



Université 08 mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénierie  
Département de Génie des procédés

## **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## **MAGISTER**

---

# **EFFET DE LA COMPOSITION SUR LES TRANSFORMATIONS THERMIQUES A HAUTES TEMPERATURES DES MATERIAUX SILICATES**

---

Filière : Génie des procédés  
Option : THERMO-FLUIDES  
Année 2008

Par

**HASSAINIA Abdelghani**

**Directeur de mémoire:**

**Pr. Hamid. SATHA**

**Devant le Jury :**

<b>A. M. AFFOUNE</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Président</b>
<b>H. SATHA</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Rapporteur</b>
<b>M. E. BENHAMZA</b>	M/Conférence Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Examineur</b>
<b>R. DELIMI</b>	Professeur Univ. Badji Mokhtar-Annaba	<b>Examineur</b>



# DIDICACES

A MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME OUAHIBA

A MES DEUX ANGES AYMENE ET ACHREF

A MES FRERES ET SOEURS

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche d'analyses industrielles et de génie des matériaux de l'université 8 mai 1945 Guelma.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur Hamid SATHA Professeur à l'université de Guelma qui, en dépit de ses responsabilités administratives en tant que doyen de la faculté, a eu un investissement personnel conséquent dans l'accomplissement de cette tâche. Je le suis redevable de ses précieux conseils ainsi que de la confiance qu'il m'a accordée en encadrant ce mémoire.

Merci à Monsieur A. M. AFFOUNE Professeur à l'université de Guelma qui a accepté la présidence de ce jury et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je suis très heureux de l'honneur qu'il a bien voulu me faire.

Merci également à Monsieur R. DELIMI Professeur à l'université d'Annaba d'avoir accepté d'être membre de ce jury en tant qu'examinateur.

Un grand merci à Monsieur M. E. BENHAMZA Maître de Conférence à l'université de Guelma d'avoir accepté d'être membre de ce jury en tant qu'examinateur d'une part et pour son soutien indéfectible durant l'année théorique d'autre part. qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance .

J'associe à ces remerciements M<sup>elle</sup> N. BENGOURNA Maître assistante à l'université de Guelma, qui m'a apporté au quotidien toute son expérience.

Ces remerciements seraient incomplets sans évoquer la sympathie et le soutien de tous les membres du laboratoire, et toutes personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces années.

...Cette liste ne se veut pas exhaustive. Que ceux que j'oublie veuillent bien me pardonner.

## Liste des figures

Figure 01 : Les principaux minéraux de la croûte terrestre.....	03
Figure 02 : Tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{-4}$ .....	04
Figure 03 : Structure d'un nésosilicate le Zircon $[\text{Si O}_4] \text{ Zr}$ .....	05
Figure 04 : L'Olivine (solution solide de forstérite et fayalite).....	05
Figure 05 : Cristal de grenat brut.....	06
Figure 06: Motif de base des sorosilicates $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$ .....	07
Figure 07 : L'Epidote .....	07
Figure 08 : Motif de base des cyclosilicates $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-6}$ ... ..	08
Figure 09 : L'Emeraude (béryl vert chromifère) de formule chimique $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ (Aluminosilicate de béryllium).....	08
Figure 10 : Chaîne simple $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$ , famille des pyroxène .....	09
Figure 11 : Chaîne en double ou rubans $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$ , famille des amphiboles .....	09
Figure 12 : Structure de base des phyllosilicates $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$ . .....	10
Figure 13 : Structure d'un minéral de type 1:1: cas de la kaolinite.....	11
Figure 14: Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2:1 : cas de la muscovite .....	12
Figure 15: Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2:1:1 : cas de la chlorite.....	12
Figure 16 : La Muscovite .....	13
Figure 17: Structure de base des tectosilicates $[\text{SiO}_2]$ .....	13
Figure 18 : Cristaux du quartz.....	14
Figure 19 : L'Orthose .....	14
Figure 20: variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température.....	17
Figure 21 : Evolution du coefficient de dilatation linéaire $\alpha$ en fonction de la température pour un verre et un cristal. LSF : liquide surfondu.....	18
Figure 22 : Variation de $T_g$ , en fonction de la vitesse de refroidissement .....	18
Figure 23 : Domaines de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordination N.C suivant la valeur du rapport $r_c/r_a$ des rayons du cation et de l'anion.....	20
Figure 24 : Représentation schématique plane de la structure, a) d'un composé hypothétique cristallin de formule $\text{A}_2\text{O}_3$ , b) de la forme vitreuse du même composé selon Zachariasen .....	20
Figure 25 : Rupture d'un pont $\text{Si}_i\text{-O-Si}_j$ par l'oxyde modificateur $\text{Na}_2\text{O}$ .....	21
Figure 26 : Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (Zachariasen –Warren).	22

---

Figure 27: Représentation plane de la structure d'un verre sodocalcique .....	26
Figure 28 : Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température.....	29
Figure 29 : Principe de l'analyse thermique.....	34
Figure 30 : Pic ATD d'une réaction endothermique .....	36
Figure 31 : Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée de type Shimadzu DTG 60.....	39
Figure 32: Schéma du four DTG-60.....	39
Figure 33: Principe de fonctionnement d'un dilatomètre .....	42
Figure 34: Dilatomètre DI 22 type Adamel Lhomargy.....	43
Figure 35 : La pose de l'échantillon sur la tige de silice.....	43
Figure 36: Thermogramme ATD et ATG du verre : V1 .....	46
Figure 37: Thermogramme ATD et ATG du verre : V2 .....	46
Figure 38: Thermogramme ATD et ATG du verre : V3 .....	47
Figure 39: Thermogramme ATD et ATG du verre : V4 .....	47
Figure 40: Thermogramme ATD et ATG du verre : V5 .....	48
Figure 41: Thermogramme ATD et ATG du verre : V6 .....	48
Figure 42: Thermogramme ATD et ATG du verre : V7 .....	49
Figure 43: Thermogramme ATD et ATG du verre : V8 .....	49
Figure 44: Thermogramme ATD et ATG du verre : V9 .....	50
Figure 45: Thermogramme ATD et ATG du verre : V10 .....	50
Figure 46 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	52
Figure 47 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V2 .....	53
Figure 48 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V3 .....	54
Figure 49 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	55
Figure 50 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	56
Figure 51 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	57
Figure 52 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	58
Figure 53 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	59
Figure 54 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	60
Figure 55 : Variation de la dilatation en fonction de la température du verre V1 .....	61

## Liste des tableaux

Tableau 01 : Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariassen .....	22
Tableau 02 : Electronégativité des éléments de la classification périodique selon l'échelle de Pauling (1967) .....	23
Tableau 03 : Force de liaison de quelques oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun .....	24
Tableau 04 : Compositions moyennes de quelques types de verres courants .....	27
Tableau 05 : Ordre de grandeur de viscosité .....	29
Tableau 06: Exemples de facteurs $X_i$ pour le calcul des propriétés des verres d'oxydes à partir de la composition pondérale.....	32
Tableau 07: La composition chimique des échantillons en pourcentage pondéral (Wt %).....	44
Tableau 08 : Les températures de transformations vitreuses des différents échantillons déterminées par ATD .....	45
Tableau 09 : Les températures de cristallisation et de fusion des échantillons V3, V8 déterminées par ATD .....	45
Tableau 10 : L'ensemble des propriétés thermiques des différentes compositions.....	51
Tableau 11 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V1 .....	52
Tableau 12 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V2.....	53
Tableau 13 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V3 .....	54
Tableau 14 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V4 .....	55
Tableau 15 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V5 .....	56
Tableau 16 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V6.....	57
Tableau 17 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V7 .....	58
Tableau 18 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de la température du verre V8.....	59

Tableau 19 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de  
la température du verre V9 .....60

Tableau 20 : Dilatation ( $DL/L_0$ ), Alpha vrai et Alpha moyen en fonction de  
la température du verre V10 .....61

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	iii
Introduction générale .....	1

## **Chapitre I : Les silicates**

I.1 Description .....	3
I.2 Structures cristallines des silicates .....	3
I.3 Classification de silicates .....	4
I.3.1 Nésosilicates.....	5
I.3.2 Sorosilicates.....	7
I.3.3 Cyclosilicates.....	7
I.3.4 Inosilicates.....	9
I.3.5 Phyllosilicates.....	10
I.3.6 Tectosilicates.....	13

## **Chapitre II : Les verres**

II.1 Introduction.....	15
II.2 Définition du verre.....	16
II.3 Transition vitreuse.....	16
II.3.1 Définition de la température de transition $T_g$ .....	16
II.3.2 Intervalle de transition.....	18
II.4 Conditions de vitrification.....	19
II.4.1 Théories structurales.....	19
II.4.1.1 Théories fondées sur les concepts cristallochimiques.....	19
II.4.1.2 Corrélations entre l'aptitude à la vitrification et le type de liaison...22	
II.4.1.3 Corrélations entre l'aptitude à la vitrification et la force de liaison..23	
II.5 Classification des verres.....	24
II.5.1 Verres naturels.....	24
II.5.2 Verres artificiels.....	24
II 5.2.1 Verres d'oxydes.....	25
II 5.2.2 Verres d'halogénures.....	28
II 5.2.3 Verres de chalcogénures.....	28
II 5.2.3 Verres métalliques .....	28
II.6 Températures caractéristiques du verre.....	29

II.7 Propriétés thermiques des verres .....	30
II.8 Relation Propriétés- composition .....	30

### **Chapitre III : Techniques expérimentales**

III.1 Analyse Thermique.....	34
III.2 L'analyse Thermique Différentielle.....	35
III.2.1 L'aire du pic en analyse thermique différentielle.....	36
III.3 Analyse thermogravimétrie.....	38
III.4 L'analyse ATD et ATG simultanée .....	38
III 5 Instrumentation .....	39
III.6 Analyse dilatométrique .....	40
III.6.1 Définition de la dilatation.....	40
III.6.2 Dilatation des solides.....	40
III.6. 3 Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ .....	40
III 6.4 La dilatométire .....	41
III .6.5 Principe de fonctionnement d'un dilatomètre .....	41
III.7 Instrumentation .....	42
III.8 Matériau étudié .....	43
III.9 Préparation des échantillons .....	44

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1 Résultats.....	45
IV.1.1 Analyse thermique différentielle ATD .....	45
IV.1.2 Analyse thermogravimétrique ATG .....	45
IV 1.3 Dilatation thermique .....	51
IV.2 Discussions .....	62
IV.2.1 Analyse thermique différentielle ATD .....	62
IV.2.2 Analyse thermogravimétrique ATG .....	62
IV.2.3 Dilatation thermique .....	63
Conclusion générale .....	64
Perspectives .....	65
Références bibliographiques.....	66
Résumé .....	69

## Introduction générale

Les silicates naturels se présentent généralement en cristaux bien formés, souvent en agrégats cryptocristallins, rarement à l'état vitreux amorphe. La structure des silicates naturels cristallisés peut être considérée comme bien connue aujourd'hui, dans son ensemble : l'analyse par les rayons X, a permis les déterminations complètes de la plupart des espèces cristallines se présentant en échantillons homogènes de dimensions suffisantes. En ce qui concerne les silicates cryptocristallins, nos connaissances sont moins avancées et moins certaines, mais par analogie, nous pouvons étendre à ces silicates les résultats des déterminations précises précédentes. Pour les silicates vitreux, nos connaissances sont en pleine évolution.

Les silicates artificiels, dont certains sont d'une importance industrielle primordiale, sont pour la plupart cristallisés, à l'exception des verres ; leurs structures rentrent dans les types identifiés pour les minéraux, mais ne sont pas toujours parfaitement connues. C'est à ce dernier groupe de matériaux silicates que nous allons nous intéresser.

Les matériaux vitreux sont utilisés dans de nombreuses applications et dans des domaines aussi variés que le bâtiment (verre à vitre), l'aéronautique (bouclier thermique), l'énergie (piles à combustible) ou la santé (biomatériaux). La structure particulière des verres, basée sur une absence d'ordre à longue distance, confère à ces matériaux de bonnes propriétés mécaniques, chimiques et thermiques nécessaires aux applications recherchées. Les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir.

Le verre demeure toutefois un matériau assez mal connu. Parmi les points restant à comprendre figurent tout d'abord la transition vitreuse, qui n'a toujours pas d'explication théorique satisfaisante, et d'un point de vue plus pratique, les relations entre structure, composition chimique et propriétés physiques.

Contrairement à la silice, matériau pur ( $\text{SiO}_2$ ), le verre est un matériau dont la composition est complexe. Souvent 8 à 10 oxydes différents en assurent les propriétés : point de fusion et viscosité, propriétés mécaniques, rayabilité, résistance chimique, couleur, etc.

C'est ainsi que les futurs progrès du verre proviendront tout d'abord de la composition elle-même. On a vu ces dernières années des exemples d'améliorations des propriétés grâce à de nouvelles compositions, mais le nombre de compositions possibles est quasiment infini. Seule une microscopique fraction de l'espace des compositions possibles a été explorée.

Autrefois, les compositions étaient tenues très secrètes. Vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle seulement le développement accéléré de la science et de la technique permirent de mieux connaître les principes de la fabrication du verre. Bientôt après furent entreprise d'importantes recherches destinées à établir les relations entre la composition et les propriétés des verres. On s'efforça ensuite d'interpréter ces relations en termes de structure.

Dans ce contexte notre travail a pour objectif la caractérisation de différents systèmes silicatés par des méthodes récentes ATD, ATG et la dilatométrie afin de mettre en évidence l'effet de la composition sur les transformations thermiques à hautes températures de ces matériaux.

Parmi les matériaux silicates, on a choisi de travailler sur les silicates artificiels à savoir les verres. Notre choix s'est appuyé sur les raisons suivantes :

1- Pour relier les transformations thermiques à la composition nous avons besoin d'un matériau dans le quel on peut incorporer plusieurs éléments voir des dizaines.

2- En raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stoechiométriques. De ce fait, un verre peut inclure en son sein une très grande variété d'éléments et présenter des compositions très complexes.

Après avoir rappelé dans le premier chapitre quelques généralités sur les silicates, nous décrirons dans le deuxième chapitre quelques notions de bases sur les verres, leurs structures, leurs propriétés thermiques, l'état des connaissances sur les relations entre les propriétés et la composition. Cette présentation sera limitée aux seules notions qui nous seront utiles pour comprendre les phénomènes étudiés.

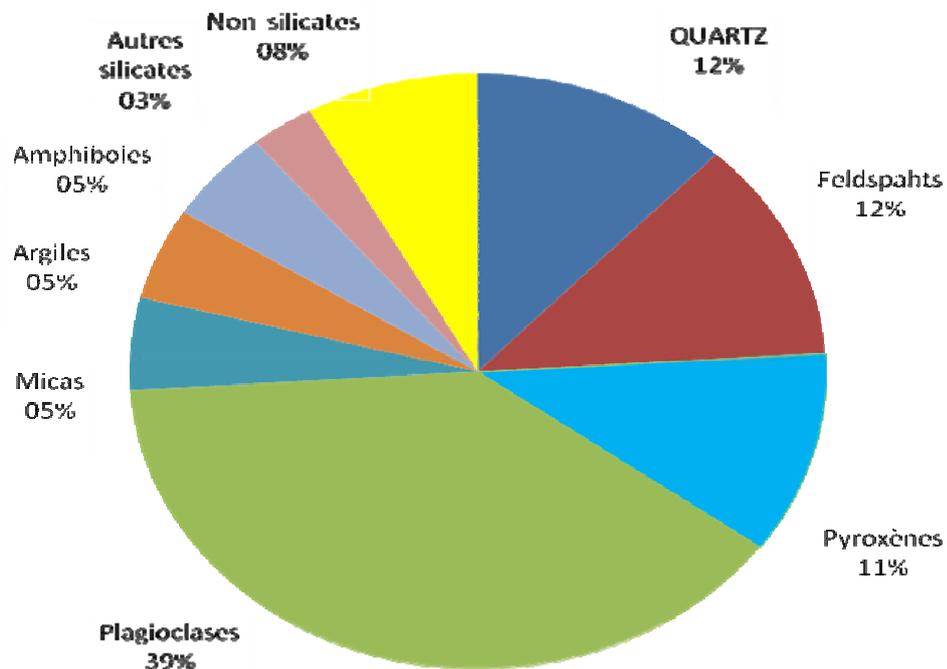
Le troisième chapitre présentera l'ensemble des méthodes de caractérisation mises en œuvre dans cette recherche à savoir l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dilatométrie.

Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats et discussions.

Enfin, une conclusion générale, ainsi que quelques perspectives seront dressées à la fin de ce mémoire.

## 1.1 Description

La classe des silicates contient près de 900 espèces. Avec la silice, les minéraux de cette classe constituent près de 92% en poids de la croûte terrestre. Ils entrent en proportions écrasantes dans la composition de pratiquement toutes les roches éruptives et métamorphiques et d'une partie très importante des roches sédimentaires ; c'est dire leur importance dans le domaine de la géologie et de la minéralogie. Ils présentent de fortes disparités d'aspect, de couleur, de forme. Leurs caractères les plus communs seraient une dureté élevée (plus de 6), un éclat vitreux, et une densité moyenne (2,6 à 3,3). La détermination de leurs structures cristallines, basée sur la coordinence des ions, a permis d'établir une classification logique, adoptée universellement. [01]



**Figure 01** : Les principaux minéraux de la croûte terrestre.

## 1.2 Structures cristallines des silicates

Les silicates naturels se présentent généralement en cristaux bien formés, souvent en agrégats cryptocristallins, rarement à l'état vitreux amorphe.

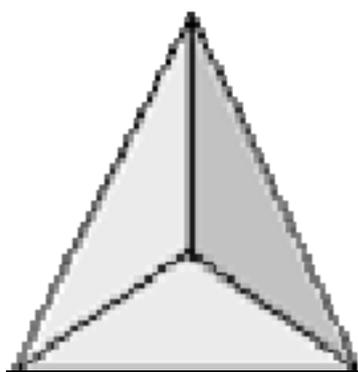
La structure des silicates naturels cristallisés peut être considérée comme bien connue aujourd'hui, dans son ensemble : l'analyse, par les rayons X, a permis les déterminations complètes de la plus part des espèces cristallines se présentant en échantillons homogènes de dimensions suffisantes. En ce qui concerne les silicates cryptocristallins, nos connaissances sont moins avancées et moins certaines, mais par analogie, nous pouvons étendre à ces silicates les résultats des déterminations précises précédentes.

Pour les silicates vitreux, nos connaissances sont en pleine évolution. Les silicates artificiels, dont certains sont d'une importance industrielle primordiale, sont pour la plupart cristallisés, à l'exception des verres ; leurs structures rentrent dans les types identifiés pour les minéraux, mais ne sont pas toujours parfaitement connues. [02]

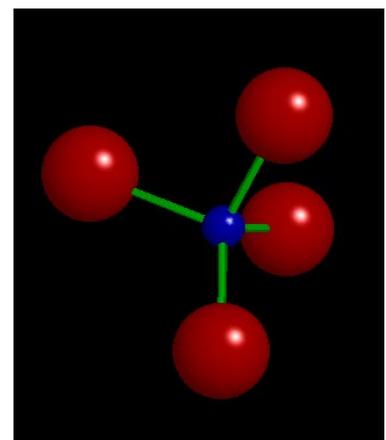
### 1.3 Classification des silicates

La classification des silicates repose sur leur structure cristalline et en particulier sur leur squelette composé de groupes tétraédraux enchaînés les uns aux autres ; les liens tétraédraux sont en effet plus solides que les liens par les éléments volumineux, calcium, sodium et potassium. C'est donc le cadre tétraédral qui forme la partie la plus résistante du minéral, son squelette et c'est lui qui conditionne la structure.

On considère comme élément fondamental et permanent de toute structure des silicates , un groupement de forme tétraédrique, de composition  $\text{SiO}_4$ , de dimension presque invariables, la longueur d'arête du tétraèdre étant de  $2.55 \text{ \AA}$ . Ce groupement n'est pas électriquement neutre puisqu'il réunit un ion silicium quadrivalent positif  $\text{Si}^{+4}$  au centre, à quatre ions oxygène divalent négatif  $\text{O}^{-2}$  qui occupent les sommets du tétraèdre .Il a ainsi une charge négative de quatre unités  $(\text{SiO}_4)^{-4}$ . C'est dire qu'il ne peut avoir une existence matérielle indépendante ; il n'est réalisé, dans les assemblages cristallins, qu'en association avec d'autres ions qui assurent la neutralité électrique de l'ensemble. [03]



Oxygène aux sommets  
Silicium au centre



Oxygène : en rouge  
Silicium : en bleu

**Figure 02** : Tétraèdre  $[\text{SiO}_4]^{-4}$

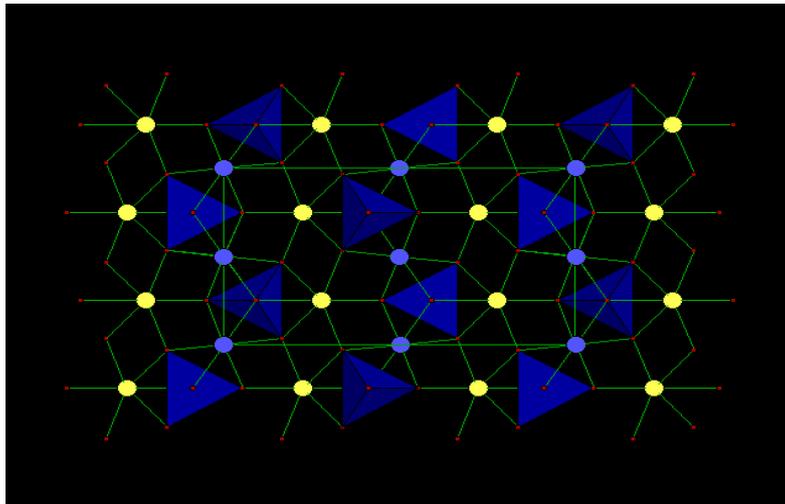
Les silicates sont, en effet, des corps à structures ioniques, c'est-à-dire dans lesquelles la liaison ionique s'exerce entre un ion déterminé et des ions voisins de signe opposé de telle façon que les charges électriques soient neutralisées localement et la structure d'un silicate est déterminée par cette condition de neutralité et dans une mesure importante, par des facteurs géométriques.

Les silicates peuvent être classés selon le type d'organisation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , en six grandes familles suivantes :

Nésosilicates, Sorosilicates, Phylosilicates, Cyclosilicates, Inosilicates, Tectosilicates.

### 1.3.1 Nésosilicates : (ou Orthosilicates)

Un nésosilicate (*nesos* = «île») est un minéral de la famille des silicates dont le groupement  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  associé à un groupement chargé positivement constitue le motif cristallin de base. Ce sont des îlots de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , indépendants et isolés les uns des autres par des cations. [04]



**Figure 03 :** Structure d'un nésosilicate le Zircon  $[\text{Si O}_4] \text{Zr}$

A ce type de structure appartiennent la forstérite  $(\text{SiO}_4)\text{Mg}_2$ , la fayalite  $(\text{SiO}_4)\text{Fe}_2$ , et leur solution solide constituant les **olivines**, la willémite  $(\text{SiO}_4)\text{Zn}_2$ , la monticellite  $(\text{SiO}_4)\text{CaMg}$ .



**Figure 04 :** L'Olivine (solution solide de forstérite et fayalite).

Les différents types structuraux de cette famille sont distingués en fonction de la nature des cations:

Gros cations = Zr

Moyens cations = Fe, Mg

Petit cations = Be, Zn

On distingue les groupes suivants:

a. Groupe: Zircon

Exp: Zircon ( $ZrSiO_4$ )

b. Groupe: Grenats  $X^{2+}_3Y^{3+}_2(SiO_4)^{4-}_3$ , où X et Y sont des ions chargés respectivement avec 2 et 3 charges positives).

- Sous-Groupe: Pyralspites (pauvres en Ca)
- Pyrope
- Almandin
- Spessartite

c. Groupe: Silicates d'Alumine

- Andalousite
- Disthène
- Sillimanite
- Mullite ( $3Al_2O_3, 2SiO_2$ )
- Staurolite
- Chloritoïde

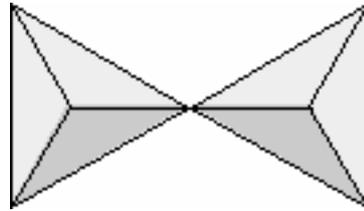
d. Groupe: Péridots



**Figure 5** : Cristal de grenat brut.

### 1.3.2 Sorosilicates

Les sorosilicates sont des minéraux de la famille des silicates dont les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  sont groupés par deux par un de leurs sommets (*soro* = groupe). Le motif de base des sorosilicates simples est :  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$



**Figure 06:** Motif de base des sorosilicates  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$

Ceux-ci comprennent notamment : [05]

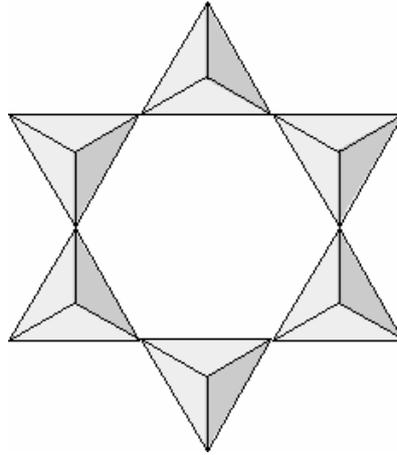
- La thortveitite  $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , silicate de scandium .
- L'hémimorphite  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , important minéral de zinc .
- Les épidotes (pistacite, clinozoïsite etc.).
- Le groupe de la mélilite.
- La vésuvianite ou idocrase  $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$ .



**Figure 07 :** L'Épidote

### 1.3.3 Cyclosilicates

Les cyclosilicates sont des minéraux de la famille des silicates. Ils sont composés de plusieurs groupes silicates  $(\text{SiO}_n)$  liés pour former un cycle. [06]



**Figure 08 :** Motif de base des cyclosilicates  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{6-}$

- $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  est composé de quatre groupes  $\text{SiO}_3$  ;
- $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  est composé de six groupes  $\text{SiO}_3$ .

Les cyclosilicates comprennent notamment :

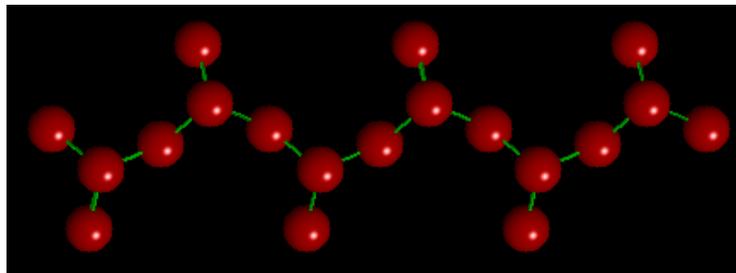
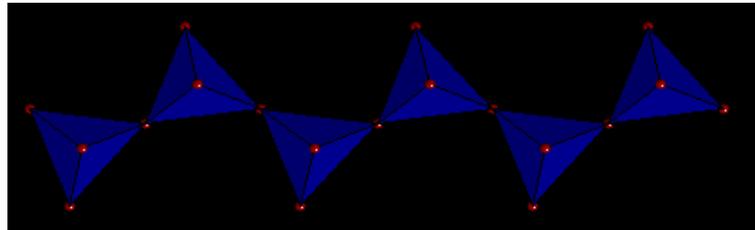
- la tourmaline
- les béryls (cordiérite :  $[\text{Si}_5\text{Al O}_{18}]^{12-} \text{Mg}_3^{+2} \text{Al}_2^{+3}$  )
- la diopside :  $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}6\text{H}_2\text{O}$  .



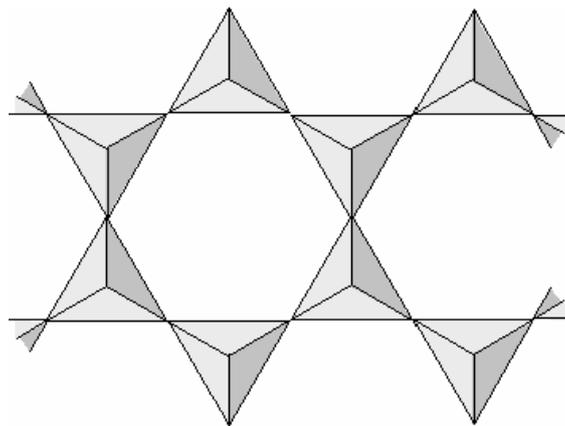
**Figure 09 :** L'Émeraude (béryl vert chromifère) de formule chimique  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$  (Aluminosilicate de béryllium).

### 1.3.4 Inosilicates

Les inosilicates sont des minéraux de la famille des silicates dont les groupements  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  sont organisés en chaînes ou rubans (*inos*=fibre).



**Figure 10:** Chaîne simple  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$ , famille des pyroxènes .



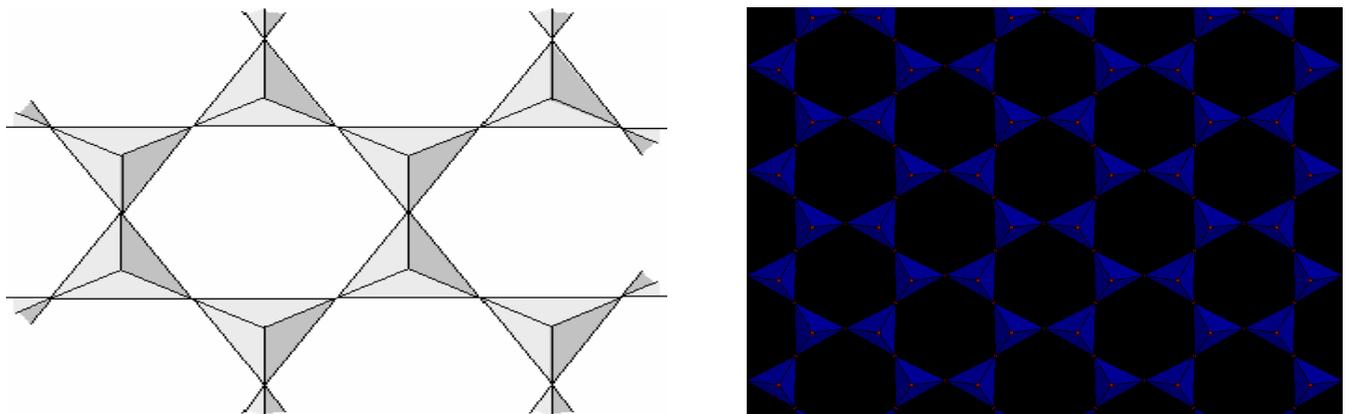
**Figure 11:** Chaîne en double ou rubans  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$ , famille des amphiboles.

Les inosilicates comprennent notamment :

- Les pyroxènes  $[(\text{SiO}_3)_2]^{-4}$ , inosilicates à chaîne ayant périodicité de deux tétraèdres, comme l'enstatite, le diopside  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , le spodumène  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , la jadéite  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ .
- Les pyroxénoïdes, inosilicates à chaîne ayant périodicité de  $n > 2$  tétraèdres, comme la rhodonite  $(\text{MnSiO}_3)_5$
- Les amphiboles  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})]^{-7}$ , inosilicates à ruban ayant périodicité de deux paires de tétraèdres, comme la trémolite  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- Les amphiboloïdes, inosilicates à ruban ayant périodicité de  $n > 2$  paires de tétraèdres.

### 1.3.5 Phyllosilicates

Les phyllosilicates, appelés aussi *silicates lamellaires*, sont des minéraux de la famille des silicates construits par empilement de feuillets tétraédriques (« T ») où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes « basaux »), le quatrième sommet (l'oxygène « apical ») étant reliée à un feuillet octaédrique (« O ») occupé par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti, Li, etc.). L'union des feuillets T et des feuillets O forme des couches, qui représentent l'unité de clivage des phyllosilicates. [07]



**Figure 12** : Structure de base des phyllosilicates  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$

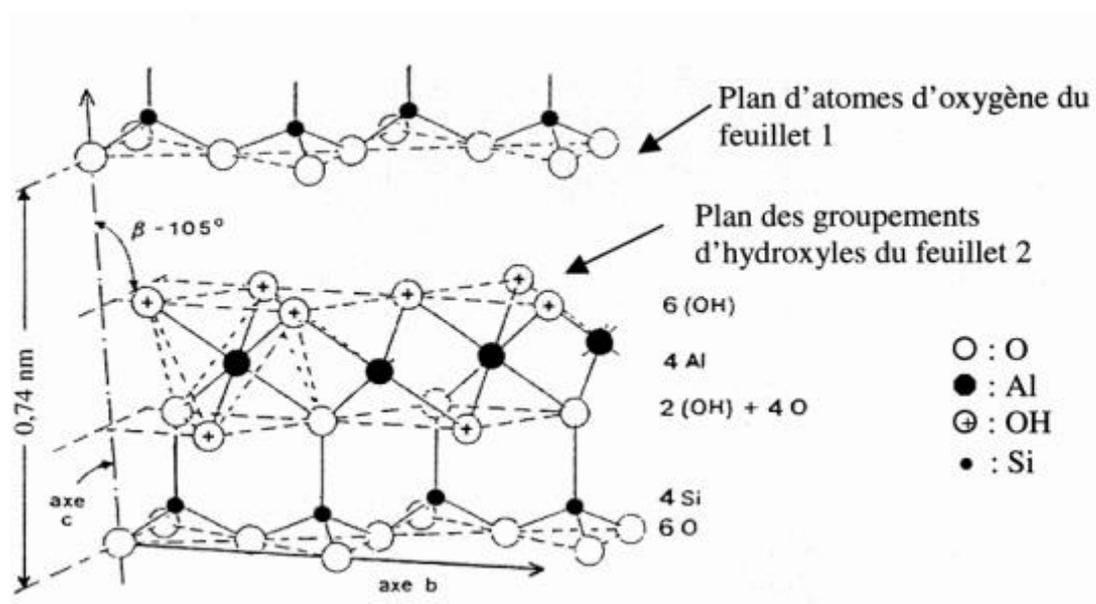
Dans le feuillet T, l'aluminium peut se substituer au silicium, auquel cas la charge négative du groupement est plus élevée ; exemple les micas.

Selon que les trois sites cationiques sont occupés par des cations, ou seulement deux sur trois, on distingue deux groupes de phyllosilicates : les trioctaédriques et les dioctaédriques.

Le feuillet O isolé forme aussi des minéraux, et notamment des hydroxydes : la brucite,  $Mg(OH)_2$ , trioctaédrique, et la gibbsite,  $Al(OH)_3$ , dioctaédrique.

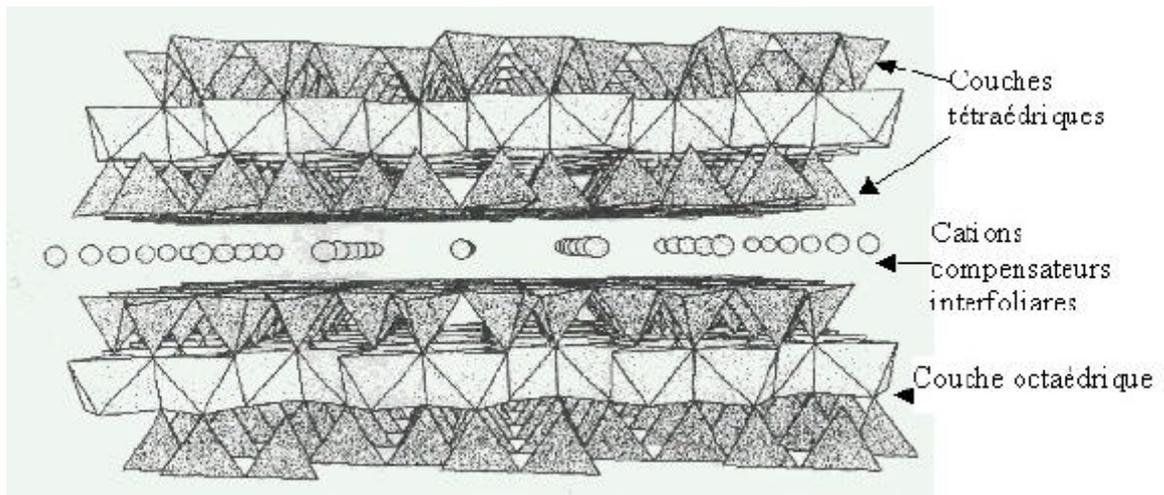
Selon le type de couche, les phyllosilicates sont classés dans les groupes suivants :

- Phyllosilicates TO ou 1 : 1, où la couche est formée d'un feuillet T et d'un feuillet O, l'épaisseur de la couche étant environ  $7\text{\AA}$  : groupe de la kaolinite-serpentine ;  
La kaolinite, de formule chimique  $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ , constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux. [08]



**Figure 13 :** Structure d'un minéral de type 1:1: cas de la kaolinite.

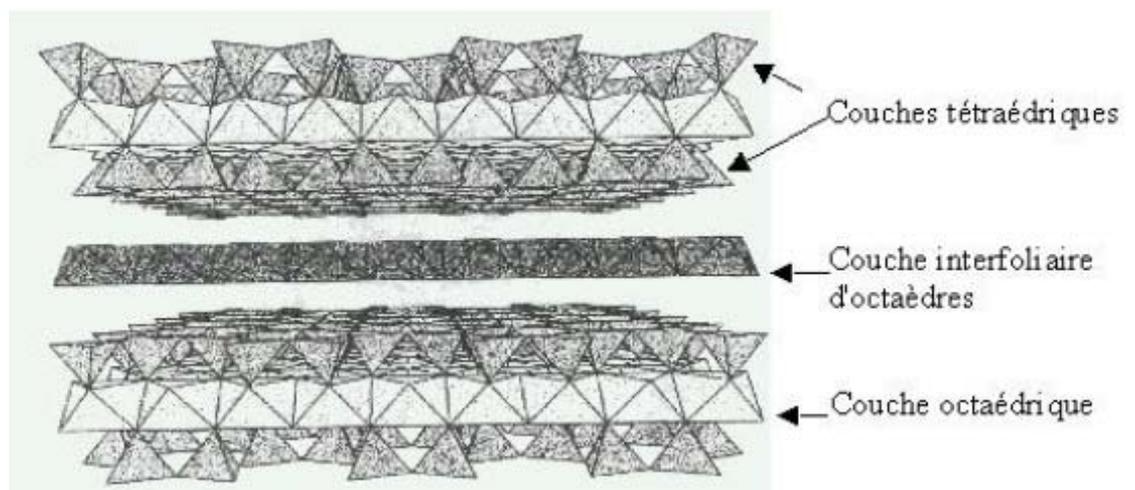
- Phyllosilicates TOT ou 2 : 1, où la couche est formée de deux feuillets T dans les deux côtés d'un feuillet O, l'épaisseur de la couche étant environ  $10\text{\AA}$  : groupe talc-mica-montmorillonite dont de nombreux minéraux sont les principaux constituants des argiles ;



**Figure 14:** Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2:1 : cas de la muscovite

- Phyllosilicates :T OTO ou 2 : 1 : 1, où la couche est formée de trois feuillets TOT et un autre feuillet O isolé, l'épaisseur de la couche étant environ 14Å : groupe des chlorites.

La formule chimique idéale des minéraux les plus représentatifs est obtenue en partant de celle du feuillet tétraédrique -  $[\text{Si}_n\text{O}_{4n}]^{4n-}$  - et de celle du feuillet trioctaédrique -  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  - ou dioctaédrique -  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  - en remplaçant une partie des hydroxyles par des oxygènes apicaux.



**Figure 15:** Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2:1:1 : cas de la chlorite

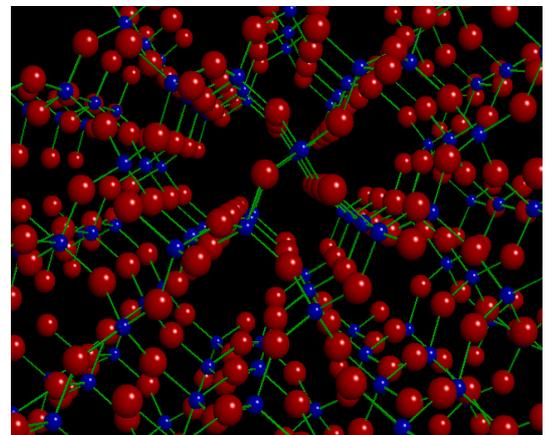
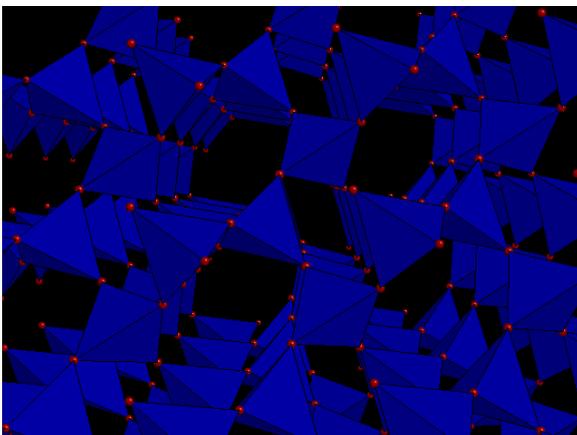


**Figure 16 :** La Muscovite .

### 1.3.6 Tectosilicates

Les **tectosilicates** définissent un type d'architecture des silicates, celle à polymérisation maximale ; architecture à charpente tridimensionnelle ; le rapport Si/O est égal à 0,5.

Les tectosilicates sont des minéraux formés par association de motifs élémentaires tétraédriques ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) par tous leurs sommets. En fait les tétraèdres (polyèdres qui ont 4 faces, 6 côtés et 4 sommets) de base  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  que l'on retrouve dans tous les silicates, sont ici soudés par leurs quatre sommets et chaque oxygène est lié à deux cations. [09]



**Figure 17:** Structure de base des tectosilicates  $[\text{SiO}_2]$

Les tectosilicates comprennent plusieurs minéraux parmi les plus importants de l'écorce terrestre. Si on part du tétraèdre  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et qu'on mette en commun chaque oxygène entre deux tétraèdres, on obtient la formule de la silice,  $\text{SiO}_2$ , qui dans la nature se présente en différents polymorphes (quartz, tridymite, cristobalite, etc.) et est le constituant principal du verre.



**Figure 18 :** Cristaux du quartz.

On peut dériver la formule chimique des autres tectosilicates à partir de celle de la silice, généralisée en  $n\text{TO}_2$ , où T indique le cation tétraédrique, essentiellement du silicium ou de l'aluminium. La charge négative, qui résulte du remplacement du silicium par l'aluminium dans les tétraèdres, est compensée par la présence des cations M (K, Na, Ca, Ba, Li...) dans les cavités de la structure. Cette caractéristique est commune aux feldspaths, aux feldspathoïdes et aux zéolithes, mais la topologie est différente dans les trois cas.

- $n = 1$ ,  $\text{SiO}_2$  : Quartz, Tridymite, Cristobalite, Keatite, Coesite, Stishovite
- $n = 2$ ,  $\text{MT}_2\text{O}_4$ , feldspathoïdes à structure quartz ou tridymite :  $\beta$ -eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), Kalsilite  $\text{KAlSiO}_4$  Néphéline  $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  Carnégieite  $\text{NaAlSiO}_4$ .
- $n = 3$ ,  $\text{MT}_3\text{O}_6$ , feldspathoïdes à structure cristobalite : Leucite  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  Pollucite  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Analcime  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- $n = 4$ ,  $\text{MT}_4\text{O}_8$ , feldspaths : orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , celsian  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .



**Figure 19 :** L'Orthose.

## 2.1 Introduction

Utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires, le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement améliorées au cours du temps en jouant d'abord sur la composition, la microstructure et la maîtrise de la surface puis, plus récemment, grâce à la mise au point de produits de plus en plus complexes (revêtements superficiels, matériaux vitreux hybrides...). Les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir. [10]

Découvert, semble-t-il, par hasard il y a près de 4000 ans, le verre n'était pourtant pas un matériau totalement inconnu. En effet, diverses formes de verre naturel existent dans la nature et avaient été remarquées par les premiers hommes pour leurs caractéristiques particulières, notamment d'être durs et lisses. Si la fulgurite, produite lors de l'impact d'un éclair sur le sable, semble avoir été peu utilisée, en revanche l'obsidienne, d'origine volcanique, a tout de suite intéressé les hommes pour en faire des pointes de flèches,... et les femmes pour en faire des miroirs, dont on disait qu'ils reflétaient également l'âme de celles qui s'y regardaient ! Mais ce n'est que lorsqu'en mélangeant du natron, un carbonate de sodium utilisé pour la dessiccation des momies, à du sable, on a pu abaisser suffisamment le point de fusion de la silice, que l'industrie du verre a commencé à se développer.

Contrairement à la silice, matériau pur ( $\text{SiO}_2$ ), le verre est un matériau dont la composition est complexe. Souvent 8 à 10 oxydes différents en assurent les propriétés : point de fusion et viscosité, propriétés mécaniques, rayabilité, résistance chimique, couleur, etc.

C'est ainsi que les futurs progrès du verre proviendront tout d'abord de la composition elle-même. On a vu ces dernières années des exemples d'améliorations des propriétés grâce à de nouvelles compositions, mais le nombre de compositions possibles est quasiment infini. Seule une microscopique fraction de l'espace des compositions possibles a été explorée. Rien que dans le Centre de Recherche d'Aubervilliers de Saint-Gobain, 200 compositions nouvelles sont formulées chaque année. Des méthodes plus systématiques d'exploration, voisines de celles de la chimie combinatoire, permettent aujourd'hui de multiplier ces explorations. Au demeurant, les calculs de dynamique moléculaire, associés au volume considérable de connaissances semi-empiriques accumulées depuis plusieurs siècles, devraient permettre d'améliorer la prédiction des propriétés d'un verre de composition donnée. C'est ainsi que pourront être développées de nouvelles matières verrières, soit simplement plus performantes dans des applications existantes, soit adaptées à des

applications nouvelles en plein développement, comme les substrats pour les écrans plats ou les cellules photovoltaïques. D'autres produits du futur, comme la microfluidique ou les biocapteurs, devraient utiliser des verres comme matériau de base. Chaque application requiert une composition totalement spécifique. Pour ne prendre qu'un exemple, le verre des écrans plats à cristaux liquides à matrice active (AMLCD), n'a que peu à voir avec celui des écrans plasmas. [11]

Ce chapitre ne prétend pas se pencher sur la nature exacte d'une structure amorphe. Ce problème est complexe, et continue à soulever toutes sortes de questions. Dans son numéro de février 2005, le journal du CNRS place « l'obscur nature du verre » parmi les 10 grandes énigmes de la physique ! Je n'aborderai pas non plus les technologies de procédés, qui continuent à évoluer considérablement, grâce notamment aux progrès de la modélisation mathématique. Donc, ce chapitre a pour but de rappeler quelques notions de base sur le verre, puis d'évoquer succinctement les modèles structuraux proposés par différents auteurs, tout en se limitant aux seules notions qui nous seront utiles pour comprendre les phénomènes étudiés.

## 2.2 Définition du verre

Pour définir un verre on a le choix entre :

1- Une définition opérationnelle : « Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ». Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

2- Une définition structurale : « Le verre est un solide non cristallin ». Suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes.

Il nous semble que ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante.

Dans ces conditions on peut adopter la définition suivante d'un verre.

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

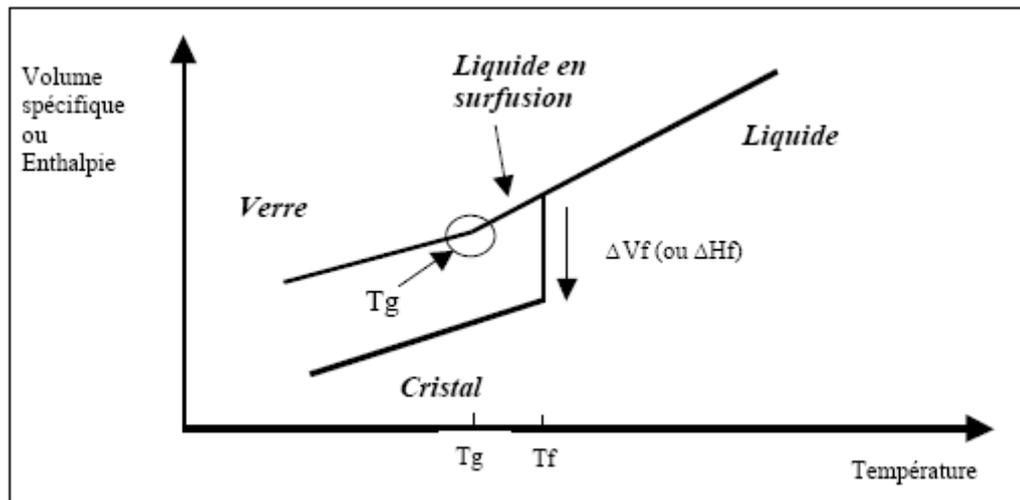
L'état physique correspondant est appelé état vitreux. [12]

## 2.3 Transition vitreuse

### 2.3.1 Définition de la température de transition $T_g$

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. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. Pour étudier ce processus avec plus de précision, il est

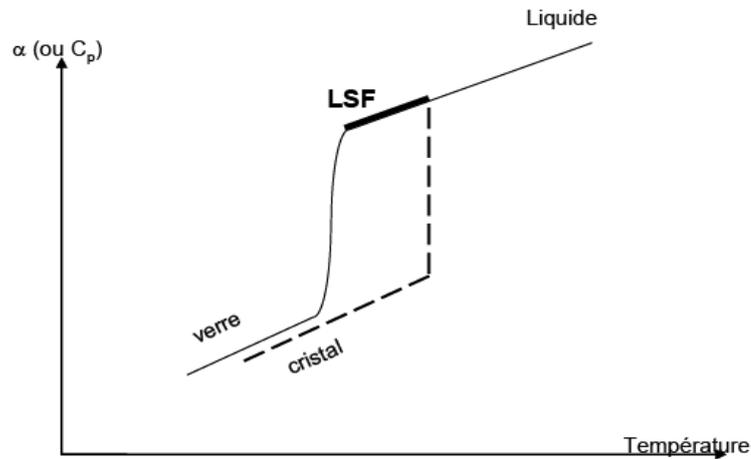
commode de suivre l'évolution d'une variable thermodynamique, telle que par exemple le volume spécifique  $V$ , en fonction de la température (figure 20).



**Figure 20** : variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température

En partant d'un liquide aux températures élevées l'abaissement de température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion)  $T_f$ , deux phénomènes peuvent se produire – ou bien le liquide cristallise, ce qui a pour effet d'introduire une discontinuité  $\Delta V_f$  (généralement une contraction) dans la courbe, ou bien la cristallisation peut être évitée, le liquide passant à l'état surfondu. Dans ce cas le point représentatif décrit une portion de courbe prolongeant celle du liquide, l'extrapolation se faisant sans discontinuité au passage par la température  $T_f$ . Tout ce passe alors comme si le système « ignorait » le point de fusion.

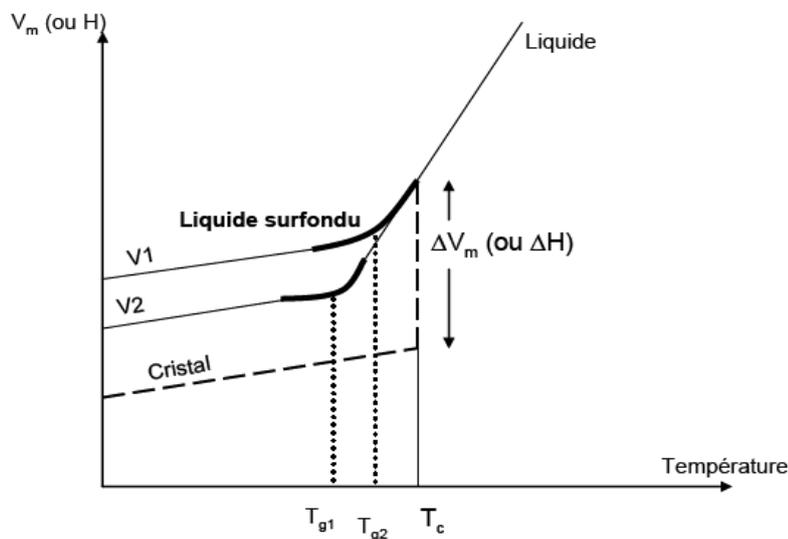
Dans le premier cas, à la fin de la cristallisation, lorsque la température continue de baisser, le solide cristallin se contracte de nouveau, la pente de la courbe étant toutefois inférieure à celle du liquide initial (environ  $1/3$ ). Dans le deuxième cas, l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient identique à celui du liquide primitif, puis à partir d'une certaine température  $T_g$ , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Ce coude dans la courbe de refroidissement marque le passage du liquide surfondu au verre, la température  $T_g$ , étant appelée « température de transition ou de transformation vitreuse ». La viscosité du liquide décroît continuellement lorsque la température s'abaisse ; le passage par  $T_g$  correspond à une viscosité voisine de  $10^{13}$  poise. On notera que, contrairement à  $V$ , le coefficient de dilatation  $\alpha$  présente une variation rapide au passage par  $T_g$  (figure 21). [13]



**Figure 21 :** Evolution du coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  en fonction de la température pour un verre et un cristal. LSF : liquide surfondu

### 2.3.2 Intervalle de transition

A pression constante la position du point de transition  $T_g$  n'est pas fixe comme c'est le cas de  $T_f$ , mais varie légèrement avec la vitesse à la quelle on refroidit le liquide. Un refroidissement rapide a pour effet de décaler le coude définissant  $T_g$  dans le sens des températures plus élevées, alors qu'un refroidissement lent déplace  $T_g$  vers des températures plus basses (figure 22). C'est dans ce sens qu'il est préférable de substituer à  $T_g$  la notion « d'intervalle de transition ou de transformation  $[T_g]$  dont les bornes supérieure et inférieure sont respectivement déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes utilisées pour déterminer  $T_g$ . [13]



**Figure 22 :** Variation de  $T_g$  en fonction de la vitesse de refroidissement

## 2.4 Conditions de vitrification

### 2.4.1 Théories structurales

#### 2.4.1.1 Théories fondées sur les concepts cristallographiques

Etant donné la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères pouvant s'appliquer également aux différents cas. A cause de leur importance pratique, les verres d'oxydes ont retenu tout particulièrement l'attention.

##### a) Critère de Goldschmidt (1926)

En cherchant les conditions de vitrifications pour les oxydes simples de formules stoechiométriques  $A_mO_n$ , Goldschmidt [13] a cru que le critère pouvait être le rapport  $r_A / r_O$  des rayons ioniques du cation et de l'oxygène ; pour les oxydes formant des verres, ce rapport devrait être compris entre 0,2 et 0,4. Or d'après les considérations classiques de cristallographie, pour des structures ioniques le rapport  $r_A / r_O$  est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central (figure 20). L'intervalle proposé implique donc une coordination tétraédrique.

##### b) Règles de Zachariasen (1932)

Un examen plus complet des différents cas montre que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde BeO par exemple qui pourtant satisfait à ce critère étant impossible à vitrifier. Zachariasen [14] a repris le problème et, par un raisonnement empirique, a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière.

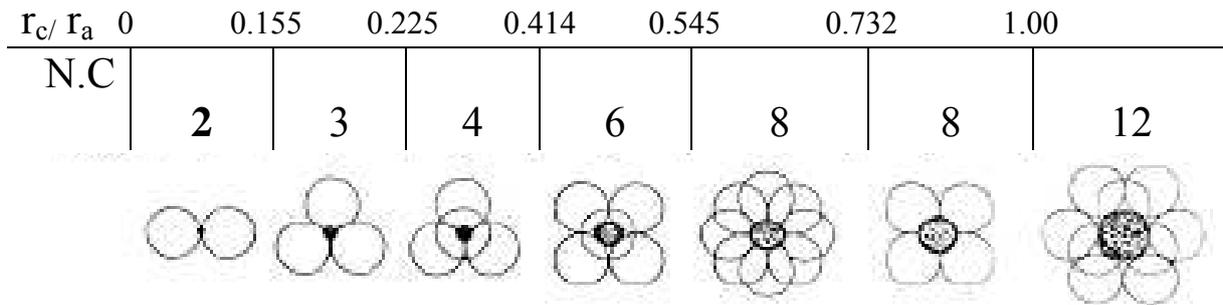
Son analyse était fondée sur les considérations suivantes :

- Les forces de liaisons inter-atomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblables, étant donné les propriétés mécaniques voisines des deux types de solides.
- Comme les cristaux, les verres doivent être formés par un « réseau » tridimensionnel étendu mais le caractère diffus des spectres de diffractions X montre que ce réseau n'est pas symétrique et périodique comme dans les cristaux ( c'est -à-dire qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance ).

On pourrait assimiler le réseau du verre à une molécule unique ou un système à maille élémentaire géante. Le désordre du réseau introduirait une distribution des forces de liaisons ; leur rupture progressive au chauffage expliquerait la décroissance graduelle de la viscosité. Le désordre expliquerait de plus un contenu énergétique supérieur à celui du cristal.

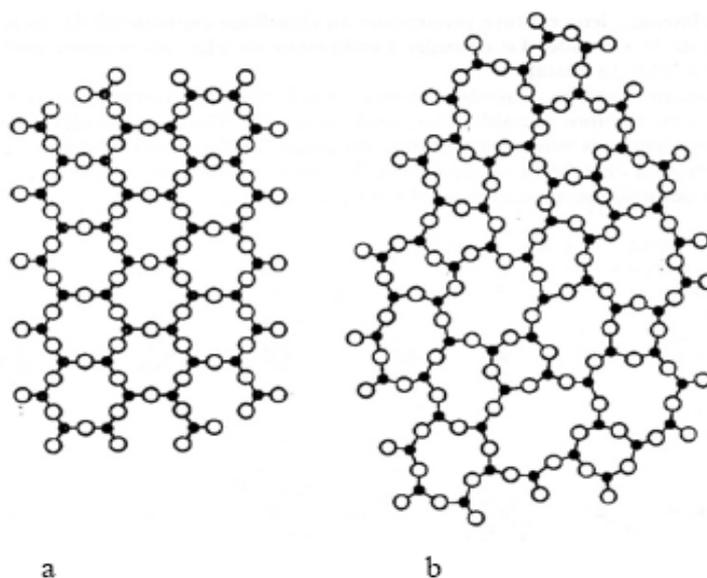
La structure peut être analysée en terme de polyèdres de coordination des cations entourés d'un nombre variable d'oxygènes (**figure 23**).

Dans les oxydes cristallisés, les polyèdres peuvent avoir des sommets des arêtes ou des faces communes. Zachariasen a cherché la manière dont doivent être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui d'un cristal.



**Figure 23 :** Domaines de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordination N.C suivant la valeur du rapport  $r_c/r_a$  des rayons du cation et de l'anion.

Dans le cas des différentes formes cristallines de la silice (quartz, cristobalite, tridymite, etc), le réseau est bâti à l'aide de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  joints par les sommets. Dans le cas de la silice vitreuse, le réseau sera bâti à l'aide des mêmes unités  $\text{SiO}_4$  jointes par les sommets mais l'orientation mutuelle des tétraèdres consécutifs doit être variable. La figure 24 montre schématiquement la structure d'un oxyde hypothétique  $\text{A}_2\text{O}_3$  bâti à l'aide de triangle  $\text{AO}_3$ .



**Figure 24 :** Représentation schématique plane de la structure, a) d'un composé hypothétique cristallin de formule  $\text{A}_2\text{O}_3$ , b) de la forme vitreuse du même composé selon Zachariasen.

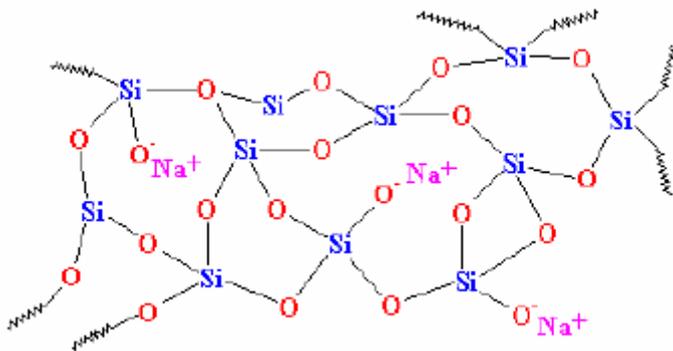
En examinant systématiquement la structure formée par différents polyèdres de coordination Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble de règles Suivantes :

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

Ces critères définissent ce qu'on appelle les cations "**formateurs**" du verre.

Zachariasen s'est ensuite intéressé à des verres plus complexes (où on a rajouté d'autres oxydes, d'alcalins ou d'alcalino-terreux, ect.) et a modifié légèrement les règles précédentes en ajoutant que le verre devait contenir une proportion suffisante d'oxydes pouvant vitrifier seuls (formateurs). Ces ions formateurs constituent en fait le réseau du verre. Certains ions comme les alcalins ou les alcalino-terreux ne font pas partie du réseau vitreux et ont même plutôt tendance à le briser car ils forment des liaisons beaucoup plus ioniques avec les oxygènes. Ces cations-là sont nommés "modificateurs " de réseau. Les modificateurs comme Na par exemple rompent les liaisons Si-O-Si, comme le montre la figure 25.

Ce mécanisme de rupture de ponts Si-O-Si conduit donc à une structure plus lâche ou figurent deux types d'oxygènes : les uns liés à deux Si sont dits oxygènes pontants les autres liés à un seul Si sont dits oxygènes non pontants.



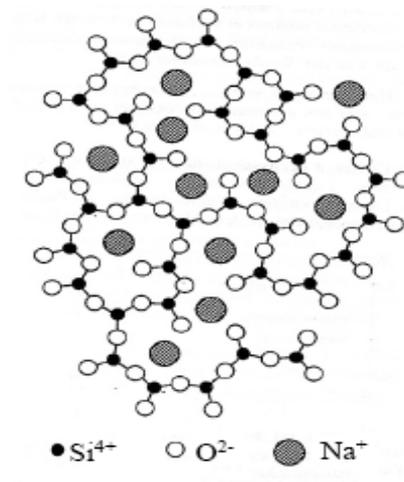
**Figure 25** : Rupture d'un pont  $\text{Si-O-Si}$  par l'oxyde modificateur  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Certains oxydes peuvent fonctionner suivant les compositions dans lesquelles ils entrent soit comme formateurs, soit comme modificateurs –ils portent le nom d'oxydes intermédiaires. La classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen est dans le tableau ( 01).

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
$\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{GeO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{O}$	$\text{CdO}$
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{Ti}_2\text{O}$
$\text{As}_2\text{O}_5$		
$\text{V}_2\text{O}_5$		

**Tableau 01** : Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariasen .

Le modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen –Warren représenté schématiquement sur la (figure 26) a dominé pendant plusieurs décennies la science du verre et trouve encore des adeptes.



**Figure 26** : Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (Zachariasen – Warren)

#### 2.4.1.2 Corrélations entre l'aptitude à la vitrification et le type de liaison

Un certain nombre de règles semi-empiriques ont été proposées pour relier l'aptitude à la vitrification à la nature de la liaison interatomique. On peut citer à titre d'exemples :

**a) Hypothèse de SMEKAL :**

La présence de liaisons chimiques mixtes dans un matériau serait nécessaire à la formation d'un verre.

**b) Hypothèse de Stanworth :**

Stanworth a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau 02), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité que les cations modificateurs. [15]

Eléments : Formateurs (F), Modificateurs (M), Intermédiaires (I)	Electronégativité (Echelle de Pauling )
Si (F)	1.90
Ge (F)	1.80
B (F)	2.00
P (F)	2.10
As (F)	2.00
V (F)	1.60
La (M)	1.10
Y (M)	1.20
Ce (M)	1.12
Li (M)	1.00
Na (M)	0.93
K (M)	0.80
Ca (M)	1.00
Ba (M)	0.90
Al (I)	1.61
Pb (I)	1.90
Zn (I)	1.60
Cd (I)	1.70
Ti (I)	1.50

**Tableau 02** : Electronégativité des éléments de la classification périodique selon l'échelle de Pauling (1967 ).

**2.4.1.3 Corrélations entre l'aptitude à la vitrification et la force de liaison**

**a) Critère de Sun :** Le critère de Sun établit une corrélation entre les forces de liaison dans l'oxyde cristallin et son aptitude à vitrifier. La grandeur caractéristique est le rapport  $E_d/Z$  (kcal/mole),  $E_d$  étant l'énergie de dissociation de l'oxyde et  $Z$ , la valence du cation dans l'oxyde cristallin (tableau 03). [16]

M dans MO <sub>x</sub>	Valence	Energie Ed de dissociation pour l'unité MO <sub>x</sub> (Kcal/mol)	Nombre de coordination Z	Force de liaison B <sub>M-O</sub> = Ed/Z (Kcal/mol)
<b>Formateurs</b>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
Al	3	317-402	4	79-101
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
<b>Intermédiaires</b>				
Al	6	317-402	6	53-67
Al	5	317-402	5	63-80
<b>Modificateurs</b>				
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Ca	2	257	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13

**Tableau 03 :** Force de liaison de quelques oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun.

#### b) Critère de Rawson :

Il a amélioré le critère de Sun en remarquant que pour relier la faculté de vitrifier à la possibilité de rompre des liaisons à la température de fusion, il faut non seulement prendre en considération la force de la liaison mais aussi tenir compte de la quantité d'énergie thermique disponible pour la rompre.

## 2.5 Classification des verres

### 2.5.1 Verres naturels

Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir des proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on peut citer plus particulièrement les **obsidiennes** qui sont des verres naturels ayant une composition voisine de celle des verres industriels courants.

### 2.5.2 Verres artificiels

Parmi les verres inorganiques ce sont les verres d'oxydes et surtout de **silicates** qui sont les plus importants et représentent plus de 95 % du tonnage des verres produits industriellement. [17]

### 2.5.2.1 Verres d'oxydes

#### a) Verres à un composant (formateurs de réseau)

\***SiO<sub>2</sub>**. La silice est le formateur de verres par excellence. La silice vitreuse appelée aussi « quartz fondu » est un verre type dont la structure à base de tétraèdres SiO<sub>4</sub> forme un réseau tridimensionnel désordonné. Ce verre est important techniquement du fait de son excellente résistance aux agents chimiques (sauf HF et les alcalis) et de son faible coefficient de dilatation ( $\alpha \sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

\***B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. L'anhydride borique est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée étant très difficile. La structure du verre de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est à base d'unités triangulaires BO<sub>3</sub>. Dans la pratique il n'est jamais utilisé seul mais entre dans la composition de nombreux verres industriels.

\***P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. L'anhydride phosphorique est un verre à base de tétraèdres PO<sub>4</sub> distordus.

\***GeO<sub>2</sub>**. Forme un verre isostructural de la silice, à base de tétraèdres (GeO<sub>4</sub>), son importance est surtout d'ordre fondamental. [18]

#### b) Verres formés par l'association de plusieurs formateurs

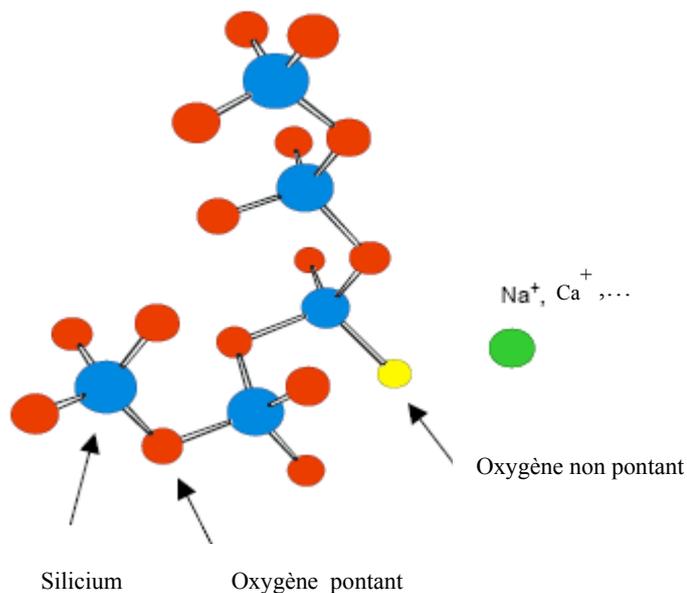
Des verres binaires SiO<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> ; SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ont été préparés, soit par fusion directe soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants. Ils ont été développés pour la technologie des conducteurs optiques (photoniques) à cause de leur hyper pureté. Certains verres de la série SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> possèdent un coefficient de dilatation voisin de zéro; ils trouvent une application dans la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables. [19]

#### C) Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes

Ce groupe rassemble la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans des larges limites les propriétés des divers verres résultants. La structure détaillée des verres à composants multiples est toujours pratiquement inconnue, les diverses méthodes d'analyse ne permettant qu'une vue fragmentaire ou l'étude de certains cas particuliers. C'est ainsi que l'on ne connaît pas la distribution des cations modificateurs dans les « trous » du réseau bien que des indications existent qu'elle n'est pas aléatoire comme le voudrait l'hypothèse de Zachariasen. Des renseignements limités sur la coordinence d'autres cations ont été obtenus par les diverses méthodes employant des « sondes ».

Il faut souligner cependant ici la différence qui existent entre les verres technologiques qui ont un nombre de composants important souvent compris entre 10 et 20 (ceux-ci pouvant être soit intentionnels soit parvenir des impuretés ) et les verres modèles à 2, 3, 4 etc ..., composants où, dans un but de simplification (et de possibilité d'interprétation ) on a réduit le nombre de composants. [20]

C'est ainsi par exemple que les différents binaires  $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$  ou  $\text{SiO}_2\text{-RO}$  où X est un oxyde alcalin et R est un alcalinoterreux sont étudiés systématiquement pour tenter d'élucider l'influence des différents oxydes bien que de tels verres n'aient pas d'applications pratique. De même l'étude du diagramme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  peut apporter des renseignements précieux sur les verres industriels silico-sodo-calciques qui dérivent de ce dernier par adjonction de nombreux composants secondaires. [21], [22]



**Figure 27:** Représentation de la structure d'un verre sodocalcique.

On a l'habitude de classer les différents verres suivant le ou les formateurs principaux : on parlera donc de verres de **silicates**, borates, germanates, borosilicates (ou silicoborates), boroaluminates, etc. [23]

Les verres de **silicates** sont les plus importants ; ils constituent la quasi –totalité des verres pour les applications usuelles (bâtiment, transports, éclairage). Le tableau 04 donne les compositions moyennes de quelques types de verres courants. [24], [25]

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	PbO
Verre plat	72,5		1,5	13	0,3	9,3	3	
Verre à bouteilles	73		1	15		10		
Pyrex (borosilicates)	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05	
Fibre de verre	54,6	8,0	14,8	0,6		17,4	4,5	
Cristal	55,5				11			<b>33</b>
<b>Verre de lampes</b>	<b>73</b>		<b>1</b>	<b>16</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	

**Tableau 04 :** Compositions moyennes (en % de masse) de quelques types de verres courants

Les verres de borates, solubles dans l'eau n'ont qu'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 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>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). [26]

Les boroaluminates du système CaO- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verres « cabal » sans ions alcalins possèdent une résistivité élevée et trouvent des applications en électrotechnique. Les verres de phosphates, solubles dans l'eau n'ont pas d'application pratique mais ont été très étudiés par chromatographie, celle-ci permettant la séparation et l'analyse de divers anions constituant le réseau.

Les verres de germanates ont surtout un intérêt théorique, pouvant être considérés comme isostructuraux des silicates, ils sont étudiés parallèlement à ceux –ci.

Les verres de vanadates ont des propriétés semi-conductrices. Les verres de titanates, molybdates, qu'il est possible de préparer dans des intervalles de composition étroits, n'ont actuellement qu'un intérêt académique. [27]

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

La structure de ces différents verres est inconnue dans le détail, tout au plus la coordinence du cation formateur a été déterminée dans quelques cas.

### 2.5.2.2 Verres d'halogénures

Le fluorure de béryllium  $\text{BeF}_2$  est un formateur de réseau isostructural affaibli de la silice, la structure étant formée de tétraèdres ( $\text{BeF}_4$ ). Le verre de  $\text{BeF}_2$  et les fluoroberyllates, isostructuraux de silicates n'ont eu jusqu'à ces dernières années qu'un intérêt théorique. Actuellement, cependant, ces verres ont pris une importance toute particulière du fait de leurs propriétés optiques exceptionnelles qui les placent en tête de liste comme matériaux pour lasers de grande puissance envisagés notamment pour la fusion thermonucléaire. [28]

### 2.5.2.3 Verres de chalcogénures

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments du VI ème groupe : (S, Se, Te) pouvant être associés aux éléments du V ème groupe (Si, Ge).

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont intéressants par leurs propriétés optiques de transmission dans l'infrarouge et de commutation électrique. [29]

### 2.5.2.4 Verres métalliques

Ils 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 un 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

Par exemple :  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$ ,  $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$ ,  $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$ ,

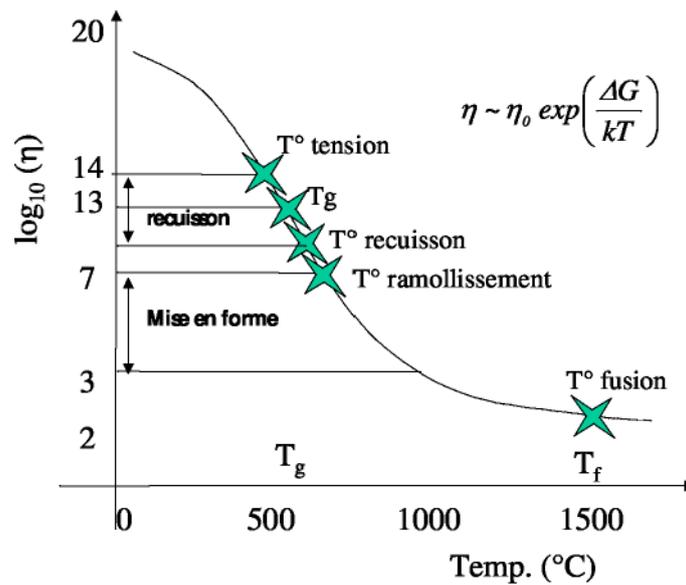
Les verres métalliques obtenus par trempe ultrarapide d'alliages liquides constituaient encore il y a des dizaine d'années une curiosité scientifique.

Actuellement certains d'entre eux commencent à être fabriqués industriellement. [30]

## 2.6 Températures caractéristiques du verre

Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température :

[31], [32]



**Figure 28 :** Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température

### Température de fusion ( $\sim 10 \text{ Pa.s}$ )

Température au-delà de laquelle le verre est liquide et peut être affiné. A titre de comparaison, l'eau à température ambiante possède une viscosité proche de  $10^{-3} \text{ Pa.s}$  sous une atmosphère.

Substance chimique	Viscosité à temp. Ambiante sous 1atm
Mercure	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Huile de graisse	$3 \cdot 10^{-1}$
Polymère à l'état fondu	$10^2$
Verre fondu	$10^4$

**Tableau 05 : Ordre de grandeur de viscosité****Température de mise en forme ( $10^3 < \dots < 10^4 \text{ Pa.s}$ )**

Température où l'on effectue le soufflage, la coulée du verre.

**Température de ramollissement ( $10^7 \text{ Pa.s}$ )**

Correspond à la température à laquelle le verre s'écoule sous son propre poids.

**Température de recuit ( $10^{12} \text{ Pa.s}$ )**

Correspond à la température à laquelle le verre est libéré de ses contraintes internes (en 15 mn). Relaxation des contraintes internes pendant 2 ou à 3 heures. A partir de cette température, le verre peut être refroidi rapidement sans crainte que des contraintes d'origine thermiques apparaissent.

**Température de transition vitreuse ( $10^{13} \text{ Pa.s}$ )**

La viscosité du verre solidifie à température ordinaire est de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{20}$ .

**2.7 Propriétés thermiques des verres**

Les principales propriétés thermiques des verres sont :

- \* La **chaleur spécifique** qui mesure la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'une masse unité du matériau de 1 degré centigrade (pour le verre à vitre : 0,8 J/g/K).
- \* La **conductibilité thermique** (on dit aussi conductivité) qui caractérise le rapport entre le flux thermique par unité de surface et le gradient de température (1,15 W/m/K).
- \* Le **coefficient de dilatation** qui est le rapport ramené à une longueur unité entre l'allongement et l'élévation de température ( $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour un verre sodocalcique ;  $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour un borosilicate). [33]

**2.8 Relation propriétés - 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 température se ramollissent progressivement en donnant naissance à un liquide de moins en moins visqueux. Leurs caractéristiques mécaniques se modifient progressivement et l'on passe sans discontinuité d'un solide élastique à un liquide visqueux. [34]

Comme les liquides ils sont isotropes et homogènes (aux séparations de phases près); leur composition, comme celle des solutions, peut varier dans des limites étendues.

Solides hors- équilibre, ils possèdent un excédent énergétique emmagasiné 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 principaux: celles qui sont liées à la structure et celles qui dépendent seulement de la composition. Parmi celles sensibles à la structure et aux impuretés, on peut citer en particulier les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique), et les différentes « pertes » (diélectriques, viscoélastiques).

Les propriétés non liées à la structure sont celles qui dépendent en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins. Dans cette catégorie, on peut ranger 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 insensibles à la structure, on a proposé des relations d'additivité en traitant 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 la composition.

Une propriété X est exprimée par exemple sous forme :

$$X = \sum_i C_i X_i$$

Où les  $C_i$  sont des coefficients de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant et les  $X_i$  les « facteurs » représentant la contribution à la propriété X d'un composant donné. On utilise souvent des formules du type  $X = A + \sum_i C_i X_i$  ou des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc.).

Le tableau (06) rassemble des composantes  $X_i$  permettant le calcul de quelques propriétés des verres à base d'oxydes indiqués.

Oxyde	Volume spécifique $v \times 10^6 (\text{m}^3 \text{kg}^{-1})$	Coefficient de dilatation linéaire $\alpha \times 10^8 (^\circ\text{k}^{-1})$	Module d'Young $E \times 10^{-8} (\text{Nm}^{-2})$	Capacité calorifique $C_p (\text{JKg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{k}^{-1})$	Conductivité thermique $K_{Tx} 10^3 (\text{Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{k}^{-1})$
SiO <sub>2</sub>	4.35	2.67	7.0	8.00	<b>12.85</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.26	0.33	-	9.51	<b>6.66</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.92	6.67	-	7.96	-
Li <sub>2</sub> O	-	6.67	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	3.85	33.3	6.1	11.2	<b>-5.40</b>
K <sub>2</sub> O	3.57	28.33	4.0	7.78	<b>2.44</b>
MgO	2.63	0.33	4.0	10.21	<b>24.79</b>
CaO	3.03	16.67	7.0	7.96	<b>13.27</b>
BaO	1.43	10.0	7.0	2.81	<b>1.93</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.44	16.67	18.0	8.68	<b>15.57</b>
TiO <sub>2</sub>	-	13.67	-	-	-
ZnO	1.69	6.00	5.2	5.22	<b>8.46</b>
<b>PbO</b>	<b>1.04</b>	<b>13.0</b>	<b>4.6</b>	<b>2.14</b>	<b>3.18</b>

**Tableau 06:** Exemples de facteurs  $X_i$  pour le calcul des propriétés des verres d'oxydes à partir de la composition pondérale.

On trouvera dans les ouvrages de Morey et Scholze [34] des compilations étendues de tels coefficients. Il est bien évident que 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 bien 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 est subordonnée à une classe de verres déterminés (par exemple les borosilicates ou les verres contenant  $PbO$ , etc ). Babcock a essayé de systématiser la méthode d'additivité en utilisant un ensemble de facteurs  $X_i$  différents pour chaque champ primaire d'apparition d'une phase cristalline dans le diagramme d'équilibre.

Cette approche est fondée sur l'hypothèse que la structure du liquide (et donc du verre qui en résulte) est liée à l'apparition de telle ou telle phase cristalline, et donc qu'elle contient des « substructures » présentes dans les cristaux.

Les formules d'interpolation linéaires permettent de mieux approcher la réalité dans les champs ainsi délimités. On trouve dans le livre de cet auteur [35] de nombreux exemples de calculs numériques exécutés sur ordinateur.

Les formules d'additivité ont surtout une valeur technologique mais ne nous apprennent rien sur la nature des phénomènes. Pour les scientifiques, les relations les plus intéressantes sont au contraire celles qui dépendent de la structure. [36], [37], [38]

### 3.1 Analyse Thermique

C'est l'oeuvre de Le Chatelier en 1887, avec ses recherches sur les argiles, qui attira l'attention sur l'intérêt de l'analyse thermique. Cette technique est définie par "l'International Confédération for Thermal Analysis, ICTA", comme étant :

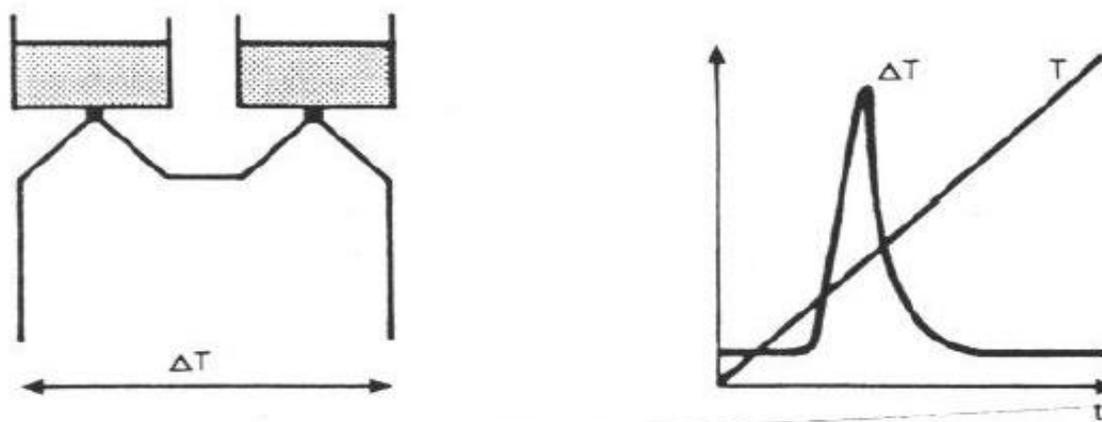
« L'ensemble des techniques où une propriété physique d'une substance et / ou de ses produits de réaction est mesurée en fonction de la température, pendant que cette substance est soumise à une programmation contrôlée de température ». [39]

Le terme d'analyse thermique regroupe un ensemble de techniques respectant les trois critères suivants :

- Une propriété physique doit être mesurée.
- La mesure doit être exprimée directement ou indirectement en fonction de la température.
- La mesure doit être réalisée avec une programmation de la température contrôlée.

Il convient de préciser que la méthode est destructrice pour l'échantillon car un broyage fin du matériau, réalisé dans un mortier en agate, est indispensable.

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Le principe de toute analyse thermique est donné par la figure 29.



**Figure 29** : principe de l'analyse thermique.

Nous trouvons ainsi plusieurs techniques d'analyse thermique adaptées à la mesure de propriétés physiques particulières. Dans notre étude nous utiliserons essentiellement la thermogravimétrie (A.T.G) et l'analyse thermique différentielle (A.T.D ou D.T.A en anglais). L'appareillage disponible dans notre laboratoire permet l'utilisation de ces deux techniques simultanément.

### 3.2 L'analyse Thermique Différentielle

L'ATD a été imaginée par **Roberts Austen** en **1899**. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

L'analyse thermique différentielle est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements.

Pour les mélanges, une détection des constituants n'est pas toujours réalisable car de nombreuses limitations empêchent l'ATD d'être une méthode générale d'analyse quantitative :

- 1) Chevauchement des accidents caractéristiques.
- 2) Réactions chimiques entre constituants solides du mélange.
- 3) Apparition d'une phase liquide qui entraîne une réaction secondaire avec les autres corps.
- 4) Influence de certaines impuretés sur la forme et la position des accidents.

L'intérêt de l'ATD pour l'étude des matériaux silicatés porte sur trois points essentiels :

- La mise en évidence des phénomènes de transition de phases.
- L'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques.
- L'évaluation de la température de cuisson du matériel étudié en fonction des phases apparues.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre

l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint.

En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recoupement avec les autres méthodes physico-chimiques (notamment la Diffraction de rayons X avant et après ATD). [40]

### 3.2.1 L'aire du pic en analyse thermique différentielle

Jusqu'aux années 40, il était admis que l'aire du pic d'ATD était à peu de chose près, proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié. Ce n'est que dans les années 50 que fut établie l'équation de Kerr et Kulp :

$$m \Delta H = gl \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt.$$

Dans cette formule, l'intégrale représente l'aire du pic (figure 30) et  $gl$  une constante de proportionnalité, avec:

$m$  : la masse de matière réagissante.

$\Delta H$  : la variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante.

$\Delta T$  : la différence de température entre échantillon et témoin.

$t$  : le temps ;  $t_a$  et  $t_b$  : correspondent au début et à la fin du pic, respectivement.

Le terme  $gl$  est un coefficient de transfert de chaleur ( $\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) que l'on peut décomposer en deux paramètres:  $l$  conductivité thermique ( $\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{cm}$ ) et  $g$  coefficient de forme géométrique qui a pour dimension une longueur.

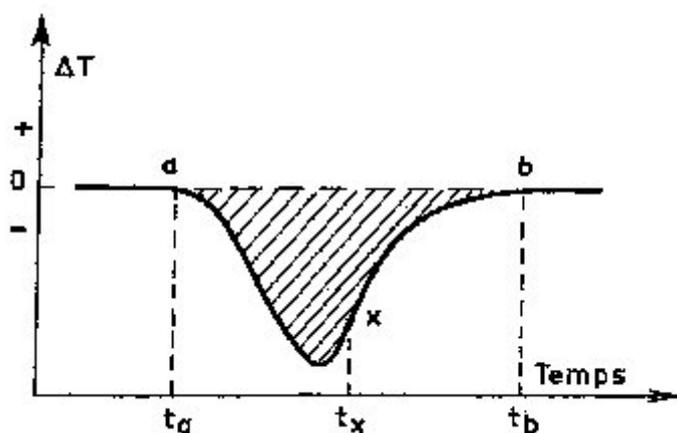


Figure 30 : Pic ATD d'une réaction endothermique.

La partie hachurée est la surface qui correspond à l'intégrale de l'équation précédente. Au point (a) l'échantillon et le corps de référence sont supposés être à la même température. Ensuite la réaction endothermique qui a pour siège l'échantillon, se déclenche. Quand elle est terminée, la différence de température diminue progressivement pour devenir nulle en b. Lorsque l'échantillon et le corps de référence sont de même masse on peut alors admettre que leurs chaleurs spécifiques sont voisines et susceptibles d'être confondues (surtout si on utilise le corps de référence pour diluer l'échantillon). De même, en utilisant des creusets identiques, l'échantillon et le corps témoins ont des géométries semblables, et on peut là aussi, admettre que leurs conductibilités thermiques **I** sont voisines ainsi que leurs coefficients de transfert de chaleur **g**. Dans ces conditions, l'équation précédente peut se mettre sous la forme:

$$m \Delta H = K \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt.$$

$\Delta H$  (endothermique) doit être compté ici négativement, car  $\Delta T$  qui représente  $(T_1 - T_2)$  prend une valeur négative.  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures respectives de l'échantillon et du témoin au temps  $t = t_x$ ; **K** est le coefficient de transfert de chaleur pour l'échantillon, et il peut être décomposé en les termes **g** et **I** ci-dessus mentionnés.

Cette équation indique essentiellement que la surface du pic est proportionnelle à la masse de matière réagissante, pour un phénomène thermique déterminé ( $\Delta H$ ) et un appareillage donné (**g**). Par contre cette proportionnalité changera, si d'un échantillon à l'autre, la conductibilité thermique (**I**) varie.

Toutefois, il faut admettre que des simplifications importantes ont été introduites. La température n'est pas uniforme dans l'échantillon et dans le corps de référence. Les coefficients de transmission **K** concernant l'échantillon et le témoin ne peuvent être confondus que si la géométrie des deux cellules, leur remplissage et leurs propriétés thermiques sont rigoureusement identiques. Enfin les chaleurs spécifiques de l'échantillon et du corps témoin sont toujours plus ou moins différentes. [40]

### 3.3 Analyse thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrie ATG est une technique dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. Au cours d'une expérience de thermogravimétrie, la variation du poids (de la masse) d'un échantillon est mesurée durant un programme de température donné. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire à côté de décompositions. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance, chaque accident dans le thermogramme correspond à une réaction donnée et peut être attribué à la formation d'une substance donnée.

La thermogravimétrie est la méthode la plus utilisée pour étudier la cinétique des réactions d'oxydation à haute température. En effet, pour qu'une réaction puisse être étudiée de cette manière, il faut qu'elle s'accompagne d'une variation de masse de l'échantillon.

La thermogravimétrie est l'association de la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température de ces substances en fonction du temps. Dans le cas d'une oxydation, on note une prise de masse de l'échantillon qui fixe de l'oxygène. En outre, ce type d'étude n'est réalisable qu'entre un réactif gazeux et un réactif solide. Les solides étant généralement moins volatils que les liquides, on comprend que la thermogravimétrie soit surtout employée pour étudier les réactions des solides [39].

### 3.4 L'analyse ATD et ATG simultanée :

Ces deux méthodes d'analyse simultanée (ATG et ATD) nous permettent d'évaluer les phénomènes de fusion, d'inversion de structure cristalline, de sublimation, d'ébullition, de condensation, de cristallisation, de vaporisation, de décomposition, de déshydratation, d'oxydation, de réduction et de destruction du réseau cristallin dans les composés organiques et inorganiques artificiels et naturels. [39]

### 3.5 Instrumentation

Les différents échantillons ont été caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées sous balayage d'air. Les différents phénomènes thermiques et variations de masse sont simultanément mesurés au moyen d'un appareil de type shimadzu DTG 60 (figure 31, 32), les échantillons sont placés dans des petits creusets en platine ou alumine. Les expérimentations sont réalisées de 25 à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.



**Figure 31** : Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée de type shimadzu DTG 60.

### 3.6 Analyse dilatométrique

#### 3.6.1 Définition de la dilatation

La dilatation est l'expansion du volume d'un corps occasionné par son réchauffement, généralement imperceptible. Dans le cas d'un gaz, il y a dilatation à pression constante ou maintien du volume et augmentation de la pression. Cette dilatation s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique des particules qui constituent le corps. Si le corps est long, sa dilatation sera surtout visible dans le sens de la longueur : on a une dilatation linéaire.

#### 3.6.2 Dilatation des solides

Si  $V$  est le volume du solide à la température  $T$  °C et  $V_0$  le volume à 0 °C, on a la relation suivante pour la dilatation volumique :

$$V = V_0(1 + KT)$$

$K$  est le coefficient de dilatation cubique et la quantité  $1 + KT$  s'appelle le binôme de dilatation cubique. Si on exprime  $T$  en °C,  $K$  s'exprime alors en °C<sup>-1</sup>. De même pour une plaque, la dilatation se fait surtout sentir suivant sa surface. On a :

$$S = S_0 (1 + \Omega T)$$

$\Omega$  : étant le coefficient de dilatation surfacique moyen.

Dans le domaine de température considéré, les modifications de longueurs  $\Delta l = l - l_0$  relevé sur le dilatomètre sont petites par rapport à la longueur initiale, la dilatation linéaire est une fonction linéaire de la température.

#### 3.5.3 Coefficient de dilatation thermique $\alpha$

On peut calculer pour tous les matériaux isotropes la variation de longueur et donc de volume en fonction de la variation de température :

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$$

Avec,  $\Delta L = L - L_0$  : la variation de longueur en mètre (m) ;

$\alpha$  : le coefficient de dilatation linéaire en 1/Kelvin (K<sup>-1</sup>) ;  $L_0$ : la longueur initiale en mètre (m)

**Remarque** : Puisque l'on utilise une variation, une différence de température, la différence d'origine entre Kelvin et degré Celsius s'annule, la distinction n'est donc pas nécessaire.

On peut aussi directement calculer la longueur en fonction de la température :

$$L(T) = L + \Delta L = L(T_0) \cdot (1 + \alpha(T - T_0))$$

Avec; L: la longueur en mètre (m) en fonction de la température; T: la température considérée en Kelvin (K); T<sub>0</sub>: la température initiale en Kelvin (K).

Pour une tige, la dilatation linéaire est importante. Les coefficients donnés ci-dessous sont valables pour des températures comprises entre 0°C et 100°C. En réalité ces coefficients dépendent de la température, la loi d'allongement n'est donc pas linéaire pour des différences de température très élevées.

### 3.5.4 La dilatométrie

La dilatométrie est une méthode d'investigation qui permet de suivre au cours d'un cycle thermique, la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Elle permet de détecter les changements de phase (transformations allotropique, phénomènes précipitation), les transformations ordre-désordre des polymères.

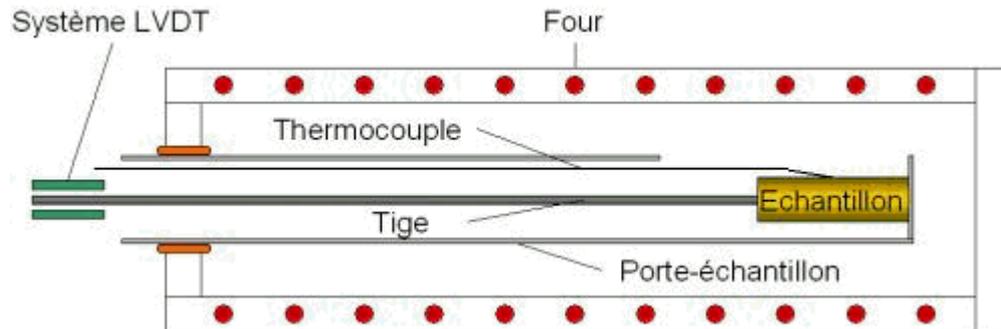
Deux types d'analyse dilatométrique peuvent être effectués :

- L'analyse dilatométrique différentielle, qui consiste à amplifier la différence de dilatation entre un échantillon que l'on étudie et un étalon dont on connaît les propriétés.
- L'analyse dilatométrique absolue, qui permet l'enregistrement direct de la dilatation de l'échantillon étudié.

### 3.5.5 Principe de fonctionnement d'un dilatomètre

Le dilatomètre est équipé d'une enceinte thermique dont la loi de chauffe et de refroidissement introduite au clavier est contrôlée par un microprocesseur via un bloc de puissance à triac. L'une des extrémités du support échantillon est scellée dans une douille d'Invar. L'autre extrémité comporte une plate forme qui sert à positionner l'échantillon à étudier. Cet échantillon est posé sur deux cales. La mesure de la dilatation ou du retrait de l'éprouvette s'effectue par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif système LVDT (voir figure 33). Une chaîne de mesure permet de traduire la variation dimensionnelle, transmise au noyau par le poussoir, en un signal électrique proportionnel au déplacement correspondant. Cette tension est traitée par le microprocesseur qui commande l'enregistreur. Le repérage de la température s'effectue à partir d'un thermocouple dont la nature dépend du type d'appareil. La force électromotrice du thermocouple est envoyée à un amplificateur. [41] , [42]

La tension amplifiée est ensuite traitée par le microprocesseur qui effectue la linéarisation et transmet le signal sous forme numérique à l'enregistreur. L'enregistrement de la courbe s'effectue sur une table traçante numérique qui reçoit les informations du microprocesseur sous forme numérique.



**Figure 33:** principe de fonctionnement d'un dilatomètre

### 3.7 Instrumentation

Les mesures de la dilatation thermique des différents échantillons ont été réalisées avec un dilatomètre Série DI 22 de marque Adamel Lhomargy (voir figure 31) avec une vitesse de chauffe de  $10^0$  C/min. Cet appareil permet de tracer avec une grande précision :

- Soit la courbe directe de dilatation d'un échantillon de longueur  $L_0$  : c'est à dire

$$\frac{\Delta L_{ech}}{L_0} = f(\theta)$$

- Soit la courbe de dilatation –temps au cours d'un essai réalisé à température constante :

$$\frac{\Delta L_{ech}}{L_0} = f(t)$$

- Soit la courbe de dilatation différentielle d'un échantillon opposé à un étalon « fictif » dont le coefficient de dilatation  $\alpha$  constant peut être entré au clavier.

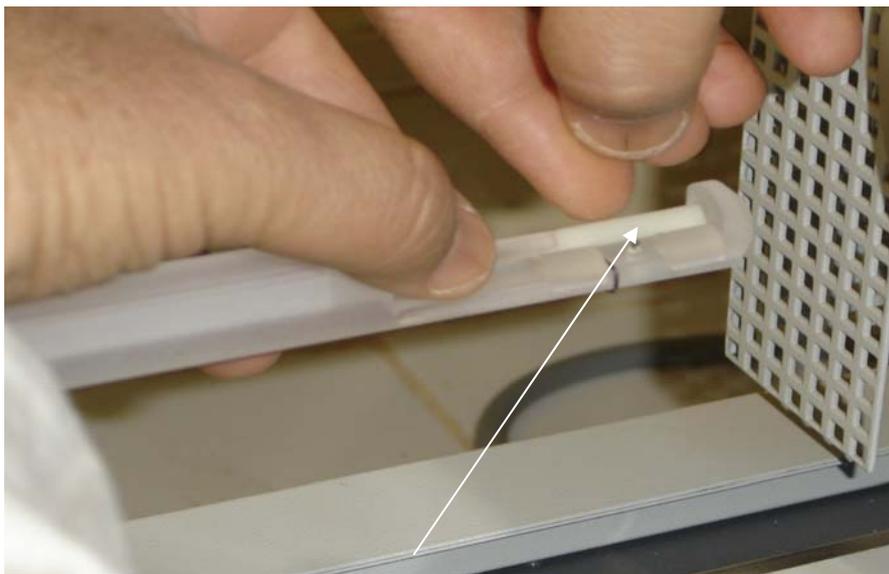
$$\frac{\Delta L_{ech} - \Delta L_{et}}{\Delta l_0} = f(\theta)$$

L'appareil se compose (figure 34).

- D'un bâti sur lequel repose l'enceinte thermique de dimension  $L=120$  m (hors tout),  $l=0.25$ m,  $h=0.44$  m (four inclus) et de poids 25kg.
- D'un clavier équipé d'un afficheur alphanumérique de dimension  $L=300$ mm,  $l=220$  mm,  $h=85$ mm et de poids 2.7 kg.
- D'une table traçante numérique format DIN A3 de dimension  $L=550$  mm,  $l=460$  mm,  $h=150$  mm et de poids 7.8 kg.



**Figure 34:** Dilatomètre DI 22 type Adamel Lhomargy .



**Figure 35 :** La pose de l'échantillon sur la tige de silice .

### 3.8 Matériau étudié

Le matériau étudié dans ce travail est un verre d'oxyde à base de Ba, Sr et Zn élaboré par Satha [43], la composition chimique des différents échantillons est donnée au tableau 07.

Verre n°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SrO	ZnO	PbO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
V1	62.1	00	00	12.3	00	00	00	25	0.6	100
V2	55.7	05	05	08.7	25	00	00	00	0.6	100
V3	61.4	03	05	10	20	00	00	00	0.6	100
V4	55.9	05	05	15	00	00	18.5	00	0.6	100
V5	59	05	07.4	08	20	00	00	00	0.6	100
V6	56.8	05	05	05	25	00	2.6	00	0.6	100
V7	53.8	03	10	10	00	20	2.6	00	0.6	100
V8	55.4	05	05	08	20	00	06	00	0.6	100
V9	55.4	05	05	08	14	00	12	00	0.6	100
V10	51.4	05	05	08	06	00	24	00	0.6	100

**Tableau 07:** La composition chimique des échantillons en pourcentage pondéral (Wt %).

### 3.9 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés sous forme de barreaux parallélépipédiques et de poudres. Les barreaux sont utilisés pour la dilatométrie et les poudres pour les deux autres techniques ATD et ATG.

a) Préparation des poudres :

\*Broyage :

Les verres sont concassés en morceaux de 5 mm de côté environ. Ils sont alors broyés au moyen d'un broyeur centrifuge Retsch S1000. Les billes et le bol utilisés sont en carbure de tungstène afin d'éviter toute contamination de la surface par le bol ou les billes. Le temps de broyage est adapté en fonction du matériau.

\*Tamisage :

Après le broyage, les poudres sont tamisées à l'aide d'une tamiseuse Retesch AS200, à travers une série de tamis dont la taille des trous est 50 µm, 40 µm, 32 µm, 20 µm. Si la fraction restante au dessus du tamis de 50 µm est trop importante, la poudre est de nouveau broyée et tamisée. On récupère ensuite la fraction la plus importante qui correspond en général à la tranche de tailles 40-50 µm ou 30-40 µm.

Pour les mesures dilatométriques, nous avons découpé des barreaux parallélépipédiques, de longueur 25 mm et les deux faces de contact avec les tiges du dilatomètre bien polis.

## 4.1 Résultats

### 4.1.1 Analyse thermique différentielle ATD

Les thermogrammes ATD des différents échantillons étudiés sont représentés par les figures de 36 jusqu'à 45. A partir de ces courbes les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) sont déterminés par ATD et mentionnées sur le thermogramme de chaque échantillon. Les résultats de ( $T_g$ ) pour les différents échantillons sont rassemblés au tableau 08.

Concernant les deux verres **V3, V8** pour lesquels on a essayé d'utiliser des creusets en platine et d'aller pour le premier jusqu'à **800 °C**, le deuxième jusqu'à **1000 °C**, les résultats de ( $T_c$ ) et ( $T_f$ ) sont donnés au tableau 09.

Verre n°	$T_g$ (°C)
<b>V1</b>	<b>475,17</b>
<b>V2</b>	<b>509,00</b>
<b>V3</b>	<b>508,05</b>
<b>V4</b>	<b>580,38</b>
<b>V5</b>	<b>488,71</b>
<b>V6</b>	<b>531,62</b>
<b>V7</b>	<b>506,73</b>
<b>V8</b>	<b>557,49</b>
<b>V9</b>	<b>573,38</b>
<b>V10</b>	<b>592,53</b>

**Tableau 08** : Les températures de transformations vitreuses des différents échantillons déterminées par ATD.

Verre n°	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)
<b>V3</b>	<b>643,93</b>	<b>773,96</b>
<b>V8</b>	<b>692,86</b>	<b>780,49</b>

**Tableau 09** : Les températures de cristallisation et de fusion des échantillons **V3, V8** déterminées par ATD.

### 4.1.2 Analyse thermogravimétrique ATG

Les thermogrammes ATG des différents échantillons étudiés sont représentés par les figures de 33 jusqu'à 42. A partir de ces courbes les pertes de masse observées lors des transformations thermiques sont mentionnées pour chaque échantillon.

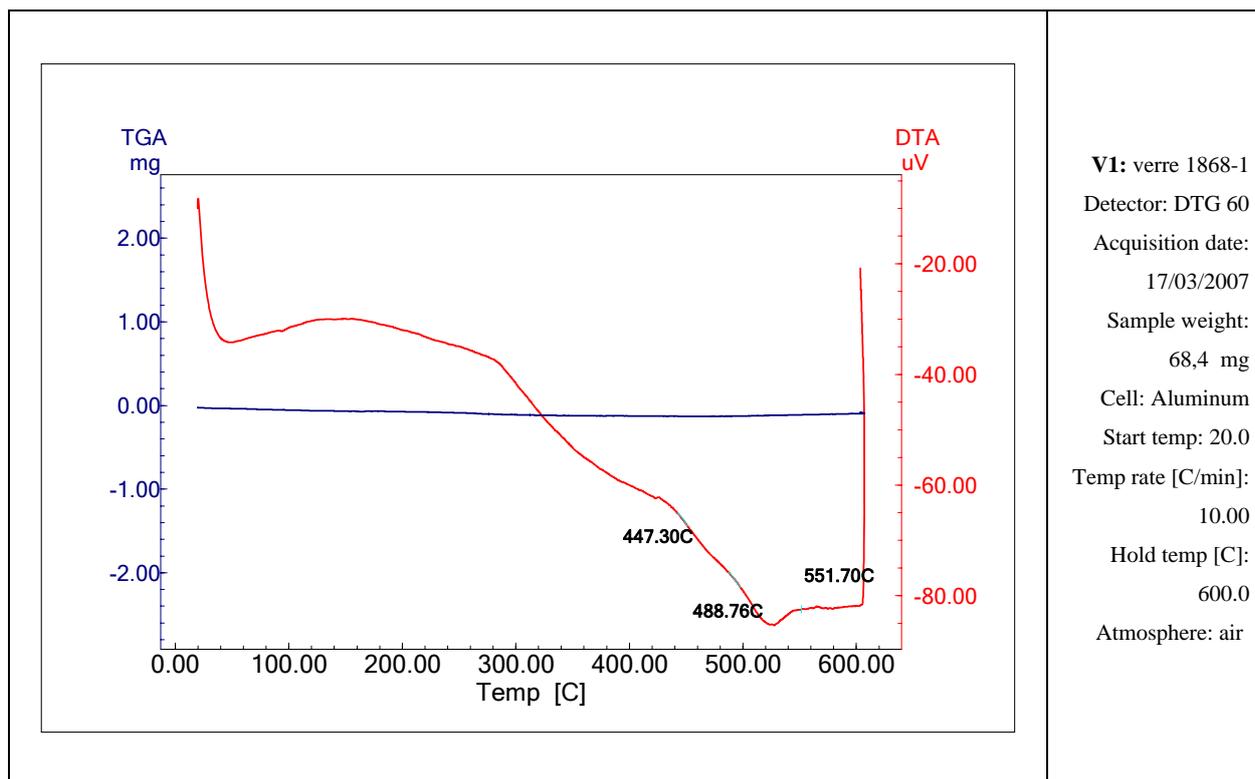


Figure 36: Thermogramme ATD et ATG du verre : V1

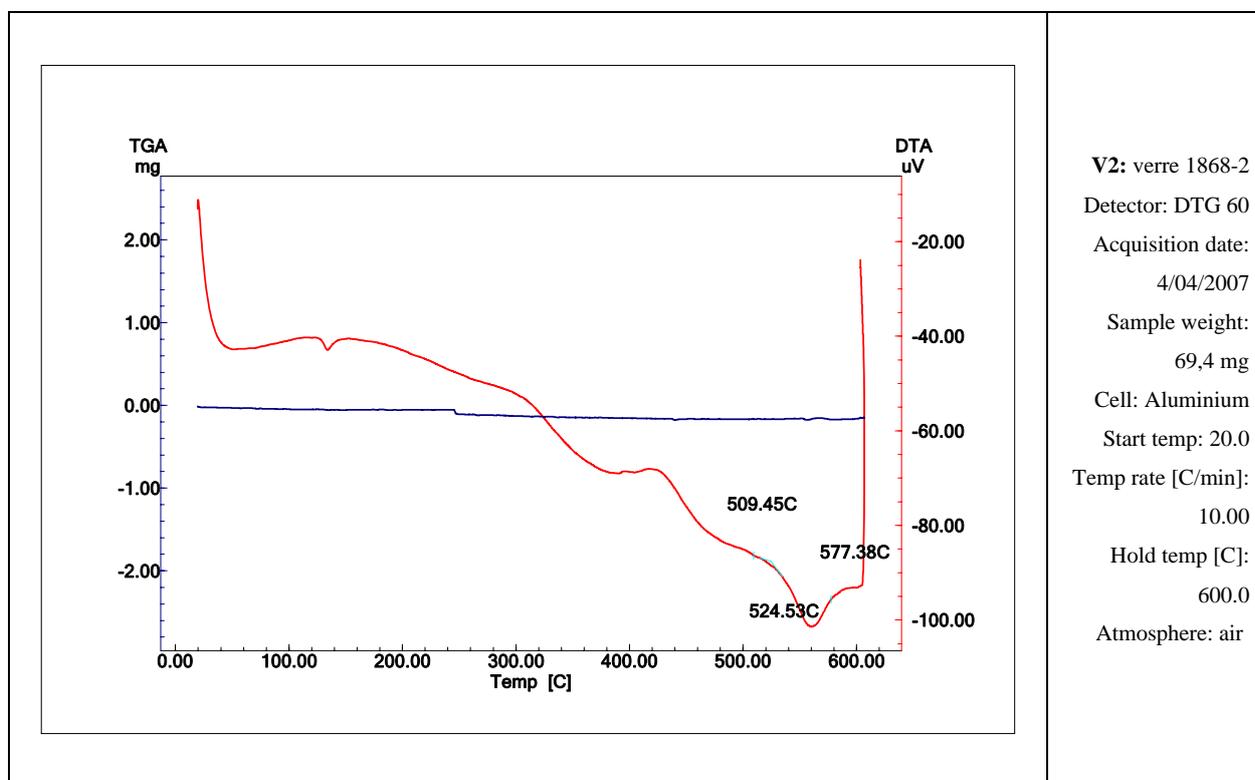


Figure 37: Thermogramme ATD et ATG du verre : V2

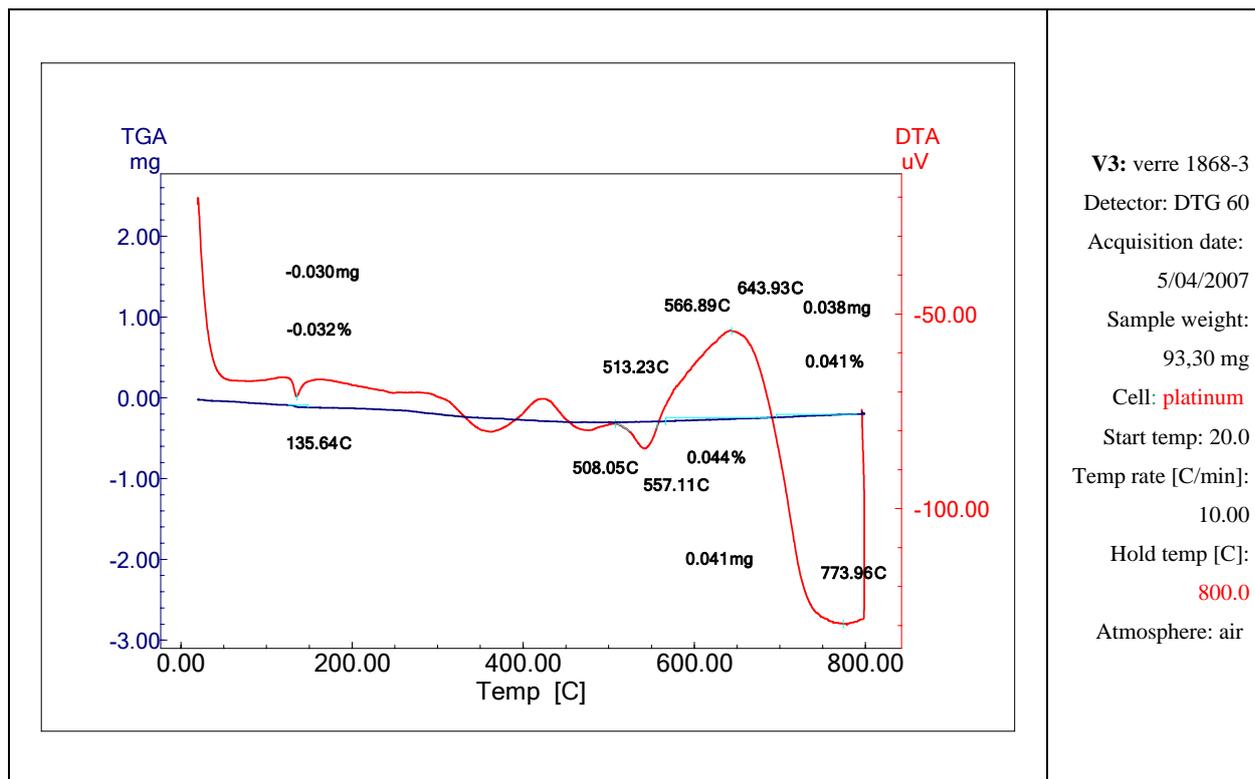


Figure 38: Thermogramme ATD et ATG du verre : V3

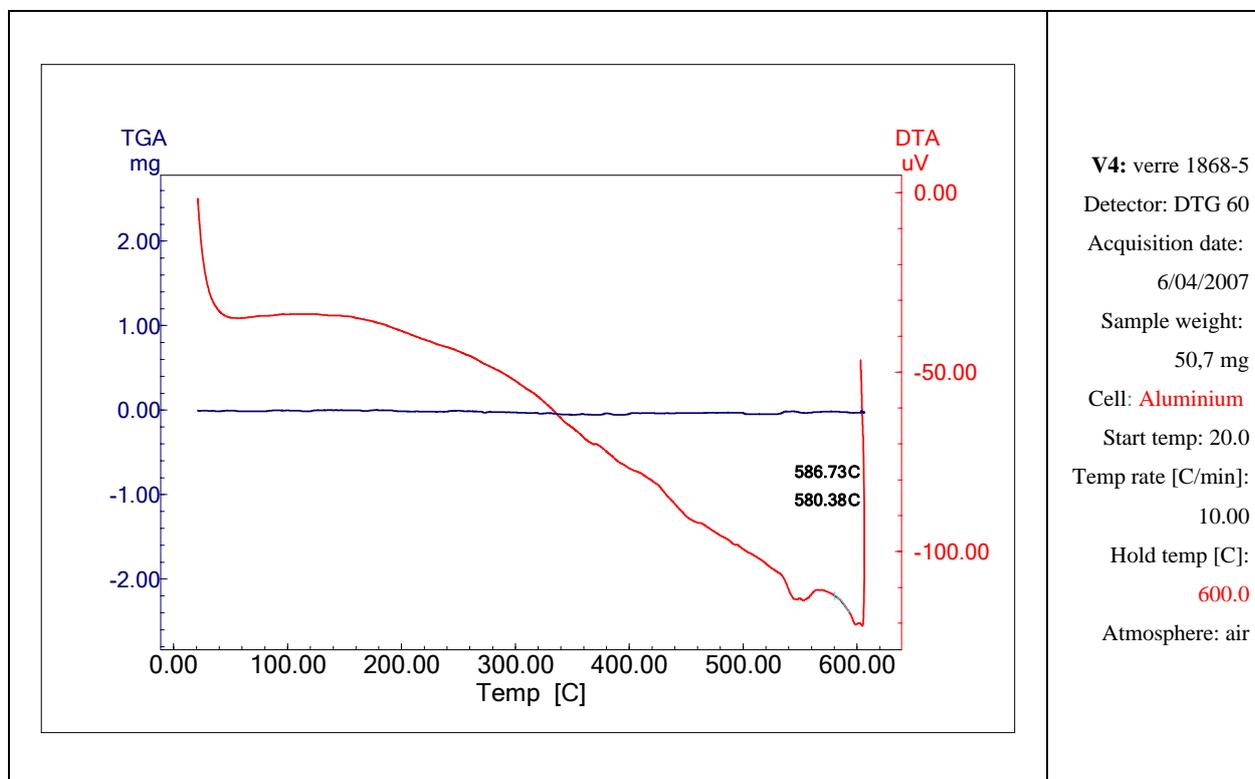


Figure 39 : Thermogramme ATD et ATG du verre : V4

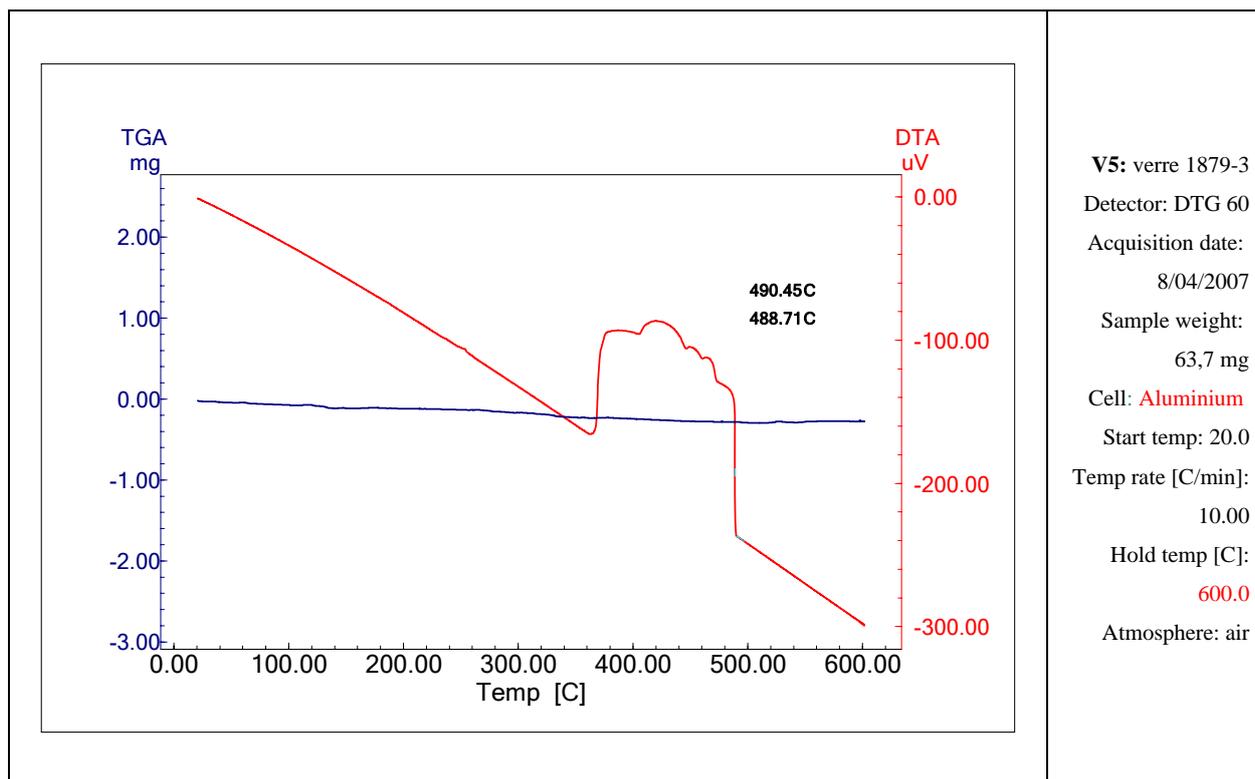


Figure 40: Thermogramme ATD et ATG du verre : V5

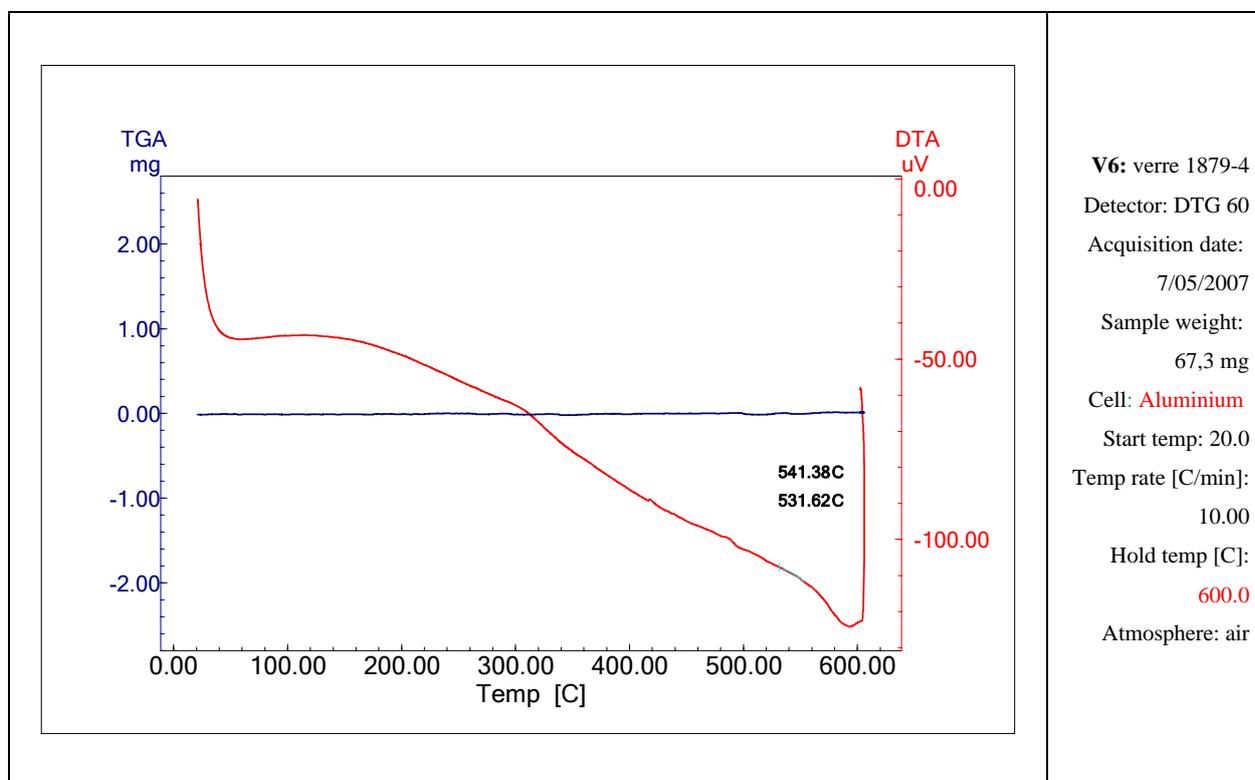


Figure 41: Thermogramme ATD et ATG du verre : V6

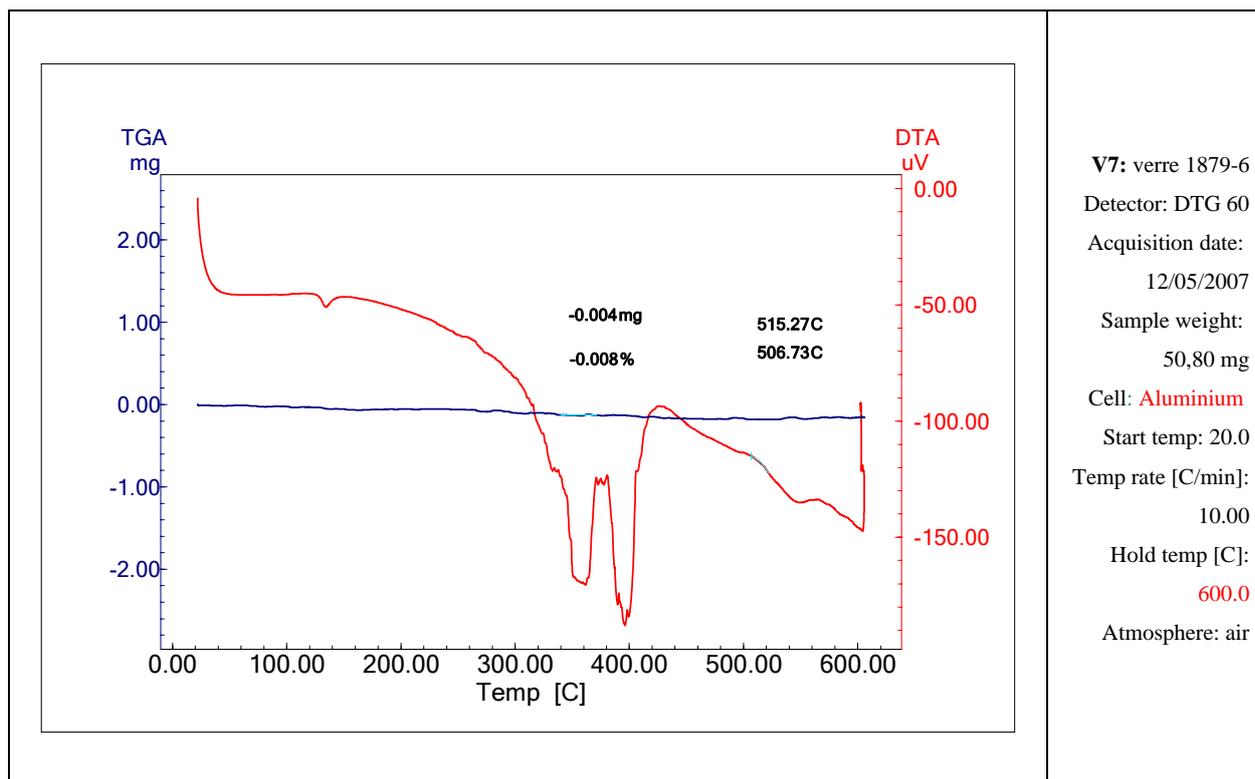
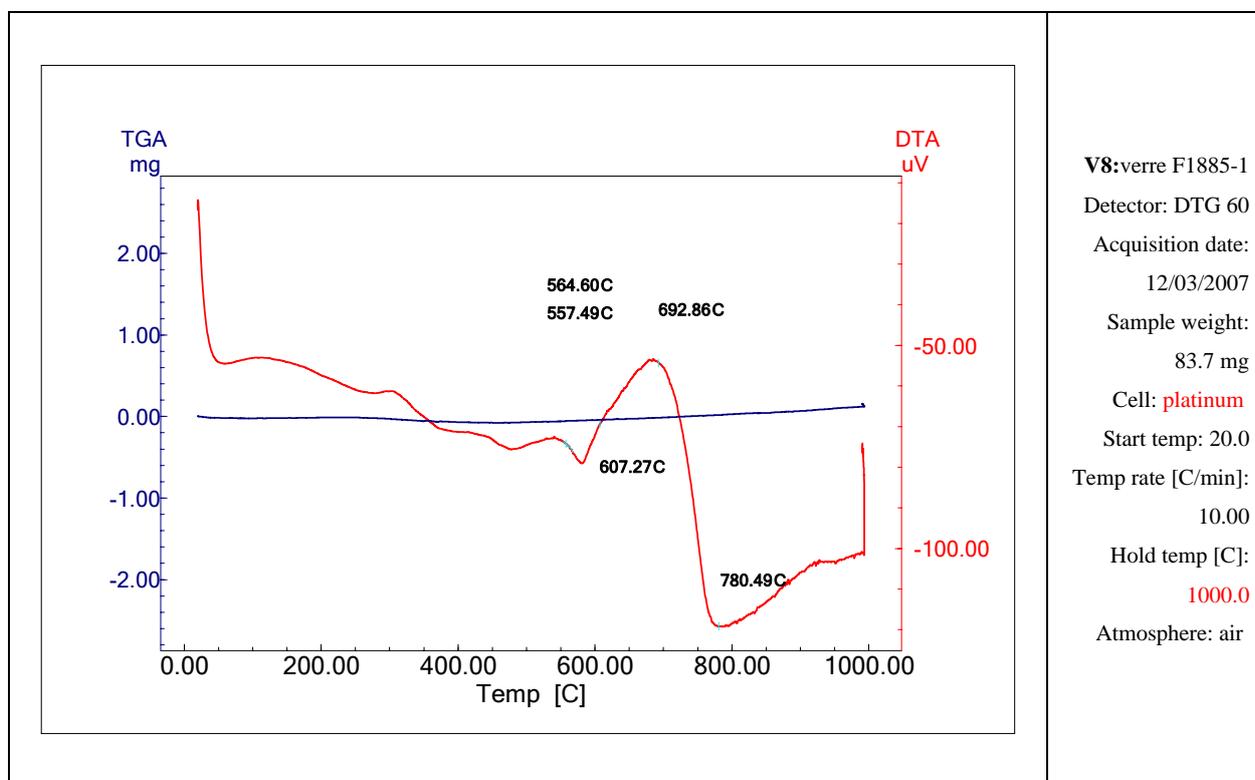
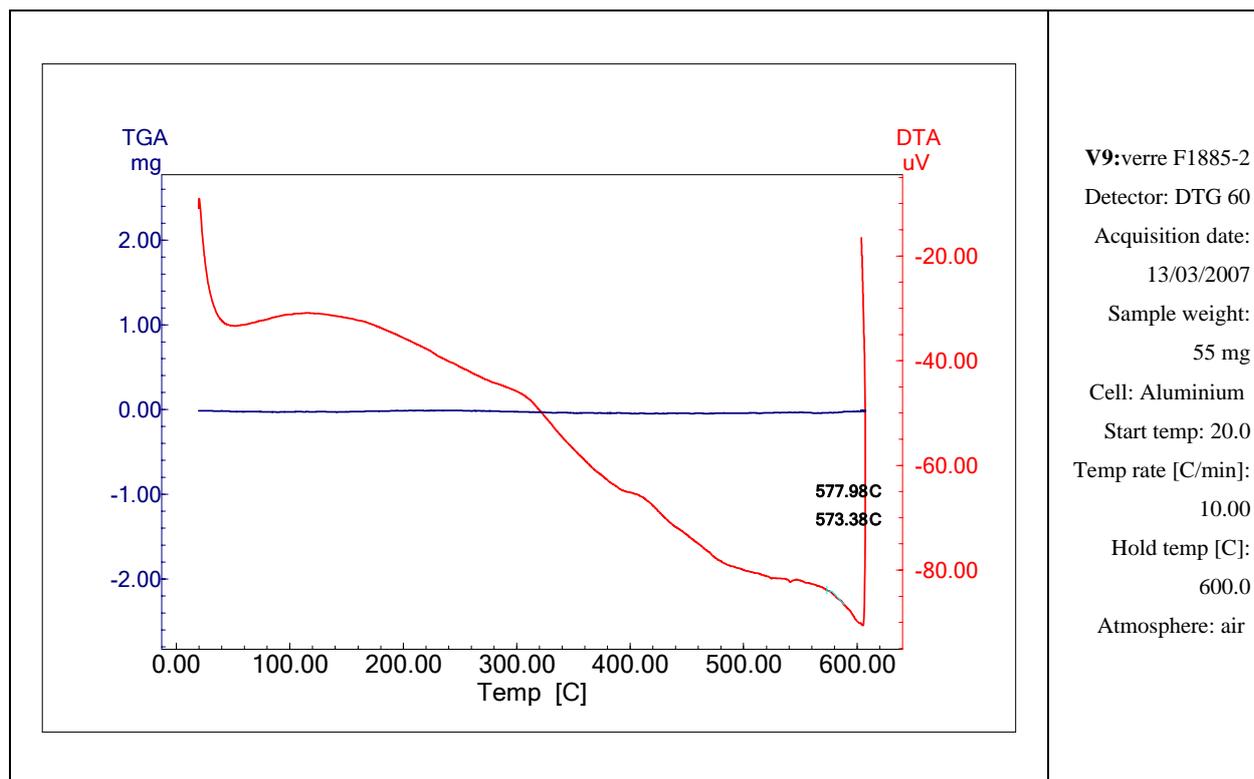
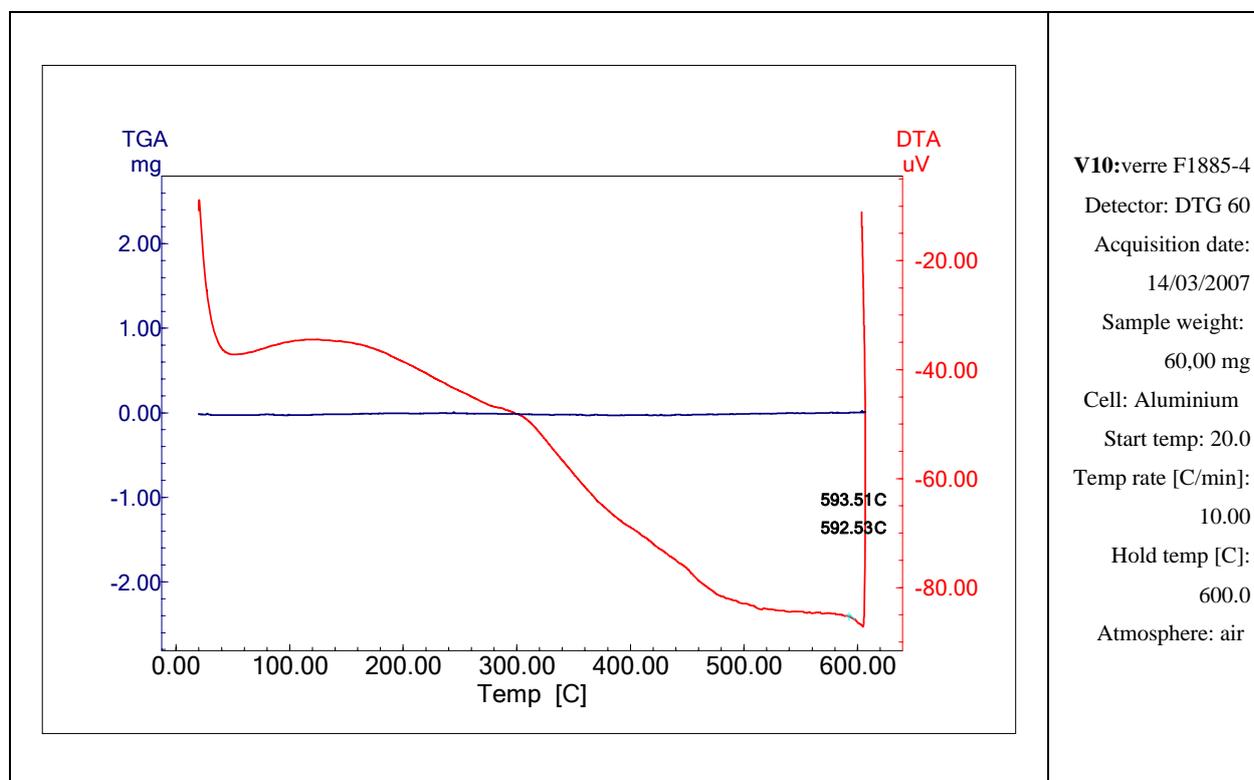


Figure 42: Thermogramme ATD et ATG du verre : V7





**Figure 44** : Thermogramme ATD et ATG du verre : V9



**Figure 45** : Thermogramme ATD et ATG du verre : V10

### 4.1.3 Dilatation thermique

Les courbes de dilatations thermiques sont représentées par les figures de 46 jusqu'à 55, ainsi que le coefficient de dilatation  $\alpha$  vrai et  $\alpha$  moyen sont donnés aux tableaux 11 jusqu'à 20 . A partir de ces courbes, le coefficient de dilatation, la température de transition vitreuse et de ramollissement ont été déterminés. Les résultats sont rassemblés au tableau 10 .

Verre n°	$\alpha_{20-300} \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$T_g$ (°C)	$T_{\text{ramoll}}$ (°C)
V1	7,92	475,00	535,50
V2	10,35	512,00	575,00
V3	9,71	508,00	556,00
V4	10,28	580,00	622,00
V5	9,96	508,00	575,10
V6	8,64	532,20	605,70
V7	11,42	506,60	566,80
V8	9,33	553,50	607,50
V9	8,78	575,00	620,00
V10	8,71	595,00	653,00

**Tableau 10** : L'ensemble des propriétés thermiques des différentes compositions.

## 4.2 Discussions

### 4.2.1 Analyse thermique différentielle ATD

- Les thermogrammes ATD de toutes les verres (courbes en rouge figure de 36 à 45) montrent globalement des allures similaires. En effet, ils présentent en général en plus de la transition vitreuse trois effets : deux de nature endothermiques et un de nature exothermique.
- Le premier pic endothermique localisé vers 130 °C, moins intense et bien visible dans les verres V2, V3, V7 mais non existant dans les autres verres, traduit la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique. [44], [45], [46], [47]
- Le deuxième pic endothermique localisé vers 773,96 °C pour le verre V3 et vers 780,49 °C pour le verre V8, marque la fusion de ses deux verres [ 48], [49], [50] . Pour les autres verres Ce pic n'apparait pas parce qu'on est arrêté dans le programme de température jusqu'à 600 °C seulement.
- Le pic de nature exothermique situé vers 643,93 °C pour le verre V3 et vers 692,86 °C pour le verre V8, marque la cristallisation [52] , [52] , [ 53] , [54] , [ 55] , [56], [57] (dévitrification) de ses deux verres. Ce pic n'apparait pas sur les thermogrammes des autres verres pour les mêmes raisons citées ci-dessus.
- La transition vitreuse est une transformation qui s'effectue avec changement de capacité calorifique, ce qui se traduit par une "marche " sur le thermogramme [44]. Cette transformation est visible pour tous les verres étudiés et la température  $T_g$  est déterminée pour chaque échantillon. Il est clair d'après le tableau que  $T_g$  varie avec la composition parce qu'elle s'étend de 475,17 °C jusqu'à 592,53 °C.

### 4.2.2 Analyse thermogravimétrique ATG

Les thermogrammes ATG (courbes en bleu figure de 36 à 45) montrent clairement que les pertes de masse sont insignifiantes parce que la ligne de base est pratiquement stable pour tous les verres.

### 4.2.3 Dilatation thermique

D'une part, le verre de silice a la structure d'un réseau désordonné et d'autre part, les possibilités d'oscillations des atomes qui le constituent sont limitées par suite des liaisons Si-O très fortes. Mais il y a un autre phénomène encore plus fondamental : contrairement aux formes allotropiques de la silice cristallisée, l'interaction des différents tétraèdres [Si-O<sub>4</sub>] n'est guère possible dans le verre de silice, étant donné que les liaisons entre tétraèdres [Si-O<sub>4</sub>] voisins sont irrégulières. Le coefficient de dilatation est par conséquent très petit pour le verre de silice ( $\alpha_{0/200} = 0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Quand la température augmente,  $\alpha$  augmente tout d'abord faiblement pour atteindre vers 400 °C un maximum de  $0,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et pour décroître ensuite. Ce comportement remarquable a été interprété par Dietzel [58] de la façon suivante : lorsque la température augmente, les distances Si-O augmentent, ce qui simultanément augmente la proportion des liaisons ioniques et par conséquent consolide la structure. Le coefficient de dilatation diminue donc.

Par introduction **d'oxydes alcalins**, la structure des silicates vitreux ainsi obtenus est relâchée. Cela ne change pas beaucoup les possibilités d'oscillations des tétraèdres [Si-O<sub>4</sub>], mais augmente par contre leur asymétrie. Puisque la dilatation thermique est la conséquence d'oscillations non harmoniques, elle va donc s'accroître par suite de l'augmentation de l'asymétrie. Par conséquent, lorsque la teneur en alcalins augmente, la dilatation croît. Pour une même teneur en alcalins, leur influence est d'autant plus grande que la solidité des liaisons est plus petite, c'est-à-dire que l'intensité de champ du cation intéressé est plus faible.

Dans le cas de l'introduction des **oxydes alcalino-terreux** les mêmes considérations restent valables. Il en résulte une augmentation de  $\alpha$  qui n'est cependant pas aussi importante que celle engendrée par les oxydes alcalins, puisque la liaison des ions des alcalino-terreux dans le réseau est plus solide.

Pour les oxydes des éléments des **sous-groupes de la classification** périodique, cette dépendance de la dilatation vis-à-vis des forces de liaison est encore valable ; ainsi l'augmentation de la dilatation avec PbO est plus importante que celle engendrée par ZnO.

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, et dans un premier temps, nous avons pu réaliser une riche bibliographie sur les silicates en général et en particulier les verres silicatés et qui nous a été très utile à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Dans un second temps, nous avons pu entreprendre les travaux expérimentaux de cette thèse à savoir la caractérisation des différents échantillons par l'analyse thermique différentielle ATD, l'analyse thermogravimétrique ATG et la dilatométrie.

L'analyse dilatométrique montre un lien étroit entre la composition chimique et les propriétés thermiques des verres; en effet, on note une variation du coefficient de dilatation thermique de  $7,92 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  à  $11,42 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et ceci confirme bien l'influence de la composition sur cette propriété.

L'analyse thermique différentielle ATD nous a permis de constater une variation de la température de transition vitreuse  $T_g$  de  $475,17 \text{ } ^\circ\text{C}$  à  $592,53 \text{ } ^\circ\text{C}$ , la température de cristallisation  $T_c$  de  $643,93 \text{ } ^\circ\text{C}$  à  $692,86 \text{ } ^\circ\text{C}$  et la température de fusion  $T_f$  de  $773,96 \text{ } ^\circ\text{C}$  à  $780,49 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Cela montre bien l'effet de la composition chimique sur ces transformations.

Enfin, il est souhaitable de faire ces analyses sur plusieurs séries de compositions afin d'établir des relations précises entre la teneur des oxydes et les différentes transformations.

## Perspectives

Suite à ces travaux, un certain nombre de perspectives sont ouvertes.

-Premièrement nous proposons que cette étude soit poursuivie en utilisant pour tous les échantillons des creusets en platine et un programme de température qui peut aller jusqu'à 1000 °C sans risque de détérioration de l'appareil d'analyse.

-Deuxièmement, il convient d'utiliser la DSC qui est plus recommandée pour mieux cerner l'intervalle de transition vitreuse.

- Enfin, il est souhaitable de faire ces analyses sur plusieurs séries de compositions, afin d'établir des relations précises entre la teneur des oxydes et les différentes transformations.

## Références bibliographiques

- [01] Les silicates : Encyclopaedia Universalis 1998 France.
- [02] Chimie appliqué au matériaux de construction chaux et ciments, céramique et verrerie .H. Lafuma Masson et Cie. (1962).
- [03] Iler R.K .The chemistry of Silica .Wiley, New York, 1979.
- [04] C. A Jouenne "Traité de céramique et des matériaux minéraux " édition Septima Paris 1990.
- [05] Pierre A.C, Les céramiques techniques, Edition Septima, 1994.
- [06] Gilard –Traité de physico-chimie des silicates.
- [07] Navortsky A (1990) "Calorimetry of phase transition and melting in silicates ". Thermochemica Acta 163: 13-24 .
- [08] Thèse de doctorat : Influence des ions Fer sur les transformations thermiques de la Kaolinite. Nibombin .Siaka .Soro. 2003 université de Limoges.
- [09] Nogami M, crystalline solids, 69, 415, (1985).
- [10] Livage J, revue verre, vol, 200, vol 06, n° 5.
- [11] Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [12] Zarzycki, les verres et l'état vitreux, Edition Masson, (1982).
- [13] Scholze, le verre, Institut du verre, paris, 1974.
- [14] Zachariasen W.H.J.Am .chem.Soc.54,3841,(1932).
- [15] Stanworth J.E, J.Soc. Glass, Technol, 30, 54T (1956).
- [16] Sun K.J.Amer .Cer.Soc. 30, 277 , (1925).
- [17] Bruckner R(1970) ." properties and structure of vitreous silica " .Journal of non –crystalline Solids 5: 123-175.
- [18] Jacquet –Francillon, les verres dans les stockages, commission scientifique et technique relative à la gestion des déchets radioactifs, (1993).
- [19] Jouan .A. Ladirat, Monouyoux J.P, present status of the French conditions fission product vitrification process , Advances in ceramics , 20 , Nuclear Waste Management II.
- [20] Chen .H.G. Hwang, et al (1986). "Structure and Raman spectra of glasses containing several glass-forming oxides and no glass-modifying oxide " .Journal of Non –crystalline Solids 80 : 152-159.
- [21] Porai –Koshits E.A , V.V Golubkov , et al .(1982) ."The microstructure of some glasses and melts ".Journal of Non –crystalline Solids 49: 143-156 .

- [22] Porai –Koshits E.A (1985). "Structure of glass. The struggle of ideas and prospects".  
Journal of Non –crystalline Solids 73: 79-89.
- [23] Robredo, verres et réfractaires, 21, 1967, p.534 et 550.
- [24] E.Damour .cours de verrerie : La chimie du verre .Paris et liège, librairie polytechnique,  
ch. Béranger, (1929 ).
- [25] Mazurin O.V, Streltsina M.V. Handbook of glass data-part C ternary silicate glasses,  
Elsevier, 1987, p.973.
- [26] DOREMUS, R.H Diffusion of water in silica glass. J. Mater. Res , 1995 ,vol 10 , n° 9  
p. 2379-2389.
- [27] NOGAMI, M., TOMOZAWA, M .Diffusion of water in high silica glasses at low  
temperature. Physics and Chemistry of Glasses, 1984, vol 25, n° 3, p. 82 -85.
- [28] PEREZ , J .Matériaux non cristallins et science du désordre , Lausanne .
- [29] S.R Elliot, physics of amorphous materials, Ed. Longman, (1990) 2<sup>ème</sup> édition.
- [30] Mazurin O.V, Streltsina M.V., shvaiko –shvaikovskaya T.P., Handbook of glass  
data –part C : Ternary silicate glasses , physical sciences data , 15, 322, (1987) .
- [31] Dell W.J., Bray P.J .xiao .S.Z BNMR studies and structural modeling of  
 $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  glasses of high soda content, J .non cryst.solids , 58 , (1983) , 1-16 .
- [32] Ayral A ., phalippou J. caractérisation structurale du gel R7T7 , Commande CEA –  
SDHAF .342. 019, (mars 1989).
- [33] Uh Imann D.R and N.J.Kreidi (1983) ."The formation of glasses " . Academic press 1.
- [34] Zarzycki J ."The middle –range order in glasses " : 12-28.
- [35] Scholze , H (1988) .3Glass water interactios " . Journal of Non –crystalline  
Solids 102 (1-3).
- [36] Elliots S.R. (1991). "Medium –range structural order in covalent amorphous  
solids ".Nature 354.445-452 .
- [37] Greaves G.N. Exafs and the structure of glass .J.Non . Crst .Solids 71 ,(1985) ,203 .
- [38] Greaves G.N. Exafs and the structure of glass .J.Non . Crst .Solids 71 ,(1985) ,1184.
- [39] L'analyse thermique tome 1: Les changement de phase. Bouaziz .R, Rollet A.P.  
Editions Gauthier –Villars, 1972.
- [40] Robredo J. L'analyse thermique différentielle en verrerie .Publ. commission internat  
du verre 1967.
- [41] Manuel opératoire d'un dilatomètre numérique: Adamel Lhomargy DI.22.

- [42] BOCCACCINI .A.R., Shrinkage Anisotropy of glass powder compacts sintered in dilatometers , J.Mater.Res.,1998 , 13(6) ,1693- 1697 .
- [43] H. SATHA, J. SIMONS. Influence of composition on the refractive index and density in Ba ,Sr and Zn containing glasses. Ann. Chim. Sci.Mat., 2002, 27 (2), pp.53-59.
- [44] YAMAMOTO, proc .intern .conf. therm .Analysis, Aberdeen, 1965, p 273.
- [45] Matzke Hj ., vernaz E ., thermal and physical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses , J .of Nuclear Materials , (1993 ) , 295 -309 .
- [46] Tool J.Am .Ceram .Soc , 29, 1946 , p 240 et 14 , 1931 , p 276 .
- [47] Asamo .M.Kom .T., Yasur Y ., Mass spectrometric study of vaporization of césium – containing borosilicate glasses , J ; Non cryst. Solids , 92 , (1987) , 245-260 .
- [48] Sakaguchi S, S.Todoroki , et al (1997). "Rayleigh scaltering in silica glass with heat treatment " . Journal of Non –crystalline Solids 220: 178-186.
- [49] Fujita S.A Sakamoto , et al (2003) ."Fictive temperature measurement of alumino-silicate glasses using IR spectroscopy " .Journal of Non –crustalline solids 330:252-258 .
- [50] Rawson H. The relation ship between liquidus temperature, bond strength and glass formation , C.R .IV ème congrès international du verre , Paris imp.chaix Paris , (1956).
- [51] Thèse de doctorat : Influence des effets thermiques sur la relaxation structurale de préformes et des fibres optiques à base de silice .
- [52] Voinovitch .I.A, Debrasguedon .J.Louvrier J. L'analyse des silicates, Hermann Editeur ,1962.
- [53] L'analyse thermique tome 2 : L'examen des processus chimiques. Bouaziz .R, Rollet A.P. Editions Gauthier –Villars, 1972.
- [54] Tricot Grégory .D.E.A (2002) : Controle du redox et cristallisation des verres de vandophosphate de plomb . Université des science et technologie de lille .
- [55] D.E .Sharp , L.B Ginther , Effect of composition and temperature on the specific heat of glass , J.Amer .Ceram.Soc.34 (1951 ) pp.260-271.
- [56] 34] Zotov N .(2001) ."Effects of composition on the vibrational properties of sodium silicate glasses " . Journal of Non –crystalline Solids 287: 231-236.
- [57] Takei ., Kameshima .Y.Yasumori A., Okadak ., cristallization kinetics of mullite from  $Al_2O_3 - SiO_2$  glasses under non isothermal condition, Journal of the European Ceramic Society 2001, 21.
- [58] Dietzel , A.: UBER die struktur von silikatglasern .Naturwiss.31 (1943).

## RESUME

Dans ce travail, plusieurs compositions de verres silicatés à base d'oxydes de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ , de potassium  $\text{K}_2\text{O}$ , de baryum  $\text{BaO}$ , de strontium  $\text{SrO}$ , de zinc  $\text{ZnO}$  et de plomb  $\text{PbO}$  ont été caractérisées par trois méthodes d'investigations à savoir l'analyse thermique différentielle ATD, l'analyse thermogravimétrique ATG et la dilatométrie afin de mettre en évidence l'effet de la teneur de ces oxydes sur les transformations thermiques à hautes températures ces verres. On note une variation du coefficient de dilatation thermique de  $7,92 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  à  $11,42 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , la température de transition vitreuse  $T_g$  de  $475,17 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $592,53 \text{ }^\circ\text{C}$ , la température de cristallisation  $T_c$  de  $643,93 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $692,86 \text{ }^\circ\text{C}$  et la température de fusion  $T_f$  de  $773,96^\circ\text{C}$  à  $780,49 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cela montre bien l'effet de la composition chimique sur ces transformations. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux tirés de la littérature.

Mots clefs / key-words : Silicate ; verre ; Baryum Oxyde ; Strontium Oxyde ; Zinc Oxyde ; Relation composition transformation ; hautes températures.

## ملخص

في هذا العمل قم بتحليل عدة عينات من زجاج سيليكاتي تتكون من أكسيد الصوديوم ، أكسيد البوتاسيوم ، أكسيد الباريوم ، أكسيد السترونسيوم ، أكسيد الزنك ، أكسيد الرصاص وذلك باستعمال ثلاث طرق للكشف وهي على التوالي :

-التحليل الحراري التفاضلي (ATD) .

-التحليل الحراري الثقلي(ATG) .

-التمدد الحراري .

الغرض من ذلك هو معرفة مدى تأثير تركيز هذه الأكاسيد على التحولات الحرارية لهذه العينات في درجة الحرارة العالية . سجلنا من خلال هذه الدراسة تغير في معامل التمدد الحراري من  $7,92 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  إلى  $11,42 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  درجة حرارة التحول من  $475,17 \text{ }^{\circ}\text{C}$  إلى  $592,53 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ، درجة حرارة التبلور من  $643,93 \text{ }^{\circ}\text{C}$  إلى  $692,86 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ، درجة حرارة الذوبان من  $773,96^{\circ}\text{C}$  إلى  $780,49 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . ان هذا يبين بوضوح مدى تأثير التركيبة الكيميائية على هذه التحولات .

كلمات مفتاحية : السيليكات ، زجاج ، أكسيد الباريوم ، أكسيد السترونسيوم ، ، أكسيد الزنك ، علاقة التركيبة مع تحولات ، درجات حرارة عالية .

## Abstract

In this work, several compositions of silica glasses containing Barium oxides BaO, Strontium oxides SrO, Potassium oxides K<sub>2</sub>O, Sodium oxides Na<sub>2</sub>O, zinc oxides ZnO have been studied using ATD, ATG and the dilatometry, in order to highlight the effect of oxide tenors on the thermal transformations of these glasses.

The analysis of the whole of parameters shows the effective influence of the chemical composition on the studied properties.

KEYWORDS: GLASS, transformation composition relationship, silicates, Strontium oxides, Barium oxides, zinc oxides.