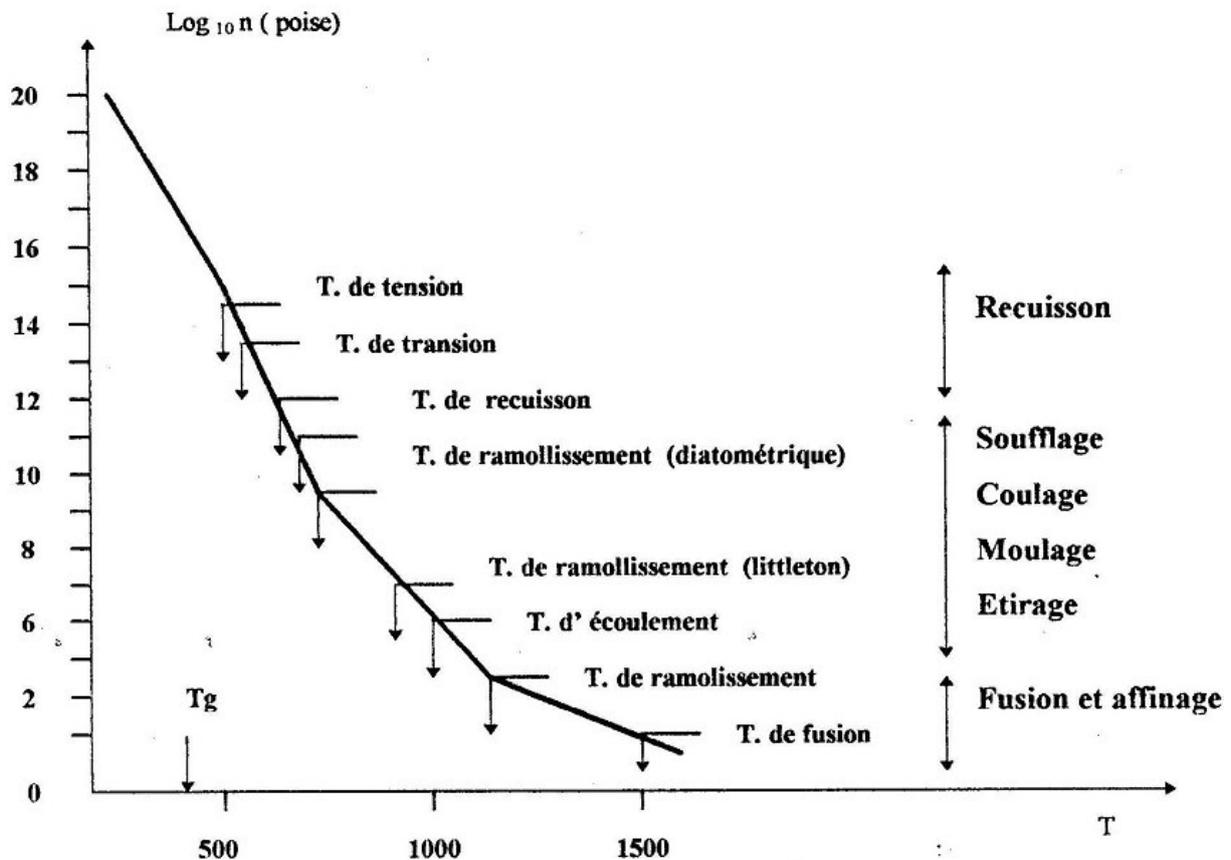


Figure 9: L'allure thermique de la viscosité [18].

L'allure thermique de la viscosité est une caractéristique importante dans le processus d'élaboration du verre puisque c'est elle qui détermine le régime de fusion, le recuisson et le mode de façonnage. Cette courbe est caractérisée par la formule suivante :

$$\eta = A e^{EN/RT} \quad (\text{I.1})$$

$$A = N \cdot h / V$$

Cette formule est valable pour le domaine $[T_g - T_f]$

A : constante qui dépend de la composition chimique du matériau.

N : nombre d'Avogadro.

h : constante de Planck.

V : volume molaire du corps.

E.N : Energie libre d'activation d'écoulement du verre en [KJ /mol].

R : constante universelle des gaz, R= 8.32 [KJ/ Mol].

T : Température en [K] [18].

I-9-1-3 Tension superficielle

L'interface est une surface de contact entre deux milieux différents. La création d'une interface entre deux milieux est toujours accompagnée d'une consommation d'énergie. Cette énergie de surface est égale à l'aire de la surface multipliée par une quantité appelé tension de surface ou encore tension superficielle. L'énergie de surface s'exprime en J/m². Elle peut s'exprimer aussi comme une force par unité de longueur, en N/m. On note l'énergie de surface :

$$E_s = \gamma \times S$$

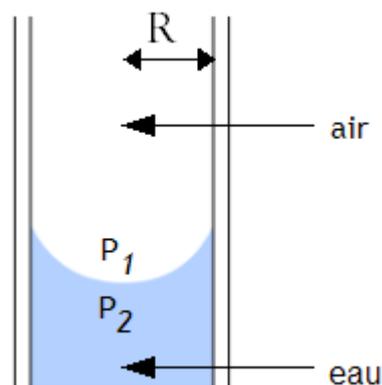


Figure 10: Représentations schématique d'un ménisque dans un tube à essai [19].

La tension superficielle est une force qui existe depuis la création d'une interface qui sépare deux milieux différents. Elle existe jusqu'à ce qu'il y n'ai plus d'interface. Elle explique de nombreux phénomènes tels que le fait que l'eau ne mouille pas le lotus, ou qu'une aiguille puisse flotter à la surface de l'eau.

I-9-1-3- La tension superficielle d'un verre

Dans un verre, les molécules exercent entre elles des forces d'attraction ou de répulsion. Ces forces sont nommées, la première force est nommée force de Van Der Waals, et la deuxième ; force électrostatique. Chaque molécule d'eau subit l'attraction de ses voisines proches. La résultante de ces forces est nulle à l'intérieur d'un verre. Mais à la surface, ces forces ne s'annulent pas, en effet les molécules d'eau situées à la surface d'un verre n'attirent pas l'air. La résultante à la surface est donc dirigée vers le bas. Ces forces sont équilibrées par les forces de pression qui entraînent les molécules sur chaque côté de l'interface. Les forces intermoléculaires sont à l'origine de l'énergie de surface [19].

I-9-2 Propriétés chimiques

Le verre se distingue par sa grande inertie réactionnelle vis-à-vis de la plupart des corps, seul l'acide fluorhydrique et des fusions alcalines sont à même de dissoudre le verre, c'est sur l'inertie chimique que repose l'emploi du verre comme matériau de construction.

Il faut distinguer entre les attaques par l'eau, par les acides et par les alcalis sur le verre [20].

I-9-2-1 Action de l'eau

L'eau attaque le verre après un temps très long de contact. Il y a dévitrification et extraction.

L'extraction et la conséquence du contact de l'eau avec des surfaces de verre, l'alcali mis en liberté est en générale rapidement élevé. L'attaque par l'eau est beaucoup plus forte aux températures élevées qu'à basse température.

La teneur en CaO en SiO_2 joue également.

I-9-2-3 Action des acides

L'attaque du verre par les acides ne diffère guère de l'attaque par l'eau aux basses températures. La concentration des ions est, avec la température la grandeur importante. Il y a parfois formation de couches de protection à la surface du verre, d'où une diminution de l'attaque ; c'est ainsi que l'acide sulfurique forme des couches de protection de BaSO_4 sur les verres contenant du baryum ou du plomb. L'acide fluorhydrique dissout SiO_2 en dérivé du silicium et de fluor ce qui est appliqué à la gravure de verre. L'acide phosphorique détruit le verre au-dessus de 100 C° .

I-9-2-4 Action des bases

L'eau et les acides extraient les substances à la surface du verre, tandis que les alcalis dissolvent la substance du verre.

Il ne se forme pas de couche de protection toute la substance du verre et peu à peu désagrégée.

L'action des alcalins caustiques, des carbonates et les solutions d'ammoniaque est la plus forte.

La dissolution de la surface du verre est 100 à 1000 fois plus forte que pur l'eau.

Les verres les plus sensibles aux alcalis sont ceux qui contiennent beaucoup de B_2O_3 et de P_2O_5 ou Zn et Pb, mais peu de SiO_2 et de CaO .

Al_2O_3 augment en générale la résistance. Un alcali très faible agit comme l'eau.

I-9-2-4 Action des gaz techniques

L'attaque par les gaz technique présente un intérêt particulier. Ces gaz n'agissent qu'en présence de vapeur d'eau lorsque qu'avec l'eau se forment les combinaisons acides ou alcalines.

En atmosphère de SiO_2 il se forme des sulfates alcalins, qui devient visible au refroidissement comme un voile sur le verre. La surface s'appauvrit ainsi en alcali, mais devient plus résistante. CO_2 et la vapeur d'eau agissent dans le même sens SO_2 , CO_2 et H_2O ont une action favorable sur la résistance chimique du verre [21].

I-9-3- Propriétés mécaniques

I-9-3-1 La dureté

La dureté est une qualité physique indiquant la résistance au toucher, à la pression, au choc et à l'usure; elle caractérise le minéral, le métal, les matériaux, l'eau et les aliments.

Dans l'industrie verrière, la dureté est une des propriétés les plus importantes, c'est une grandeur qui nous détermine les verres durs et les verres tendres. Pour différencier les verres à faible coefficient de dilatation qui se ramollissent à température élevée (verres durs), des verres à coefficient de dilatation élevée (supérieur à 50×10^{-7}) qui se ramollissent à température relativement basse (verres tendres).

Le classement des verres, au point de vue de la dureté dépend de la méthode d'essai. Ces différentes méthodes : rayure, abrasion, empreinte reposent sur des principes différents, elles conduisent donc à des résultats qui ne sont pas comparables. D'autres essais tel que celui du

céléromètre ont été faits pour établir un classement plus précis. Ce classement se base soit sur la valeur de la force nécessaire pour créer une rayure de dimension donnée, soit sur les dimensions d'une rayure créé sous l'effet d'une donnée [22].

I-9-3-2 La résistance mécanique

La résistance mécanique d'un matériau, est son aptitude à résister aux forces destructives. Il existe plusieurs types de résistance mécanique selon la nature des forces destructives appliquées, on cite :

a) Résistance à la traction

La limite de rupture à la traction est la charge maximale produisant la rupture au cours d'un essai de traction cette charge étant rapportée à la section de l'éprouvette. Sa valeur est une vingtaine de fois plus faible que celle de la résistance à la compression.

Elle dépend de nombreux facteurs :

- Dimensions de l'éprouvette.
- Etat de surface de l'éprouvette.
- Température pendant l'essai.
- Durée de l'application de la charge.

b) Résistance à la flexion

La flexion est la méthode la plus apte à la mesure de la résistance du verre, en comparaison avec la traction qui provoque des tensions pendant le démarrage des machines de traction. Par contre pour la flexion l'échantillon ne subit aucune tension causée par serrage. Pour le verre ordinaire, elle a une valeur faible allant de 0,03 à 0,12Gpa. On doit, cependant, faire la distinction entre la résistance théorique et pratique. La constante de proportionnalité E qui apparaît dans cette équation est appelée module de YOUNG ou module d'élasticité.

c) Résistance au choc mécanique

La résistance au choc mécanique est une méthode généralement utilisé pour le verre feuilleté et le verre trempé thermiquement, en fait l'essai de choc mécanique avec une chute de bille en acier sur l'échantillon, pour le verre trempé l'essai s'effectue à la bille de 227 g, pour le verre feuilleté l'essai s'effectue à la bille de 2260 g.

I-9-3-3 Caractéristiques mécaniques en fonction de la température

À température ambiante, loin de la température de transition vitreuse, le verre possède une viscosité supérieure à 1919 Pas. Il peut être considéré comme un solide. Sous l'effet d'une contrainte de tension σ croissante, la déformation varie proportionnellement à la contrainte, et cela jusqu'à la rupture. La rupture survient brutalement sans qu'elle puisse être détectée préalablement. On dit que le verre est un matériau fragile. Il ne présente aucune plasticité macroscopique. En fait, l'expérience de tension ne peut être correctement effectuée que pour les fibres de faible diamètre. Dans la plupart des cas, le module d'Young E , est obtenu par des essais de flexion trois points ou quatre points en statique. En dynamique, on utilise la mise en résonance de barreaux ou la propagation d'ondes longitudinales et transversales générées par des matériaux piézoélectriques.

Dans l'expérience précédente, le comportement du verre est celui d'un solide de Hooke

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (I.2)$$

Où :

ε : est la déformation.

Le verre étant isotrope, le couple de modules E et G (module de cisaillement) est suffisant pour calculer le coefficient de Poisson ν :

$$E = 2G (1 + \nu) \quad (I.3)$$

Le verre montre un comportement élastique quasiment parfait jusqu'à des températures proches de la transition vitreuse. Cependant, certains verres, contenant des ions extrêmement mobiles (ions alcalins), peuvent présenter une faible élasticité différée (anélasticité) associée à la diffusion sous contrainte de ces ions. Cette élasticité différée est le plus souvent analysée en soumettant le verre à une contrainte sinusoïdale (pendule de torsion, résonance de barreau, propagation d'ondes ultrasonores). Le déphasage entre la contrainte et la déformation, est aussi appelé frottement interne.

Dans le domaine de transition, le comportement du matériau devient viscoélastique. Pour une contrainte rapidement appliquée, le matériau présente une élasticité dont une partie est différée. Pour une contrainte augmentant lentement, le matériau se comporte comme un fluide visqueux de viscosité μ . Le comportement viscoélastique se manifeste par la superposition

des réponses à une sollicitation donnée. Supposons que l'on soumette brusquement un verre, dans son domaine viscoélastique, à une contrainte de tension uni axiale constante.

La réponse du matériau peut être décomposée en :

- Une réponse élastique instantanée ϵ_0 de valeur finie indépendante du temps ;
- Une réponse élastique différée ϵ_d qui dépend du temps ;
- Une réponse visqueuse ϵ_v qui dépend du temps et qui est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu.

A une température supérieure à celle de la transition vitreuse, une baguette de verre, soumise à une faible charge pendant un temps très long, s'étire. Elle a le comportement d'un matériau visqueux. Au contraire, la même baguette soumise à une contrainte de forte amplitude pendant un temps très bref se rompt brutalement comme elle le ferait à température ambiante. Elle se comporte alors comme un solide élastique fragile. De manière identique, si on utilise une méthode de mesure haute fréquence, le liquide visqueux à très haute température présentera une déformation élastique associée à la contrainte induite. Le verre porté à des températures élevées se comporte comme un fluide visqueux. Ce matériau peu trouvé des applications dans la lubrification à haute température pour l'extrusion ou le matriçage de métaux.

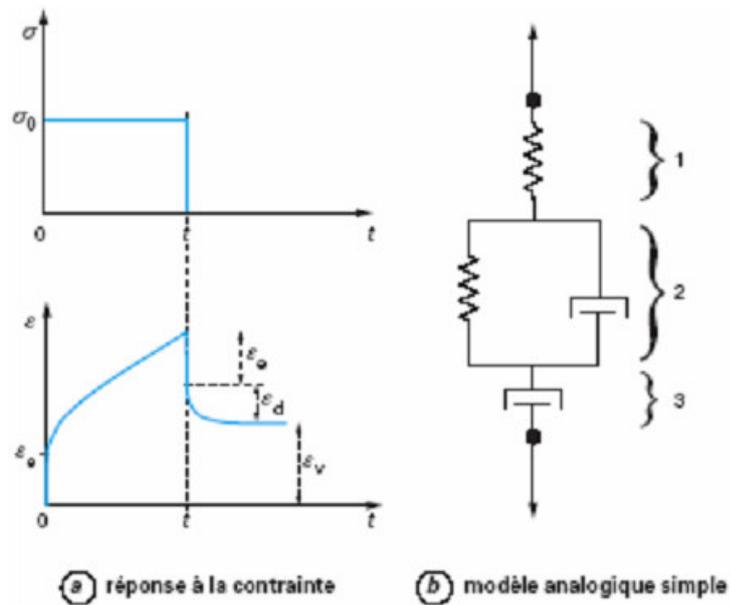


Figure 11: Contrainte de tension appliquée à un verre dans le domaine viscoélastique et réponse du matériau [23].

I-9-3-4 La rupture :

Le mécanisme de rupture du verre dépend de plusieurs éléments certains propres au matériau (défauts de surface et de volume) et d'autres relatifs à l'environnement (humidité, température, vitesse de chargement). Les fissures sont à l'origine du mécanisme de rupture et, comme le verre est un matériau naturellement fissuré, la théorie de la mécanique de rupture revêt une importance capitale. Cependant, la détermination du nombre de fissures, de leurs orientations étant totalement aléatoire, les formules qui régissent la mécanique de rupture sont issues de la théorie de la probabilité et sont également à la base de la détermination de la résistance du verre.

Les faciès de rupture du verre sont caractéristiques du matériau. La rupture du verre est brutale ; son observation n'est en général pas possible sauf avec une caméra ultra-rapide. L'observation globale a posteriori permet de déterminer la cause de la rupture : choc mécanique, choc thermique... D'autre part, l'observation du faciès local de rupture (à partir de l'origine de la rupture) permet de retrouver la contrainte locale ayant conduit à la rupture [23].

I-9-3-5 L'élasticité du Verre

Le verre est un matériau parfaitement élastique qui ne présente pas de déformation permanente.

Cependant il est considéré comme fragile, car soumis à un effort croissant, il se rompt brutalement.

a) module de Young E(ou module d'élasticité)

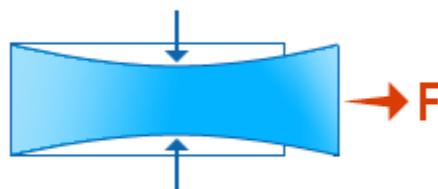
$$E = 7 \text{ à } 7,2 \times 10^5 \text{ daN/cm}^2 \text{ (70 à 72 Gpa)}$$



Ce module exprime l'effort de traction F théorique pour allonger une éprouvette de verre au double de sa longueur initiale.

b) Coefficient de Poisson μ

$$\mu = 0,20 \text{ à } 0,22$$



Ce coefficient caractérise le rétrécissement de la section d'une éprouvette soumise à un allongement.

C'est le rapport entre le rétrécissement et l'allongement [24].

I-9-3-6 Résistance cohésion théorique du verre

Cohésion théorique d'un verre dépend des forces de liaison qui s'exerce entre les atomes de la structure elle peut constituer une indication sur le niveau des contraintes qui doit être atteint pour provoquer la facture.

I-9-4- Propriétés optiques

Les verres présentent des propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique. Elles leur permettent d'être retenus pour la plupart des applications optiques dans le domaine du visible. Leur meilleur atout est la transparence.

Elle peut être expliquée comme suit : Lorsqu'on excite un verre par une onde électromagnétique, on rencontre deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires.

Les électrons, liés à leurs atomes, vibrent à une période propre qui correspond à des vibrations véhiculées dans un domaine correspondant au domaine ultraviolet des ondes électromagnétique, ce qui limite la transparence dans l'ultraviolet. Tandis que les atomes eux-mêmes, liés dans le réseau vitreux, vibrent beaucoup plus lentement à des fréquences correspondant à celles de l'infrarouge, d'où la transparence limitée dans l'infrarouge. Pour élargir ce domaine de transparence du côté infrarouge comme le montre la figure I-5, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir soit en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te, soit en diminuant la force de liaison anion-cation [25].

I-9-4-1 Réfraction

Si un rayon lumineux passe de l'air où sa vitesse est très voisine de la vitesse maximum C_0 , dans le verre, sa vitesse de propagation se trouve alors réduite suite des interactions qui s'effectuent entre les rayonnements lumineux et les ions qui composent le verre. Ce phénomène peut être décrit par la loi de réfraction :

$$n = C_0 / C = \sin \alpha / \sin \beta \quad (I.4)$$

Où :

n : l'indice de réfraction.

α et β : angle de rayon lumineux avec la normale respectivement dans l'air et dans le verre.

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ . Cette dépendance est appelée dispersion.

$$D = dn/d\lambda$$

La dispersion est caractérisée par le nombre d'abbé v

$$v = (n_D - 1) / (n_f - n_c) \quad (1.5)$$

Où :

n_f : indice de réfraction pour $\lambda = 486.1 \text{ nm}$ (raie bleue de H)

n_c : indice de réfraction pour $\lambda = 656.08 \text{ nm}$

$n_D - 1$: dispersion partielle

$n_f - n_c$: dispersion principale

Les verres avec

n faible et $v > 55$ s'appellent les verres CROWNS

n élevé et $v < 50$ s'appellent les verres FLINTS

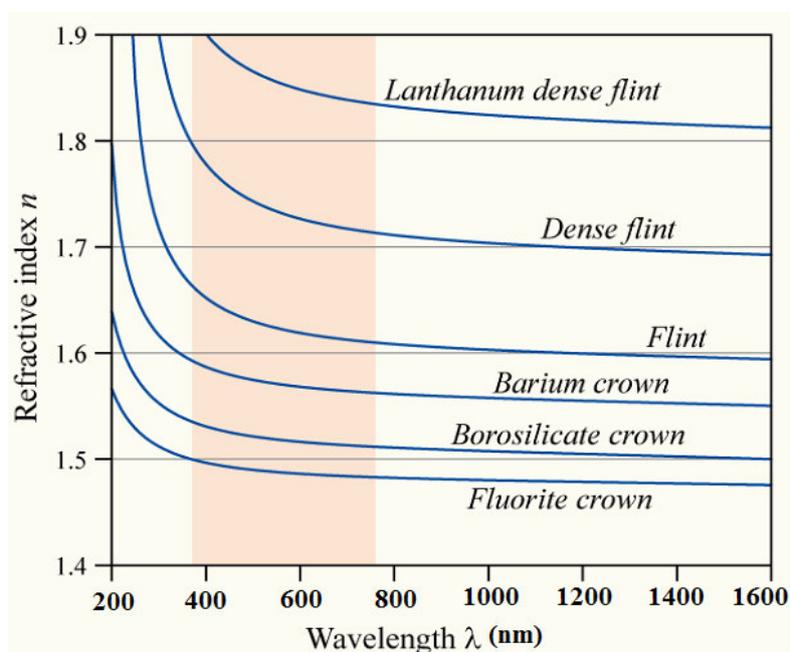


Figure 12: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [26].

I-9-4-2 Influence de la composition

Dans le verre de silice il n'y a que des oxygènes pontant, possèdent une polarisabilité faible. De ce fait, Le verre de silice a un indice de réfraction relativement faible avec $n_D = 1.4589$. Dans les silicates alcalins binaires, il existe des oxygènes non pontant qui ont une polarisabilité plus grande, ce qui a pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction [26].

I-9-4-3 Influence de la température

On peut déduire de l'équation ci-après que l'indice de réfraction dépend de la masse volumique.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\delta n}{\delta T} + \frac{\delta n}{\delta \rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{\delta n}{\delta T} - \beta \rho \frac{\delta n}{\delta \rho} \quad (1.6)$$

Où β est le coefficient de dilatation cubique et $\frac{\delta n}{\delta T}$ représente l'influence de la température sur l'indice de réfraction à masse volumique constante, ce facteur dépend de la polarisabilité.

Si la température croît, l'influence des cations sur les ions O^{2-} devient plus faible, la polarisabilité augmente faiblement, et le coefficient $\frac{\delta n}{\delta T}$ est également positif.

I-9-4-4 Transmission optique

L'utilisation courante des verres d'oxydes est liée à leur bonne transmission dans la partie optique (U.V + visible+ infrarouge) du spectre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultraviolet alors que les vibrations propres des ions constituants du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge. L'absorption dans le visible résulte de la superposition des (queues) des transitions électroniques et vibrationnelles auxquelles il faut ajouter les contributions dues à l'impureté telle que les ions des éléments de transition et les centres de couleur. Cette propriété est caractérisée pour trois facteurs :

a) Facteur de transmission T

C'est le rapport du flux lumineux émergent F_e au flux incident F_o :

$$T = \frac{F_e}{F_o}$$

Pour un produit donné, ce facteur de transmission varie avec la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

b) Facteur d'absorption A :

C'est le rapport du flux lumineux absorbé F_a au flux incident F_i :

$$A = \frac{F_a}{F_i}$$

- Dans le spectre visible ($\lambda=0,4$ à $0,8\mu\text{m}$) le facteur d'absorption de la plus part des verres utilisée en vitrage a sensiblement la même valeur, de l'ordre de 2% dans toute l'étendue du spectre ce chiffre est valable pour des produits de faible épaisseur.
- Dans le spectre ultraviolet ($\lambda < 0,4 \mu\text{m}$). Jusqu'à $0,36 \mu\text{m}$, l'absorption par les verres ordinaires demeure du même ordre de grandeur que le spectre visible.
- Dans le spectre infrarouge ($\lambda > 0,8 \mu\text{m}$). L'absorption est faible jusqu'à $2 \mu\text{m}$, puis augmente très fortement, pour être pratiquement totale au de la de $5 \mu\text{m}$.

d) Facteur de réflexion

La réflexion est une propriété optique aussi intéressante elle se passe toujours sur la frontière entre le corps dense et l'air. Donc la réflexion c'est le rapport de flux lumineux F_r au flux incident F_i [28]

$$R = \frac{F_r}{F_i}$$

I-9-5- Propriétés thermiques

I-9-5-1 La dilatation thermique

La dilatation thermique des verres est une propriété très importante et peut nous renseigner sur le comportement thermique du verre au cours de son élaboration. Elle est régie par le par le coefficient moyen de dilatation thermique.

I-9-5-1-1 Définition

Le coefficient moyen de dilatation thermique linéaire entre deux températures t_0 et t_1 est le rapport, ramené à l'unité de longueur, de l'allongement de l'échantillon à la variation de température correspondante :

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l - l_0}{t_1 - t_0} \dots\dots\dots$$

α : Coefficient moyen de dilatation thermique linéaire.

l_0 : longueur initiale de l'échantillon.

l : longueur finale de l'échantillon [29].

I-9-6 Propriétés électrique

A l'état solide et sec, les verres sont d'excellents isolants et diélectrique. Mais il suffit que la surface du verre entre un instant en contact avec la vapeur D'eau pour que la résistance électrique diminue fortement et qu'il y ait conductivité superficielle c'est notamment le cas pour les verres riches en alcalis.

De 200 à 300 C° les conductivités électrique de verre augmentent fortement ; aux hautes températures elle atteint la valeur considérable de 1 Ω .cm.

Le verre n'est pas des conducteurs d'électrons mais ils sont des conducteurs d'ions. L'addition des oxydes : Al_2O_3 , BaO et PbO diminue la conductivité [30].

I-10 - Les verres spéciaux :

I-10-1 Verres borosilicates :



Figure 13: Produits en verres borosilicates [31].

Le verre borosilicate ou verre à base de borosilicate représente une spécialité de verres supportant d'assez hautes températures. Ce type de verre présente une température de travail intermédiaire entre les verres traditionnels à base de soude et les verres cristal à base de plomb. Ces verres ont un faible coefficient de dilatation thermique et sont moins sensibles aux chocs thermiques [31]. Ils présentent en outre une bonne résistance chimique.

Il se compose de

- 70 % à 80 % silice (SiO_2)
- 7 % à 13 % trioxyde de bore (B_2O_3).
- 4 % à 8 % oxydes alcalins (Na_2O ; K_2O)
- 2 % à 7 % alumine (Al_2O_3)
- 0 % à 5 % autres oxydes alcalins (CaO , MgO ...)

Ses qualités peuvent se résumer par les trois points suivants:

- Verre neutre à haute résistance hydrolytique.
- Verre dur à point de ramollissement élevé.
- Verre peu dilatable résistant bien au choc thermique.

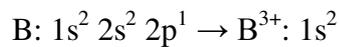
Le verre "borosilicate" tire son nom des deux composés les plus abondants, la silice et les borates. Ce verre résiste bien aux chocs thermiques, même en forte épaisseur. Il peut être utilisé jusqu'à des températures de l'ordre de 1500 degrés.

Il est recommandé toutefois lorsque l'on atteint ces températures de surveiller soigneusement le refroidissement qui doit se faire lentement et progressivement, surtout si l'objet est épais. Ce verre est rigoureusement élastique linéaire: il suit la loi de Hooke jusqu'à la rupture. Il résiste très bien à l'eau et à la plupart des produits chimiques, exception faite de l'acide fluorhydrique (HF), de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et des solutions alcalines qui attaquent le verre, et ce d'autant plus facilement que la concentration de ces produits et/ou la température est élevée. Ces verres ont connu un apogée technique entre 1920 et 1980, en particulier dans l'industrie chimique et les laboratoires scientifiques. Le verre borosilicaté est beaucoup utilisé dans l'industrie nucléaire. Dans ce cas, on fond les déchets radioactifs dans ce verre et on coule le tout dans des fûts d'acier inoxydable. Il est également employé comme composant principal des capteurs solaires thermiques à tube sous vide.

Le verre borosilicate, s'accommodant à de hautes températures, va aisément dans les appareils à laver la vaisselle et supporte les produits d'entretien les plus corrosifs [32].

I-10-1-1 Model structural du verre B_2O_3

Après les silicates, du point de vue technologique et scientifique, c'est les verres au bore qui sont intéressants.



Hybridation SP^2 : forme plane, triangle BO_3

B_2O_3 Vitreux: structure intermédiaire peu commune; les triangles liés formant des anneaux planaires: Anneaux de Boroxols.

- Le verre possède quelques aspects des propriétés comme des 'feuillets' (apparentées au graphite).
- Liaisons forte intra - anneaux, faibles de van der Waals inter- anneaux
- $T_g(B_2O_3) \sim 260^\circ C$ (2D-réseau)
- $T_g(SiO_2) \sim 1200^\circ C$ (3D-network)

Anneaux Boroxols:

- Sont des unités structurales très bien définies
- Peu commun parce qu'il ne se produit pas dans les polymorphes cristallins de B_2O_3 ;
Il est très difficile cristalliser le verre B_2O_3 (probablement en raison de ces anneaux)

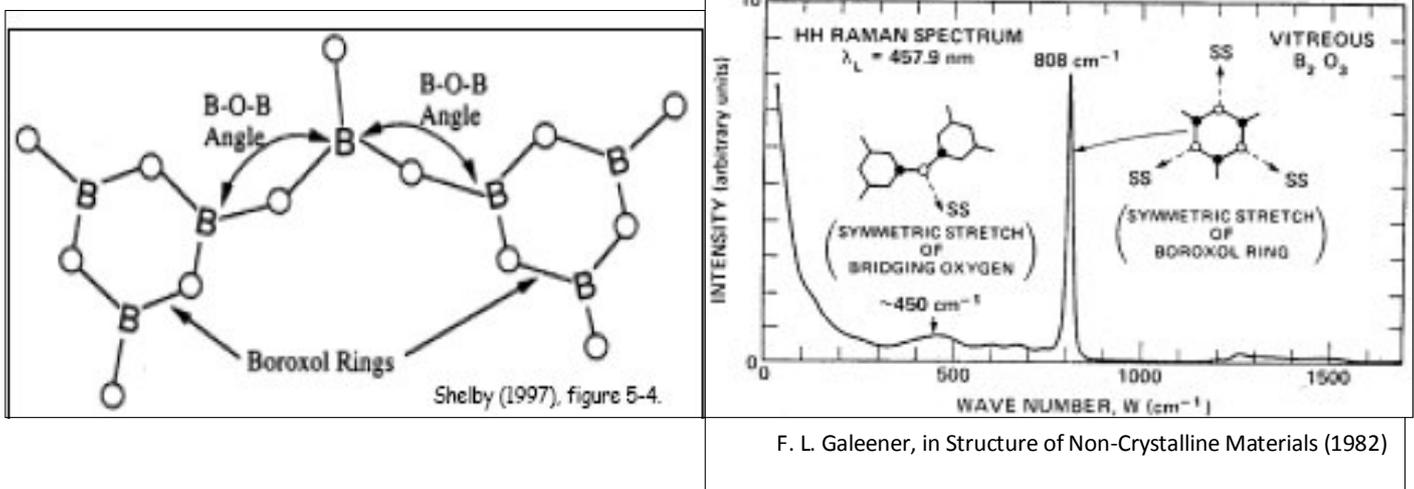


Figure 14 : Schémas du groupe boroxol [33].

Spectroscopie de Raman (Shelby): la ligne très pointue (pour un verre) signifie que l'élément Structural est fortement ordonné, dans la structure amorphe à longue distance que ce dernier surgit en raison des distributions dans les angles de liaison B-O-B des inter anneaux

I-10-1-2 Verres alcalino borates

Le réseau B_2O_3 pourrait être modifié par des additions de R_2O de deux manières:

1. Formation de ONP (oxygènes non pontant) (comme le verre $xR_2O (1-x) SiO_2$ ou bien
2. Formation tétraédrique de bore (comme Al^{3+} supplémentaire à un silicate d'alcalins)

Qu'est qui se produit quand l'oxyde d'alcalin est ajouté à un verre de borate?

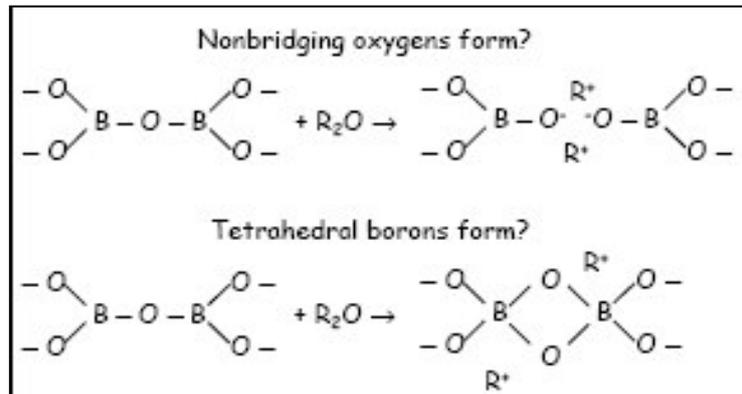


Figure 15 : Formation des oxygènes non pontant (premier cas) et oxygènes pontant (deuxième cas) dans les verres alcalinoborates [33].

Les différentes structures devraient mener à différentes tendances dans les propriétés.

Les données de la viscosité (le schéma de Shelby) suggèrent que le réseau (au moins au début) devienne davantage réticulé avec l'addition de l'oxyde d'alcalin à B_2O_3 , qui est l'effet inverse pour des additions d'oxydes d'alcalins à SiO_2 .

- Implication: $B [3] + R_2O \rightarrow B [4]$
- Fraction croissante de B [4]
- Plus d'oxygènes pontant supplémentaires au réseau

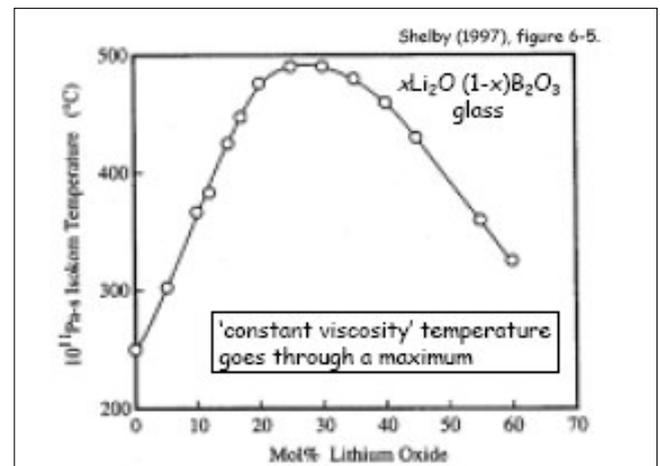


Figure 16 : Influence de l'ajout de l'oxyde Li_2O dans un verre au bore [33].

I-10-1-3 Anomalie du Bore

Les additions initiales de R_2O ont vis-à-vis des effets inverses sur les propriétés et les structures des verres de borate et de silicate.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) utilisée par Bray pour mesurer les concentrations relatives de B [3] et emplacements B [4] d'une série de verres de borate d'alcalins.

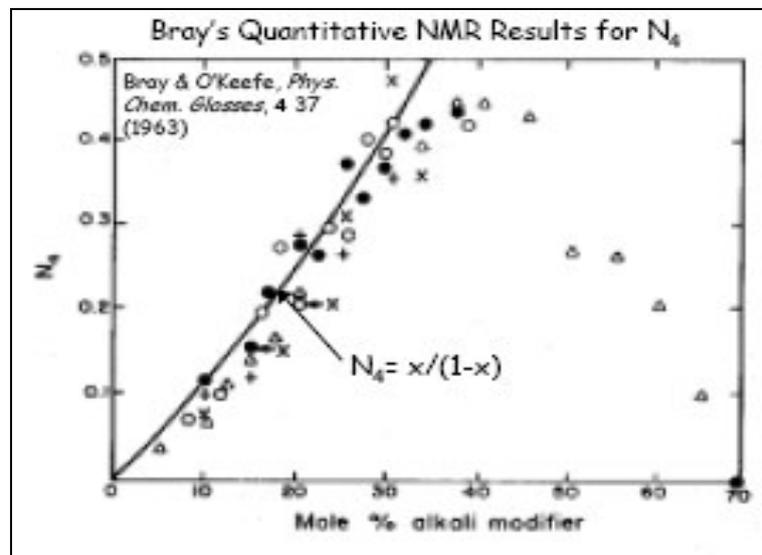


Figure 17 : Influence de l'ajout des modificateurs alcalins dans la structure des verres borates [33].

Définir $N_4 = B [4]/B$ (total)

Pour des verres $xR_2O (1-x)B_2O_3$:

Total des bores = $2(1-x)$

Si chaque R^+ neutralise un BO^+ , le total des B [4] = $2x$

Par conséquent: $N_4 = 2x / 2(1-x) = x / (1-x)$

Noter que N_4 atteint un maximum proche < 30-40 mole% R_2O ;

Viscosité maximale hors de l'intervalle proche < 20-30 mole% R_2O .

Des additions supplémentaires entraînent une diminution de N_4 et une réduction de viscosité.

Maintenant qu'arrive-t-il à la structure de verre?

À une teneur plus élevée de R_2O , les ONP se forment en quelque sorte de la même manière que dans les silicates

Peu de réseau formé d'oxygènes pontant

- Faible viscosité
- faible T_g
- Coefficient de dilatation thermique 'CDT' élevé, etc.

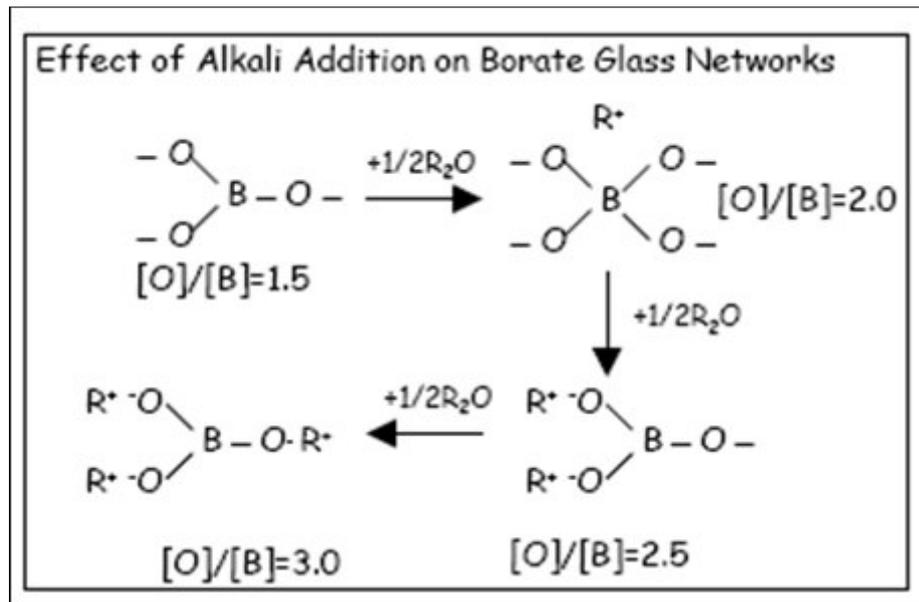


Figure 18 : Effet de l’ajout des alcalins dans le réseau des verres borates[33].

Comme dans des cristaux d’alcalins borates, ces verres peuvent également posséder les unités moléculaires ODI (ordre à distance intermédiaire).

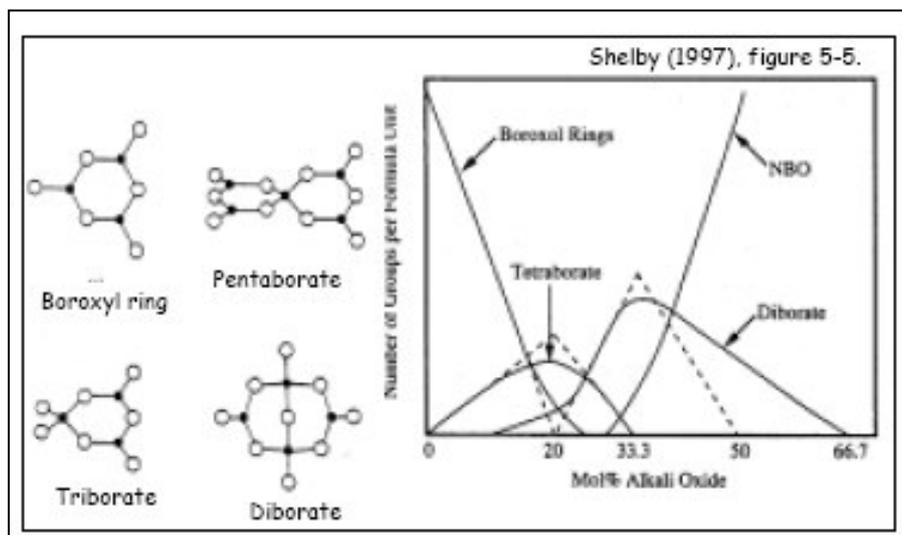


Figure 19 : Les unités borates [33].

Les propriétés de verre sont sensibles aux variations de la distribution de ces unités moléculaires produites qui compliquent les relations entre les propriétés et la structure de verre.

I-10-2 Verres Aluminoborates

Shelby décrit un modèle simple dans lequel, comme des verres de silicate, les oxydes alcalins/et alcalineux terreux stabilisent les emplacements AlO_4 et, si $R_2O=Al_2O_3$, seulement B [3] neutre serait présent.

Le résultat est que le réseau est fortement réticulé, pas comme dans les silicates

Applications où la chimie de silicate est nuisible (Lampes à vapeur au Na Histoire des batteries au Li [33])

I-10- 3 Verre sodocalcique



Figure 20: Produits en verre sodocalcique [34].

La famille des verres sodocalciques (« Soda-lime glass » pour les anglophones) regroupe des verres à base de silice SiO_2 , de calcium et de sodium introduits en général à la fabrication sous forme de CaO et Na_2O .

Ces verres sont les plus répandus; ils sont utilisés pour la fabrication de bouteilles, de flacon et de vitrages, et représentent de l'ordre de 90 % de la production de verre [34].

I-10-4 Les verres au plomb (cristal)

Figure 21 : Produit en verre Cristal [35].

Le cristal est un type de verre riche en plomb (jusqu'à 40 % de la masse en plus, et au moins 24 % d'oxyde de plomb PbO doit avoir été ajouté au verre).

Le plomb abaisse le point de fusion, tout en stabilisant la composition du verre. Il le rend plus éclatant tout en lui conférant une très légère teinte jaunâtre. De plus, le verre est alors agréable à couper et à travailler [35].

Le vocable « cristal », issu du monde des verriers, est trompeur, car il s'agit d'un matériau amorphe; ce n'est donc pas un cristal.

La haute teneur en plomb du verre a pour effet :

- d'abaisser sa température de travail
- d'augmenter sa période de malléabilité
- de favoriser la taille et le polissage à froid
- d'augmenter son éclat par accroissement de son indice de réfraction
- de le rendre opaque aux rayons X (utile pour les fenêtres de protection radiologique)[36].

I-10- 5 La vitrocéramique

Figure 22:Matériel de cuisson en vitrocéramique blanche Corning Ware [37].

La vitrocéramique est une céramique constituée de microcristaux dispersés dans une phase vitreuse. Inventé en 1954, c'est un matériau récent comparativement au verre et à la céramique¹. Cette structure particulière procure aux vitrocéramiques des propriétés qui manquent aux céramiques cristallines comme la résistance aux chocs thermiques. Ceci permet leur utilisation pour réaliser des plaques de cuisson ainsi que des miroirs géants pour télescopes [37].

La vitrocéramique est obtenue après le traitement thermique spécifique d'une pâte de verre spéciale nommé « verre précurseur » dans lequel est introduite une faible concentration d'agent de nucléation. Les agents doivent être répartis de la manière la plus homogène possible de façon que la cristallisation le soit. Le résultat est un matériau partiellement microcristallisé et partiellement vitreux, le type et la configuration des cristaux dépendant largement de la composition du verre précurseur [38].

Une méthode plus récente cependant ne consiste plus à céramiser une pâte de verre mais à fritter et faire cristalliser de la poudre de verre [39].

Les verres précurseurs peuvent être subdivisés en plusieurs grandes catégories, chacune possédant ses familles et propriétés particuliers, ces grandes sont les suivantes : les silicates de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, les aluminosilicates, les fluor silicates (en), les

silico-phosphates, la fayalite, des phosphates, des verres de structure similaire à la pérovskite ou à l'ilménite, des ferrites de baryum (en) et des titanates de baryum[40].

Il existe deux types d'agents de nucléation, ou nucléants :

- des métaux et composés chimiques solubles à haute température dans le verre mais qui précipitent lorsque la température baisse,
- des oxydes qui agissent comme séparateurs de phase, l'interface entre les phases permettant la génération des cristaux.

Parmi les métaux solubles dans le verre précurseur, on trouve le cuivre, l'or, l'argent et le platine [41]. Les vitrocéramiques sont utilisées dans des domaines extrêmement divers, tous nécessitant une bonne résistance aux chocs thermiques et une déformabilité très faible avec la chaleur. Les vitrocéramiques furent très rapidement utilisées, un à deux ans après leur découverte. Le Pyroceram (en), de Corning Glass Works, fut une vitrocéramique utilisée pour le radôme d'un missile balistique. Le verre précurseur du Pyroceram est un eutectique du système ternaire MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , auquel on a ajouté de l'oxyde de titane comme agent de nucléation, formant une vitrocéramique essentiellement composée de cordiérite ($2 MgO$, $2Al_2O_3$, $5SiO_2$) avec un coefficient de dilatation thermique de $26 \times 10^{-7} K^{-1}$, des pertes diélectriques très faibles et une bonne résistance à l'abrasion[42].

Les vitrocéramiques Corning Ware (en) furent développées vers la même époque pour une utilisation en tant qu'ustensile de cuisine. Sous la forme de vaisselle blanche, cette vitrocéramique est basée sur le système ternaire LiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 dit « LAS » sous la forme de β -spodumène ($LiO_2 Al_2O_3 4SiO_2$)[43].

I-10- 6Verres de chalcogénure

Les verres de chalcogénure sont une famille de verres essentiellement utilisés en optique active et passive. Ils sont composés d'éléments dits chalcogènes, le tellure, le soufre ou le sélénium, et leurs dinions respectifs (tellurure, sulfure, séléniure), associés à d'autres éléments proches du tableau périodique comme le gallium ou le germanium, sous une forme amorphe. Le verre de chalcogénure est opaque dans le spectre visible et paraît donc souvent noir ou d'aspect métallique à l'œil nu [44].

Découverts et étudiés à partir des années 1980 les verres de chalcogènes et de chalcogénures sont désormais utilisés dans un grand nombre d'applications pour leur capacité à transmettre dans l'infrarouge et à être dopable.

La fabrication des verres de chalcogénure est délicate du fait d'un besoin de pureté très important dans le verre, mais similaire dans les grandes lignes à celui des verres optiques. De façon à n'avoir qu'un minimum d'impuretés à base d'oxygène ou d'hydrogène, il est indispensable d'employer des éléments de pureté 5N (c'est-à-dire de 99,999 %) et de distiller le soufre. Le mélange et l'utilisation des produits doit de plus s'effectuer sous vide (à 1×10^{-7} Torr) dans des ampoules de silice préalablement nettoyées par :

- un bain HCl+HNO₃ ;
- un rinçage au HF et H₂O ;
- un séchage au chalumeau.

Cette ampoule contenant les composants du verre de chalcogénure est ensuite placée dans un four basculant pour la fonte des matériaux. La chauffe est plus délicate que dans le cas des verres classiques ou encore des verres optiques car une surpression de soufre gazeux peut faire exploser l'ampoule. La pâte du verre est régulièrement homogénéisée par le basculement du four, tandis que la température s'élève jusqu'à 800 °C voire 1 000 °C. Le mélange est ensuite refroidi, trempé et recuit, de la même manière que pour les autres verres optiques[45].



Figure 23 : Quatre ampoules de verre contenant de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure purs [46].

Les verres de chalcogénure pouvant être dopés sont souvent utilisés pour réaliser des fibres optiques. Ces fibres nécessitent cependant une méthodologie particulière de réalisation afin de préserver le verre d'impuretés oxydes ou hydroxydes. L'indice de réfraction des verres de chalcogénure est en général très élevé, ceci du fait de la polarisabilité très forte des ions Te^{2-} , S^{2-} et Se^{2-} [46]. Le domaine de transparence est de 2 à 22 μm . Les verres de chalcogénures ont des propriétés assez médiocres comparées à leurs homologues d'oxydes. La silice amorphe a par exemple un module de Young de 72 GPa, là où le sélénium amorphe dépasse péniblement les 10 GPa [47]. En règle générale, le module de Young des verres de chalcogénures ne dépasse pas les 40 GPa, et ceci n'est pas dû qu'au fait que leurs températures de transition vitreuse soient relativement basses par rapport aux verres d'oxydes. Ceci est en fait essentiellement dû au fait que les énergies de liaison sont plus faibles pour les chalcogénures que pour les oxydes. Par exemple, les liaisons Ge-Se et Se-Se sont de 215 et 184 kJ/mol, là où la liaison Si-O dépasse 800 kJ/mol [48]. De même, la ténacité de ces verres est très faible comparée aux verres d'oxyde. Dans le système Ge-Se, la ténacité est inférieure à 0.3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [49], alors que celle de la silice amorphe est de l'ordre de 0.8 $\text{MPa}\cdot\text{m}$.

Lentille de caméra à vision nocturne, radiomètre, transmission de puissance, senseur en spectroscopie infrarouge.

Les verres de chalcogénures ont également des nombreuses applications en tant que dispositifs à l'état solide. Ils sont par exemple largement utilisés dans les DVD optiques, et dans le développement de mémoires pour changement de phase, également connus sous le nom de Ovonic Unified Memory (OUM), qui est un type de mémoire d'ordinateur non-volatile à haute performance. Ils ont de nombreuses applications en optoélectronique comme guides d'ondes et fibres optiques, dans la fabrication de cellules solaires peu coûteuses. Les verres chalcogénures montrent également une susceptibilité non linéaire non résonante de troisième ordre parmi les plus grandes parmi les verres inorganiques. Les matériaux optiques non-linéaires de troisième ordre sont largement étudiés pour des applications en télécommunication. Enfin, la durabilité chimique et la stabilité dans les milieux agressifs de ces verres permet un certain nombre d'applications de pointe dans le domaine de la surveillance de l'environnement et de contrôle des processus industriels exigeant des mesures sur site et en continu, notamment lorsqu'ils sont dopés en métaux [50].

I-10- 7 Les verres optiques

Les verres d'optique servent à la formation, au transport d'images et sont utilisés dans la confection de divers dispositifs. Pour ces applications, les verres doivent avoir une homogénéité élevée, un indice de réfraction constant et bien défini (connu avec une très bonne précision).

La variation d'indice dans une pièce ne doit pas dépasser:

- 10^{-4} pour les applications ordinaires,
- 10^{-5} dans les optiques courantes,
- 10^{-6} pour les applications scientifiques ou en astronomie.

Pour les verres industriels ordinaires des variations plus importantes sont tolérées.

L'indice de réfraction n varie avec la longueur d'onde: c'est le phénomène de dispersion (ex: Figure 24). Dans la pratique, un verre d'optique est identifié par la valeur n_D de l'indice pour la longueur d'onde 586.6nm (raie D jaune du sodium). La dispersion moyenne est caractérisée par le nombre d'Abbe ou constringence: $\nu = n_D - 1 / n_F - n_C$.

n_F et n_C sont les indices de réfraction pour les raies de références: F (486.1nm) ;bleue et C (656.3nm) rouge de l'hydrogène.

Il existe un très grand nombre de verres d'optique: chacun possède un indice n_D différent et une gamme de dispersions variées (Figure 24).

Les verres avec n élevé et $\nu < 50$ sont appelés «flints».

Les verres avec n faible et $\nu > 35$ portent le nom de «crown».

De nombreuses variétés intermédiaires ont été fabriquées et trouvent des applications dans la correction chromatique des objectifs et autres dispositifs optiques.

Remarque : La majorité des verres industriels courants sont du type crown.

Les verres «cristal» tendent vers les Flints.

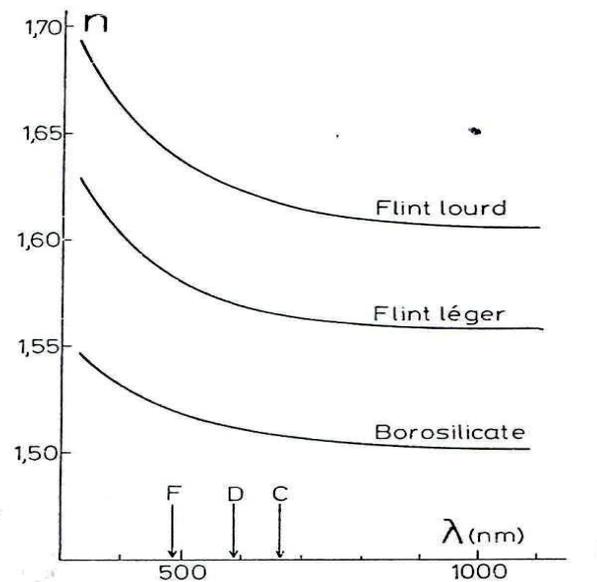


Figure 24: Courbes de dispersion de quelques verres optiques courant [51].

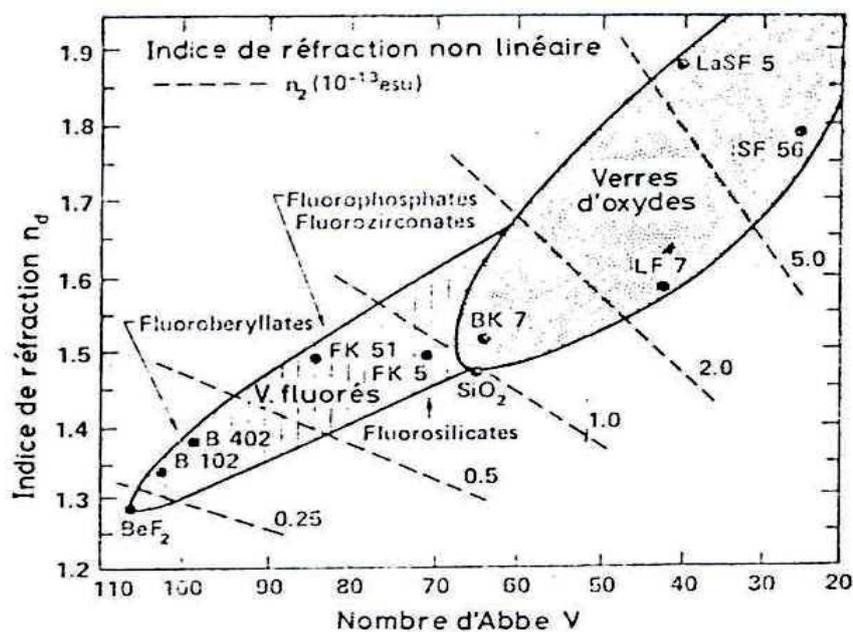


Figure 25: Régions de verres optiques connus classés en fonction de leur indice de réfraction et du nombre d'Abbe [51].

I-11 LA SEPARATION DES PHASES DANS LES VERRES (Démixtion)

I-11-1 Phénomène d'immiscibilité dans les verres

Certains verres peuvent être constitués de plusieurs phases non cristallines de compositions différentes et qui forment un ensemble hétérogène complexe. C'est le phénomène d'immiscibilité [52]. L'immiscibilité est connue depuis longtemps dans les systèmes d'oxydes, particulièrement ceux contenant à la fois SiO_2 et B_2O_3 (borosilicates). Greig a fait une étude détaillée de l'immiscibilité dans les silicates à l'état fondu, notamment dans les systèmes binaires SiO_2 -oxyde alcalinoterreux.

Les verres formés par tels liquides sont inhomogènes. On aboutit à des émulsions donnant lieu à des phénomènes d'opalescence ou à des séparations franches en deux couches superposées. La démixtion initiale du liquide vitrogène limite donc le domaine de formation des verres homogènes.

Le quasi-totalité des travaux anciens était centré sur l'immiscibilité se produisant au-dessus du liquidus- ou démixtion stable. Dans certains cas cependant, on peut obtenir par refroidissement un verre homogène qui, par un traitement thermique approprié, se sépare ensuite en un système de deux verres- au-dessous du liquidus. Un tel cas de démixtion métastable ou sub-liquidus était connu depuis fort longtemps et même donné lieu à un procédé industriel: la fabrication des verres "Vycor", à 96% de SiO_2 [53].

La démixtion est largement utilisée dans la préparation des émaux opaques qui sont des émulsions vitreuses contenant une phase dispersée sous forme de gouttelettes fines- des systèmes ou la démixtion est provoquée par PbO ou TiO_2 sont classiques[54].

Dans les verres opales, l'opalescence est également due à un phénomène de séparation de phases (certains verres opales peuvent toutefois contenir des phases cristallines).

Plus récemment, les phénomènes d'immiscibilité métastable ont fait l'objet de nombreuses études en relation avec la mise en point des processus de vitro céramisation, la démixtion pouvant jouer un rôle de précurseur dans la cristallisation catalysée de ces verres [55].

La séparation de phases par démixtion modifie la texture d'un verre à une échelle qui peut aller de quelques dizaines à quelques milliers d'angströms suivant la nature du système et les traitements thermiques qu'il a subis. La modification parallèle des propriétés physico-chimiques de tels systèmes peut être importante et quelque fois systématiquement recherchée.

Ainsi par exemple l'inclusion d'une phase soluble à l'intérieur d'une autre insoluble explique la durabilité chimique des verres "Pyrex " (qui sont des borosilicates). Dans d'autres cas, il est au contraire important de s'écarter des domaines d'immiscibilité métastable pour conserver aux verres toute leur homogénéité en particulier dans les applications optiques.

I-11-2 Etude thermodynamique

a) Courbe de coexistence

La séparation d'un liquide en deux phases liquides immiscibles ou démixtion est un phénomène bien connu. Dans un système binaire **A-B**, le champ correspondant aux deux liquides est alors délimité par la courbe de coexistence (Figure 26) qui définit la lacune de miscibilité en fonction de la température.

Suivant les systèmes, cette lacune peut présenter un point de consolution supérieur ou inférieur et constituer un domaine fermé. A une température T donnée, un liquide M de composition global c se sépare en deux liquides M_1 et M_2 de compositions respectives c_1 et c_2 correspondant aux intersections avec la courbe de coexistence.

La proportion des deux phases en présence peut être déduite par la règle du levier bien connue:

$$\frac{\text{Masse}(M_1)}{\text{Masse}(M_2)} = \frac{MM_2}{MM_1} \dots\dots\dots (1)$$

Considérons un système binaire avec une température supérieure de consolution, ou température critique T_c (Figure 27)

A une température supérieure à T_c , la courbe de l'enthalpie libre molaire G en fonction de la composition doit présenter une concavité tournée vers le haut, sinon une séparation en deux phases aurait comme conséquence la réduction de G . Etant donné que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \dots\dots\dots (2)$$

Lorsque la température décroît, la courbe des G monte proportionnellement à l'entropie S . Comme l'entropie est faible pour les composants purs, et la plus élevée au centre de l'intervalle des compositions, la courbe des G s'aplatit lorsque la température décroît et finalement une portion centrale se développe avec courbure négative (Figure 26).

Si la composition **M** se trouve entre les minima **a** et **b**, l'enthalpie est la plus faible pour un mélange de deux phases de composition correspondant à **a** et **b**, le point représentatif **m** du mélange étant situé sur la tangente commune aux deux minima.

En dehors de l'intervalle **ab**, une seule phase est stable.

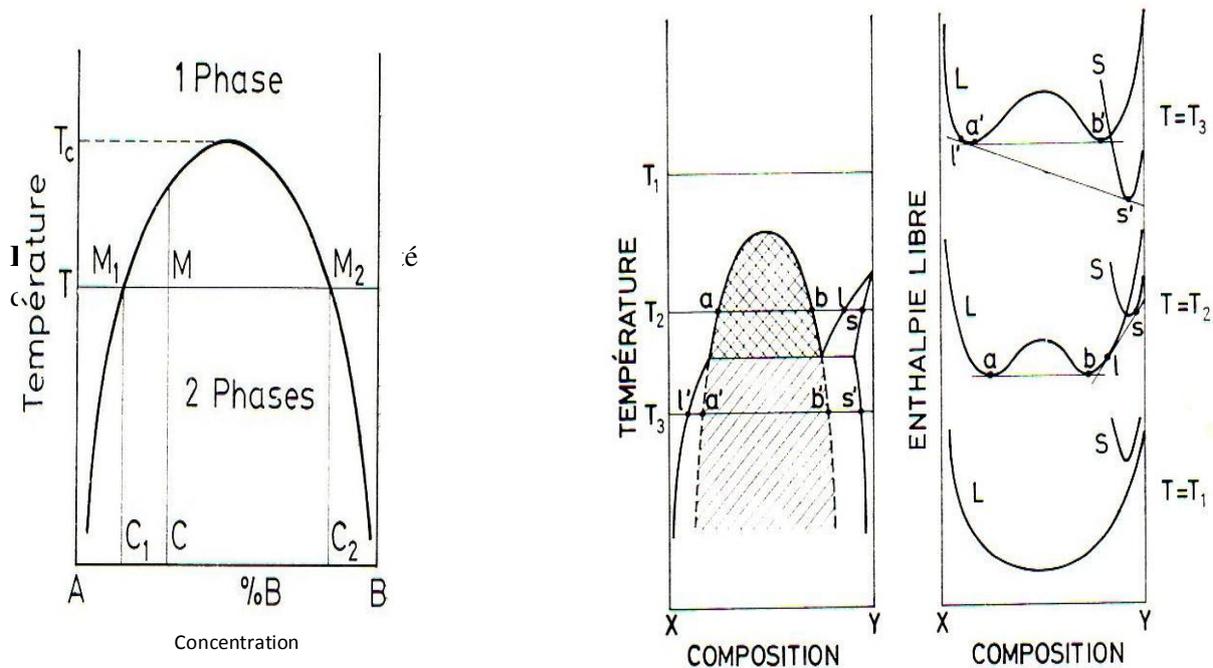


Figure 26 : Diagramme de phase schématisé montrant un champ d'immiscibilité (quadrillé) avec un prolongement sub-liquidus. A droite des courbes d'enthalpie libre correspondantes des phases liquide(L) et solide (S) [52].

b- Démixtion stable et métastable :

Dans le cas où une phase cristalline peut apparaître. A une température T_1 , la phase liquide est stable pour toutes les compositions car le solide présente une enthalpie libre plus élevée. Lorsque la température s'abaisse, la courbe relative au liquide monte plus rapidement que celle du solide car l'entropie du liquide est plus élevée. Au point de fusion, la courbe du liquide rattrape celle du solide et aux températures inférieures, les équilibres correspondent d'une part à la tangente **l-s** qui détermine le liquidus et le solidus et d'autre part à la tangente **a-b** qui correspond comme auparavant aux deux phases liquides coexistantes (Figure 26).

A la température monotectique, le liquidus se déplace vers l'autre phase liquide et aux températures plus basses l'équilibre stable est donné par la tangente $l' - s'$. Cependant, on peut

toujours définir la tangente $a'-b'$ qui correspond à un équilibre entre deux phases liquides, devenues métastables [52].

Ceci montre que la courbe de coexistence qui définit un champ de démixtion stable borné inférieurement par le liquidus peut être extrapolée vers des températures plus basses. Les deux branches ainsi extrapolées correspondent à un domaine de démixtion métastable qui prolonge le champ stable précédemment étudié.

Si pour des raisons cinétiques la phase cristalline n'apparaît pas, le système passe à l'état vitreux et les branches métastables peuvent être traversées réversiblement C'est le cas notamment des systèmes binaires $\text{SiO}_2\text{-RO}$ et B_2O_3 ou R est un élément alcalino-terreux.

Dans certains systèmes où il y a formation de verres, la lacune de miscibilité peut être entièrement sub-liquidus. Ce cas correspond à la situation représentée sur la **figure 27**.

La courbe du solide passe au-dessous de la courbe relative au liquide avant que la portion à courbure négative ne s'y développe [56].

Le raisonnement précédent est applicable et conduit à la définition d'une courbe de coexistence entièrement métastable, située sous le liquidus qui présente alors une portion plate caractéristique avec inflexion indiquant une démixtion proche, sous-jacente. L'exemple typique est donné par le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (**Figure 28**).

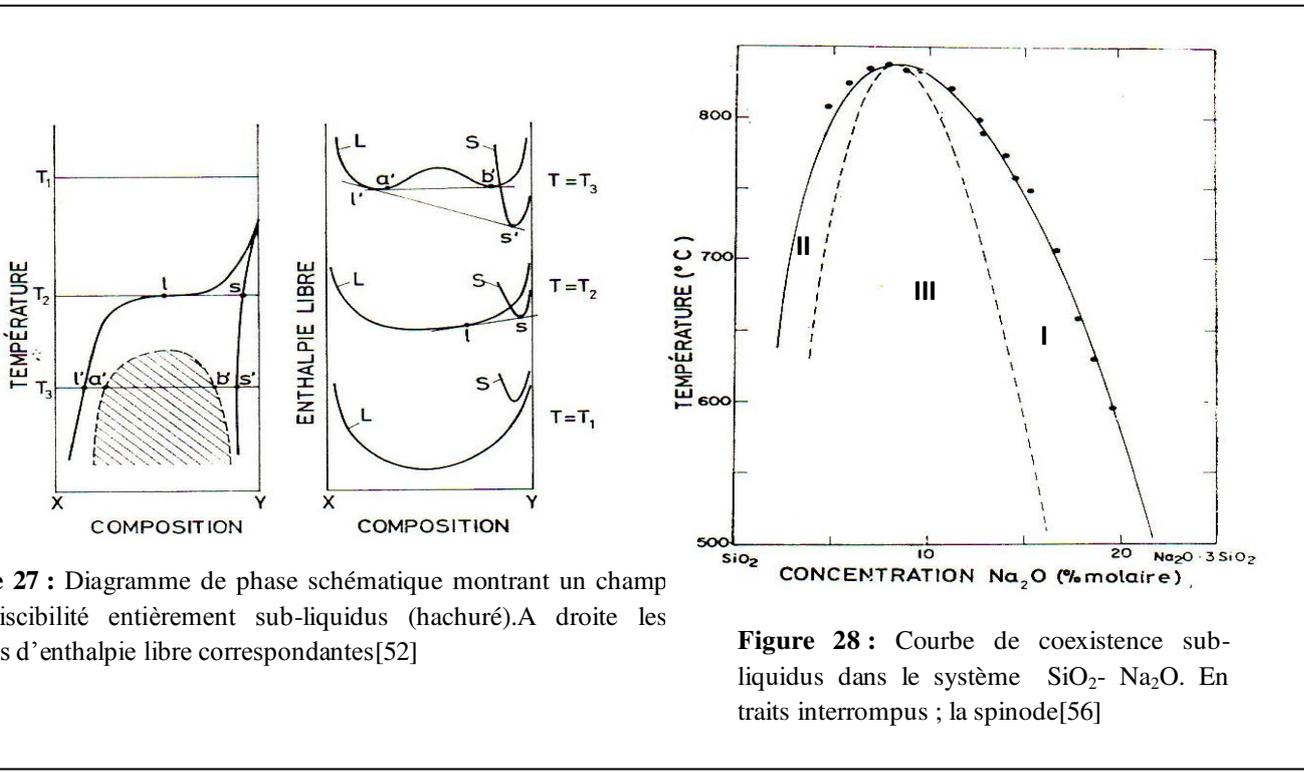


Figure 27 : Diagramme de phase schématisé montrant un champ d'immiscibilité entièrement sub-liquidus (hachuré). À droite les courbes d'enthalpie libre correspondantes [52]

Figure 28 : Courbe de coexistence sub-liquidus dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. En traits interrompus; la spinode [56]

L'addition d'un composant supplémentaire (C) à un système binaire A-B comportant une lacune de miscibilité peut avoir comme effet soit d'augmenter soit de diminuer la tendance à l'immiscibilité. Le problème thermodynamique théorique a été discuté par Prigogine et Defay. La variation de la température critique T_c peut être calculée si l'on connaît les courbes de coexistence des systèmes binaires partiels (A-C) et (B-C)

Dans la pratique, on a déterminé expérimentalement l'influence de certains composants. C'est ainsi que, par exemple, Al_2O_3 produit une régression de la zone d'immiscibilité dans les silicates et borates. L'addition de Al_2O_3 au système B_2O_3 -PbO produit une dépression de la lacune de miscibilité, une grande partie de la surface de démixtion du ternaire B_2O_3 -PbO- Al_2O_3 étant métastable [56].

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction

Le but de notre travail est d'étudier le système de verre ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, Plusieurs variantes ont été élaborées dans ce système, ensuite on a procédé à la caractérisation de quelques propriétés pour connaître leur variation en fonction de la composition chimique et de ce fait, voir l'influence de la structure chimique de ces verres sur leurs propriétés.

II. 2. Elaboration des verres

II.2.1 Calcul des charges

Tableau 2: Compositions chimiques des verres élaborés dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ (%massique)

Variantes	Na_2O	B_2O_3	ZnO
G1	70	25	5
G2	65	30	5
G3	60	35	5
G4	55	40	5
G5	50	45	5

Tableau 3 : Calcul de charge pour 100 gr de verre

Variante	Carbonates de sodium (g)	Acide borique (g)	Monoxyde de Zinc(g)
G1	119,7	44,5	4,9
G2	113,37	53,22	4,90
G3	102,83	62,08	4,96
G4	94,10	71,2	4,95
G5	85,50	80,10	4,90

II.2.2 La synthèse des verres

Dans cette étude, on a synthétisé des verres dans le système ternaire $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, en variant les pourcentages de B_2O_3 et Na_2O (selon le tableau 1).

La synthèse de ces verres a été réalisée par la méthode fusion (trempe brusque à l'air). Les matières premières utilisées pour l'élaboration de ces verres sont : Carbonates de sodium, Acide borique et oxyde de zinc.

Après la préparation des mélanges, les réactifs ont été broyés à une granulométrie de 100 μm et pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance analytique.

Cinq variantes des mélanges réactionnels de poudres ont été synthétisées, avec l'augmentation de teneurs en B_2O_3 (5%) et la diminution de teneurs en Na_2O (5%), le pourcentage massique de ZnO étant fixe à 5%.

Le verre a été synthétisé par fusion sous air à 1000°C dans des creusets en réfractaire électro fondus pendant 1h dans un four électrique. Le pas de chauffages est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le liquide

fondue a été ensuite coulé dans des moules en acier inoxydable de formes cylindriques afin d'obtenir des formes comme ils sont présentés dans la figure 2.

II.2.3 Régime thermique d'élaboration

Les échantillons vitreux ont été élaborés par fusion à l'air dans un four électrique, les fusions ont été réalisées à 1000°C avec un palier de 60min (figure.1)

Remarque : On a procédé d'abord la fusion des verres avec un palier de 40min à 1000°C mais la coulée était un peu difficile.

T(C°)

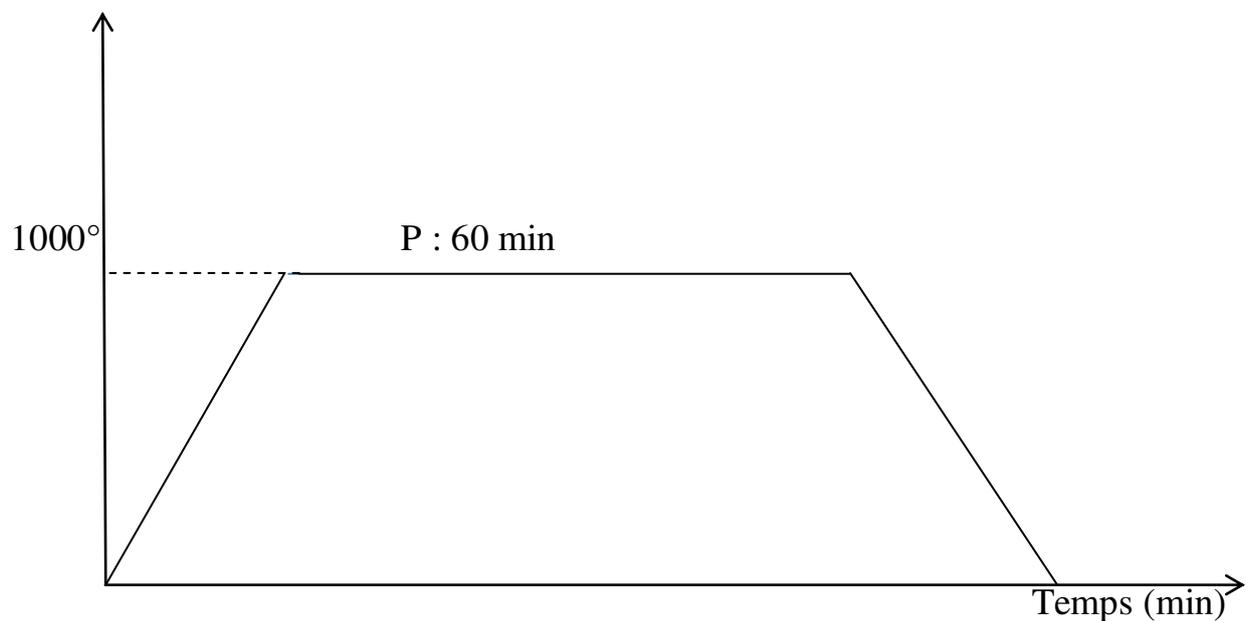


Figure 13: Régime thermique d'élaboration des échantillons vitreux.

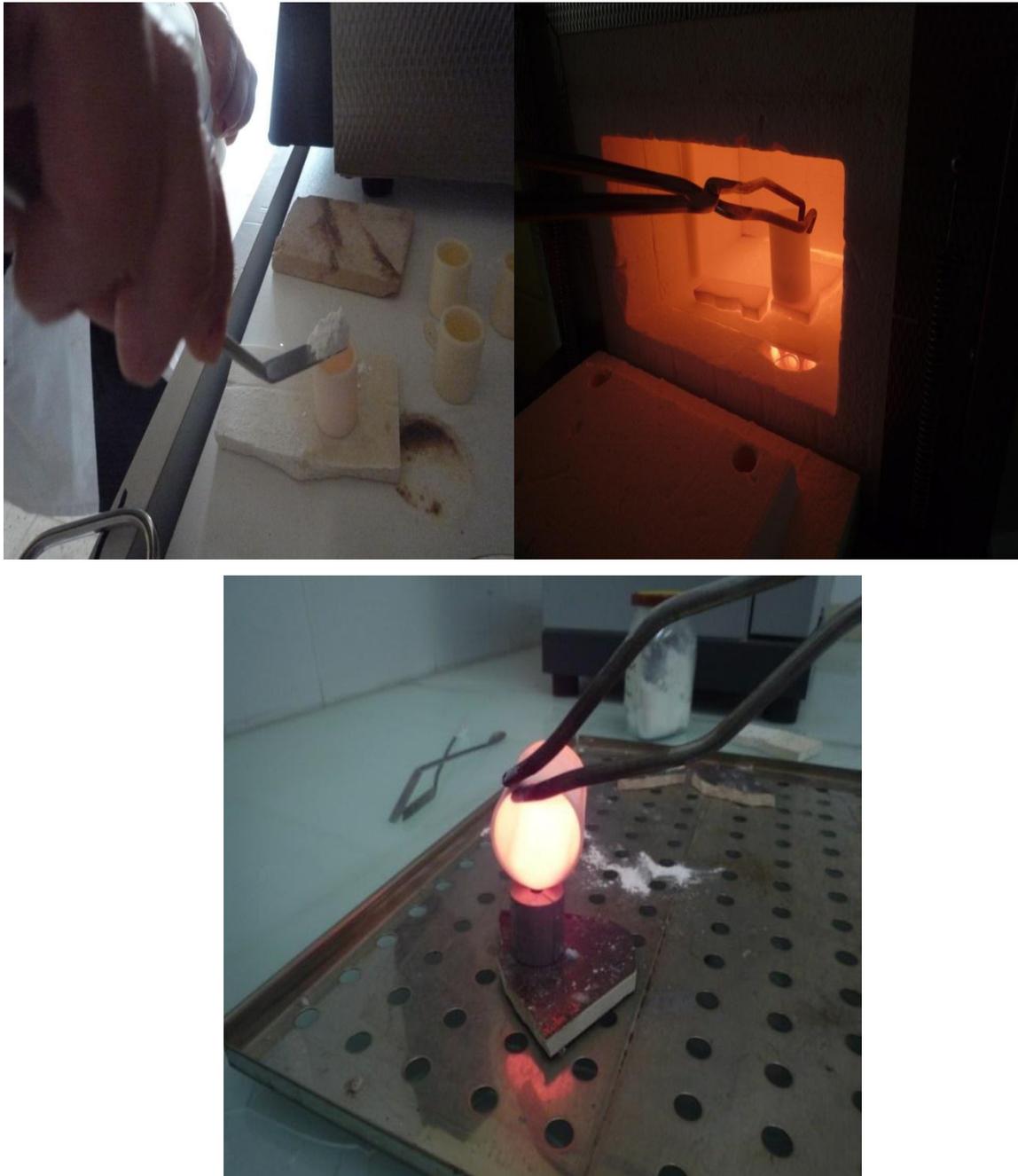


Figure 2:Etapes d'élaboration des échantillons vitreux (coulées)

II .2.4 Aspects de coulées obtenues

On a obtenues des échantillons vitreux suivants :



Figure 3: échantillon G1



Figure 14: échantillon G2



Figure 5: échantillon G3



Figure 6: échantillon G4



Figure 7: échantillon G5

Discussion

Les coulées ont donné des verres avec deux aspects, verres transparents (échantillons G2, G3 et G5) et verre opaques (échantillons G1 et G4). Les verres opaques (couleur blanche) indiquent qu'il y a une séparation de phase c'est-à-dire qu'au cours de la fusion il y a eu formation de deux phases vitreuses différentes et qui ont formé un verre opaque, par contre les verres transparents indiquent l'absence de la séparation des phases (formation d'une seule phase vitreuse). Nos verres ont une température de fusion faible et présentent des séparations de phases bien nettes, car déjà les deux systèmes binaires $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ présentent des lacunes d'immiscibilité (démixtion ou séparation de phase).

Pour la variante G1 (70% de Na_2O), déjà on observe une démixtion qui disparaît après pour les variantes G2 et G3, donc quand on diminue le taux de Na_2O (jusqu'à 65 et 60%), et en augmentant le taux de B_2O_3 (jusqu'à 35 %), la démixtion disparaît, puis elle revient pour la variante G4 (55% Na_2O et 45 % B_2O_3). Le verre G5 est de nouveau transparent donc la démixtion a disparu pour G5 (40% Na_2O et 55 % B_2O_3).

Ce phénomène de démixtion est un phénomène rencontré souvent dans les systèmes de verres alcalin borates et alcalinoterreux-borates, ou on observe une compétition entre les molécules et atomes pour atteindre une énergie minimale et de ce fait assurer l'équilibre des phases. Cette séparation des phases est aussi influencée par l'anomalie du bore (configuration trigonale et tétraédrique du bore).

II.3. Détermination des propriétés

II.3.1 La densité

Définition : la masse volumique d'un corps est la masse de ce dernier par unité de son volume.

La densité d'un verre est sa masse volumique par rapport la masse volumique de l'eau ($1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

La densité est naturellement très variable suivant la nature des oxydes entrant dans la composition.

La densité des différents verres élaborés a été mesurée au laboratoire de l'unité de recherche Matériaux, procédés et Environnement (UR-MPE) de l'université de Boumerdes par la méthode d'Archimède, à l'aide de la balance hydrostatique.

(On a utilisé l'Xylène comme solution liquide à la place de l'eau, car nos échantillons sont solubles dans l'eau)

a) **Mode opératoire (méthode d'Archimède)**

- 1- Sèches le matériau (T=110°C)
- 2- Mettre les échantillons dans le bain-marie (T=80°C)
- 3- Après 30 minutes, retirer les échantillons, les essuyer avec chiffon humide et les peser à l'air.
- 4- Fixer les échantillons sur la balance hydrostatique et les peser sous l'eau.

$$Mv = \frac{M1 - Msec}{M2 - Ma} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

M1 : Masse d'échantillon sec.

Msec : Masse spécifique de l'eau (Msec : 1g/cm³).

M2 : Masse d'échantillon saturé pesé à l'air.

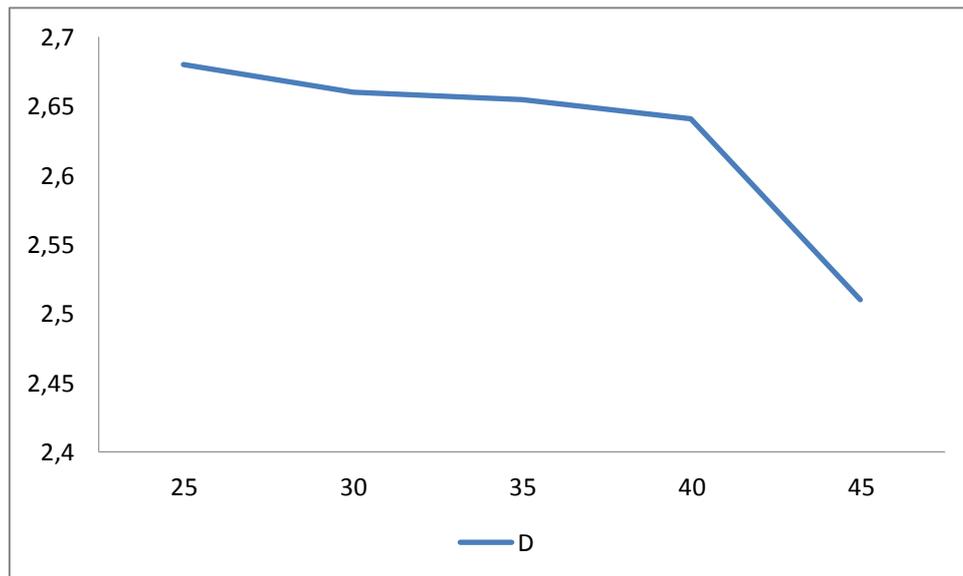
Ma : Masse d'échantillon saturé pesé sous l'eau.

Résultats :

Les résultats obtenus sont notés dans le tableau 3, suivant :

Tableau 4 : la densité des échantillons élaborés

Variantes	D
G1	2,6804
G2	2,6603
G3	2,6549
G4	2,6408
G5	2,5102

**Figure 15**: variation de la densité en fonction du pourcentage massique de B₂O₃

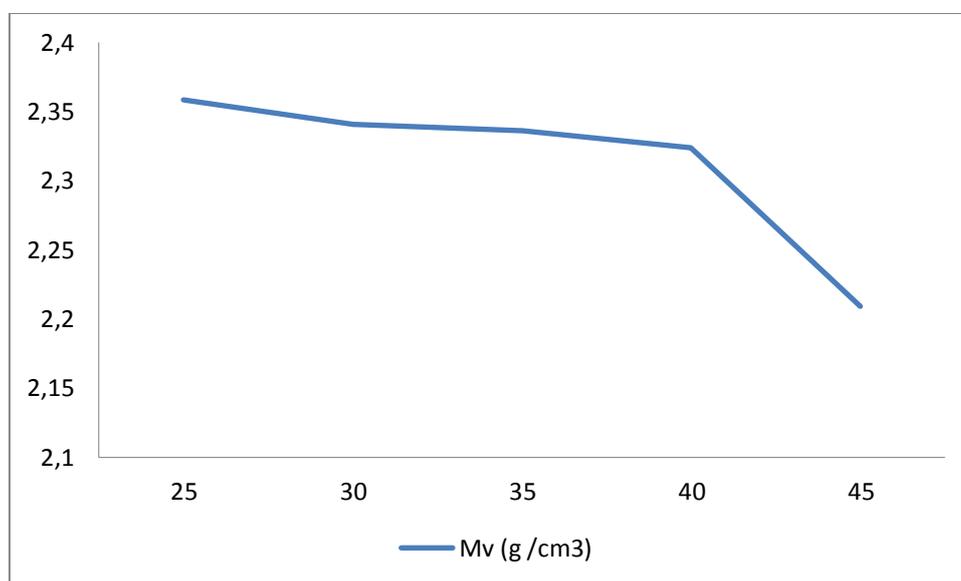
II. 3 .2 Masse volumiques

Masse volumique de l'Xylène = 0,88 g/ cm³

Donc les masses volumiques calculées sont :

Tableau 5: Masses volumiques des échantillons

échantillon	G1	G2	G3	G4	G5
Mv (g /cm ³)	2,3587	2,3410	2,3363	2,3239	2,2089

**Figure 16:** Variation de la masse volumique en fonction du pourcentage massique de B₂O₃

Discussion

On remarque que la densité des verres élaborés diminue avec la diminution de l'oxyde de sodium et l'augmentation de l'oxyde de bore, et ça à cause de l'augmentation du volume molaire par l'ajout de l'oxyde de bore. La structure de ces verres est composée de tétraèdres ou triangles de bore qui composent l'unité principale, alors que les ions de sodium et de zinc sont des modificateurs qui occupent les vides entre les unités structurales, et comme on a diminué la quantité des ions modificateurs qui remplissent les vides donc la densité a diminué.

II.3. 2 Le volume molaire :

Il est donné par la formule suivante :

$$V_m = \frac{P_m}{M_v} = \frac{[\text{poids moléculaire du verre}]}{[\text{masse volumique}]}$$

Résultats

Les résultats obtenus sont notes dans le tableau suivant :

Tableau 6: Le volume molaire des échantillons élaborés

Variante	V_m [mol/cm ³]
G1	27,2751
G2	27,6285
G3	27,8487
G4	28,1578
G5	29,7999

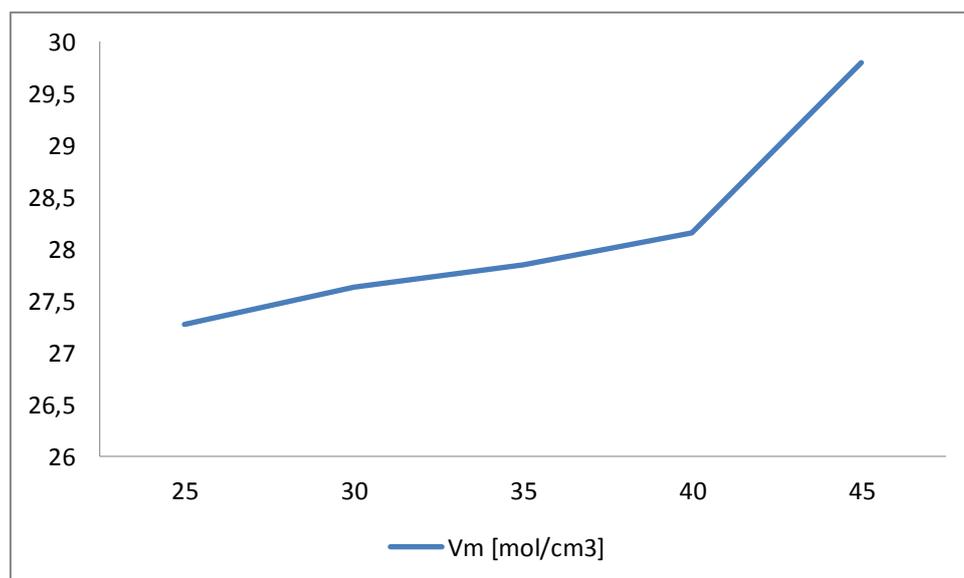


Figure 17: Variation de volume molaire en fonction du pourcentage massique de B₂O₃

Discussion

On remarque que au fur et à mesure qu'on ajoute le B_2O_3 , le volume molaire du verre augmente car la densité diminue (le pourcentage des ions modificateurs diminue).

II. 3.4 La masse spécifique**a) Mode opératoire**

1. Broyer le verre dans une capsule en porcelaine.
2. Passer le verre à travers le tamis.
3. Verser la poudre (5g) dans le pycnomètre G_1 .
4. Remplir le pycnomètre avec du toluène, laisser bouillir pendant 30 minutes, refroidir avec un jet d'eau, puis ajouter du toluène jusqu'à la jauge et peser G_2 .
5. Evacuer le tout du pycnomètre, remplir avec le toluène jusqu'à la jauge et peser G_3 .
6. Calculer la masse spécifique d'après la formule :

$$M = \frac{(G_1 + G_3) d_t}{G_1 + G_2 - G_3} \text{ g/cm}^3$$

Ou

d_t : Densité du toluène (avec $d_t = 0,86$)

G_1 : Masse du pycnomètre vide avec la poudre de verre (g)

G_2 : Masse du pycnomètre avec la poudre de verre et toluène (g)

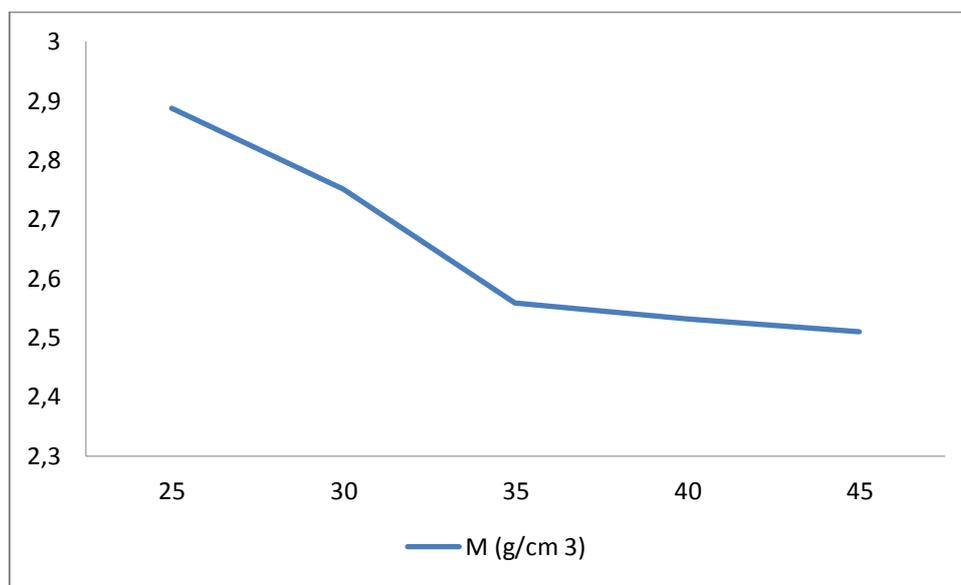
G_3 : Masse du pycnomètre avec toluène (g).

b) Résultats

Les résultats obtenus sont notés dans le tableau 6 :

Tableau 7: La masse spécifique des échantillons élaborés

échantillons	G1	G2	G3	G4	G5
M (g/cm ³)	2,887	2,75	2,559	2,531	2,509

**Figure 18 :** la masse spécifique en fonction du pourcentage massique de B₂O₃

Discussion

On remarque une diminution de la masse spécifique, pour les mêmes raisons discutées pour la masse volumique.

II.3.3 La durabilité chimique

a) Mode opératoire :

1°- préparer trois solutions de 400 ml.

- Solution acide: 1M HCl.
- Solution basique: 1M NaOH +1/2 Na₂CO₃.
- Solution neutre : eau distillée.

2°- peser les échantillons de verre à sec.

3°-Mettre les échantillons de verre dans les solutions préparées.

4°- Laisser chauffer pendant 3 heures à 100°C.

5°- Après laissé refroidir la solution, retirer les échantillons de verre et les essuyer à l'aide d'un chiffon humide.

6°- Calculer la perte de masse d'après la formule suivante :

$$\Delta M = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \cdot 100\%$$

Ou :

M_0 : Masse de l'échantillon avant l'attaque.

M_1 : Masse de l'échantillon après l'attaque.

ΔM : Perte de masse résultante de l'action d'attaque.

b) Résultats

Pour les essais d'attaque chimique, on a remarqué que les échantillons sont complètement attaqués par les solutions chimiques au bout de quelques minutes, donc ces verres ont une structure relâchée, composée de triangles et tétraèdres de bores avec l'insertion des modificateurs (Na_2O et ZnO), (les unités borates sont composés généralement du groupe boxol, diborates, métahaborates.....) Cette structure est facilement détruite par les solutions chimiques étudiées (dissolution)

Remarque

Pour augmenter la résistance chimique de ces verres, on pourra diminuer le pourcentage de l'oxyde de sodium et les substituer par d'autres oxydes tels que l'oxyde d'aluminium, de titanium, de plomb...et en parallèle avec un traitement spécial de vitro-céramisation on pourra avoir des vitrocéramiques.

II.4 Caractérisation des échantillons élaborés

On a effectué quelques caractérisations sur les échantillons élaborés.

- **Analyse thermique différentielle (ATD), thermogravimétrie (ATG)**

- ✓ **Principe de travail**

Lorsque une substance est soumise à un traitement thermique, des changements de ses propriétés chimiques ou physiques peuvent se présenter (changement de phases, modification cristalline, décomposition, etc.). Dans ce cas, l'analyse thermique détermine ces variations en fonction de la température, en enregistrant des discontinuités en correspondance de ces phénomènes endothermiques et exothermiques.

Le thermocouple est l'un des moyens utilisé pour la mesure des températures.

W.C.Robert Austen eut l'idée d'utiliser un système où, à côté de l'échantillon, était employé un matériau de référence inerte au point de vue thermique dans l'intervalle de température examiné.

Les deux thermocouples sont montés de façon que la force motrice f.e.m de l'un soit opposée à celle de l'autre, afin qu'aucune déviation ne se manifeste lorsque les températures de l'échantillon et de la référence sont égales

Ce n'est que lorsque se manifeste un phénomène entraînant un changement énergétique dans l'échantillon qu'on enregistre un déplacement de la courbe thermique d'équilibre et l'apparition d'un crochet.

La déviation du voltmètre sera positive ou négative selon que le phénomène se manifeste avec un dégagement ou absorption de chaleur.

L'appareil utilisé est un appareil d'analyse thermique simultanée du type **STA 449C JUPITER**, il peut nous donner les variations différentielles de températures, les variations de masses au cours de traitements thermiques ainsi que les enthalpies échangées.

Les caractéristiques techniques de l'appareil STA 449C JUPITER sont :

- Four à haute température avec tube protecteur en Al_2O_3 .
- Intervalle de température de 25 à 1550°C.

- Température maximale 1550°C.
- Température maximale de travail 1500°C.
- Thermocouple type S (Pt/Pt Rh).
- Atmosphère : statique/dynamique/vide/ oxydante/inerte/réductrice.
- Vitesse de chauffe : max 50k/min (pratique 20-30 k/min).
- Voltage supplémentaire : max 75V

On a déterminé l'analyse ATD pour la variante G1 pour voir le comportement du verre au cours de son traitement thermique et on a obtenu la courbe présentée dans la figure suivant :

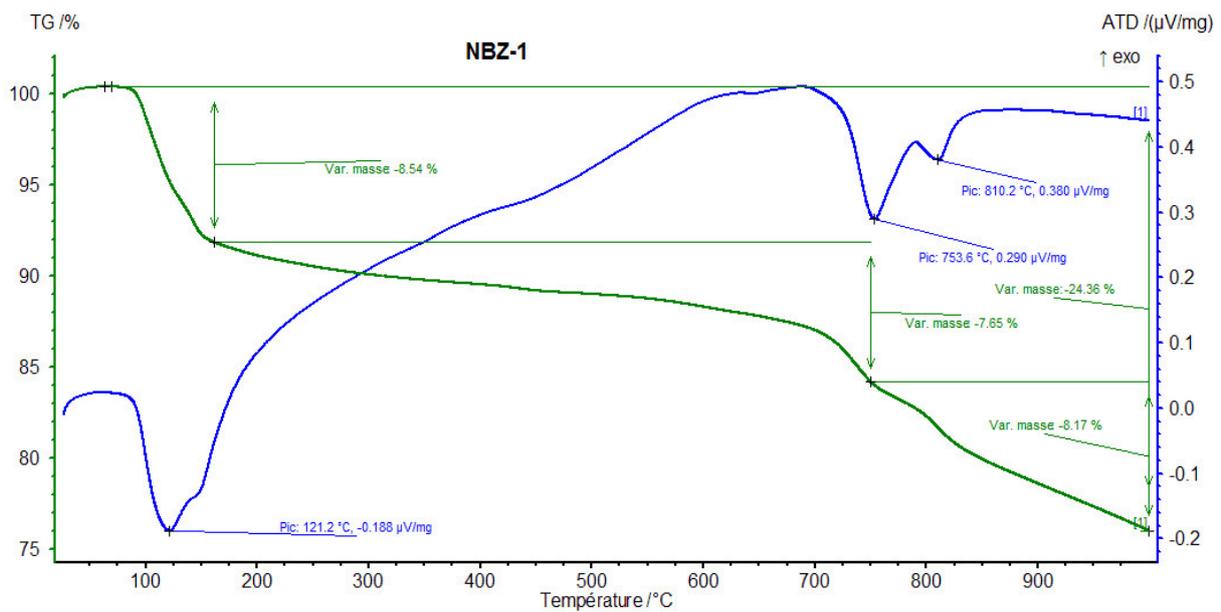


Figure 12: Analyse ATD l'échantillon G1

Discussion

On remarque l'existence de deux pics endothermiques, le premier à environ 121.9°C et le second à 148.6°C. Ces pics représentent les températures de transition vitreuses T_g des deux phases présentes dans le verre G1, car il y a une séparation de phase pour la variante G1 qui est composée de deux phases, chacune possède une température de transition vitreuse séparée.

Pour le pic exothermique à environ 794.6°C, c'est le début de cristallisation.

II.4.1 Courbes de dilatation thermique

La dilatation thermique des verres est une propriété très importante et peut nous renseigner sur le comportement thermique du verre au cours de son élaboration. Elle est régie par le coefficient moyen de dilatation thermique.

On a réalisé l'analyse de dilatation thermique de nos échantillons au laboratoire de l'unité de recherche. Matériaux, Porcisé et environnement (UR-MPE)

La dilatation thermique

✓ Définition

Le coefficient moyen de dilatation thermique linéaire entre deux températures t_0 et t_1 est le rapport, ramené à l'unité de longueur, de l'allongement de l'échantillon à la variation de température correspondante :

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l - l_0}{t_1 - t_0}$$

α : Coefficient moyen de dilatation thermique linéaire.

l_0 : longueur initiale de l'échantillon.

l : longueur finale de l'échantillon

On procède au chauffage d'une éprouvette de verre à une température déterminée initialement à la température ambiante. Ensuite, on mesure l'allongement de l'éprouvette entre ces deux températures.

✓ Appareillage (Dilatometre)

Il est composé de :

- Un dilatomètre permettent de mesurer la variation de longueur de l'éprouvette avec une erreur maximale de $0.00002l_0$, avec un four permettant d'avoir une température constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ sur toute la longueur de l'éprouvette.
- Elément de mesure (par exemple, thermocouple) permettant de déterminer la température à 1°C près.
- Dispositif de mesure permettant de mesurer la longueur de l'éprouvette avec une erreur maximale de $0.001l_0$.

Les différents appareils qui existent se diffèrent par :

- 1- Leur moyen de détection par (miroir ou autre)
- 2- Leur système d'enregistrement (photographie, enregistrement potentiométrique)
- 3- Leur coefficient d'amplification.

Dans la mesure où le type de verre le permet, la variation de la longueur sera mesurée entre 20°C (température ambiante) et des températures variables par exemple (20°C - 100°C), (20°C - 200°C)...

✓ Préparation de l'éprouvette

La forme de l'éprouvette dépend de l'appareil utilisé. Pour le **dilatometre Dil402C** utilisé au niveau du laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites (LMMC- Boumerdes), l'éprouvette devra avoir une forme rectangulaire, des surfaces planes et parallèles (longueur maximale de 25mm et épaisseur de 8mm)

La **figure** montre le schéma du dilatomètre Dil402C

L'échantillon est introduit dans l'appareil sous forme de

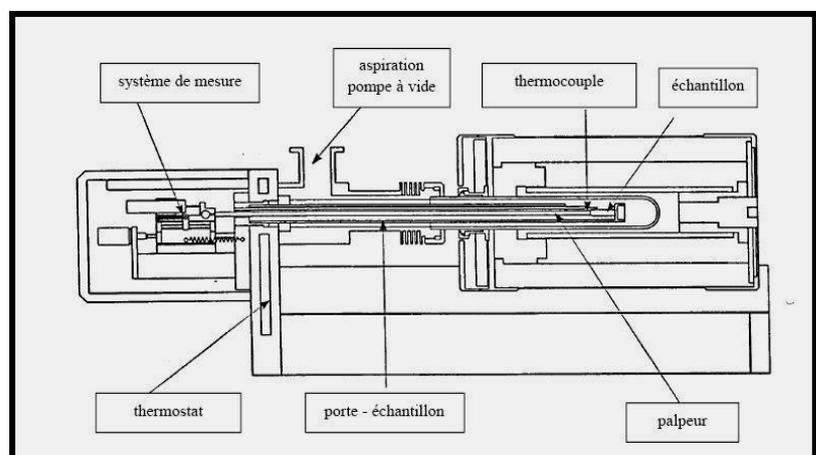


Figure : figure schématique du dilatomètre Dil402C.

l'éprouvette de dimensions normalisées, qui sera guidé ensuite à l'aide d'une source chargée de faire des poussées horizontales pendant le chauffage. Un échantillon (en alumine) de longueur égale à celle de l'éprouvette est généralement utilisé comme référence standard. Pour avoir de bonnes informations, il faut que la température soit uniforme à travers l'échantillon du matériau a étudié et celui de référence, les deux devront avoir des surfaces planes et parallèles.

Les caractéristiques techniques du dilatomètre Dil402C (NETZSCH) sont :

- Intervalle de température : $-160^{\circ}\text{C} \dots 2000^{\circ}\text{C}$
- Sensibilité : 1 digit/1.25 nm
- Vitesse de chauffage utilisée : $5^{\circ}\text{K}/\text{min}$
- Atmosphère de l'échantillon : statique/ dynamique/ vide/ quelques gaz non toxiques, inflammables, non explosives.
- Dimensions de l'échantillon : longueur : max.25mm, diamètre : max.12mm (forme d'un tube) ou max.8mm (forme rectangulaire)

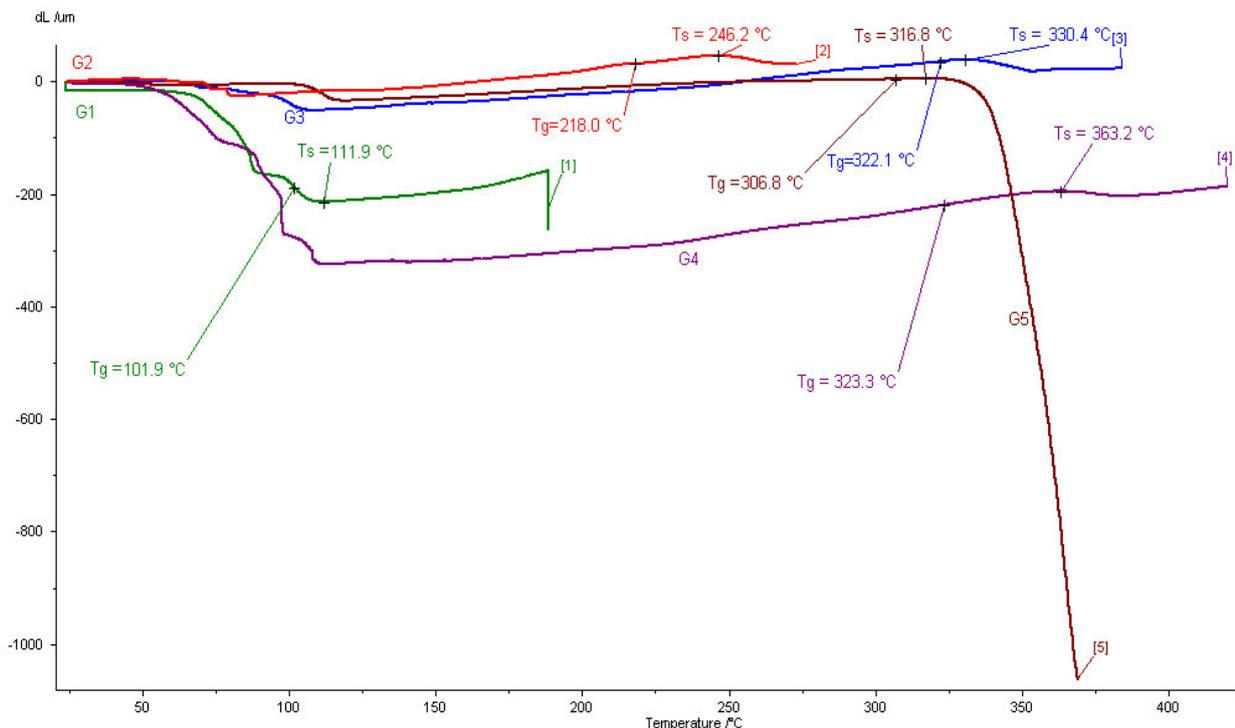


Figure13: Courbes de dilatation thermiques des échantillons élaborés

Discussion

On remarque que les courbes de dilatation des deux échantillons G1 et G4 ont la même allure et représentent deux points d'inflexions caractéristiques de deux températures de transition vitreuses, donc ces verres représentent des séparations de phases, mais les autres échantillons G2, G3 et G5, ont des courbes de dilatation de la même allure pour un verre transparent.

Détermination des températures de transitions vitreuses T_g et dilatométrique (ramollissement) T_s des échantillons élaborés

Tableau 8: les températures de transitions vitreuses T_g et dilatométrique (ramollissement) T_s des échantillons élaborés

variantes	T_g (°C)	T_s (°C)
G1	101,9	119,9
G2	218,0	246,2
G3	322,1	330,4
G4	323,3	363,2
G5	306,8	316,8

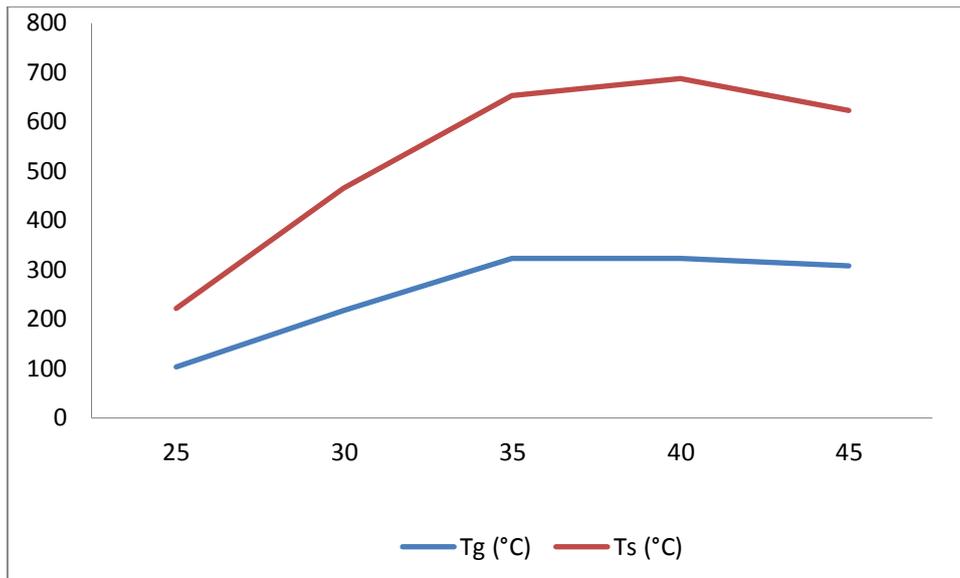


Figure14 :Variation de la (Ts) et (Tg) en fonction du pourcentage massique de B₂O₃

Discussion

On remarque que les échantillons élaborés présentent des températures de transition vitreuses très faibles, ceci est évident car la composition chimique de ces verres contient un pourcentage élevé en oxyde de sodium et de bore, qui sont des oxydes connus par leur effet de diminuer la température de transition vitreuse.

Avec la diminution du pourcentage de l'oxyde de sodium et l'augmentation en pourcentage de l'oxyde de bore, on remarque l'augmentation des températures de transitions vitreuses T_g et dilatométrique (ramollissement) T_s des échantillons élaborés, apparemment les atomes de configurations triangulaires de bore (BO₃) ont été transformés en configuration tétraédrique (BO₄) ; les oxygènes ajoutés de B₂O₃ se sont liés avec les oxygènes de Na₂O en formant des oxygènes pontant des unités (BO₄).

Pour la variante G5 (50% de Na₂O et 45% de B₂O₃), on remarque que T_g et T_s diminuent, ceci est du peut être à l'anomalie du bore (transformation de la forme tétraédrique du bore à la forme triangulaire), on pourra confirmer ça avec d'autres méthodes d'analyses chimique tel que l'analyse par infrarouge.

La figure suivante montre les valeurs des coefficients de dilatations thermiques physiques des échantillons élaborés.

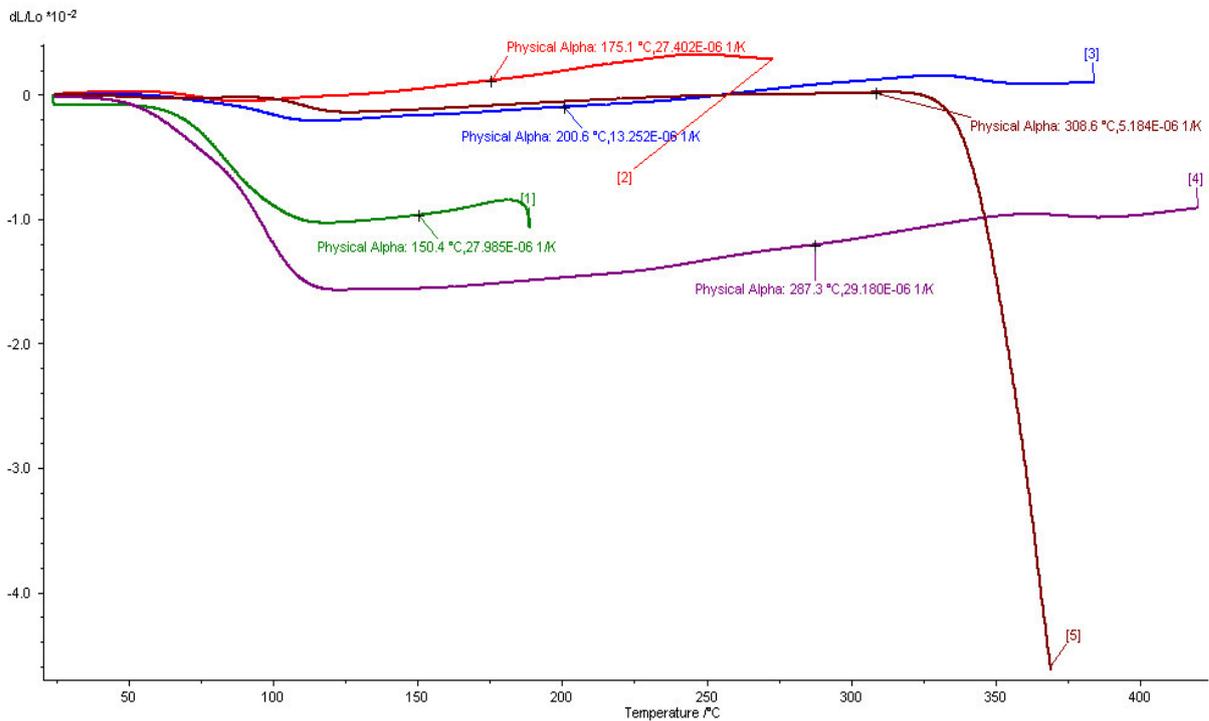


Figure 15 : les valeurs des coefficients de dilatation thermique physiques des échantillons élaborés

Ces valeurs restent quand même élevées, pour ce type de verre, en les comparant avec les autres verres silicatés.

II.5 Calcul théorique des propriétés

On a déterminé par calcul quelques propriétés des verres élaborés, elles sont représentées dans les différents tableaux suivants.

Le calcul de ces propriétés est basé sur les équations d'additivités (voir annexe)

Le tableau suivant montre les compositions chimiques étudiées en pourcentages molaires

Tableau 9: Composition chimique des verres en pourcentages molaires.

Echantillon	G1	G2	G3	G4	G5
Na ₂ O	72,69	67,91	63,06	58,12	53,13
B ₂ O ₃	23,11	27,86	32,70	37,61	42,58
ZnO	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2

✓ **Calcul théorique du coefficient moyen linéaire de dilatation thermique**

Dans la structure du verre, les différents composants contribuent à l'effet de dilatation.

D'après les calculs d'Appen le coefficient de dilatation α est donné par la formule :

$$\alpha = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \dots + \alpha_n P_n = \sum \alpha_i P_i \dots \dots \dots (1)$$

P_i : représente le pourcentage molaire des différents oxydes.

α_i : représente pour chaque oxyde un facteur caractéristique.

Ces facteurs données dans le tableau A1 (Annexe1).

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 10 : Calcul théorique du coefficient de dilatation des verres

échantillon	G1	G2	G3	G4	G5
α (10^{-6} K^{-1})	23,1735	22,0635	20,4135	18,7635	17,1135

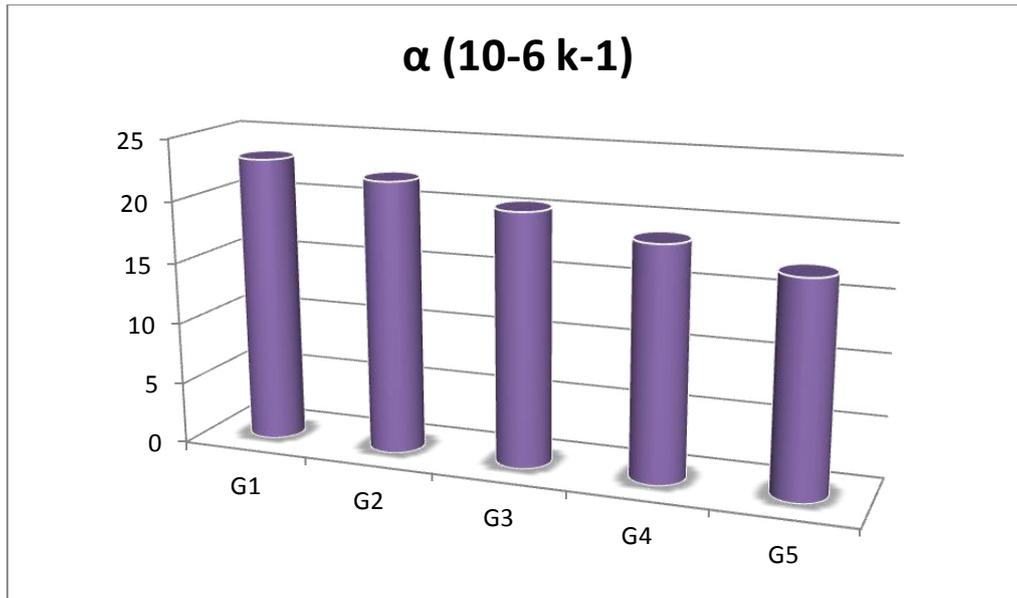


Figure16 : α calculés des échantillons (G)

Interprétation

La valeur de α diminue avec la diminution en oxyde de sodium (modificateur) et l'augmentation de l'oxyde de bore (formater), donc les oxygènes non pontant diminuent et la structure devient rigide. Les valeurs restent élevées comme on la déjà mentionné dans la courbe de dilatation thermique pour les valeurs de α physiques mesurés.

✓ Calcul théorique de la masse volumique

La masse volumique M_v s'exprimera en fonction des facteurs M_{v_i} caractéristiques de chaque oxyde par l'équation suivante :

$$\frac{1}{M_v} = \frac{1}{100} \sum \frac{P_i}{M_{v_i}} \dots \dots (2) (P_i : \% \text{ massique}) \quad \text{ou} \quad M_{v_i} = \frac{\sum M_i}{\sum \mu_i P_i} \dots \dots (3) (P_i : \% \text{ molaire})$$

Ces facteurs de calculs trouvent dans le tableau A2 (annexe1)

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 11: Les masses volumiques calculées des échantillons.

Echantillon	G1	G2	G3	G4	G5
m_v (g / cm ³)	3,31	3,12	3,06	2,96	2,41

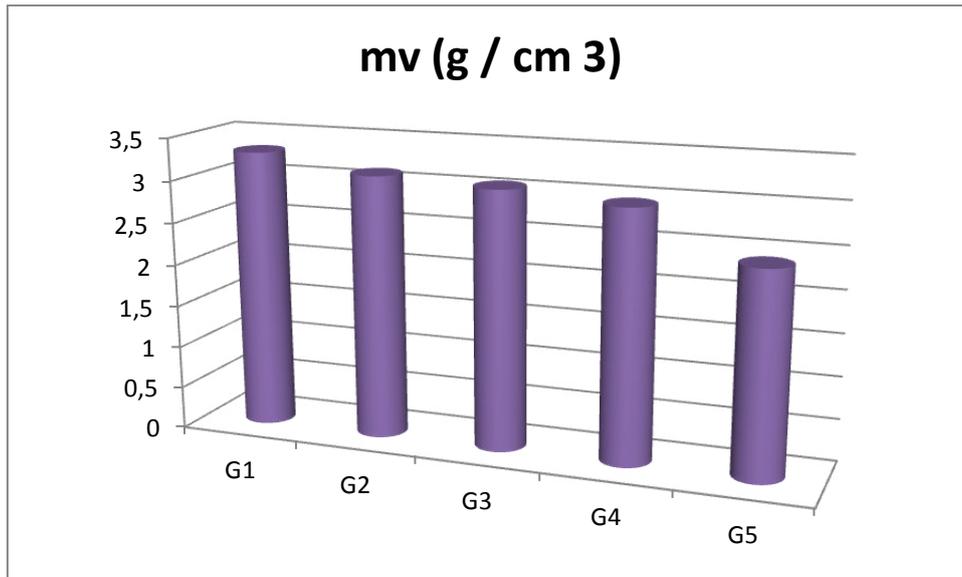


Figure17:mv calculés des échantillons (G)

Interprétation

Les valeurs de la masse volumique diminuent pour les même raisons discutées pour les essais pratiques de la détermination de la masse volumique.

✓ **Calcul théorique de l'indice de réfraction et la dispersion moyenne**

L'indice de réfraction n_p est donné par la formule suivant :

$$n_p = \frac{1}{100} \sum n_i P_i \dots \dots \dots (4)$$

La dispersion moyenne d est donnée par la formule suivante :

$$d = \frac{1}{100} \sum d_i P_i \dots \dots \dots (5)$$

Dans le tableau A3 (Annexe1) sont présentés les facteurs de calcul.

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 12 : Indices de réfraction et dispersion moyenne calculés des échantillons

échantillons	G1	G2	G3	G4	G5
n_p	1,615	1,609	1,603	1,596	1,590
d	0,0129	0,0125	0,0121	0,0117	0,0089

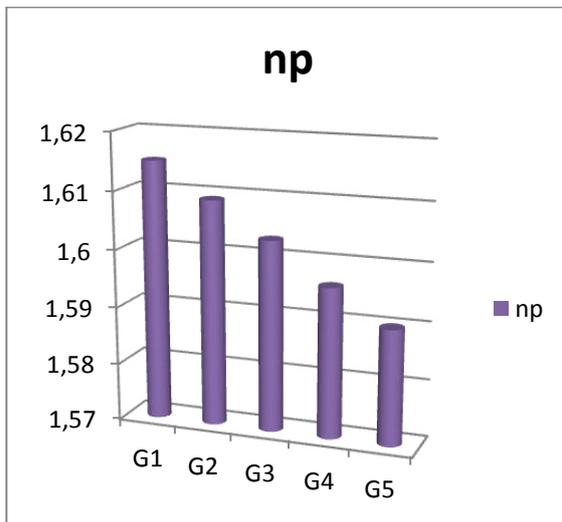


Figure18 : n_p calculés des échantillons (G)

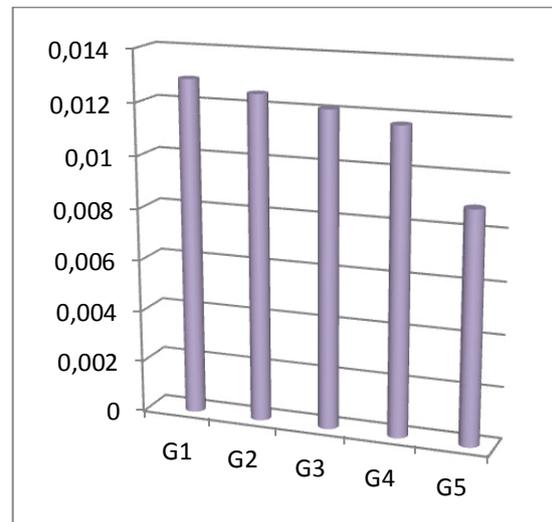


Figure 199: d calculés des échantillons(G)

Interprétation

D'après les résultats obtenus on remarque que l'indice de réfraction et la dispersion moyenne diminuent à la diminution de la teneur de modificateurs de réseau Na_2O et l'augmentation de formateur de réseau B_2O_3 .

Ces valeurs restent élevées par rapport les verres silicatés ordinaires à cause de l'existence de l'oxyde de bore qui augmente cette valeur.

II-6 Calcul théorique des propriétés mécaniques

✓ Propriété élastique

Les calculs sont exprimés par les formules suivantes :

- Le module d'élasticité longitudinale

$$E = \sum E_i P_i \dots \dots \dots (6)$$

- Le module de cisaillement

$$G = \sum G_i P_i \dots \dots \dots (7)$$

- Le coefficient de poisson

$$\mu = \sum \mu_i P_i \dots \dots \dots (8)$$

Les valeurs caractéristiques de calcul sont données dans le tableau A4 (Annexe1)

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 13 : Propriétés mécaniques calculées

échantillons	G1	G2	G3	G4	G5
μ	0,39	0,382	0,375	0,367	0 ,360
E (Kbar)	873,6	930,74	989,007	1048 ,05	1107 ,45
G (Kbar)	317,334	339,972	367,785	376 ,219	382,353

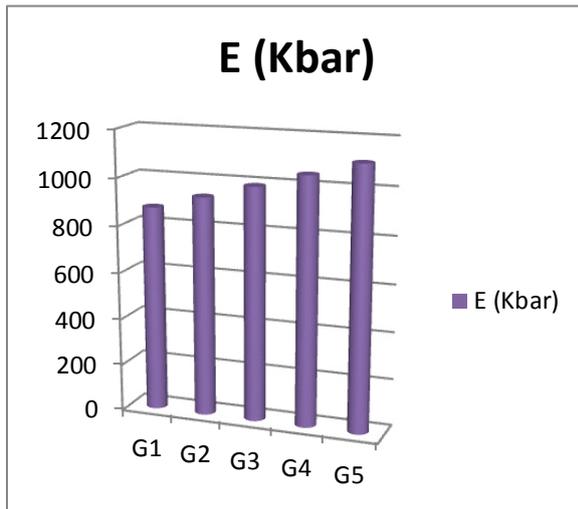


Figure 200 :E calculé des échantillons (G)

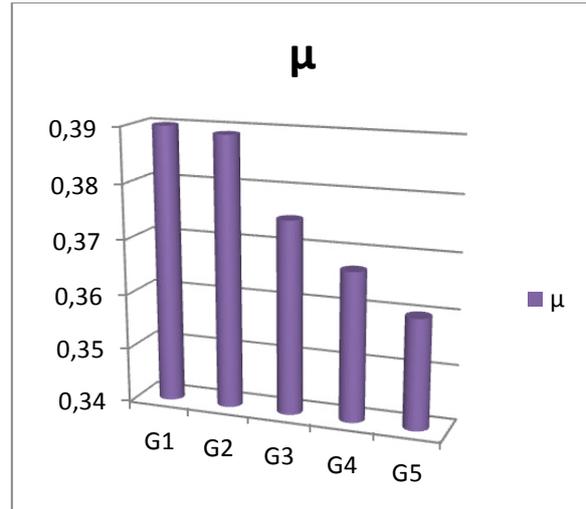


Figure21 : μ calculés des échantillons (G)

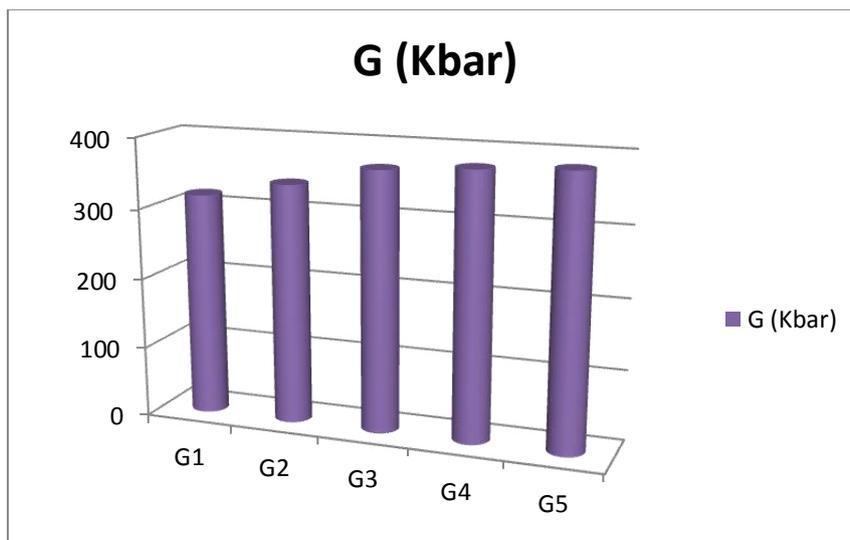


Figure22: G calculés des échantillons (G)

Interprétation

On remarque une augmentation dans le module de cisaillement et du module d'élasticité avec la diminution du coefficient du poisson. Ceci est dû à l'amélioration de la rigidité de la structure de ces verres avec la diminution de Na_2O et augmentation de B_2O_3 .

✓ **Résistance mécanique**

Résistance mécanique à la traction σ_t :

Elle est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_t = \frac{1}{100} \sum \sigma_{ti} P_i \dots \dots \dots (10)$$

Résistance à la compression σ_c :

Elle est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_c = \frac{1}{100} \sum \sigma_{ci} P_i \dots \dots \dots (11)$$

Le tableau A5 (Annexe 1) donne la facture de calcul.

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 14 : Résistances mécanique σ_t et σ_c

échantillon	G1	G2	G3	G4	G5
σ_t [MN/m ²]	37,75	40	42,25	44,5	46,57
σ_c [MN/m ²]	269	313	357	417,5	460

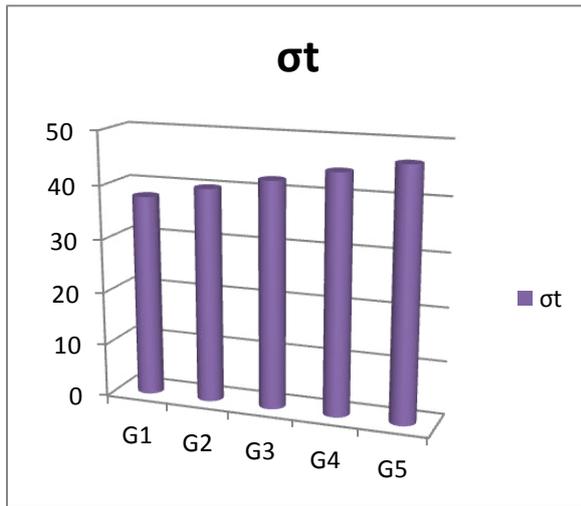


Figure 23 : σ_t calculés des échantillons (G)

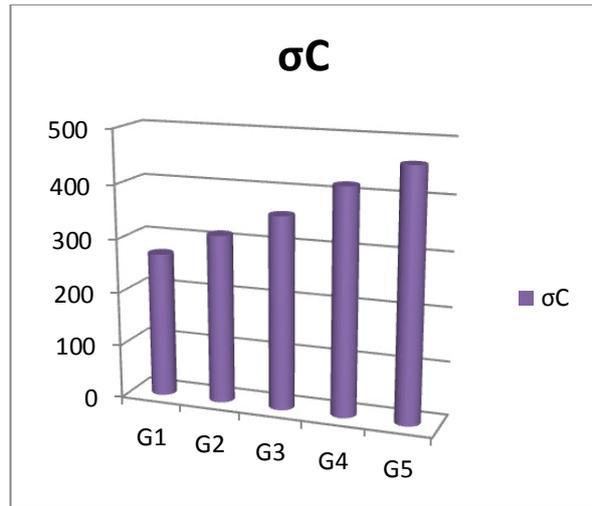


Figure 24 : σ_C calculés des échantillons (G)

Interprétation :

On remarque en générale, que les propriétés mécaniques s’améliorent avec l’ajout de l’oxyde de bore et la diminution de sodium car la structure devient plus rigide.

II-7 Calcul théorique des propriétés thermique

✓ **La chaleur massique**

La chaleur spécifique massique moyenne est donnée d’après Winckelmann d’après la formule suivante :

$$C_p = \sum C_p P_i \dots \dots \dots (12)$$

Les facteurs de calcul figurant dans le tableau A6 (Annexe). Les valeurs obtenues avec ces facteurs représentent la chaleur massique moyenne entre 16 et 100°C.

D’après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 15 : Les chaleurs spécifiques moyennes calculées des verres élaboré

Echantillons	G1	G2	G3	G4	G5
$C_{P.10}^{-6}$ [cal/kg]	250220	248210	246200	244190	242180

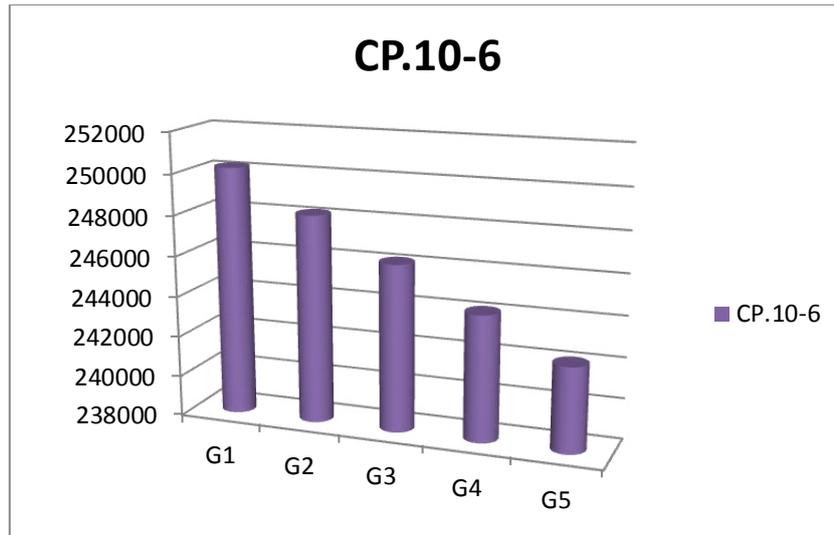


Figure25 : la chalur spécifique moyennes (G)

Interprétation

Les valeurs calculées sont relativement supérieures aux valeurs de Cp des verres ordinaires (Cp≈8 j/kg), ceci est expliquer par l’existence de B₂O₃ qui augmente cette propriété.

La masse molaire du verre influe sur sa chaleur spécifique, on peut expliquer la diminution de Cp par la diminution de la masse molaire du verre.

✓ **La conductivité thermique**

La conductivité thermique λ_c est donnée d’après Winckelmann est Russ d’après la formule suivante :

$$\frac{1}{\lambda_c} = \sum \frac{b_i}{\lambda_c} \dots\dots\dots(13)$$

avec ; b_i : le pourcentage volumique de chaque constituant donnée par la formule suivante

$$b_i = \frac{\frac{100 (P_i)}{Mv_i}}{\sum (\frac{P_i}{Mv_i})} \dots\dots\dots(14)$$

Le tableau A7 (Annexe1) donne les facteurs de calcul

D’après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 16 : la conductivité thermique

Echantillons	G1	G2	G3	G4	G5
λ_c [cal/scmk]	0,00122	0,00132	0,00141	0,00150	0,00152

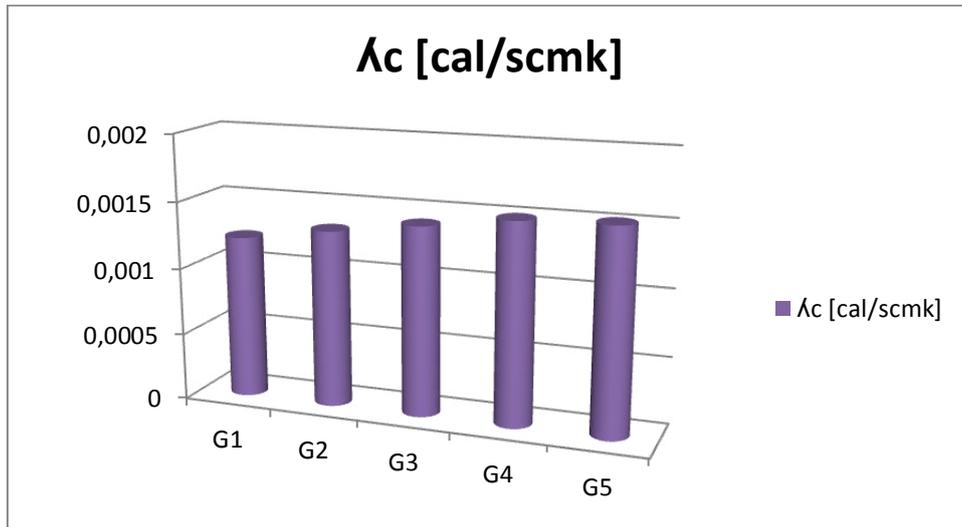


Figure26 : la conductivité thermique des échantillons (G)

Interprétation

Aux basses températures, c'est la conductivité par conduction qui prédomine. Elle aussi meilleur que les liaisons sont plus solides, avec l'augmentation de la teneur de B₂O₃ la conductibilité s'est améliorée.

✓ **Calcul théorique de la tension superficielle**

La tension superficielle δ est donnée d'après la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{100} \sum \delta_i P_i \dots \dots \dots (15)$$

Les facteurs de calcul sont donnés dans le tableau A8 (Annexe1) :

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 17 : Tensions superficielles des échantillons à 900°C

échantillons	G1	G2	G3	G4	G5
$\delta \text{ (n /m).}10^{-3}$	147,26	143,89	140,49	137	133,49

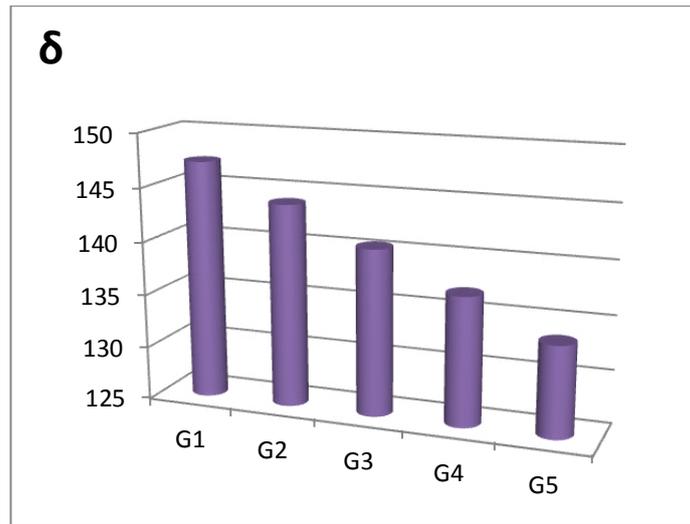


Figure27: la tension superficielle

Interprétation

On remarque une diminution de la tension superficielle des échantillons, on constate une diminution de δ avec l’ajout de l’oxyde de bore B_2O_3 . Cet oxyde est très connu par son influence sur δ .

✓ **Calcul théorique de la permittivité électrique ϵ (pour $4,5 \cdot 10^8$ Hz)**

La permittivité électrique ϵ est donnée selon Appen et Bresker par la formule suivante :

$$\epsilon = \frac{1}{100} \sum \epsilon_i P_i \dots \dots \dots (16)$$

Avec P_i : pourcentage molaire des échantillons

Les facteurs de calcul sont donnés dans le tableau A9 (Annexe1) :

D'après les calculs, on a les résultats suivants :

Tableau 18 : permittivité électrique ϵ des échantillons

Echantillons	G1	G2	G3	G4	G5
ϵ	14,553	13,949	13,338	12,226	12,084

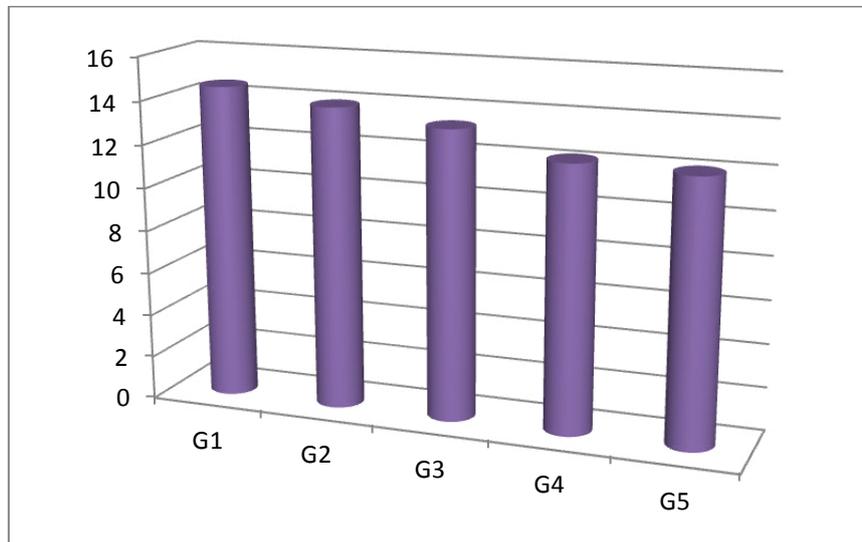


Figure28 : La permittivité électrique ϵ des échantillons (G)

Interprétation :

D'après les résultats obtenus on remarque que la permittivité électrique ϵ diminue progressivement avec la variation de la teneur en Na_2O et B_2O_3 .

Généralement la permittivité diminue avec la diminution des modificateurs de réseau.

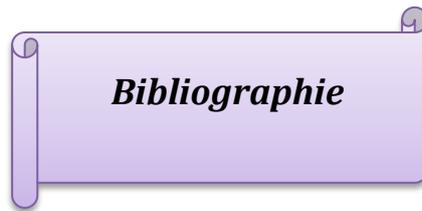
CONCLUSION GENERALE

Les travaux réalisés au cours de l'étude du système vitreux ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$), nous ont permis de tirer les remarques et conclusions suivantes :

- Les températures de fusion sont faibles (1000°C), restent faible par rapport aux températures de fusion des autres systèmes des verres d'oxydes.
- Certaines compositions vitreuses (G1 et G4) présentent le phénomène de séparation des phases (Démixtion), qui est un phénomène thermodynamique rencontré souvent dans les verres borates.
- Ces verres ont une faible durabilité chimique vis-à-vis des solutions chimiques, d'où leur élaboration nécessite l'ajout d'autres oxydes pour le renforcement de leur résistance chimique pour des applications industrielles
- Avec l'ajout de l'oxyde de bore et la diminution de l'oxyde de sodium, on a constaté :
 - Amélioration de la rigidité de la structure
 - Augmentation des températures des transitions vitreuses et de ramollissement dilatométrique
 - Diminution des masses volumiques et augmentation des volumes molaires en parallèle
 - Diminution des coefficients de dilatations thermiques
 - Amélioration des propriétés mécaniques
 - Diminution des Indices de réfraction et dispersion moyenne, des chaleurs spécifiques, des permittivités électriques et la tension superficielle à cause de diminution des modificateurs de réseau.
 - Augmentation de la conductivité thermique.

-La variante G1 présente l'anomalie du bore, c'est-à-dire à partir de cette composition les tétraèdres BO_4 se transforment en triangles BO_3 , d'où on constate une diminution des températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométrique.

Pour une application industrielle, on peut utiliser le système des verres étudiés dans la préparation des émaux opaques ou pour la fabrication des vitrocéramiques avec l'ajout d'autres oxydes précurseurs tel que $\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3 \dots$



[1] mémoire fin d'étude (licence)

« Elaboration et Caractérisation D'un Matériau Isolant A Base De Calcin »

❖ Par : ALIOUANE Djamel – BELKADI Said.

[2] R. Haase. *Termodynamik der Mischphasen*. Berlin, Spriger, (1956).

[3] H. Scholze. *Le Verre : Nature, Structure et Propriété*. 2ème édition ; Institut du Verre Paris, (1980).

[4] F. James et al. Spriger Science + Business Media, LLC, (2008).

[5] C. Barry Carter, M. Grant Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering* ; Springer New York, (2007).

[6] J. Zarzycki. *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, (1982).

[7] J. Zarzycki. *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, (1982).

[8] Z. P. Lu, Y. Liu, C. T. Liu, *Bulk Metallic Glasses : evaluation of glass forming ability* ; Chapter 4, Springer US, (2008).

[9] J. A. Prins and I. U. of P. and A. Physics, Physics of non-crystalline solids: proceedings of the international conference, *Delft, July, 1964*. North-Holland Pub. Co., 1965.

[10] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.

[11] J. A and R. P, "Physique et chimie des magmas," *Mém. Société Géologique Fr.* 1833, vol. 163, pp. 25–37, 1993.

[12] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982, ISBN 2225690367. J. Barton and C. Guillemet, "Le verre, science et technologie", *EDP sciences*, 2005, ISBN 2868837891.

[13] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982, ISBN 2225690367. [14] G. N. Greaves, "EXAFS and the structure of glass," *J. NonCryst. Solids*, vol. 71, no. 1–3, pp. 203–217, May 1985.

[15] 1- P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes, and P. Chieux, "Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass," *Nature*, vol. 350, no. 6320, pp. 675–677, Apr. 1991.

Bibliographie

- 2- M.C. Abramo, C. Caccamo, and G. Pizzimenti, "Structural properties and mediumrange order in calcium-metasilicate (CaSiO₃) glass: a molecular dynamics study," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 9083–9091, 1992.
- [15] livre Gérard pajean :une petit Encycolopedie du verre.
- [16] Pr. N. EL JOUHARI.
- [17] Ressource nationales de chimie.
<http://eduscole.education.fr/rchimie>.
- [18] mémoire fin d'étude (master)
«caractérisation des verres plats fabriqués à l'unité MFG à partir de sable de Tébéssa et sable D'Ain Oussara»
- ❖ Par : Bal karim –Hamid Mohamed (2014).
- [19]tentionsuperficielle.frée<http://membre.Cycos.fr/montagreg/montages/M%2002%20SUPE RFICIELLE.pdf> .
- [20] les propriétés du verr_Deco_travaux.com.
www.deco_travaux.com construire avec le verre.
- [21] Mémoire de fin d'études(Ingénieure d'Etat)
« Etude de l'influence du taux de calcin sur les propriétés du verre »
- ❖ Par : GRINE Ammar .
- [22] Wikipédia :CNRTL ,Entrée «dureté» en ligne[archive].
- [23] mémoire fin d'étude (master)
«caractérisation des verres plats fabriqués à l'unité MFG à partir de sable de Tébéssa et sable D'Ain Oussara»
- ❖ Par : Bal karim –Hamid Mohamed (2014).
- [24] verre online: L'élasticité du verre.(verre online le portail français de verre)
www.verreonline.fr/v_plat/prop_meca1.pdf
- [25] Mémoire fin d'étude en Master Intitulé :
« Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires Sb₂O-LiO₂.MOO₃ »
- [26] [28] mémoire fin d'étude (master)
«caractérisation des verres plats fabriqués à l'unité MFG à partir de sable de Tébéssa et sable D'Ain Oussara»
- ❖ Par : Bal karim –Hamid Mohamed (2014).
- [29] these: présentée par l'optention du diplôme de DOCTORAT EN SCIENCE GENIE DES MATERIAUX.

Bibliographie

« Etude de la Séparation des Phases dans des verres Borates et Borosilicates »

❖ Par : ABOTALEB Djamila .

[30] Mémoire de fin d'études(Ingénieure d'Etat)

« Etude de l'influence du taux de calcin sur les propriétés du verre »

❖ Par : GRINE Ammar .

[31] Avantage technique appréciable pour leurs mises en œuvre, par exemple au chalumeau, et ne pas être contraint à des longs et progressifs recuits, voire à des maintiens drastiques à température.

[32] Caltech Astronomy: History - 1908–1949 », Caltech, ind. (consulté le 27 mai 2016).

[33] Cours M^{dm} IRATNI.

[34] James Barton et Claude Guillemet, *Le Verre, science et technologie*, EDP Sciences, 2005, p. 174.

[35] D'après l'étude VRAL « Voluntary Risk Assessment Report On Lead and Some Inorganic Lead Compounds », 2008, préparée par ILZRO and EBRC Consulting, p. 219.

[36] « Directive européenne 69/493/EEC du 15/12/1969 » [archive] (consulté le 1^{er} janvier 2012).

[37] Höland et Beall 2012, p. xvii.

[38] J. L. Barton et C. Guillemet 2005, p. 183

[39] Höland et Beall 2012, p. xx.

[40] Höland et Beall 2012, p. 75-207.

[41] J. L. Barton et C. Guillemet 2005, p. 306.

[42] J. L. Barton et C. Guillemet 2005, p. 184 .

[43] Höland et Beall 2012, p. 269.

[44] <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=13664696>

[45][46] [//books.google.com/books?id=8M2bIFbxQLoC&pg=PA273](http://books.google.com/books?id=8M2bIFbxQLoC&pg=PA273)

[47] Rouxel, T. Elastic Properties and short to medium range order in glasses Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90, 3019-3039

[48] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond." Ithaca, NY: Cornell University Press. (1960)

[49] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00310.x/abstract>

[50] [//books.google.com/books?id=8M2bIFbxQLoC&pg=PA267](http://books.google.com/books?id=8M2bIFbxQLoC&pg=PA267).

[51] mémoire fin d'étude (master)

«caractérisation des verres plats fabriqués à l'unité MFG à partir de sable de Tébessa et sable D'Ain Oussara»

Bibliographie

❖ Par : Bal karim –Hamid Mohamed (2014).

[52] 1- SHELBY,J.E Introduction to glass, science and technologies. The royal society of chemistry,1997. Immiscibility/ phase separation p. 48-67

2- MINORU,T. American ceramic society bulletin. A source of the Immiscibility controversy of borate and borosilicate glass systems. Columbus. Jan 1999. Vol. 82. P. 206.

[53] MINORU,T. American ceramic society bulletin. A source of the Immiscibility controversy of borate and borosilicate glass systems. Columbus. Jan 1999. Vol. 82. P. 206.

[54] 1- SHELBY,J.E Introduction to glass, science and technologies. The royal society of chemistry,1997. Immiscibility/ phase separation p. 48-67.

2- **HALLER, W and WAGSTAFF, F, E.** The journal of American ceramic society. *Metastable Immiscibility surface in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂* .1970. Vol. 53, p. 34-39.

[55] **MAKAROV,T.** *Heat process in glass silicate technology.* Moscow: Mir ,1986. 272p.

[56] **POLYAKOVA, I, G.** The journal of physical chemistry of glasses. *Alkali borosilicate system , Phases diagrams and properties of glasses.* Oct. 2000. Vol. 41, p.253

ANNEXE 1

Tableau A1 : Facteurs pour le calcul du coefficient de dilatation des verres à partir de la composition d'après l'équation (1) (α est exprimé en 10^{-8} K^{-1})

Auteur	<i>WINKELMANN ET SCHOTT</i>	<i>APPEN</i>
P en	masse %	mol %
Domaine de température	20 / 100	20 / 400
Li ₂ O	6.67	27.0
Na ₂ O	33.33	39.5
K ₂ O	28.33	46.5
MgO	0.33	6.0
CaO	16.67	13.0
BaO	10.00	20.0
B ₂ O ₃	0.33	-5.0 à 0.0 ¹
Al ₂ O ₃	16.67	-3.0
SiO ₂	2.67	0.5 à 3.8 ²
TiO ₂	13.67	-1.5 à 3.0 ³
P ₂ O ₅	6.67	14.0
CuO	7.33	3.0
ZnO	6.00	5.0
PbO	13.00	13 à 19 ⁴
MnO	7.33	10.5
Fe ₂ O ₃	13.33	5.5

Remarques sur le tableau A1:

1 Pour les verres contenant B₂O₃, il faut d'abord calculer la relation ψ dans laquelle les expressions entre crochets correspondent aux concentrations respectives en mol % :

$$\psi = \frac{([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}] + [\text{BaO}]) + 0.7([\text{CaO}] + [\text{SrO}] + [\text{CdO}] + [\text{PbO}]) + ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{MgO}] + [\text{ZnO}] - [\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{B}_2\text{O}_3])}{[\text{B}_2\text{O}_3]} \quad 0.3$$

il en résulte : $\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} = -1.25 \psi$, $\psi < 4$

$$\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} = -5.0 \psi \quad \text{pour } \psi > 4$$

2 $\alpha_{\text{SiO}_2} = 10.5 - 0.1 \cdot P_{\text{SiO}_2}$ pour $100 \geq P_{\text{SiO}_2} \geq 67$.

$$\alpha_{\text{SiO}_2} = 3.8 \quad \text{pour } P_{\text{SiO}_2} \leq 67.$$

3 $\alpha_{\text{TiO}_2} = 10.5 - 0.15 \cdot P_{\text{SiO}_2}$ pour $80 \geq P_{\text{SiO}_2} \geq 50$

4 $\alpha_{\text{PbO}} = 13.0$

Pour a) les verres sans alcalins

b) les verres de silicates alcalins contenant du plomb et tels que :

$$(\sum P_{\text{RO}} + \sum P_{\text{RmOn}}) / \sum P_{\text{R2O}} > 1/3$$

$\alpha_{\text{PbO}} = 11.5 + 0.5 \cdot \sum P_{\text{R2O}}$ lorsque les conditions a, b ne sont pas remplies.

Tableau A2: Facteurs pour le calcul des masses volumiques des verres à partir de la composition.

Auteur	WINKELMANN ET SCHOTT	APPEN
D'après l'équation P en	(2) masse %	(3) mol %
Remarques	-	1
Li ₂ O	-	11.0
Na ₂ O	2.6	20.2
K ₂ O	2.8	34.1
MgO	3.8	12.5
CaO	3.3	14.4
BaO	7.0	22.0
B ₂ O ₃	1.9	18.5 à 34.0
Al ₂ O ₃	4.1	40.4
SiO ₂	2.3	26.1 à 27.25
TiO ₂	-	20.5
P ₂ O ₅	2.55	-
ZnO	5.9	14.5
PbO	9.6	20.0 à 23.6

Remarque sur le tableau A2

1 pour certains facteurs, on donne les explications suivantes :

$$\mu_{\text{SiO}_2} = 23.75 + 0.035 \cdot P_{\text{SiO}_2} \quad \text{pour } 100 \geq P_{\text{SiO}_2} \geq 67;$$

$$\mu_{\text{SiO}_2} = 26.1 \quad \text{pour } P_{\text{SiO}_2} \leq 67;$$

$$\mu_{\text{B}_2\text{O}_3} : \text{avec } \psi = (\sum P_{\text{R}_2\text{O}} + \sum P_{\text{RO}} - P_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / P_{\text{B}_2\text{O}_3} ; \text{ on obtient les facteurs suivants :}$$

$\mu_{\text{B}_2\text{O}_3}$	Pour	et pour
= 18.5	44 – 64	$\psi > 4$
= $30.8 - 3.1\psi$		$4 > \psi > 1$
= $24.7 + 3.1/\psi$		$1 > \psi > 1/2$
= 18.5	71 – 80	$\psi > 1.6$
= $31.0 - 7.8\psi$		$1.6 > \psi > 1$
= $15.4 + 7.8/\psi$		$1 > \psi > 1/2$
= $24.7 + 3.1/\psi$		$1/2 > \psi > 1/3$

$$\mu_{\text{PbO}} = 14.0 + 0.12 \cdot (P_{\text{SiO}_2} + P_{\text{B}_2\text{O}_3} + P_{\text{Al}_2\text{O}_3})$$

$$\text{pour } 80 \geq (P_{\text{SiO}_2} + P_{\text{B}_2\text{O}_3} + P_{\text{Al}_2\text{O}_3}) > 50$$

$$\mu_{\text{PbO}} = 23.6 \text{ pour } 80 \leq (P_{\text{SiO}_2} + P_{\text{B}_2\text{O}_3} + P_{\text{Al}_2\text{O}_3}).$$

Tableau A3: Facteurs pour les calculs de l'indice de réfraction n_d et de la dispersion moyenne d à partir de la composition

Auteur	APPEN	
Calcul d'après l'équation	n_d (5)	d (6)
P en	Mol %	
Li ₂ O	1.695	0.0138
Na ₂ O	1.590	0.0142
K ₂ O	1.575	0.0130
MgO	1.610	0.0111
CaO	1.730	0.0148
BaO	1.880	0.0189
B ₂ O ₃	1.470 à 1.710	0.0066 à 0.0090
Al ₂ O ₃	1.520	0.0085
SiO ₂	1.4585 à 1.4750	0.00675
P ₂ O ₅	-	-
ZnO	1.710	0.0165
PbO	2.50 à 2.35	0.0528 à 0.0744
Fe ₂ O ₃	-	-

Remarques :

Pour quelques facteurs on donne les précisions suivantes :

n , $d_{B_2O_3}$: à partir de $\psi = (\sum P_{R_2O} + \sum P_{RO} - P_{Al_2O_3}) / P_{B_2O_3}$, on a les facteurs suivants :

$n_{B_2O_3}$	$d_{B_2O_3}$	Pour P_{SiO_2}	et pour
$= 1.710$ $= 1.518 + 0.048 \cdot \psi$ $= 1.616 - 0.048/\psi$ $= 1.470$ $= 1.710$ $= 1.518 + 0.12\psi$ $= 1.760 - 0.12/\psi$ $= 1.614 - 0.048/\psi$ $= 1.470$	$= 0.0090$ $= 0.0064 + 0.00065 \cdot \psi$ $= 0.0066$ $= 0.0090$ $= 0.0064 + 0.00065 \cdot \psi$ $= 0.0066$	44 – 64 71 – 80	$\psi > 4$ $4 > \psi > 1$ $1 > \psi > 1/3$ $\psi < 1/3$ $\psi > 1.6$ $1.6 > \psi > 1$ $1 > \psi > 1/2$ $1/2 > \psi > 1/3$ $\psi < 1/3$
$n_{SiO_2} = 1.5085 - 0.0005 \cdot P_{SiO_2}$ $n_{SiO_2} = 1.475$		Pour $100 \geq P_{SiO_2} \geq 67$ Pour $P_{SiO_2} \leq 67$ Pour $80 \geq a \geq 50$ Pour $a \geq 80$	
$a = P_{SiO_2} + P_{B_2O_3} + P_{Al_2O_3}$ $n_{PbO} = 2.685 - 0.0067 \cdot a$ $d_{PbO} = 0.1104 - 0.00072 \cdot a$ $n_{PbO} = 2.350$ $d_{PbO} = 0.0528$			

Tableau A4: Facteurs pour le calcul des constantes élastiques des verres à partir de la composition

Auteur	WINKELMANN ET SCHOTT		APPEN et al. Ou KOZLOVSKAYA	
	E (Kbar)	μ 100	E (Kbar)	G (Kbar)
Pour le calcul de	(7)	(9)	(7)	(8)
D'après l'équation	masse %	masse %	mol %	mol %
P en				
Li ₂ O	-	-	8.00	3.00
Na ₂ O	7.0	0.431	5.95	1.75
K ₂ O	3.0	0.3969	4.10	1.10
MgO	3.0	0.250	9.20	3.80
CaO	-	0.4163	11.15	4.95
BaO	3.0	0.356	6.25	1.75
B ₂ O ₃	2.5	0.2840	1.00 à 18.00	0.00 à 7.50
Al ₂ O ₃	13.0	0.175	11.4	4.95
SiO ₂	7.0	0.1533	6.50 à 7.10	2.70 à 3.00
P ₂ O ₅	7.0	0.2147	-	-
ZnO	-	0.346	6.00	2.90
PbO	5.5	0.276	4.30	1.45
Fe ₂ O ₃	-	-	5.21	1.90

Remarques :

Pour les calculs en mol % :

E, G_{B2O3}: pour $\psi \geq 2$, E_{B2O3} = 18 et G_{B2O3} = 7.5.

Pour $2 \geq \psi \geq 1$, E_{B2O3} = 12 + 3 ψ et G_{B2O3} = 4.5 + 1.5 ψ .

Pour $1 \geq \psi \geq 0$, E_{B2O3} = 1 + 14 ψ et G_{B2O3} = 6 ψ .

E, G_{SiO2} : E_{SiO2} = 5.3 + 0.018 . P_{SiO2} et G_{SiO2} = 2.1 + 0.009 . P_{SiO2}

Pour $100 \geq P_{SiO2} \geq 67$.

E_{SiO2} = 6.5 et G_{SiO2} = 2.7 pour P_{SiO2} ≤ 67.

Tableau A5 : Facteurs pour le calcul, d'après les équations (10) et (11), des résistances à la traction et à la compression des verres, à partir de leur compositions, exprimées en pourcentages massiques.

Oxyde	Résistance à la traction (MN/m ²)	Résistance à la compression (MN/m ²)
Na ₂ O	20	20
K ₂ O	10	50
MgO	10	1100
CaO	200	200
BaO	50	50
B ₂ O ₃	65	900
Al ₂ O ₃	50	1000
SiO ₂	90	1230

P ₂ O ₅	75	760
ZnO	150	600
PbO	25	480

Tableau A6 : Facteurs pour le calcul de la chaleur massique C_p (en cal/ (gk)) des verres à partir de la composition exprimée en masse % .

Auteur	WINKELMANN
Pour le calcul de D'après l'équation	$\overline{C_p}$ 16 – 100°C (13)
Facteur	$\overline{C_{p, i}} \cdot 10^6$
Li ₂ O	5497
Na ₂ O	2674
K ₂ O	1860
MgO	2439
CaO	1903
BaO	673
B ₂ O ₃	2272
Al ₂ O ₃	2074
SiO ₂	1913
P ₂ O ₅	1902
ZnO	1248
PbO	512

Auteur	RUSS	
Température d'après l'équation	0°C (14)	
Facteur	$1 / \lambda_i$	Mv_i
Na ₂ O	10.70	2.90
K ₂ O	13.40	2.90
MgO	4.55	3.90
CaO	8.80	3.90
BaO	11.85	7.10
B ₂ O ₃	3.70	2.35
Al ₂ O ₃	6.25	3.20
SiO ₂	3.00	2.30
PbO	8.65	5.90
Fe ₂ O ₃	11.70	10.00

Tableau A7: Facteurs pour le calcul de la conductivité thermique des verres en cal / (s cm K) en fonction de la composition en pourcentages massiques.

Tableau A8 : Facteurs pour le calcul de la tension superficielle en 10^{-3} N/m à partir de la composition d'après l'équation (16)

Auteur	<i>DIETZEL</i>	<i>LYON</i>
P en à	masse % 900°C	masse % 1200°C

Li ₂ O	460	-
Na ₂ O	150	127
K ₂ O	10	0
MgO	660	577
CaO	480	492
BaO	370	370
B ₂ O ₃	80	23
Al ₂ O ₃	620	598
SiO ₂	340	325
P ₂ O ₅	-	-
ZnO	470	-
PbO	120	-
Fe ₂ O ₃	450	450

Tableau A9 : Facteurs pour le calcul de la permittivité (pour $4.5 \cdot 10^8$ Hz) des verres, à partir de la composition en pourcentage molaire, d'après l'équation (17) d'Appen et Bresker.

Oxydes	Facteur
Li ₂ O	14.0
Na ₂ O	17.6
K ₂ O	16.0
MgO	15.4
CaO	17.4
BaO	20.5
B ₂ O ₃	3 à 8
Al ₂ O ₃	9.2
SiO ₂	3.8
ZnO	14.4
PbO	22.0

Remarque :

Le facteur de B₂O₃ dépend de la composition du verre.

ANNEX 2

**DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UN VERRE A L'AIDE
DE LA BALANCE HYDROSTATIQUE****Equipement et matériaux :**

- Balance hydrostatique
- Etuve de séchage
- Bain-marie
- Echantillons de verre
- Eau

Réalisation du travail :

1. Sécher le matériau (t = 110°C).
2. Mettre les échantillons dans le bain-marie (t = 80°C).
3. Après 30 minutes retirer les échantillons, les essuyer avec un chiffon humide et peser à l'air.
4. Fixer les échantillons sur la balance hydrostatique et les peser sous l'eau.
5. Calculer la masse volumique d'après la formule suivante :

$$M_v = \frac{M_1 \cdot M_{se}}{M_2 \cdot M_3} \quad (\text{g/cm}^3)$$

Avec :

M_1 : Masse de l'échantillon sec (g).

M_{se} : Masse spécifique de l'eau ($M_{se} = 1 \text{ g/cm}^3$).

M_2 : Masse de l'échantillon saturé pesé à l'air (g).

M_3 : Masse de l'échantillon saturé pesé à sous l'eau (g).