

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de projet de fin d'Etude

2<sup>ème</sup> Année Master

---

---

**Elaboration et étude des propriétés structurales  
et thermiques des verres des borophosphates**

---

---

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

**BADJI Khouloud  
KHABATTI Nourelhoude**

Sous la Direction de :

**Pr. SATHA Hamid**

**Juin 2018**

## *Remerciements*

*Je remercie DIEU de m'avoir donné la santé, la volonté et m'aider afin d'achever ce travail.*

*Puis je voudrais remercier mon encadreur de mémoire professeur « SATHA HAMID » pour sa disponibilité, ses précieux conseils et pour la confiance qu'il a mise en moi, qu'il trouve ici toute ma gratitude et surtout ma parfaite considération de l'intérêt qu'il porte à ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont à monsieur le chef de Département « génie des procédés » Pr NEMEMCHA RAFIK pour ses conseils judicieux et tous les enseignants et travailleurs de département.*

*Je tiens également à adresser mes remerciements aux membres du jury de notre mémoire pour m'avoir fait l'honneur de passer nos travaux en revue et d'avoir pris le temps de lire cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à mes collègues et Mes amis.*

*Je tiens à remercier spécialement Dr BOUDJAHEM ABDEL GHANI mon exemple de vie pour son aide que je n'oublierai jamais.*

*Je remercie mes très chers parents, Mohamed et saliha, mon frère kimou et ma sœur razane qui ont toujours été là pour moi, et mon mari ammar qui Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.*

BADJI KHOULOU

## *Remerciements*

*Je remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr Satha Hamide, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, durant notre préparation de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier mes chers parents Abed Essalam et Razika, ma soeur DJIHANE et mon frères SAAD et AHMED, pour leur soutien et leur patience et leurs encouragements.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis*

*Enfin, je profonde remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin principalement à tous l'effectif du laboratoire des silicates polymérés et des nanocomposites (LNPN) de l'université de Guelma*

*KHABATTI NOUR ELHOUDA*

# *Dédicace*

*Au nom de Dieu le Clément et le Miséricordieux  
Louange à ALLAH le Tout-puissant*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents, abed essalam et razika .Aucun hommage ne  
pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de  
me combler. Que dieu leurs procure bonne santé et longue  
vie.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au  
long de ce projet : A mes frères **SAAD** et **AHMED***

*sans oublié ma petite sœur **DJIHANE** que j'aime*

*A toute ma famille, et mes amis,*

*A tous ceux qui me sont chers et proches,*

*A mon binôme **Khouloud***

*A tous ceux qui ont semé en moi à tout point de vue,*

*et contribué de près ou de loin pour que ce projet soit  
possible, je vous dis merci*

*KHABATTI NOUR ELHOUDA*

## *Dédicace*

*A mes chers parents*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect,  
mon amour éternel et ma considération pour les  
sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction  
et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que  
vous me portez depuis mon enfance et j'espère que  
votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*A mes chers et adorable frère et sœur*

*La prunelle de mes yeux, razane et kimou, que j'aime  
profondément.*

*A mon cher oncle abed lgani*

*Mon conseiller, et ami fidèle, qui m'a assisté dans les  
moments difficiles et m'a pris doucement par la main  
pour traverser ensemble des épreuves pénibles...*

*A ma grande mère chérie*

*Akila*

*Une spéciale dédicace a mon mari qui compte  
De jà énormément pour moi, et pour qui je porte bcp  
De tendresse et de respect.*

*A toi ammar.*

*Enfin à mon encadreur professeur satha hamid et mon  
binôme « khabatti nourlhouda » pour son esprit  
d'équipe.*

*Badji.khouloud*

# **SOMMAIRE**

---



---

**SOMMAIRE**

Sommaire .....	i
Liste de figures .....	v
Liste de tableaux .....	vi
Introduction générale .....	1

**Chapitre I : Généralités sur les verres**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Histoire du verre.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Définition du verre .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Transition vitreuse .....</b>	<b>6</b>
<b>I.4. Conditions de la formation vitreuse.....</b>	<b>7</b>
<b>I.5. L'état vitreux d'un verre .....</b>	<b>8</b>
<b>I.6. Structure et vitrification .....</b>	<b>10</b>
I.6.1. Critère de Goldschmidt.....	10
I.6.2. Règles de Zachariasen .....	10
<b>I.7. La composition du verre .....</b>	<b>13</b>
I.7.1. Les oxydes formateurs (les vitrifiants) .....	13
I.7.2. Les oxydes modificateurs .....	13
<b>I.8. Classification de verre.....</b>	<b>15</b>
I.8.1. Verres naturels.....	15
I.8.2. Verres artificiels.....	15
I.8.3. Verres d'oxydes.....	15
I.8.4. Verres d'oxydes lourds.....	17
I.8.5. Verres de Chalcogénures .....	17

I.8.5. Verres d'Halogénures .....	18
I.8.6. Verres de Fluorures .....	18
I.8.7. Verres Organiques .....	18
I.8.8. Verres métalliques .....	19
<b>I.9. Les propriétés du verre .....</b>	<b>19</b>
I.9.1. Les propriétés optiques .....	19
I.9.2. Les propriétés mécaniques .....	20
I.9.3. Les propriétés chimiques .....	20
I.9.4. Les propriétés thermiques .....	21
I.9.5. Les propriétés électriques .....	21
I.9.6. La viscosité .....	21
I.9.7. La tension superficielle .....	23
<b>I.10. Usages du verre .....</b>	<b>23</b>
<b>I.11. Conclusion .....</b>	<b>24</b>

## Chapitre II : Matériau étudié et techniques expérimentales

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>II.2. Généralités .....</b>	<b>26</b>
II.2.1. Les verres de phosphates .....	26
II.2.2. Les verres de borophosphates .....	27
<b>II.3. Procédure expérimentale .....</b>	<b>27</b>
II.3.1. Préparation des verres à base de borophosphates ( $P_2O_5-B_2O_3$ ) .....	27
II.3.1.1. Produits de départ .....	27
II.3.2. Elaboration des verres .....	28

<b>II.4. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>30</b>
II.4.1. La spectroscopie infrarouge .....	30
II.4.1.1. Le but de spectroscopie .....	30
II.4.1.2. La théorie de spectrométrie infrarouge (IR).....	30
II.4.1.3. La spectrométrie infrarouge (IR).....	32
II.4.1.4. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	34
II.4.1.5. La loi de Beer-Lambert .....	35
II.4.1.6. Avantages et inconvénients.....	35
II.4.2. Les rayons X.....	36
II.4.2.1 <b>protocole expérimental</b> .....	<b>36</b>
II.4.2.2. La production des rayons X.....	37
II.4.3. Analyse thermique.....	37
II.4.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	38
a) Principe .....	38
II.4.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD) .....	40
a) Principe .....	41
b) Description de l'appareillage.....	41
II.4.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	41
a) Principe .....	42
b) Description de l'appareillage .....	42
II.4.4. La fusion.....	42
II.4.4.1. Protocole.....	42
<b>II.5. Conclusion .....</b>	<b>44</b>

---

---

**Chapitre 3 : Résultats et discussions**

<b>III. Introduction .....</b>	<b>46</b>
<b>III.1. Résultats des rayons X .....</b>	<b>46</b>
<b>III.2. Résultats de la spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>47</b>
<b>III.3 Résultats de l'analyse thermique .....</b>	<b>52</b>
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>56</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>58</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>

### Liste de figures

**Figure I.1 :** Phénomène de transition vitreuse.

**Figure I.2 :** Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre :  $T_g$  est la température de transition vitreuse,  $T_c$  est la température de cristallisation.

**Figure I.3 :** Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ●: Si, O: Oxygène.

**Figure I.4 :** Variation de la viscosité en fonction de la température.

**Figure II.1 :** Exemples des vibrations fondamentales des groupements fonctionnels.

**Figure II.2 :** Le spectre électromagnétique.

**Figure II.3 :** Principe de fonctionnement d'un appareil DSC.

**Figure II.4 :** La température de fusion ( $T_f$ ).

**Figure II.5 :** Flux de chaleur en fonction de la température.

**Figure II.6 :** Des photos montrant les étapes de la fusion du verre.

**Figure III.1 :** Spectres de diffraction X des verres de borophosphates.

**Figure III.2 :** L'appareil SHIMADZU.

**Figure III.3 :** Spectres infrarouge des verres de borophosphates.

**Figure III.4 :** Spectres IR (absorbance) de l'échantillon verre 01.

**Figure III.5 :** Spectres IR (absorbance) de l'échantillon verre 02.

**Figure III.6 :** Spectres IR (absorbance) de l'échantillon verre 06.

**Figure III.7 :** L'appareil NETZSCH.

**Figure III.08 :** Courbes d'analyse thermique des verres de borophosphates.

**Figure III.09 :** Exemple de calcul de  $T_g$  pour le verre de phosphate 06.

**Figure III.10 :** Exemple de calcul de  $T_g$  pour tous les verres.

### Liste de tableaux

**Tableau I.1** : classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen.

**Tableau. I.2** : Points fixes de la viscosité.

**Tableau II.1** : Composition molaire des verres de borophosphates (mol %).

**Tableau II.2** : Composition pondérale des verres de borophosphates (Wt %).

**Tableau II.3** : La masse de chaque oxyde utilisé dans les compositions (un mélange total de 10g).

**Tableau II.4** : Les quantités des matières premières utilisées dans les compositions en grammes.

**Tableau III.1** : Modes de vibration des liaisons phosphate / oxygène.

**Tableau III.2** : Résumé des températures de la transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des verres de borophosphates.

# Introduction générale

### Introduction générale

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes, préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne (silicate naturel d'aluminium), verre d'origine volcanique est composé à environ quatre-vingt pour cent (80%) de silice. La première fabrication du verre par l'homme date de 12000 ans avant JC, il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sort de moulage) 1500 avant JC, et le soufflage au premier siècle.

Le matériau verre possède des propriétés qui autorisent des applications dans des domaines de grande diffusion (vitrage...) jusqu'à des applications à très forte valeur ajoutée (bijouterie, optique de précision,...etc.). Le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes (lentilles, vitres, verres de lunettes). Il est également utilisé en chimie et dans l'industrie agroalimentaire : il réagit très peu avec la plupart des composés utilisés dans ces domaines ; c'est donc un matériau idéal pour les contenants (bouteilles, pots de yaourt, béchers, colonnes de distillation, éprouvettes, tubes à essai...).

L'objectif de ce travail est d'élaborer et d'étudier les propriétés des verres de borophosphates à base de deux éléments principaux  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  (les oxydes vitrificateurs).

En effet, cette étude sur les verres de borophosphates est entreprise en collaboration avec le laboratoire de chimie des matériaux de Clermont-Ferrand (ICCF : Institut de Chimie de Clermont Ferrand) dans le but d'utiliser ces verres dans l'éclairage (LED).

Différentes compositions (sept compositions) à base  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ , ZnO, MnO,  $Ce_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ , sont élaborés (fusion) à 1300 °C pendant 3h les propriétés structurales et thermiques sont étudiées dans un premier temps (notre contribution à ce projet).

Ensuite (dans une deuxième étape) les propriétés de photoluminescence et d'optiques de ces verres seront étudiées à l'ICCF (pour des applications en éclairage : LED).

Le mémoire de Master est structuré en trois (03) grands chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons les notions générales sur les verres : la définition du verre, la transition vitreuse, la formation du verre, les

Conditions de vitrification, les types du verre (naturels, artificiels,.....etc.) et également les propriétés du verre.

- Le second chapitre est consacré au matériau étudié et aux techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus et leur interprétation.
- Une conclusion générale sera donnée à la fin de ce manuscrit.

# Chapitre I : Généralités sur les verres

## I. Introduction

Le mot « verre » représente à la fois une matière, à vocation artistique ou technologique, et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Ce chapitre est consacré à une description de l'état vitreux, classification des verres et aux propriétés principales (optiques, thermiques, et mécaniques...).

### I.1. Histoire du verre

L'histoire du verre remonte à la Préhistoire : en 100 000 av. J.-C., l'obsidienne, un verre volcanique naturel, est déjà taillé par l'homme pour former des pointes de flèches, les tectites, billes de verre formées par des impacts avec des météorites, servent également de bijoux ; enfin, les fulgurites, petits tubes issus de la fusion du sable atteint par un éclair, sont connus.

Le verre est un corps dur, homogène, inaltérable, élastique, fragile, non cristallin, qui provient du refroidissement rapide de certaines substances après fusion. Il est opaque, translucide ou transparent, malléable à chaud et susceptible d'un poli parfait. Il est le type du cassant « comme du verre », du transparent, du lisse (miroir) et de l'inaltérable. Depuis quelques décennies, il sert de référence aux isolants thermiques « équivalents à telle épaisseur de laine de verre » C'est aussi un isolant électrique. Ses formes et ses applications sont innombrables.

Les hommes ont commencé par utiliser des verres naturels comme l'obsidienne puis ont appris à fabriquer eux-mêmes le verre. Les techniques se sont étoffées et on a commencé à élaborer des verres transparents, mis en forme en utilisant notamment le soufflage. Puis avec l'ère industrielle, les progrès de la chimie et de la physique, on est passé à la production à grande échelle de verre dont les usages se sont de plus en plus diversifiés depuis les origines.

Né du sable et du feu, le verre est un des matériaux les plus anciens utilisés par l'homme. L'histoire de cette découverte, dont l'Encyclopédie Diderot notait qu'elle était la plus merveilleuse et la plus utile depuis celle des métaux, nous fait voyager de Babylone à l'Égypte antique, de Venise à la France de Colbert, pour se poursuivre aujourd'hui dans notre quotidien, et espérons-le pour le problème qui nous occupe, perdurer pour des millénaires encore...

Il y a plus de 12 000 ans, nos ancêtres chassaient avec des flèches dont les pointes étaient parfois taillées dans des obsidiennes naturelles, ce verre d'origine volcanique opaque et dur, produit par le refroidissement de laves très riches en silice.

C'est probablement en Mésopotamie vers moins 4 500 ans, que fut découverte la manière d'élaborer le verre. Ce fut vraisemblablement le fruit du hasard, lors de la fusion de sables calciques avec de la soude pour la cuisson des poteries ou, comme le raconte Pline dans *Naturalis Historica* (avant 77 de notre ère), par des marins phéniciens qui, un jour voulurent établir un camp près de Belus en Asie Mineure, et ne pouvant trouver de pierres pour établir leur foyer, utilisèrent des blocs de soude qu'ils transportaient dans leur navire. Avec la chaleur du feu, le sable et la soude se transformèrent en pâte de verre.

Les premiers objets artisanaux en verre furent découverts en Égypte. Ils sont datés de 3 000 ans avant notre ère. Façonnés de manière primitive, le matériel était roulé sur un noyau de sable ou de terre cuite. [1-7]

## I.2. Définition du verre

Le verre, dans le langage courant, désigne un matériau ou un alliage dur, fragile (cassant) et transparent au rayonnement visible. Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice  $\text{SiO}_2$ ) et de fondants, le constituant principal du sable.

De manière scientifique, le verre est défini comme un matériau amorphe (c'est-à-dire non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse. En dessous de cette température de transition qui est très élevée, le verre se présente à l'état vitreux.

L'apparition des premiers verres sur terre est de ces histoires aussi anciennes que celle de notre planète. Né de cataclysmes d'envergure souvent planétaire, le verre fige dans son éclat la tourmente et le désordre précédant sa venue. C'est sans doute cet attrait doublé d'une apparente « docilité » sous la main qui a conduit l'homme à l'exercice de sa genèse...

S'il ne présente pas d'arrangement atomique particulier comme de nombreux cristaux d'oxydes, sa structure n'est pas le fruit du hasard. Comme pour les minéraux, on peut le représenter comme un empilement lâche et désordonné de grosses sphères (les anions  $\text{O}^{2-}$ ) entre lesquels se logent de plus petites (cations :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ , ...).

De nos jours, bien que la domestication dont il est l'objet semble le reléguer au rang des usuels, il reste un matériau de vif intérêt pour la communauté scientifique. Notons que deux millénaires d'exploitation n'ont pas suffi à lui donner une définition.

## I.1. Transition vitreuse

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

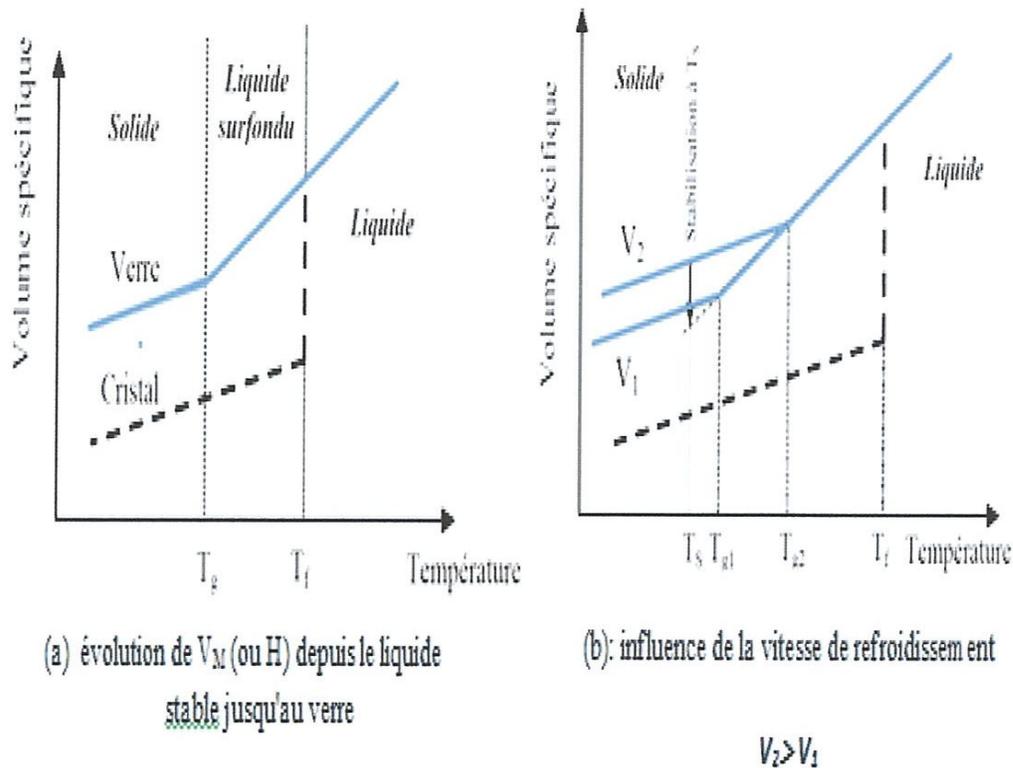
Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion ( $T_f$ ) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température.

(La figure I.1) permet de comprendre la formation d'un verre.

Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition [1].

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

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



**Figure 1.1.** Phénomène de transition vitreuse.

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

En revenant au problème de la définition de l'état vitreux, on peut alors redéfinir le verre : « Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition vitreuse. »

#### I.4. Conditions de la formation vitreuse

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leur force de liaisons.

D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe.

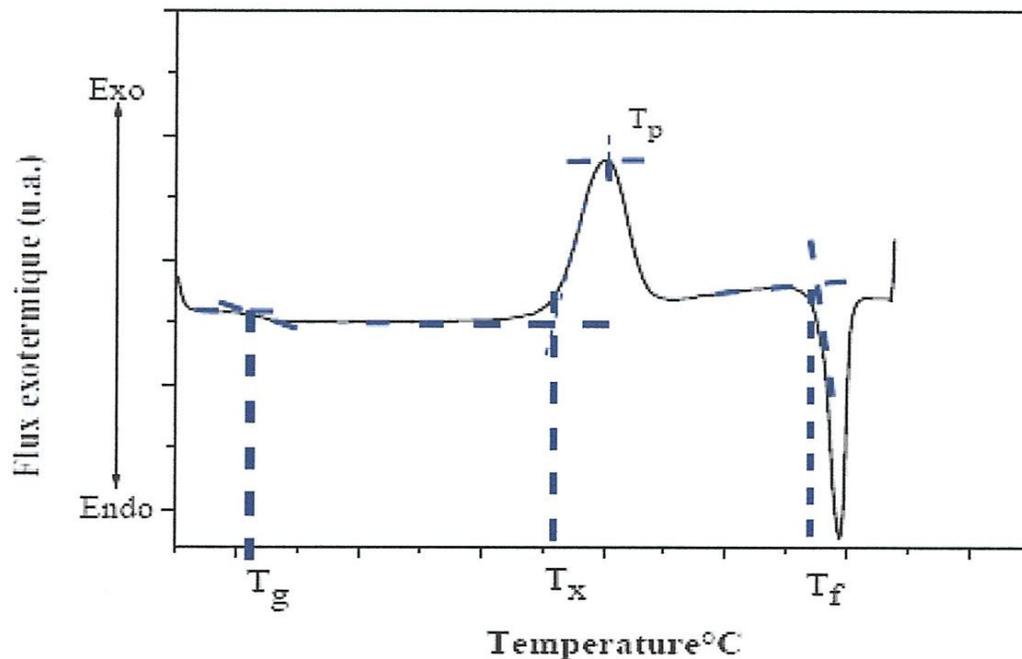
## I.5. L'état vitreux d'un verre

### I.5.1. Définition thermodynamique de l'état vitreux

Dans une démarche plus scientifique, il est nécessaire de passer de concept de verre au concept d'état vitreux, le mot état étant pris dans son sens thermodynamique. D'une manière générale, la définition de l'état vitreux s'est dégagée de l'étude de plus en plus approfondie des propriétés thermodynamiques et structurales du verre. Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence, cependant, cela ne suffit pas.

En effet, certains verres sont non transparents dans le visible, alors que certains cristaux, par exemple « le quartz ». Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique ou enthalpique différentielle d'un verre et d'un cristal (Figure I.2) [1-3], on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

- ♣ Une réaction endothermique : la transition vitreuse.
- ♣ Une réaction exothermique : la cristallisation.



**Figure I.2.** Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre :  $T_g$  est la température de transition vitreuse,  $T_c$  est la température de cristallisation.

Le verre est élaboré de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de cette trempe, lorsque l'on atteint la température de solidification  $T_s$ , deux phénomènes peuvent avoir lieu.

Si le liquide cristallise on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques (Figure I.1), telle que l'enthalpie ou le volume spécifique. Si la vitesse de refroidissement est suffisante pour éviter le phénomène de cristallisation, le liquide passe dans un état surfondu. De la baisse de température résulte un figeage progressif de la structure par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers un ordre de plus basse énergie libre. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée (à l'échelle de temps de la durée de l'expérience, typiquement 60 sec, le système se fige dans un état désordonné métastable vis-à-vis de son énergie libre : l'état vitreux).

Zarzycki [1], donne donc la définition d'un verre : le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux. La température de transition vitreuse, noté  $T_g$ , est la température où interviennent des changements assez brutaux de diverses propriétés du verre comme par exemple la densité, l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation non linéaire, la chaleur spécifique ou encore la viscosité. Elle correspond par convention à une viscosité du verre égale à  $10^{12}$  Pa.s, soit  $10^{13}$  Poises.

La valeur de  $T_g$  dépend toutefois de l'histoire thermique du verre. En effet, plus la vitesse de trempe est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. Ainsi, il serait plus correct de parler d'un intervalle des températures  $T_g$ , dont les bornes seraient fixées par les valeurs mesurées pour les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes. En outre, en raison de sa nature instable, le verre peut vieillir, c'est-à-dire voire varier dans le temps certains de ces grandeurs d'état. Ce phénomène sera favorisé à une température typiquement de l'ordre de  $0,8-0,9 T_g$ .

Très en dessous de  $T_g$ , on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide surfondu à la température de transition vitreuse. C'est en particulier le cas des silicates est plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieures à la température ambiante. La transition vitreuse a été surtout étudié du point de vue cinétique par l'intermédiaire d'une propriété physique, la chaleur spécifique ou l'indice de réfraction par exemple [2].

La description de la relaxation du verre conduit à admettre une dépendance du point de transition avec la durée de la mesure liée à un processus physique d'étude déterminé.

## I.6. Structure et vitrification

### I.6.1. Critère de Goldschmidt

En cherchant les conditions de vitrification pour les oxydes simples de formule stœchiométrique  $A_mO_n$  Goldschmidt a cru que le critère pouvait être le rapport  $r_a/r_c$  des rayons ionique du cation et de 1 ' 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 cristalochimie, pour des structures ioniques, ce rapport est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central, d'où l'intervalle proposé implique donc une coordination tétraédrique [1-7].

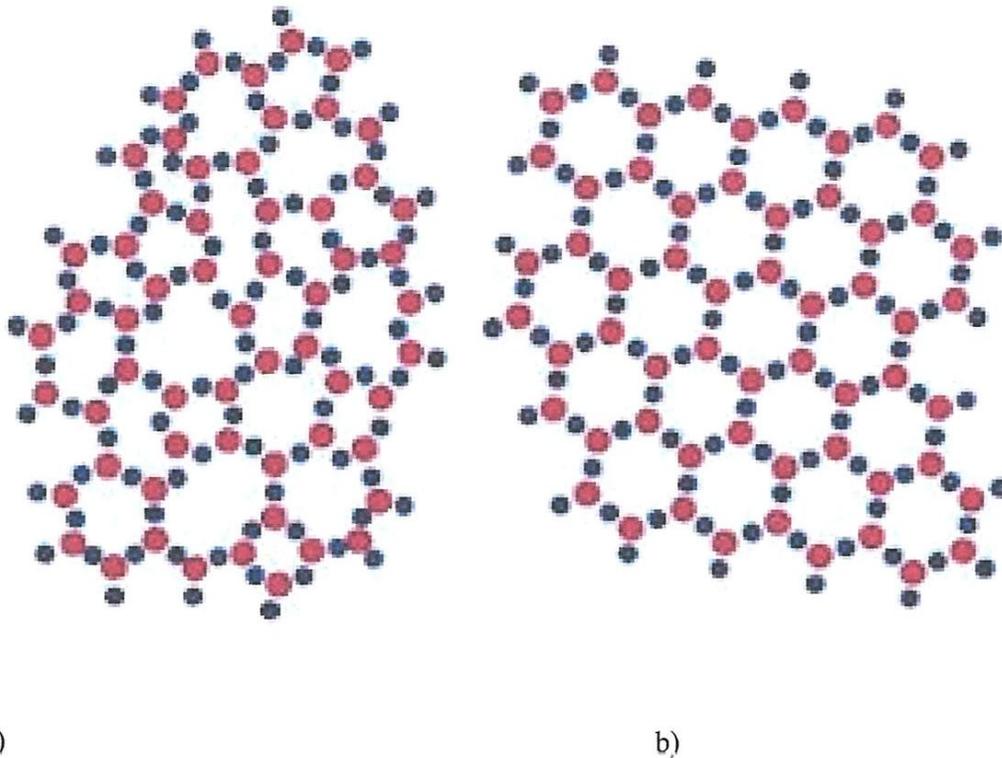
### I.6.2. Règles de Zachariasen

Un examen plus complet de différents cas montre que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde de BeO par exemple qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier. Zachariasen 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 la considération suivante :

a) les forces de liaisons interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblable, étant donné les propriétés mécaniques voisines des deux types de solides.

b) comme les cristaux, les verres doivent être formés par un « réseau » tridimensionnel étendu, mais le caractère diffus des spectres de diffraction 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.

Le désordre du réseau introduirait une distribution des forces de liaison ; 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.



**Figure I.3.** Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ● : Si, ○ : Oxygène [1].

Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble des règles suivantes :

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

Zachariasen a ensuite passé en revue les possibilités de vitrification suivant la stœchiométrie de l'oxyde. Les oxydes  $A_2O$  ou  $AO$  ne peuvent satisfaire aux règles précédentes et ne devraient donc pas former de verres. Et effectivement, aucun des oxydes des éléments des groupes I et II ne forme de verre.

Les règles 2, 3 et 4 sont satisfaites :

- a) Dans les oxydes  $A_2O_3$  lorsque les oxygènes forment des triangles autour des atomes A.
- b) Pour les oxydes  $AO_2$  et  $A_2O_5$  lorsque les oxygènes forment des tétraèdres.

c) Pour les oxydes  $AO_3$ ,  $A_2O_7$  lorsqu'ils forment des octaèdres.

Ne connaissant pas d'exemple de formation de verre dans ce groupe, Zachariasen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfaisant aux conditions de la règle 1 qu'il a rendue plus spécifique : {le nombre des oxygène entourant A doit être 3 ou 4}.

En examinant systématiquement les propriétés de coordinence des cations dans différentes oxydes cristallisés ; Zakariassen a conclu que seul  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$  et  $As_2O_3$  ont été réellement vérifiés. Ils satisfont tous aux règles. La structure de  $SiO_2$  et  $GeO_2$  étant basée sur des tétraèdres ( $AO_4$ ) et celle de  $B_2O_3$  et  $As_2O_3$  sur des triangles ( $AO_3$ ).

Dans les verres de silice pure, tous les ions  $O^{2-}$  qui sont liés à deux cations  $Si^{4+}$ , s'appellent des oxygènes pontant. L'insertion de l'oxyde  $Na_2O$  coupe la liaison, et les ions  $O^{2-}$  ne partageant plus qu'une seule liaison avec  $Si^{4+}$  s'appellent oxygène non pontant. Dans ce cas la silice joue le rôle d'un formateur de réseau, tandis que  $Na_2O$  agit tant que modificateur de réseau. Certains oxydes jouent suivant le cas, le rôle d'un formateur ou d'un modificateur, on les appelle oxydes intermédiaires [8].

**Tableau I.1.** Classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen [1].

Formateur	Modificateur	Intermédiaire
$SiO_2$	$Li_2O$	$Al_2O_3$
$GeO_2$	$Na_2O$	$PbO$
$B_2O_3$	$K_2O$	$ZnO$
$P_2O_5$	$CaO$	$CdO$
$As_2O_3$	$BaO$	$TiO_2$
$V_2O_5$		

Zachariasen a classé les oxydes selon leurs caractères ; comme le montre le tableau I.1 Le modèle de Zachariasen souffre de nombreuses exceptions, notamment les verres d'oxydes à base de coordination octaédrique comme les verres de titanates, ou encore des coordinance plus complexes comme les tellurites [9].

### I.7. La composition du verre

Certains éléments comme le silicium, contenu dans le sable, et le bore peuvent former un verre par leur seule combinaison avec de l'oxygène et par élévation à une très haute température. Ces oxydes sont appelés oxydes formateurs car ils forment le squelette du verre. On les combine avec d'autres éléments dits « modificateurs » (les fondants et les stabilisants).

Pour former le verre, on mélange les ingrédients à de l'eau et du calcin (débris de verre recyclé) selon des proportions très précises dans un four à 1 550°C en moyenne.

- Les fondants qui abaissent la température de fusion des oxydes formateurs (silice = 1730°C).
- Les stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant. [6]
- **Les oxydes formateurs (les vitrifiants)**

#### 1. La silice : (dioxyde de silicium $\text{SiO}_2$ ).

C'est le composant principal du verre qui représente environ 70% de la masse. Elle est l'élément formateur de réseau. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est à 1730°C. Elle entre dans la fabrication sous forme de sable dont les plus purs en contiennent 99,5 % (les sables quartzeux). Le sable de Fontainebleau, du fait de sa qualité, est très recherché pour la fabrication de verres d'optique et de cristal. Plus le pourcentage de silice est élevé et plus le coefficient de dilatation est faible ; donc, plus le verre est résistant.

#### 2. L'anhydride borique : (le bore ou borax anhydre $\text{B}_2\text{O}_3$ )

Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques ; il est aussi plus résistant à l'eau. Son point de fusion est à 2300°C. Il sert pour le travail de laboratoire (verre thermorésistant comme le Pyrex). Il possède aussi les propriétés d'un fondant.

#### 3. L'anhydride phosphorique : ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )

Employé dans le domaine de l'optique. La principale source au Moyen Age est les cendres de bois.

**Les oxydes modificateurs****1. Les fondants : (oxydes alcalins) :**

La silice permet d'obtenir un verre, mais son point de fusion est très élevé (1730°C).

En ajoutant des fondants, on abaisse cette température à 1400°C (économie d'énergie) et on facilite les possibilités de travail. Les fondants sodiques et potassiques ont été utilisés conjointement dès le moyen âge.

- L'oxyde de sodium (la soude  $\text{Na}_2\text{O}$ ) : Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes marines (ex : la salicorne) ou de nitre (grec = nitron). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation. Il est plus utilisé pour le verre industriel que pour le verre soufflé car il doit être constamment réchauffé lors du façonnage.
- L'oxyde de potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ) : Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes terrestres comme la fougère ; aujourd'hui, on utilise du salpêtre (nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$ ). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, mais il diminue sa résistance chimique. Il avantage le soufflage du verre car il augmente le temps de travail lors du façonnage.
- L'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) : Il est utilisé sous forme de dolomite (calcium+magnésium). Il n'est pas indispensable pour tous les verres, sauf le verre flotté, le verre à vitre et en gobeletterie. Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

**2. Les stabilisants : (oxydes alcalino-terreux)**

L'introduction d'un oxyde alcalin (fondant) a provoqué la rupture d'une liaison Si-O et l'apparition d'un oxygène "non pontant". Ceci a pour effet de fragiliser le réseau et d'augmenter la solubilité à l'eau.

- L'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) : se trouve sous forme de chaux (qui est le stabilisant le plus employé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de la magnésie). Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité, mais en excès il provoque une dévitrification. Il était utilisé au moyen âge pour les verres sodiques [7].
- L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) : Il augmente l'éclat et l'élasticité.
- L'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : (c'est un stabilisant et un colorant) souvent contenu dans les roches naturelles, il donne une teinte verdâtre. Il faut donc procéder à une décoloration

de cette teinte. Pour cela, on peut ajouter du bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) (savon des verriers).

- L'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) : entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre, il est plus agréable à couper et à travailler.

## 2. Les colorants :

Les verres sont le plus souvent teintés dans la masse ; cela signifie que l'on ajoute des oxydes métalliques pendant la fusion. Ils entrent en très faible proportion du mélange (ex: oxyde de cuivre pour du vert).

La coloration dans la masse est due à la présence dans le verre d'ions de métaux de transition [8].

## I.7. Classification des verres

### I.8.1. Verres naturels

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechsteins.

### I.8.2. Verres artificiels

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.

### I.8.3. Verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### A. Verre de silice :

Les verres de silice sont le plus important et représentent plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composé de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ) fondant à une température très élevée ( $1750-2000\text{C}^\circ$ ), constitué par un assemblage

désordonné de tétraèdre ( $\text{SiO}_4$ ). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure.

En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  m. Les verres de silice possèdent aussi une bonne isolation thermique.

Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de  $10^{-7}$  ( $\text{K}^{-1}$ ) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique. Les qualités optiques de la silice, la rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,... [11].

### **B. Verres sodo calciques :**

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70%mol de  $\text{SiO}_2$ , 20% mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de 10 (% mol.) de  $\text{CaO}$ . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électrique et en bouteille).

### **C. Verres de borates :**

Les verres de borates sont constitués de l'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuse verre industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates.

Les boro-aluminates du système  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique. La famille de borosilicate du système  $80\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de  $3 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) et leur bonne résistance chimique [1-7].

### **D. Verres de phosphates :**

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

Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' $\text{Er}^{3+}$ . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts).

Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour pallier à cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition.

Des séries de verres phosphatés ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique) [10].

### **E. Verres de Germinâtes :**

L'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières.

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

### **I.8.4. Verres d'oxydes lourds**

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes:  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ . Ils forment des verres avec des indices de réfractifs plus élevés et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à  $8\mu\text{m}$ . Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectives), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

### **I.8.5. Verres de Chalcogénures**

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As). Ils forment des verres binaires tel que  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  ou ternaires tel que  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3\text{Li}_2\text{S}$ . Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à  $30\mu\text{m}$ ). Ils possèdent également une température de ramollissement entre

100-300C° et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

### I.8.6. Verres d'Halogénures

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iode ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme:  $ZnCl_2$ ,  $BiCl_3$ ,  $CdCl_3$ , ou d'autres verres halogénés comme:  $ZnBr_2$ ,  $PbI_2$ . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [9].

### I.8.7. Verres de Fluorures

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F très voisin de l'ion  $O^{2-}$  ( $RF= 1,285$  ;  $RO^{2-} =1,35$ ). Les verres de  $BeF_2$  et les fluoroberylates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Beryllium Fluor) issus du système  $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$  ont été proposés. La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. [10] Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluors aluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de  $ThF_4$   $UF_4$   $MnF_2$   $ScF_3$ .

La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à  $1\mu m$  dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés. Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN:  $53ZrF_4 + 20BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3 + 20NaF$  ou le ZBLA:  $57ZrF_4 + 36BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3$ . Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm) [12].

### I.8.8. Verres Organiques

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de  $2\mu m$ . En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ( $1,5\mu m$ ) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse [10].

### I.8.9. Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales: a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  et  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  et le verre commercial  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . b) Alliage métal-métal: On a  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$ ,  $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$ ,  $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$ ,  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ . On a également  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$ .

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion [10-13].

### I.9. Les propriétés du verre

Les verres constituent un ensemble extrêmement varié de produits dont les propriétés sont innombrables. Celles-ci dépendent principalement de la composition, mais également des traitements subis par le matériau, notamment thermiques.

La caractéristique commune à un grand nombre de verres est leur isotropie due à leur nature amorphe, non cristalline, ce qui implique l'absence d'ordre au moins à moyenne et longue distance. Les propriétés qui en résultent et l'amélioration continue de leur connaissance ont permis de multiplier les applications du verre :

❖ **Les propriétés optiques:** la plupart des verres sont transparents, mais tous interagissent avec la lumière ; La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les notions de transmission et réflexion qui en découlent.

Si l'on y ajoute l'absorption, la diffusion et la dispersion de la lumière, on a une description assez complète de l'interaction entre le verre et la lumière.

Certains composants du verre peuvent absorber sélectivement une ou plusieurs longueurs d'onde de la lumière blanche : la conséquence en est la couleur des verres.

Cette couleur dépend : de l'élément introduit, de sa forme (degré d'oxydation des ions, précipités), des interactions entre éléments :

$\text{Co}^{2+}$  = bleu dans un verre sodocalcique, rose dans un borosilicate

$\text{Cu}^{2+}$  = bleu ciel

$\text{Cr}^{2+}$  = vert

$\text{Fe}^{2+}$  = vert bouteille

$\text{Fe}^{3+}$  = peu coloré

$\text{Mn}^{2+}$  = rose

Précipités d'Or ou de Cuivre = rouge

Précipités d'argent = jaune

❖ **Les propriétés mécaniques :** le verre est fragile, mais avant de casser, il a un comportement élastique ; Le verre est un matériau fragile, qui, après rupture, présente un faciès conchoïdal. On trouve de nombreux paramètres permettant de décrire les qualités et les défauts du verre dans toutes les situations de mise sous contrainte : Le module élastique ou module d'Young (E), qui caractérise la déformation du verre avant la rupture, la contrainte à la rupture (s) la ténacité (K1c) ou facteur critique d'intensité de contrainte la corrosion sous contrainte : l'altération par l'eau d'une fissure augmente sa vitesse de propagation, la fatigue du verre : soumis à des traitements cycliques, un verre peut se fragiliser par modification des défauts de surface (taille, nombre) la dureté qui caractérise d'aptitude d'un verre à rayer (ou être rayé par) un autre matériau. Sur l'échelle des minéralogistes (échelle de Mohs), elle est voisine de 6. Les basaltes sont des matériaux particulièrement durs. Ils sont présents dans notre environnement depuis des milliers voir des millions d'années, parfois en milieu marin [3].

❖ **Les propriétés chimiques :** Même très lentement, le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse ; Au XVIIIème siècle, Lavoisier mettait en évidence l'altérabilité chimique des verres. Celle-ci dépend fortement de la composition du verre d'une part, et de la solution altérante d'autre part (un verre standard ne résiste pas à l'acide fluorhydrique).

Les mécanismes d'altération sont, dans la plupart des cas, très lents à température ambiante et souvent assimilables à ceux des silicates naturels. Le comportement d'un verre vis à vis de l'altération aqueuse est caractérisé par:

La vitesse initiale maximale d'altération ( $V_0$ ) et les concentrations à saturation qui correspondent à un équilibre entre la solution et le verre, et la vitesse résiduelle induite. Ces valeurs dépendent des paramètres intrinsèques du verre :

- La composition chimique
- La surface développée

Caractérisation chimique et des conditions de l'essai :

- La température, le pH et la composition de la solution lixivante.

❖ **Les propriétés thermiques :** Chaleur massique et dilatation thermique font du verre un bon isolant thermique.

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 ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour un verre sodocalcique ;  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour un borosilicate) et la caractérisation thermique.

On peut également mentionner la résistance au choc thermique :

C'est la plus grande différence de température à laquelle le matériau peut être soumis sans casser (un borosilicate (Pyrex) est moins sensible qu'un verre sodocalcique).

❖ **Les propriétés électriques :** À basse température, le verre est isolant. Lorsqu'on le chauffe suffisamment, il devient conducteur d'électricité. C'est également un bon diélectrique et il résiste bien aux forts champs électriques [11].

❖ **La viscosité :** La viscosité peut être définie comme le frottement interne des liquides. Elle est mesurée en poise, le poise étant la viscosité dynamique d'un liquide opposant une résistance d'une dyne au glissement dans son plan d'une surface plane d'un centimètre carré, avec un gradient de vitesse d'un centimètre par seconde et par centimètre. Elle est désignée, par la lettre grecque  $\eta$ . Son inverse, utilisé dans certains calculs,  $\gamma$ , est la fluidité  $\phi$ .

La viscosité est la caractéristique la plus importante des verres. Sa connaissance est indispensable à leur élaboration et à leur utilisation. Elle conditionne, en particulier, tous les procédés de façonnage. Quelques valeurs de viscosité exprimées en logarithme décimal et les températures correspondantes [12].

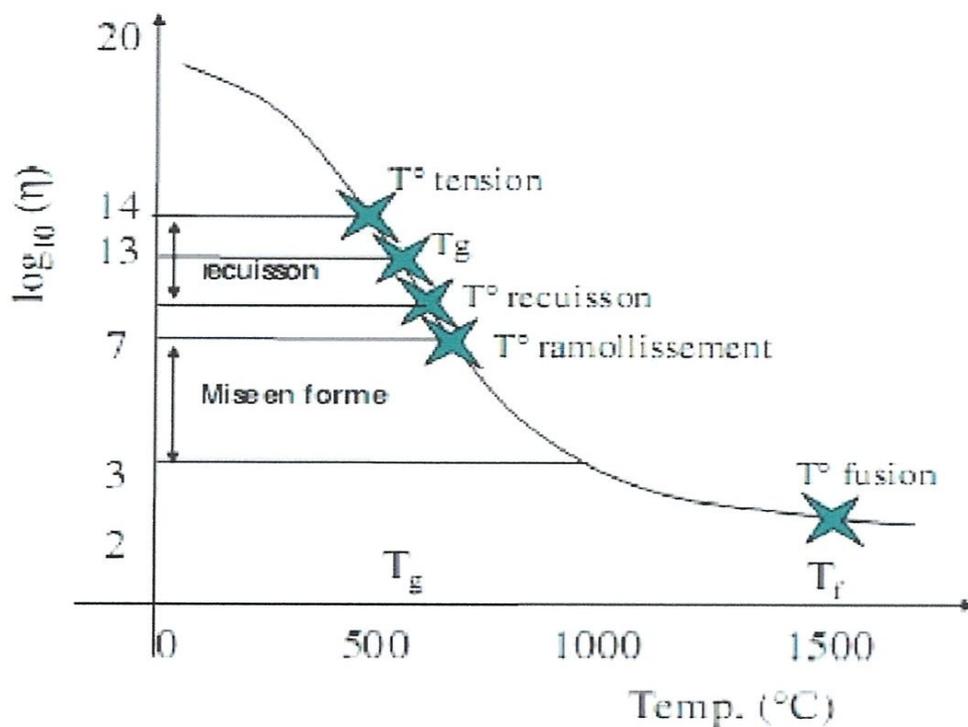


Figure I.4. Variation de la viscosité en fonction de la température.

Tableau I.2. Points fixes de la viscosité.

Désignation des points fixes	Equivalent anglo-saxon	$\eta$ (Poise)
Température de fusion	Melting point	$10^2$
Température de travail	Working point	104
Température d'enfoncement	Sink point	104.22
Température d'écoulement	Flow point	105
Température de ramollissement (point de Littleton)	Softening point (Littleton's point)	107.6
Température de ramollissement dilatométrique	Dilatometric point	1011.3
Température de recuisson	Annealing point	1013
Température de transition	Transition point	1013
Température de tension	Strain point	1014.5

❖ **La tension superficielle** : Elle joue un rôle important dans les étapes de fabrication du verre [13].

### I.10. Usages du verre

Utilisé depuis des millénaires, maîtrisé depuis des siècles, le verre est un matériau riche en potentiel.

La meilleure connaissance de ses propriétés et la maîtrise des moyens de fabrication permettent les usages les plus divers.

Des conditions particulières de préparation permettent d'obtenir des verres blindés, anti-rayure, anti-feu, colorés, anti-réflexion, photochromes, isolants phoniques ou thermiques...

Les utilisations du verre sont aussi multiples que ses propriétés le permettent.

Il y a d'abord les usages courants :

- ❖ Vaisselle, récipients
- ❖ Vitres et bâtiments en verre
- ❖ Optique
- ❖ Décoration
- ❖ Verrerie de laboratoire, etc.

On utilise également le verre dans des applications moins « évidentes » :

- Utilisation des fibres optiques pour la télécommunication : souvent constituées d'une âme et d'une enveloppe en verre dont les indices sont choisis pour guider la lumière le long de la fibre.
- Isolation par fibres de verre.
- Vitrocéramiques pour les plaques de cuisson.
- Verres de scellement en électronique : en utilisant des verres dont les points de fusion sont de plus en plus bas, il est possible de déposer plusieurs couches de verre isolantes de faible épaisseur sur des circuits électroniques.
- Verres dentaires : les prothèses céramiques sont principalement constituées de verre.
- Bioverres : certains verres à base de phosphates sont utilisés comme « colle » dans la pose de prothèses osseuses.
- Vitrification des déchets... [14].

**I.11 Conclusion**

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes, le verre est donc bien présent en grande quantité dans notre quotidien mais aussi dans divers domaines scientifiques.

Il est composé dans la plupart des cas d'oxyde de silicium en majorité, mais il existe d'autres types de verres à partir d'espèces chimiques différentes.

La fabrication du verre nécessite des fours de très grande puissance, pouvant parfois atteindre 1500 °C afin de permettre au mélange de rentrer en fusion. Le verre possède des propriétés physico-chimiques très particulières.

Il existe plusieurs familles des verres tel que, les verres d'oxydes, les verres de chalcogénures, les verres d'halogénures, les verres de fluorures, les verres de chlorures et les verres de phosphates.

Dans le chapitre suivant, nous allons détailler les verres de borophosphates qui feront l'objet de notre étude.

## Chapitre II : Matériau étudié et techniques expérimentales

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons détailler le matériau étudié : préparation, composition, la matière première utilisée,

Les pourcentages d'oxydes et la méthode de préparation de ces verres de borophosphates.

Ensuite, les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des verres seront exposées à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR et l'analyse thermique (DSC).

## II.2. Généralités

### II.2.1. Les verres de phosphates

Les verres de phosphates présentent deux propriétés physicochimiques remarquables : des températures caractéristiques basses, ainsi que des coefficients de dilatation thermique élevés.

En effet, la plus faible réticulation du réseau due à la penta valence du phosphore explique ce défaut de rigidité et donc ces propriétés. Les températures caractéristiques basses des phosphates présentent un atout majeur puisqu'elles permettent d'élaborer ces verres dans des gammes de températures bien plus faibles que celles des verres de silicates et de fluorures, ce qui simplifie la mise en œuvre technologique en réalisant une économie d'énergie non négligeable. Néanmoins, les verres de phosphates sont également caractérisés par une faible résistance chimique comparée à celle des silicates. La présence d'entités structurales contenant des oxygènes non pontants est la principale cause de la nature hygroscopique de ces verres. En effet, ces atomes vont interagir avec l'humidité de l'air pour former l'acide phosphorique.

Les verres de phosphates peuvent être utilisés pour le scellement de verres, céramiques, métaux et composites. En effet, ces verres possèdent de basses températures de fusion, de faibles viscosités et de grands coefficients de dilatation thermique, ce qui est adapté aux matériaux de scellement.

Les verres phosphates peuvent être élaborés par des techniques classiques et, généralement, à des températures inférieures à celles des silicates. A l'état fondu, les liquides sont fluides, ce qui facilite l'affinage des verres mais, en revanche, ils sont chimiquement très

agressifs et corrodent facilement les creusets Barz, 1996 [18], même constitués de métaux nobles Campbell, 1995 [6] conduisant ainsi à une contamination notable des objets formés.

### II.2.2. Les verres de borophosphates

Les verres de borophosphates ont une importance dans la chimie structurale, ils sont utilisés en catayse hétérogéné et en technologies photoniques. Les borates et les phosphates révèlent une construction compliquée qui augmente la tendance à créer des unités anioniques poly-nucléaires [15]. La construction d'anions dans le tétraèdre de bore et d'oxygène et dans le phosphore tétraèdre d'oxygène avec plusieurs unifications, dans les verres de borophosphate, est d'une grande importance en raison de leurs utilisations dans le plasma d'affichage à plasma (PDP) et les matériaux de scintillation. La durabilité chimique, la stabilité thermique et mécanique des verres phosphatés sont améliorées par l'ajout de  $B_2O_3$  à un réseau de phosphate [16].

## II.3. Procédure expérimentale

### II.3.1. Préparation des verres à base de borophosphate ( $P_2O_5$ - $B_2O_3$ )

Les verres, et ainsi le choix des constituants et leur concentration ont été élaborés selon une approche prédictive basée sur la littérature et les bases de données existantes. Les conditions de synthèse par fusion-refroidissement sont adaptées aux différentes compositions de verres, soit par le choix de température de fusion et de recuit.

#### II.3.1.1 Produits de départ

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre.

Les matières premières :

- $NH_4H_2PO_4$  (Carlo Erba RPE),
- $H_3BO_3$  (Aldrich, 99.99% purity),
- ZnO (Aldrich 99.99% purity),
- $MnCO_3$  (Aldrich, 99.99% purity),
- $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99.99% purity),
- $Eu_2O_3$  (Aldrich, 99.99% purity).

Ont été bien mélangées et homogénéisées afin d'avoir de bons verres.

### II.3.2. Elaboration des verres

La méthode de synthèse des échantillons vitreux dépend également de la composition étudiée. En particulier, la température de fusion varie selon les produits de départ utilisés.

D'une manière générale, les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Les précurseurs sont mis à fusion à 1300 °C dans un creuset en Alumine dans le four de synthèse Linn High Therm VMK 1800 pendant 3 heures.

Le verre obtenu après l'étape de fusion est directement introduits dans le four pour subir le recuit qui est une étape indispensable, celle-ci consiste à éliminer les microbilles de gaz issues de la dissociation des composantes de la charge et de l'atmosphère du four.

Le recuit sur nos échantillons de verre élaborés à été effectué à une température de 400°C pendant 6 heures.

Les compositions molaires, pondérales et les matières premières utilisées pour les fusions de ces verres sont présentées aux tableaux II.1, II.2, II.3 et II.4.

**Tableau II.1.** : Composition molaire des verres de borophosphates (mol %)

Verre N°	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MnO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total(%)
1	67,5	00,00	30,00	2,00	0,25	0,25	100
2	67,00	00,00	30,00	2,00	0,50	0,50	100
3	66,00	00,00	30,00	2,00	1,00	1,00	100
4	56,00	10,00	30,00	2,00	1,00	1,00	100
5	33,00	33,00	30,00	2,00	1,00	1,00	100
6	00,00	66,00	30,00	2,00	1,00	1,00	100
7	57,00	10,00	30,00	2,00	00,00	1,00	100

**Tableau II.2 :** Composition pondérale des verres de borophosphates (Wt %)

Verre N°	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MnO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total (%)
1	77,70	00,00	19,80	1,20	0,70	0,60	100
2	76,60	00,00	19,80	1,20	1,32	1,26	100
3	66,98	00,00	19,80	1,20	2,60	2,48	100
4	66,98	5,86	20,56	1,20	2,76	2,62	100
5	45,80	22,60	24,00	1,40	3,20	3,00	100
6	00,00	58,77	31,22	1,81	4,20	4,00	100
7	69,26	5,96	20,89	1,21	00,00	2,67	100

**Tableau II.3 :** La masse de chaque oxyde utilisé dans les compositions (un mélange total de 10g)

Verre N°	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MnO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total (g)
1	7,77	00	1,98	0,12	0,07	0,06	<b>10</b>
2	7,66	00	1,98	0,12	0,13	0,12	<b>10</b>
3	7,44	00	1,98	0,12	0,26	0,24	<b>10</b>
4	6,69	0,58	2,05	0,12	0,27	0,26	<b>10</b>
5	4,58	2,26	2,40	0,14	0,32	0,30	<b>10</b>
6	00,00	5,87	3,12	0,18	0,42	0,40	<b>10</b>
7	6,93	0,59	2,10	0,12	00,00	0,26	<b>10</b>

**Tableau II.4 :** Les quantités des matières premières utilisées dans les compositions en grammes :

Verre N°	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ZnO	MnCO <sub>3</sub>	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total (g)
1	12,58	00	1,98	0,20	0,18	0,06	<b>15,00</b>
2	12,40	00	1,98	0,20	0,34	0,12	<b>15,04</b>
3	12,05	00	1,98	0,20	0,69	0,24	<b>15,16</b>
4	10,83	1,03	2,05	0,19	0,72	0,26	<b>15,08</b>
5	07,42	4,00	2,40	0,23	0,85	0,30	<b>15,20</b>
6	00,00	10,48	3,10	0,30	1,10	0,40	<b>15,38</b>
7	10,80	1,04	2,10	0,24	00,00	0,26	<b>14,44</b>

## II.4. Techniques de caractérisation

### II.4.1. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde supérieure à celle du spectre visible mais plus courte que celle des micro-ondes.

#### II.4.1.1. Le but de la spectroscopie

Le but de toute spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis) est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde.

La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde. C'est, par exemple, le principe de fonctionnement des spectromètres UV-Vis.

#### II.4.1.2 La théorie de spectrométrie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300  $\mu\text{m}$ , mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  soit en nombre d'onde de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $670\text{ cm}^{-1}$ .

$$\text{la longueur d'onde ( } \mu\text{m )} = \frac{1}{\text{nb d'onde (cm}^{-1}\text{)}} \times 10000$$

Equation : relation entre longueur d'onde et nombre d'onde

Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types

Principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation
- Vibrations de déformation angulaire

En effet, lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique, donnent lieu à des bandes d'absorption IR.

Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. D'autres bandes, d'intensité moindre, peuvent se produire à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égales à leur somme ou leur différence : elles correspondent à des harmoniques ou à des bandes de combinaisons. Le spectre résultant est donc souvent complexe [16].

- **Vibration de valence et vibration de déformation**

On appelle vibration de valence ou élongation, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques : c'est le cas de  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}_2$ . Dans ces conditions on observe des bandes : Nous les mentionnons celles qui présentent le plus grand nombre d'ondes et donc qui nécessitent l'absorption de l'énergie la plus forte est toujours la vibration asymétrique. Elles se trouvent dans la zone du spectre IR de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrations de déformations plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "empreinte digitale" ( $1600$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique [17].

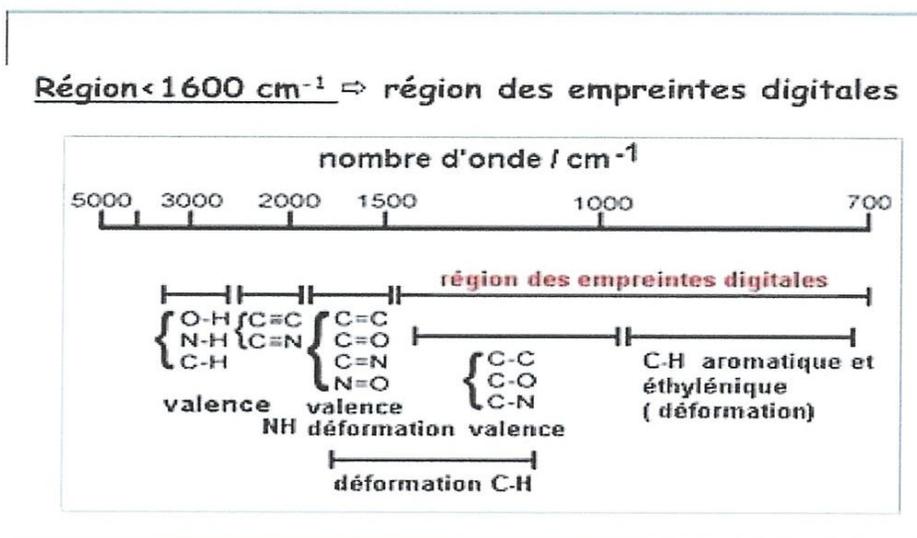


Figure II.1. Exemples des vibrations fondamentales des groupements fonctionnels.

### II.4.1.3. La spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie ou spectrométrie est l'étude expérimentale des spectres électromagnétiques par des procédés, d'observation et de mesure avec décomposition des radiations en ondes monochromatiques. La spectroscopie s'intéresse en général au spectre d'absorption ou au spectre d'émission d'un objet.

Les verres sont partiellement transparents dans l'infrarouge. Comme le spectre d'absorption dans ce domaine de fréquences dépend principalement des interactions des atomes avec leurs plus proches voisins, la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme complémentaire des études structurales par diffraction X.

Les méthodes de spectroscopie infrarouge furent, d'autre part, appliquées avec succès pour élucider le mode d'insertion de l'eau dans le réseau vitreux.

Dans l'infrarouge lointain, le spectre d'absorption des verres contenant des cations modificateurs se caractérise par une bande d'absorption, autour de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , dont la fréquence peut être assimilée à la fréquence du mouvement de ces ions. Dans le cas des verres de borates ou de silicates alcalins, la déconvolution de cette bande d'absorption révèle deux pics de fréquence. On en conclut que les sites qui accueillent les ions alcalins sont répartis en deux populations distinctes.

La population la plus nombreuse, correspondant au pic le plus élevé, est constituée des sites dans lesquels la densité électronique est forte, ce qui induit une liaison partiellement covalente. Le second pic, de plus basse fréquence, correspond aux sites où la densité électronique est plus faible et où la liaison est de caractère plus ionique. On a proposé d'interpréter ce résultat sur la base du modèle structural à deux réseaux interconnectés de Greaves [8].

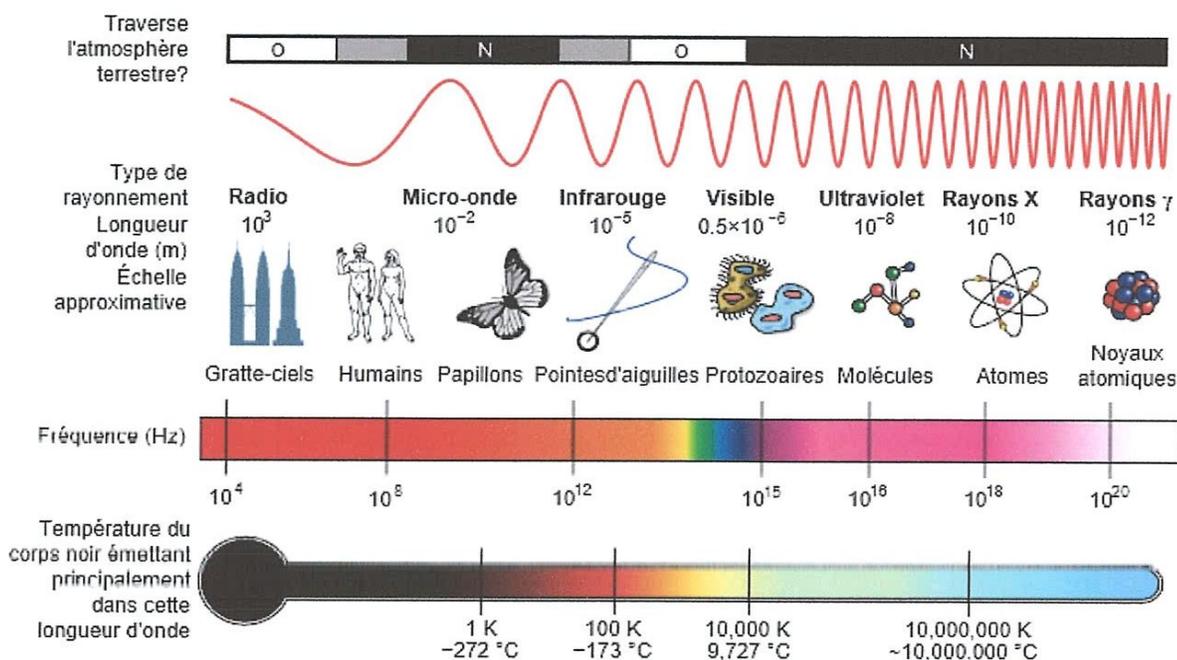


Figure II.2. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue. Pour des raisons tant historiques que physiques, on le divise en plusieurs grandes classes de rayonnement, qui s'étudient par des moyens particuliers à chacune d'entre elles.

Le rayonnement électromagnétique désigne une forme de transfert d'énergie linéaire. La lumière visible est un rayonnement électromagnétique, mais ne constitue qu'une petite tranche du large spectre électromagnétique.

La propagation de ce rayonnement, d'une ou plusieurs particules, donne lieu à de nombreux phénomènes comme l'atténuation, l'absorption, la diffraction et la réfraction, le décalage vers le rouge, les interférences, les échos, les parasites électromagnétiques et les effets biologiques.

Le rayonnement électromagnétique peut être décrit de manière corpusculaire comme la propagation de photons (boson vecteur de l'interaction électromagnétique), ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique. Il se manifeste sous la forme d'un champ électrique couplé à un champ magnétique [18].

#### II.4.1.4. Principe de la spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer.

La lumière passe par un interféromètre de Michelson un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes (« l'interférogramme », la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique [7].

### II.4.1.5. La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent (généralement une solution mais peut aussi se faire sur des lames de verre).

Cette loi dit que si un faisceau de photon d'intensité initiale  $I_0$  traverse une cuve de longueur  $l$  (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration  $C \text{ mol.L}^{-1}$ , l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme valeur :

$$I = I_0 \cdot \exp(-k \cdot l \cdot c)$$

**K** : est appelé le coefficient molaire d'absorption.

**$I_0$**  : l'intensité de la lumière incidente.

Cette relation possède des domaines de validité. On peut dire qu'elle est vérifiée lorsque la solution est de concentration inférieure à cent milli moles par litre :  $C < 100 \text{ mmol/L}$ .

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmission ( $T$ ), telle que

$$T = I / I_0, \text{ souvent exprimée en pourcentage.}$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-Visible, définie par :

$$A = \log(I_0 / I) = -\log T$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme :

$$A = e \cdot l \cdot c$$

Avec :

- $A$  : absorbance
- $e$  : le coefficient d'absorption molaire en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- $l$  : la largeur de cuve en cm
- $c$  : la concentration de la solution en mol/L

Ou est appelé coefficient d'absorbance (anciennement coefficient d'extinction molaire) [19].

### II.4.1.6. Avantages et inconvénients

Un spectromètre à TF possède deux principaux avantages, comparé à un spectromètre à balayage (dispersif) :

- l'avantage multiplexe, venant du fait que l'information concernant toutes les longueurs d'onde est recueillie simultanément. Ceci résulte en un plus haut rapport signal sur bruit pour un temps de balayage donné, ou un temps de balayage plus court pour une résolution donnée.
- le débit, Cela résulte du fait que, dans un instrument dispersif, le monochromateur Possède une ouverture d'entrée et une de sortie, ce qui restreint la quantité de lumière qui passe à travers. Le débit de l'interféromètre est lui uniquement déterminé par le diamètre du faisceau collimaté en provenance de la source.
- Une grande précision en longueur d'onde.

On peut également citer quelques autres avantages mineurs comme une moindre sensibilité à la lumière parasite, ou l'« avantage de Combes » (meilleure précision sur les longueurs d'onde), mais aussi comme inconvénient que la spectroscopie IR'IT' ne peut pas utiliser des techniques de filtrage électronique avancées, ce qui a tendance à rendre son rapport signal sur bruit inférieur à celui des techniques dispersives [20].

### II.4.2. les Rayons X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,001 nanomètre et 10 nanomètres ( $10^{-12}$  m et  $10^{-8}$  m), correspondant à des fréquences de 30 pétahertz à 300 exahertz ( $3 \times 10^{16}$  Hz à  $3 \times 10^{20}$  Hz). L'énergie de ces photons va d'une centaine d'ev (électron-volt), à environ un MeV.

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres).

### II.4.2.1. Protocole expérimental

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction.

Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

### II.4.2.2. La production des rayons X

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infra-rouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques :

- Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing.
- Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire) [21].

### II.4.3 Analyse thermique

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique.

L'analyse thermique peut être simple ou différentielle selon que la mesure de la grandeur physique considérée est effectuée directement ou par comparaison avec le comportement d'un échantillon de référence ne subissant pas de modification de la grandeur physique dans le domaine de température.

L'analyse thermique peut être aussi statique ou dynamique selon que la mesure est effectuée en régime isotherme ou bien pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon [22].

L'analyse thermique regroupe différentes techniques qui sont généralement classées en 3 grandes familles :

- Analyse calorimétrique différentielle, DSC
- Analyse thermogravimétrique, ATG
- Analyse thermique différentielle, ATD

#### II.4.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

La Calorimétrie Différentielle à Balayage est la méthode d'analyse thermique la plus employée. Les appareils DSC NETZSCH fonctionnent avec le principe du flux de chaleur et sont caractérisés par un chauffage homogène et symétrique en trois dimensions.

Les capteurs d'une grande sensibilité calorimétrique, d'une faible constante de temps et d'une enceinte échantillon sans condensation dans la cellule DSC garantissent une grande sensibilité de détection, une grande stabilité et des lignes de base reproductibles durant tout le cycle de vie de l'appareil; des caractéristiques idéales pour des applications en recherche, en université, en développement de matériau et en contrôle qualité couronnées de succès[22].

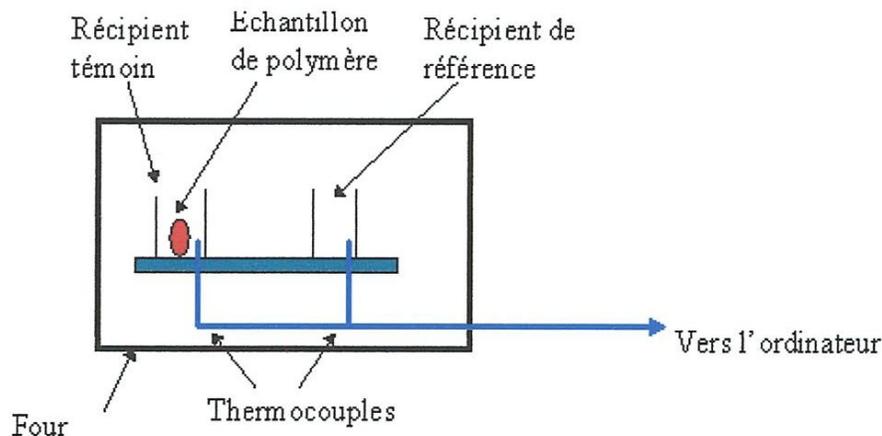


Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un appareil DSC

### a) Principe

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, vous mettez votre échantillon de verre. L'autre, que vous laissez vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de verre représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence.

La présence de cette matière supplémentaire et son « inertie thermique » font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Dans les grandes lignes, voici ce que nous faisons lors d'une manipulation DSC : Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four). Sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence [23].

- **La température de fusion ( $T_f$ )**

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un verre, si nous continuons à chauffer notre verre après son point de cristallisation  $T_c$ , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

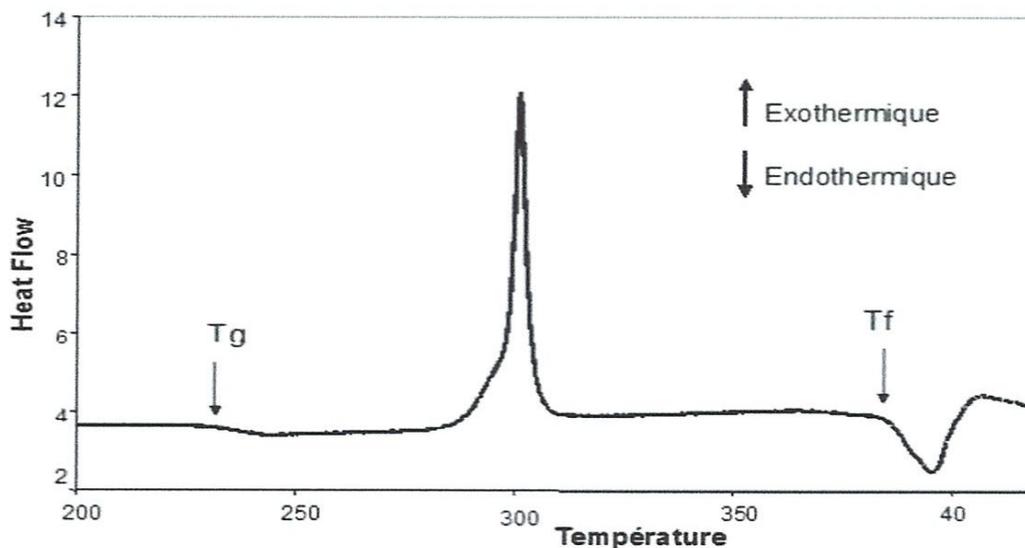


Figure II.4. La température de fusion ( $T_f$ ).

- **La capacité de chaleur**

Nous pouvons apprendre beaucoup de cette courbe. Imaginons que nous voulions chauffer un matériau. Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le matériau en fonction de la température.

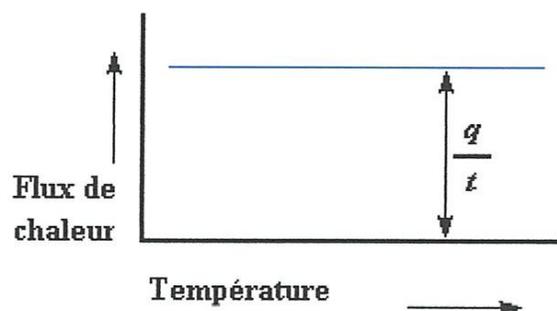


Figure II.5. Flux de chaleur en fonction de la température.

#### II.4.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle, ou ATD est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température 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 a connu ses premières applications au verre en 1916 pour l'étude du refroidissement d'un verre à glace et elle fut utilisée plus largement quelques années plus tard dans les travaux de Tool et ses collaborateurs sur les effets thermiques apparaissant dans le domaine de transformation. Depuis, l'analyse thermique différentielle a connu une très large utilisation dans la recherche et la technologie verrières. Après un bref rappel du principe de la méthode, nous considérerons successivement les applications suivantes :

- Etude des réactions chimiques apparaissant pendant la préparation du verre.
- Etude des phénomènes thermiques du domaine de transformation.
- Etude des changements de phase : démixtion, dévitrification.

### a) Principe

L'ATD est une technique qui utilise le chauffage (ou le refroidissement) d'une substance à analyser et d'une substance inerte (référence) afin d'enregistrer la différence de températures ( $\Delta T$ ) entre les deux. Le graphique obtenu s'appelle la courbe thermique différentielle qui provient du changement de composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon.

Avec la différence de températures observée entre l'échantillon et la référence, on peut faire un graphique de cette différence en fonction du temps ou en fonction de la température. Quand la température de notre échantillon augmente plus vite que celui de la référence, nous obtenons une réaction exothermique. Au contraire, si la température de notre échantillon prend plus de temps à augmenter en comparaison avec la référence, nous avons donc une absorption de température et notre pic est donc endothermique [24].

### b) Description de l'appareillage

Les appareils utilisés pour l'A.T.D. peuvent se répartir en plusieurs catégories :

- Les appareils qui permettent de faire seulement une analyse qualitative : ils sont de construction simple, ont une très bonne résolution et une bonne précision de température.
- Les appareils qui permettent de faire une analyse quantitative : ils donnent des résultats très reproductibles et la possibilité de relier la hauteur ou l'aire du pic à la quantité de substance réagissante.
- Les appareils qui permettent de faire des mesures calorimétriques. Quoique plus complexes que les précédents, ils sont basés sur le même principe d'une mesure différentielle [25].

#### II.4.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donnée.

La méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG) ne fournit que la variation de masse de l'échantillon. En couplant l'analyse thermique différentielle (DTA) à la mesure thermogravimétrique, l'effet thermique correspondant est associé et est mesuré simultanément.

### a) Principe

La technique de la thermogravimétrie repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme) soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe .

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes enregistrées, ensuite, par un système d'acquisition.

La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (verre, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques.

### b) Description de l'appareillage

Les instruments NETZSCH pour la thermogravimétrie ont une conception compacte et sont équipés de balances électroniques hautes résolutions. La conception avec chargement de l'échantillon par le haut (top-loading) permet une utilisation facile et une mesure directe de la température sous l'échantillon. Presque toutes les thermo balances NETZSCH sont étanches au vide et permettent la mesure des variations de masse sous atmosphères définies [25].

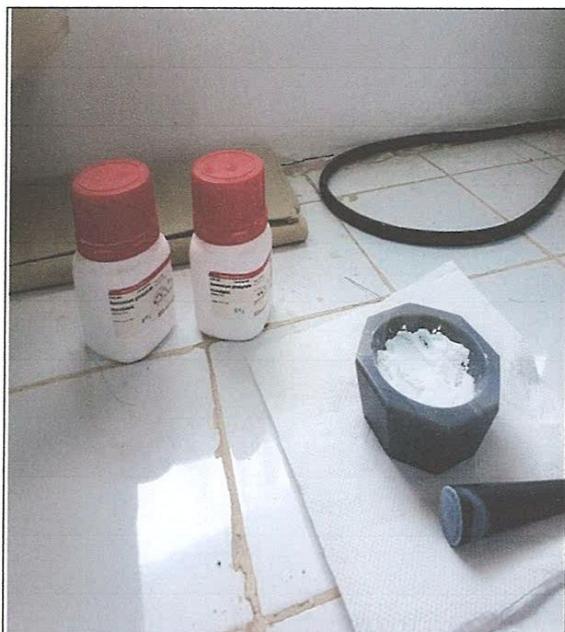
## II.4.4. La fusion

### II.4.4.1 Protocole

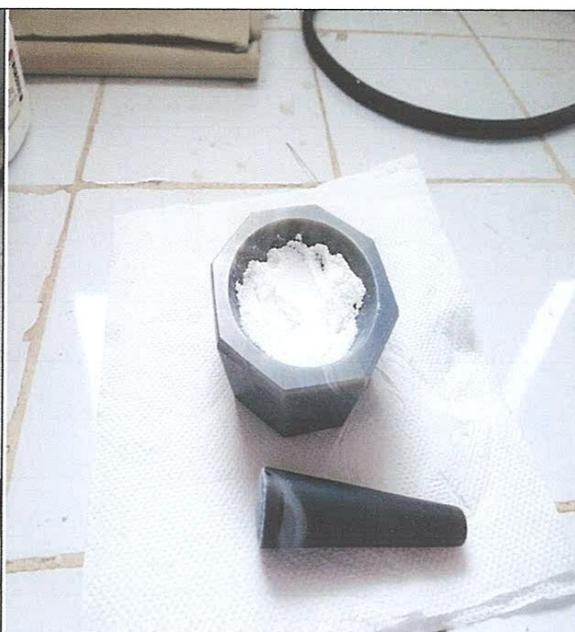
Nous préparons le matériau (verre) que nous mélangeons à base de pentoxyde de phosphore de oxyde de zinc et de bore ( ce forme de poudres ) Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange de 10g sont calculées, pesées, mélangées et broyées intimement pour une meilleure homogénéisation puis placées dans un creuset d'alumine.

On procède d'abord à la fusion complète du mélange. Le mélange fondu est homogénéisé puis nous mettons le mélange dans le four à 1300 ° C pendant 3 heures.

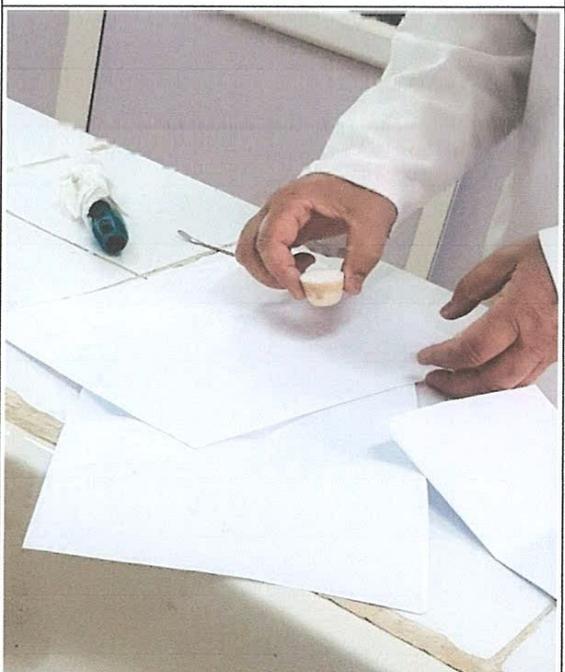
Le creuset en alumine est retiré du four après 3 heures à 1300 °C, puis coulé (versé) sur un matériau réfractaire (des galettes de verres).



(A)



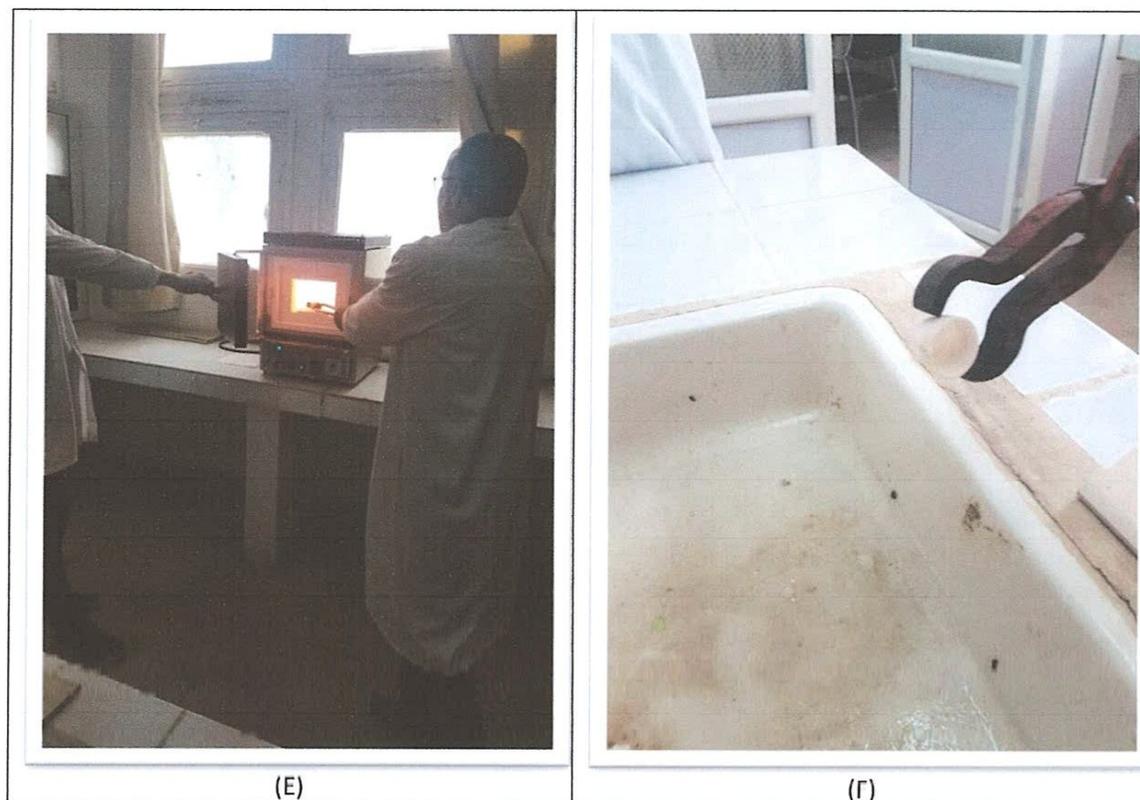
(B)



(C)



(D)



**Figure II.6.** Des photos montrant les étapes de la fusion du verre

## II.5. Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre, les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation et l'analyse de ces verres à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse thermique (DSC).

Ainsi, nous avons pu préparer et élaborer des verres de borophosphates (avec des concentrations différentes) à base de  $P_2O_5$  et  $B_2O_3$  à  $1300^\circ C$  pendant 3h.

# Chapitre III : Résultats et Discussions

### III. Introduction

L'ensemble des résultats de diffraction des rayons X, de spectroscopie IR et de l'analyse thermique (DSC) est présenté dans ce chapitre.

Ainsi, l'interprétation et la discussion de ces résultats seront détaillées dans cette partie.

#### III.1. Résultats des rayons X

Les diagrammes des rayons X sur l'ensemble des échantillons ont été réalisés sur un diffractomètre panalytical x'pert powder type : pw 3040/60 de l'université de Constantine 1.

Ces résultats montrent bien le caractère amorphe (bosse amorphe) de ces matériaux.

Le verre contrairement au cristal présente un désordre qui peut être observé en diffraction x.

En effet, les spectres de DRX présentent des larges bosses (halos) créés par des distributions de raies liées au désordre structurale, avec l'absence de raies discrètes caractérisant une substance cristalline. Ce qui confirme le caractère amorphe des échantillons synthétisés

Les résultats de ces mesures sont représentés par la figure III.1.

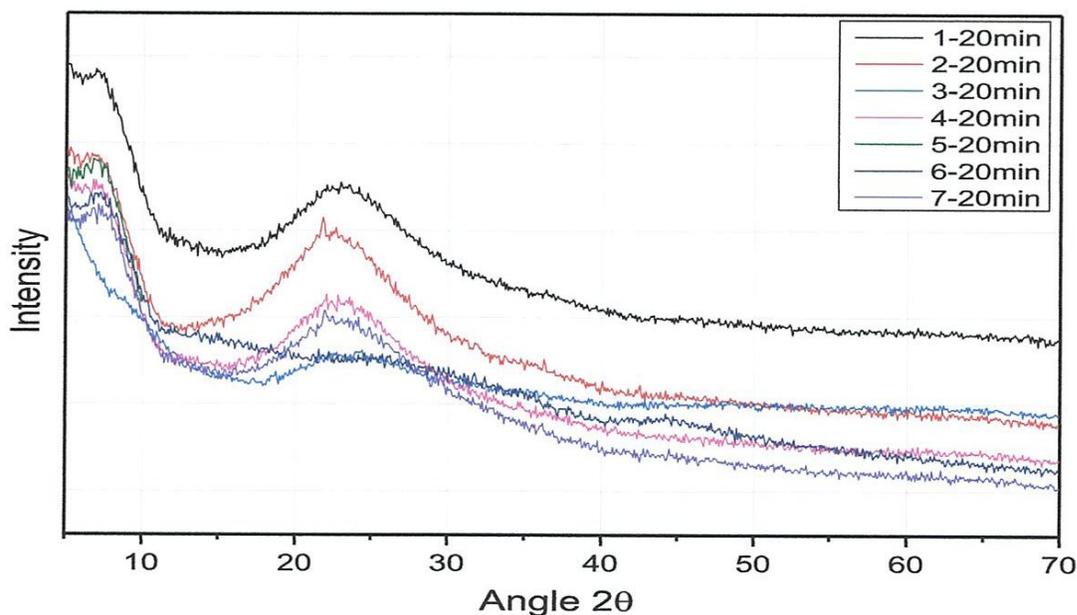


Figure III.1. Spectres de diffraction X des verres de borophosphates.

### III.2. Résultats de la spectroscopie infrarouge

Les spectres IR présentes sur (les figures III.2) ont été réalisés sur l'appareil SHIMADZU IR Affinity (Fourier transform Infrared spectromètre : FTIR) laboratoire LSPN université 08 mai 1945 de Guelma-Algérie (voir figure III.2).



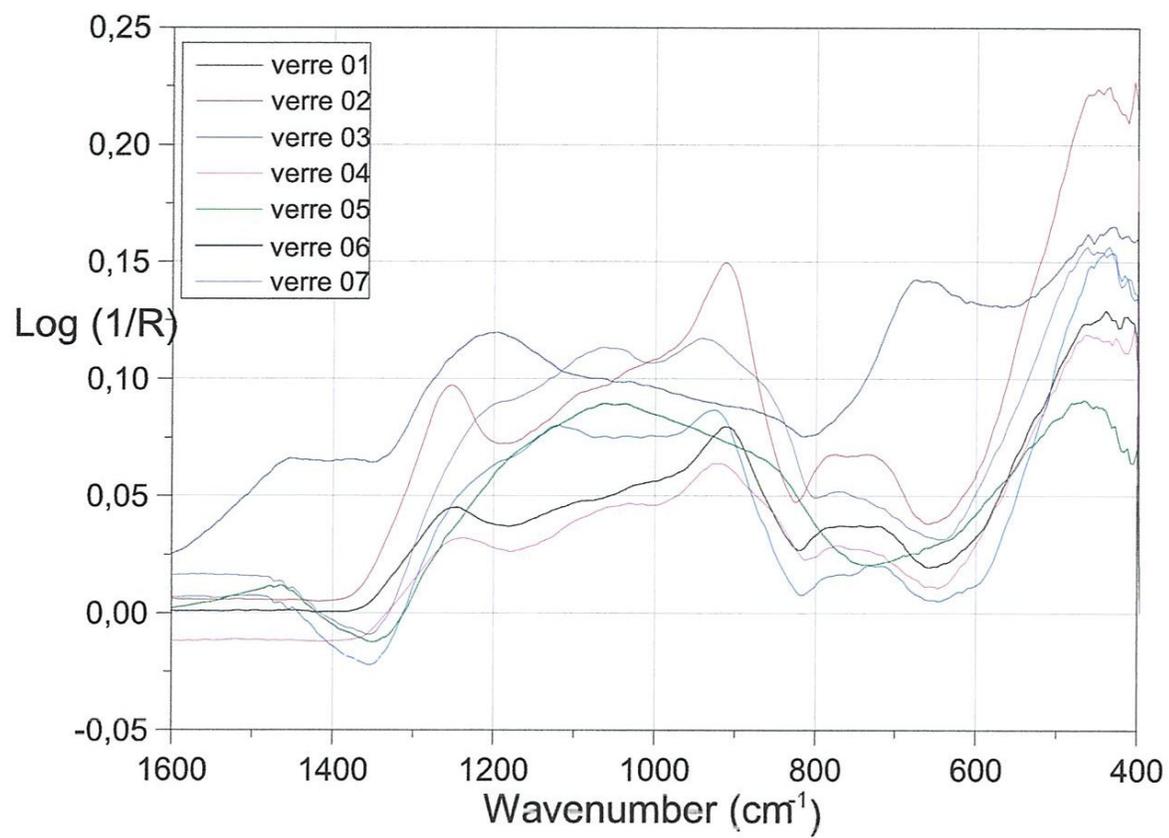
Figure III.2. L'appareil SHIMADZU.

#### Des résultats de la spectroscopie infrarouge (IR) :

Le diagramme infrarouge de l'échantillon confirme que le déplacement des spectres des sept échantillons que l'intensité des bandes attribués est influencé par le pourcentage des éléments constituants chaque échantillons.

A partir des résultats obtenus on peut avancer que les résultats de l'analyse IR des verres de borophosphates dépendent de plusieurs facteurs tels que les pourcentages des éléments et le rapport quantitatif entre eux.

Les résultats insuffisantes des échantillons inorganiques composés de huit éléments des pourcentages appropriés, il est préférable d'aller vers analyses spectroscopique Raman pour plus de détail sur la structure des composés.



**Figure III.3.** Spectres infrarouge des verres de borophosphates.

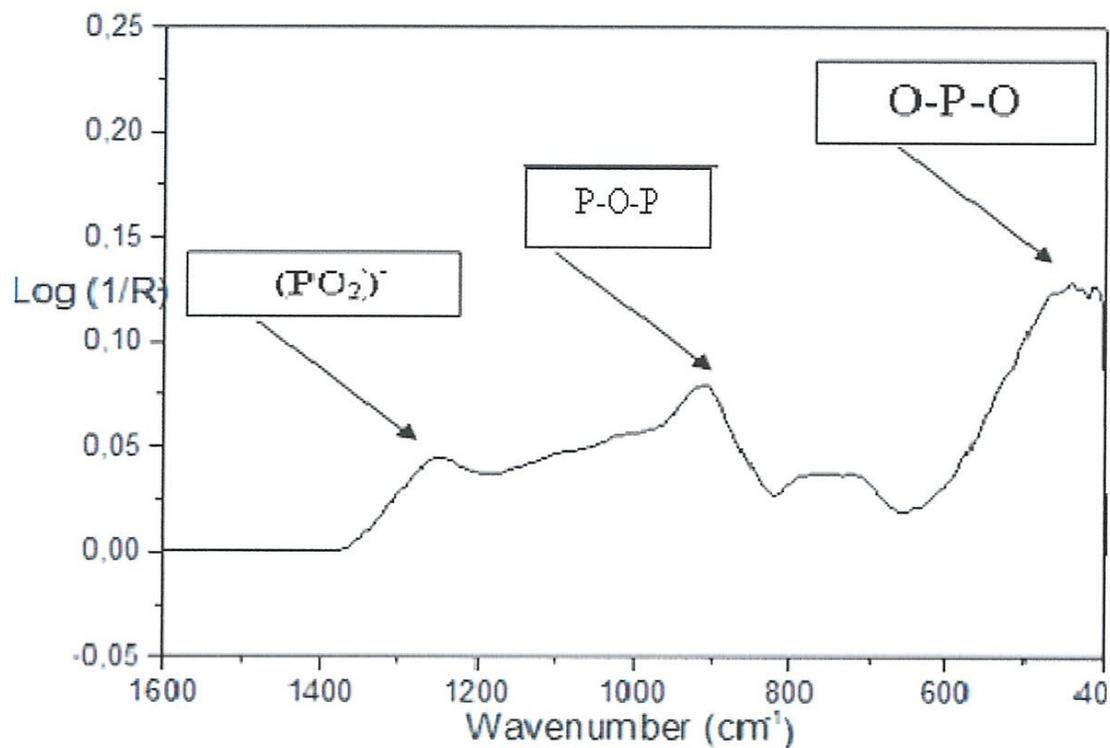


Figure III.4. Spectres IR (absorbance) de l'échantillon verre 01

#### Des résultats de la spectroscopie infrarouge (IR) de la figure III.4

Le spectre de l'échantillon verre 1 obtenue présente 3 bandes :

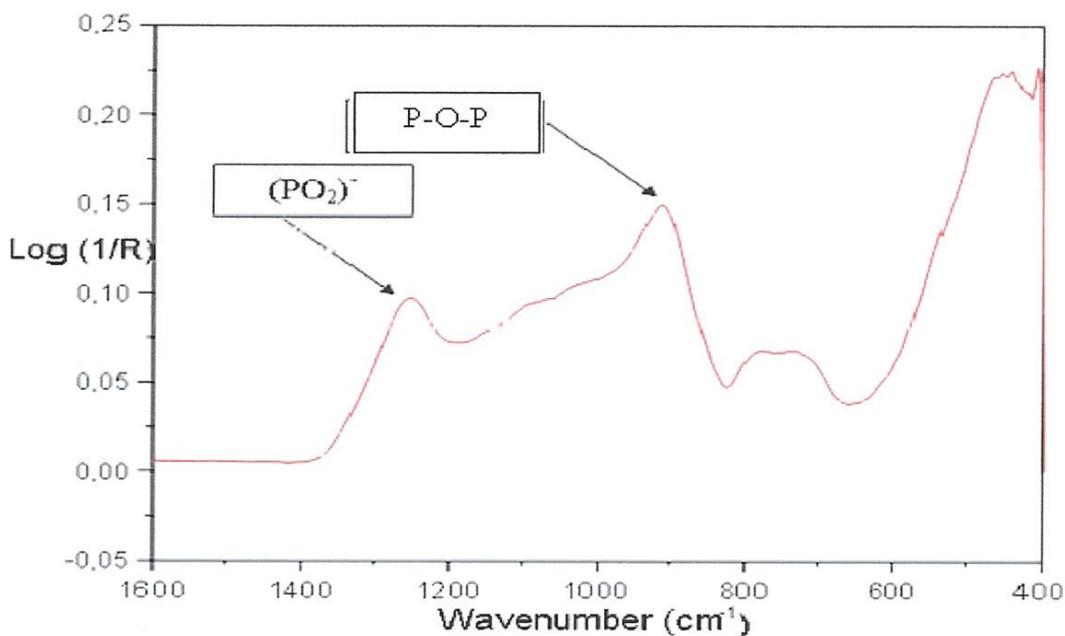
La bande d'absorption à proximité  $900\text{ cm}^{-1}$  est affecté aux modes d'étirement asymétrique des liaisons (P-O-P.). La large absorption autour de  $540\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de déformation O-P-O. Les bandes les plus faibles à  $1260$  est due à la vibration nasale antisymétrique ( $\text{PO}_2$ ).

- d'étirement asymétrique P-O-P ou déformation P-O-P vers  $900\text{ cm}^{-1}$ .
- vibration nasale antisymétrique ( $\text{PO}_2$ ) vers  $1260\text{ cm}^{-1}$
- vibration de flexion O-P-O ou déformation O-P-O vers  $540\text{ cm}^{-1}$ .

Le tableau suivant résume les modes de vibrations pour les liaisons phosphate-Oxygène :

**Tableau III.1.** : Modes de vibration des liaisons phosphate / oxygène

Type de liaison	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
O-P-O	544	la vibration de flexion
P-O-P	900	vibration d'étirement asymétrique
P-O-P	720	Élongation, antisymétrique ( $\nu$ )
P-O-P	983	Élongation symétrique ( $\nu_s$ )
PO <sub>2</sub>	1166-1240	Vibration d'étirement asymétrique.

**Figure III.5.** Spectres IR (absorbance) de l'échantillon verre 02**Des résultats de la spectroscopie infrarouge (IR) de la figure III.5**

La large absorption autour de 540 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux modes de déformation O-P-O. Les bandes les plus faibles à 1260 est due à la vibration nasale antisymétrique (PO<sub>2</sub>).

- vibration nasale antisymétrique (PO<sub>2</sub>) vers 1260 cm<sup>-1</sup>
- Élongation symétrique P-O-P ou déformation P-O-P vers 954 cm<sup>-1</sup>.

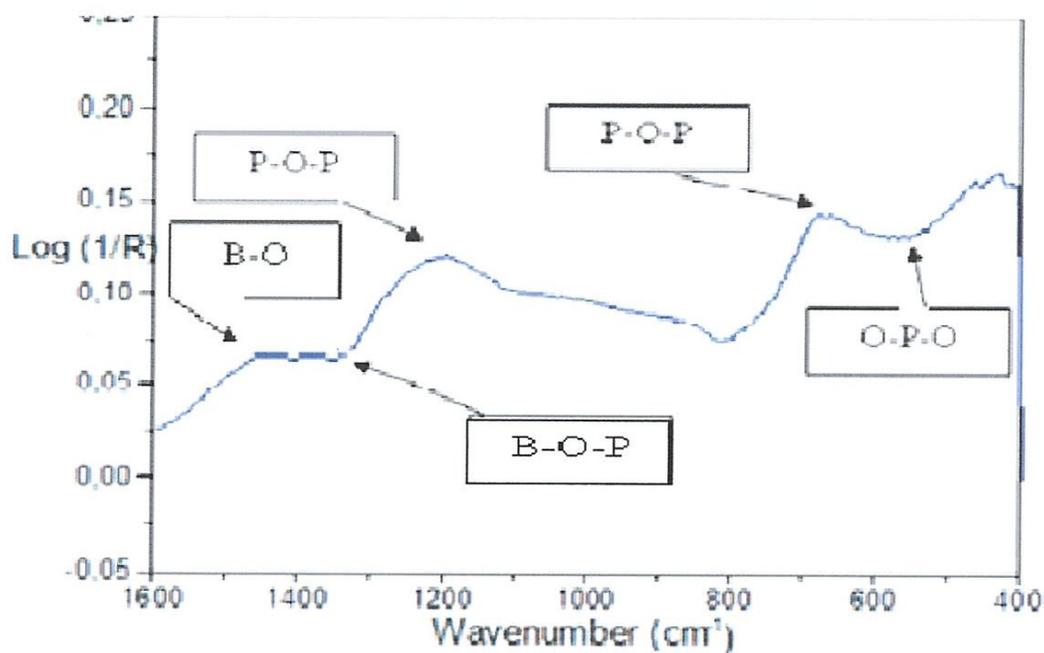


Figure III.6. Spectres IR (absorbance) de l'échantillon verre 06

#### Des résultats de la spectroscopie infrarouge (IR) de la figure III.6

Les bandes d'absorption à  $1346\text{ cm}^{-1}$  et  $1387\text{ cm}^{-1}$  sont ont découvert les vibrations d'étirement B-O des unités  $\text{BO}_3$ .

- Étirage (languations) vibration de pont en  $\text{BO}_3$  tétraédrique.
- Étirement symétrique B-O-P entre  $\text{BO}_4$  et  $\text{PO}_4$ .

### III.3. Résultats de l'analyse thermique

L'analyse thermique (DSC) a été réalisée sur la machine NETZSCH STA 449 F3 Jupiter du laboratoire LSPN de Guelma (figure III.7).

L'ensemble des résultats de mesure sur les sept (07) échantillons est représenté par la figure III.8.

Les températures de la transition vitreuse ont été déterminées à partir des courbes de DSC en déterminant le point d'inflexion entre la ligne de base et la tangente à la courbe à l'aide du logiciel PROTEUS de la machine comme le montre les figures III.11 et III.12, l'ensemble des résultats est présenté aux tableaux III.2.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) n'est pas fixe pour un seul composé, mais elle s'étend sur un domaine de température dit intervalle de transition ( $T_g$ ) qui dépend de la vitesse de chauffe, elle correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{11}$  poise.

Dans les verres de silice pure, la  $T_g$  est au voisinage de  $1200^\circ\text{C}$ ., pour les compositions étudiées, la  $T_g$  est beaucoup plus faible que cette valeur, car ces compositions contiennent un pourcentage important des oxydes fondants et qui ont pour rôle d'abaisser les températures de transition.

La  $T_g$  varie de  $455.2$  jusqu'à  $553.9^\circ\text{C}$  des sept échantillons comme le montrent dans le tableau III.2.

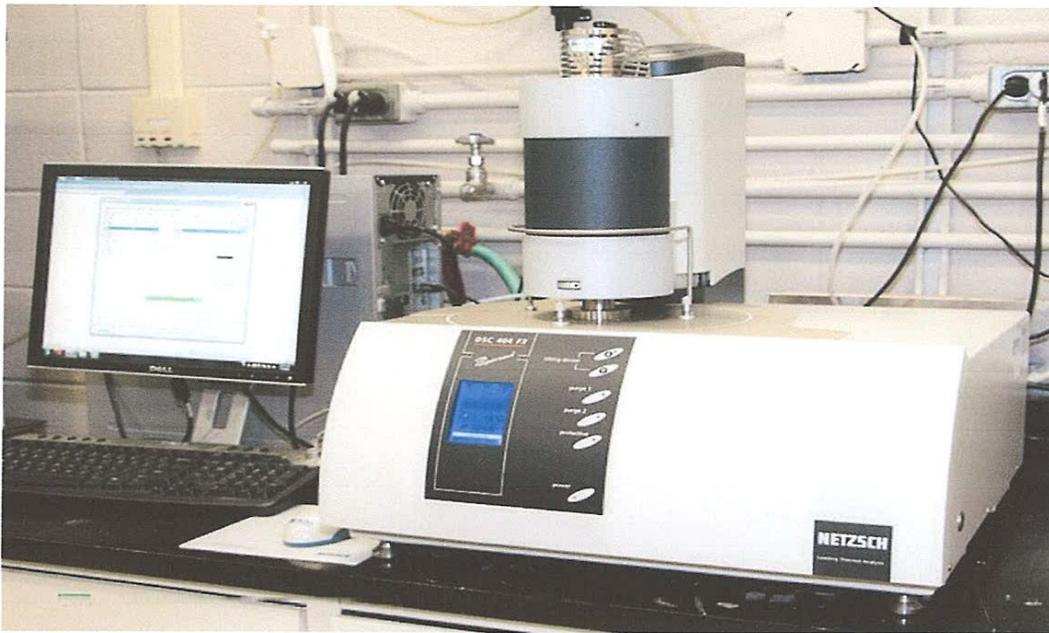


Figure III.7. L'appareil NETZSCH.

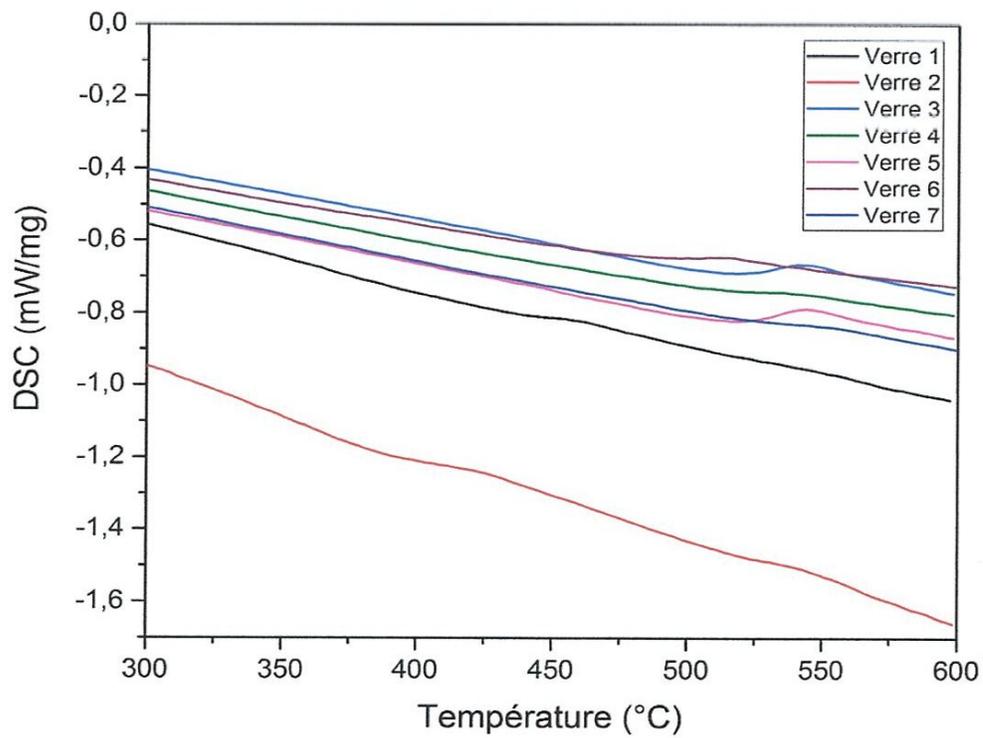


Figure III.08. Courbes d'analyse thermique des verres de borophosphates

### Discussion de l'analyse thermique

Les propriétés thermiques des sept échantillons des verres de borophosphates étudiés évoluent en fonction des taux (pourcentages) des composés.

La  $T_g$  varie de 455.2°C à 553.9°C, cela est dû à la variation des taux (pourcentages) des oxydes des compositions des verres.

Les oxydes formateurs de réseaux (les vérifiant) tel que  $P_2O_5$  et  $B_2O_3$  augmentent la  $T_g$ , alors que les modificateurs de réseaux (les fondants) abaissent la  $T_g$ . Et dans ce cas les vitrifiants de composition  $P_2O_5$  et  $B_2O_3$ .

Cette variation est due à l'influence des oxydes formateurs, modificateurs de réseau ou intermédiaires selon la composition.

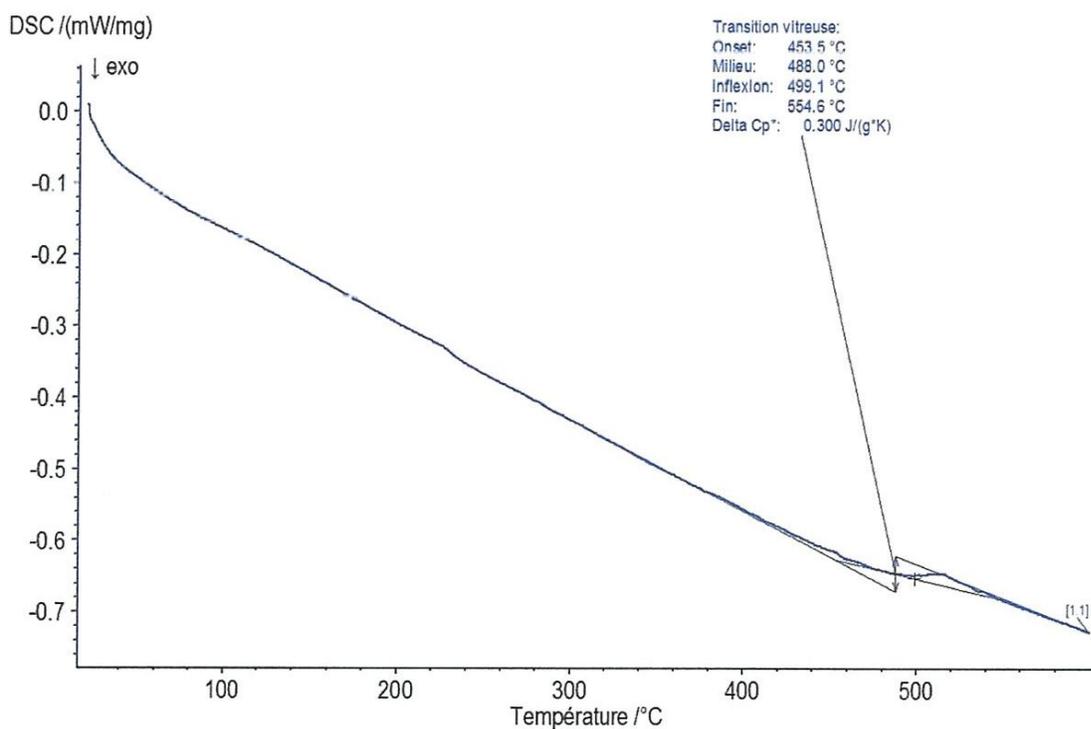


Figure III.09. Exemple de calcul de  $T_g$  pour le verre de phosphate 06

### Exemple de calcul de $T_g$

La  $T_g$  du composé étudié a pour valeur de 455.2°C, la courbe DSC de l'échantillon 06 est déterminée à l'aide d'un logiciel ORIGIN -09, à partir d'un fichier DATA donné par la machine.

L'ensemble des résultats de Tg des sept (07) échantillons est présentée par la figure III.10.

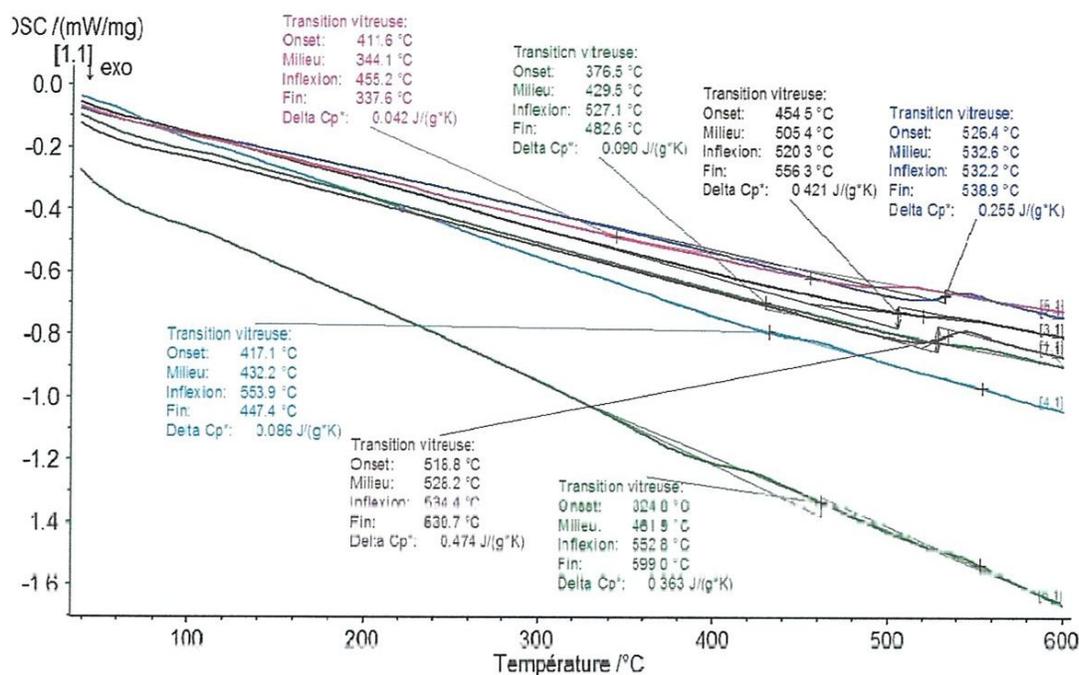


Figure III.10. Exemple de calcul de Tg pour tous les verres

Tableau III.2 : les températures (Tg) des verres de borophosphates

Verre N°	Tg (°C)
Verre 01	553.9
Verre 02	527.1
Verre 03	532.2
Verre 04	520.3
Verre 05	534.4
Verre 06	455.2
Verre 07	552.8

### III.4. Conclusion

- Les diagrammes des rayons X (bosse amorphe) de tous les échantillons confirment bien le caractère amorphe des verres,
- Les spectres de l'infrarouge obtenus de nos échantillons donnent une idée structurale de ces verres à savoir,

Élongation symétrique P-O-P ou déformation P-O-P vers  $983 \text{ cm}^{-1}$ .

vibration de flexion O-P-O ou déformation O-P-O vers  $544 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption à  $1346\text{ cm}^{-1}$  et  $1387\text{ cm}^{-1}$  sont ont découvert les vibrations d'étirement B-O des unités  $\text{BO}_3$ .

- L'analyse calorimétrique différentielle, montrent que les propriétés thermiques des composes évoluent en fonction des pourcentages des composés.

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

Ce projet de fin d'étude sur les verres de borophosphates, nous a permis d'acquérir :

- Des connaissances de base sur les verres en général et en particulier les verres de borophosphates,
- Un savoir-faire dans l'élaboration et la fusion du verre,
- Se familiariser avec les appareils d'analyse et de mesure, à savoir, l'analyse thermique (DSC, ATD et ATG), les fours de fusion et la spectroscopie Infrarouge,
- Les résultats obtenus sur ces verres montrent :
- Concernant les Rayons X ; une bosse amorphe qui signifie que tous les verres présentent le caractère amorphe (matériau non cristallin),
- L'analyse thermique donne les mesures de la température de transition vitreuse qui varie de 455.2 jusqu'à 553.9°C
- En effet, les valeurs de Tg varient selon la teneur des oxydes et cela est en bon accord avec la littérature.

Ces résultats obtenus en quelques mois, peuvent être un précurseur pour la poursuite de cette étude sur les borophosphates destinés à l'éclairage (LED).

# Références Bibliographiques

### Références bibliographiques

1. J. Zarzycki, les Verres et l'état Vitreux, Masson, Paris, 1982.
2. H. Scholze, le Verre : structure et propriétés, Institut de Verre, Paris, 1969.
3. J. Barton et C. Guillemet, le Verre : Science et Technologie, EDP Sciences, 2005.
4. E. Damour, La Chimie du Verre, Paris et Liège, Librairie Polytechnique CH. Béranger, 1929.
5. B. Long, Les Propriétés Physiques et la Fusion du Verre, Paris, Dunod, 1933.
6. P. Gilard, Physico-chimie des Silicates, Tome II : le Verre, Edition-Publicité- Impression-Soc. An. Bruxelles, 1947.
7. J.M. Haussonne & al, Céramiques et Verres, Traité des Matériaux n° 16, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.
8. J. Wong & CA Angell, Glass Structure by Spectroscopy, Marcel Dekker, INC, 1976.
9. M. Soltani, Thèse Université mohamed Khaider Biskra (2005).
10. Y. Talbl, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoele Advanced Materials, 1 (2009). 34-33.
11. S. Chaguetmi, Elaboration et caractérisation de nouveaux verres de fluorolrasulfates de potassium et de phosphosulfates., Thèse de doctorat, Université de Biskra (2010).
12. M. Hamzaoui, { Verres d'oxydes lourds a base de  $Sb_2O_3$ , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique} , Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider – Biskra, 2010 .
13. H. Guezoune, {Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres  $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ }, Thèse de Magister d'université Kasdi Merbah- Ouargla (2012).
14. <http://www.mfg.dz/medireflect/>
15. Yadav M.R., Raja J.B., Avinash M. and Ch.R. Ravikumar R.V.S.S.N., Structural and optical properties of Cu(II) ions doped calcium borophosphate (CaBP) nanophosphor by solid-state synthesis. J. Mater. Sci. Mater Electron, 27, 1318 (2016).
16. Baia L., Muresan D., Baia M., Popp J. and Simon S., Structural properties of silver nanoclusters- phosphate glass composites. Vib. Spectrosc., 43, 313 (2007).

17. J. Wong & CA Angell, Glass Structure by Spectroscopy, Marcel Dekker, INC, 1976.
18. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre\\_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique)
19. [http://www.sciences-enligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi\\_gen/spectro/beer\\_lambert.htm](http://www.sciences-enligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/spectro/beer_lambert.htm)
20. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge\\_%C3%A0\\_transform%C3%A9e\\_de\\_Fourier](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9e_de_Fourier)
21. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X)
22. A.A. Kutub, Optical, infrared and DSC studies of sodium tetraborate glasses containing copper oxide, Journal of Materials Science 30 (1995) 724-728.
23. <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/principe-de-dsc/>
24. Jean-Jacques Videau, Gilles Le Flem. Les verres phosphates: de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux. 3rd cycle. Université de Bordeaux (Université Bordeaux 1), France. 2009, pp.8-9.
25. M. Prod'Homme. Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des verres. Revue de Physique Appliquée, 1977, 12 (5), pp.647-652