

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> Année Master



Département : Génie des Procédés  
Spécialité : matériaux et traitement des surfaces

*Présenté par :*

SAADAOUI Fouzi  
NAIDJA Chouaih

---

---

**Etude des propriétés structurales et  
thermiques des verres à base  
d'oxydes de SiO<sub>2</sub>, BaO, SrO et ZnO**

---

---

Sous la Direction de :

Pr SATHA Hamid

Juin 2017

# Remerciements

17/3498

*Aux termes de ce mémoire nous tenons à exprimer nos remerciements au bon « Dieu » qui nous a entouré de sa bienveillance et nous a renforcé avec le courage et la force pour avoir enfin mené à bien ce travail.*

*Que nos sincères et profonds remerciements aillent à :*

*Pr. SATHA Hamid pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être notre encadreur, pour l'intérêt scientifique qu'il a porté à ce travail, pour ses précieux conseils tout au long de l'élaboration de ce travail ; qu'il soit rassurer de nos reconnaissances et notre respect indéfectible.*

*Nous tenons à remercier également toutes les personnes qui nous ont aidées au niveau Laboratoire LSPN Université 08 mai 1945 Guelma.*

*Nos sincères remerciements au chef de département :*

*Pr. Nememcha Rafik et tous les enseignants du département du Génie des Procédés.*

*Enfin à tous ceux qui ont contribues à l'aboutissement de ce travail de près ou de loin.*

*SAADAOUI Fouzi*

*NAIDJA Chouaib*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma grande famille,  
mes chers parents, mes frères, mes sœurs, et à  
toute la famille*

*A Adra.*

*A ma petite famille, mes fils, Mounder ,  
Mouad, et ma fille Zahra*

*A tous nos amis.*

*A mon binôme Chouaib Naidja pour sa  
collaboration.*

*A tous les enseignants, et collègues de master 2,  
génie des procédés 2017*

*Saadaoui Fouzi*

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen	11
Tableau I. 2	Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à L'oxygène d'après Stanworth	12
Tableau I. 3	Force de liaison de quelques oxydes d'après Sun	13
Tableau I.4	les différentes catégories de verres industriels.	21
Tableau II. 1	Fréquence des groupes caractéristiques	32
Tableau II.2	Les verres de silice : Fusion n0 1 : F 1879 : Composition (Wt %)	45
Tableau II.3	Les verres de silice : Fusion n0 2 : F 1885 : Composition (Wt %)	45
Tableau II.4	liste non-exhaustive des composés susceptibles d'être contenus dans des verres	47
Tableau III. 1	les températures $T_g$ des différent échantillons F 1879	63
Tableau III. 2	les températures $T_g$ des différent échantillons F 1885	63

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure 1. 1	Phénomène de transition vitreuse.	6
Figure I. 2	Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932)	8
Figure I. 3	Illustration schématique de l'effet de l'addition d'oxyde alcalin (exp Na <sub>2</sub> O) à la silice	09
Figure I.4	(a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren	10
Figure I.5	Evolution de la vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température.	14
Figure II	Le spectre électromagnétique	23
Figure II. 2	Le rayonnement électromagnétique	24
Figure II. 3	Exemples de vibrations fondamentales des groupements fonctionnels et leurs gammes de fréquence.	26
Figure II. 4	Le diagramme de Jablonski	27
Figure II. 5	Modèle simple d'une molécule diatomique hétéronucléaire	29
Figure II. 6	Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée	32
Figure II. 7	Principe de l'ATR	34
Fig II .8	Principe de fonctionnement d'un appareil DSC	37
Figure II.9	La température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> )	38
Figure.II.10	une courbe DSC	39
Figure II.11	Flux de chaleur en fonction de la température	39
Figure II.12	Courbe de perte de masse (TG) et sa dérivée (DTG)	41
Figure II.13	Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD	43
Figure II.14	Courbe DSC du verre	44
Figure II.15	Composition F1875 (forme granulométrique)	46
Figure II.16	Composition F 1885 (forme granulométrique)	46
Figure III.1	Spectres de diffraction X de la série F 1879	50
Figure III.2	Spectres de diffraction X de la série F 1885	51
Figure III.3	L'appareil SHIMADZU	52
Figure III.4	Spectres IR (Transmittance) de l'échantillons F 1879-5	53
Figure III.5	Spectres IR (Transmittance) de la série 1879	54

## SOMMER

Introduction générale.....	1
I Introduction.....	3
I.1 Historique.....	3
I.2 Définition du verre.....	4
I.3 Transition vitreuse.....	5
I.4 Conditions de la formation vitreuse.....	7
I.4.1 Théories structurales.....	7
I.4.1.1 Critère de Goldschmidt.....	7
I.4.1.2 Critère de Zachariasen.....	7
I.4.1.3 Critère basées sur la force de liaison.....	11
I.4.2 Critère cinétique.....	14
I. 5 Les grandes familles de verres.....	15
I.5.1 Les verres d'oxydes.....	15
I.5.2 Les verres de chalcogénures.....	16
I.5.3. Les verres de fluorures.....	17
I.5.4 Les verres d'halogénures.....	17
I.5.5 Les verres de chlorures.....	18
I.5.6 Les verres métalliques.....	18
I. 5.7 Les verres bioactifs.....	18
I.6 Les propriétés des verres.....	19
I.7 les applications du verre.....	20
I.8 Conclusion.....	21
II. Introduction.....	23
II.1 spectroscopie infrarouge.....	23
II. 2 La spectroscopie infrarouge.....	24
II. 2.1 Le rayonnement infrarouge.....	24
II.2.2 L'interaction rayonnement-matière.....	25
II. 2.3 Principe de la spectroscopie infrarouge.....	26
II. 2.4 Loi de Beer-Lambert.....	28
II. 2.5 La théorie vibrationnelle.....	29
II. 2.5 .1 La molécule diatomique.....	29
II. 2.6 Le spectre infrarouge.....	32
II. 3 Description des composants de l' ATR.....	33

II. 3 .1 Principe de l'ATR.....	33
II. 3. 2 Avantages et inconvénients.....	34
II.4 Les méthodes d'analyse thermique.....	35
II .4 .1 Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC-	35
II.4.1.1 Historique.....	35
II.4.1.2 Définition.....	36
II.4.1.3 Principe.....	37
II.4.1.4 Explication de la courbe de DSC obtenue.....	37
II.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	40
II.4.2.1 Principe.....	40
II.4.2.2 Appareillage.....	41
II.4.3 Analyse thermique différentielle (ATD).....	42
II.4.3 .1 Principe.....	42
II.4.3 .2 Description de l'appareillage.....	42
II.4.3 .3 Avantages et inconvénient.....	43
II.5 Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf.....	43
II.6 Description du Matériaux Etudié.....	45
II.6.1 Matériaux.....	45
II.6.2 Propriétés des composés formants les echantillons (F1885 et F1789).....	46
II.7 <u>conclusient</u> .....	48
III Introduction.....	50
III .1 Résultats des rayons X.....	50
III.2 Résultats de la spectroscopie Infrarouge.....	53
III.3 Résultats de l'analyse thermique.....	57
III.4 Conclusion.....	64
Conclusion générale .....	66

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le verre est le plus vieux matériau de synthèse de l'homme, selon l'historique des verreries [1-3], il aurait été découvert il y a plus de 3000 ans avant J.C en Egypte, mais vraisemblablement la manière d'obtenir le verre a été découverte auparavant en mésopotamie environ 4500 ans avant J.C.

Il s'agit essentiellement de verres silico-sodocalciques de composition voisine de verres industriels actuels qui étaient obtenus en fondant ensemble le sable avec des « flux » alcalins que fournissaient des cendres de végétaux marins ou bien certains minerais tel que le Natron.

aujourd'hui, le verre est l'un des matériaux le plus couramment utilisé pour ses propriétés d'inertie chimique, de facilité de mise en forme, de son isotropie et aussi de sa transparence, aussi bien en économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique,...etc.) que pour des applications spéciales de haute technologie (Laser, télécommunication, biomatériaux,...etc.) [4-7].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et thermiques des verres d'oxydes à base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZnO}$  et de mettre en évidence, l'influence ou l'effet des pourcentages de chaque oxyde.

Le mémoire est structuré en trois chapitres :

- **Chapitre I** est consacré à l'étude bibliographique tel que l'historique, la définition du verre, le phénomène de la transition vitreuse, les théories structurales, les propriétés et les grandes familles des verres
- **Chapitre II** est consacré, au matériau étudié et les techniques expérimentales qui ont été développées IR (spectroscopie infrarouge FTIR), et la DSC (analyse calorimétrique différentielle)
- **Chapitre III** traite les résultats expérimentaux et la conclusion

Enfin le mémoire se termine par une conclusion générale.

# Chapitre I

**Généralités sur les verres**

## **I Introduction**

Le verre est considéré comme la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité, ce chapitre est consacré à une description de l'état vitreux, classification et les propriétés principales. (Optique, thermique, mécanique) des verres ainsi qu'une description générale des verres d'oxydes.

### **I.1 Historique**

Le verre naturel a existé tôt sur terre et a été formé à partir de la solidification rapide de la roche fondue pendant les éruptions volcaniques et impacte de météorites, l'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. depuis plus de 100 000 ans l'humanité l'avait utilisé pour se servir à la confection de pointe de flèche et des couteaux.

La fabrication du verre a été mise au point, il y a près 5 000 ans, ou l'on raconte l'histoire d'un marchand phénicien qui mélangea du sable et de nitrate de sodium pour la construction d'un foyer, sous l'action de la chaleur les deux produits, se mirent à fondre et il eut la surprise d'obtenir un matériau translucide après solidification, c'était la naissance du premier verre artificiel .

les plus anciens objets en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte, à environ 3000 ans avant J-C, les verres ainsi fabriqués sont de type silico-sodo-calcique, obtenus en fondant un mélange de sable et d'alcalins, ces derniers sont des cendres végétales marines , au début, les verres ont été taillés sous forme de perle, mais c'est vers 1500 ans avant J-C que la production des récipients a commencé. Ils étaient obtenus en formant un noyau en sable qui était enduit de potasse puis vitrifié superficiellement, après refroidissement le noyau était éliminé. l'industrie verrière s'est propagée au fil des siècles à travers les nations; elle apparait en Syrie et en Mésopotamie jusqu'au 9<sup>ème</sup> siècle avant J-C ; puis en Grèce vers la même époque. Quatre siècles plus tard, elle atteignait Venise.

Sur le plan technique, c'est l'invention de soufflage qui a mis fin au façonnage de verre Par un noyau central, probablement en Phénicie (vers 50 avant J-C) .

du 10<sup>ème</sup> au 17<sup>ème</sup> siècle Venise a dominé l'art verrier, puis des groupes de Lorraine et Normandie se sont installés en Angleterre ou le chauffage de fours était réalisé avec du charbon.

la technique verrière s'est développée en France à l'époque de Louis XIV [6] , de nos jours le verre est omniprésent dans la vie quotidienne et présente l'intérêt majeur d'être utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, transport, éclairage, l'industrie chimique,.....etc. , la maîtrise des techniques stratégiques industrielles par l'automatisation

et l'optimisation des procédés assurent la pureté, l'homogénéité et les propriétés visées du produit vitreux. Une large gamme de verres spéciaux a été constituée pour fabriquer des lunettes de correction visuelle et les différentes lentilles des microscopes, télescopes, les jumelles et les caméras infrarouges. Au moyen des fibres de verres l'humanité a réalisé de grand progrès dans la technologie de télécommunication, la médecine et les détecteurs de pollution, des verres dopés aux lanthanides sont devenus de bons candidats pour l'amplification optique et l'émission LASER, sous forme de composants massifs, de guide d'onde planaires ou de fibre. On vise maintenant des applications plus fines des verres dans l'optronique (optique électronique) et l'optique intégrée.

L'exploration de nouveaux matériaux vitreux suscite toujours l'attention des scientifiques pour améliorer les performances de ce type de matériau et ouvrir de nouvelles perspectives d'applications, certaines classes de verres spéciaux comme celles obtenus à base d'éléments lourds, et plus particulièrement les verres d'antimonite constituent un axe de recherche porteur pour des applications en infrarouge et l'optique non linéaire.

## **I.2 Définition du verre**

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

une définition classique énoncée par R. Haas s'énonce ainsi « On désigne par verre un liquide surfondu figé », si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.

L'ASTM (American Society for Testing Materials), définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, tout en évitant la cristallisation », ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères.

Il est bien clair ainsi qu'on ne peut pas avoir une définition générale du verre par le concours des méthodes d'élaboration.

Une autre alternative définit le verre comme c'est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance », c'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité de base du verre, cette définition est confirmée expérimentalement que

ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base .

en deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets commun, et manquant de l'ordre à long distance », cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certain verres d'oxydes notamment les silicates [7].

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

### **I.3 Transition vitreuse**

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapide 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 [6], partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température, à une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant, cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion, c'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à Température ambiante, le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. la température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre, ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement, Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. l'inverse est vrai pour un refroidissement lent, voir Figure I. 1.

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, à température ambiante Fig. I.1(a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant, sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

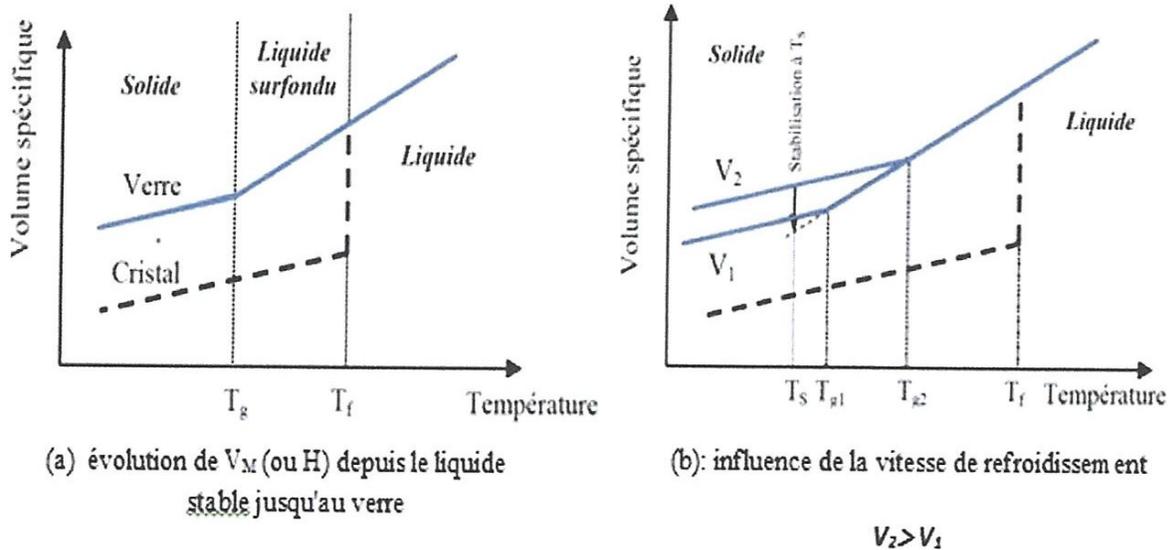


Figure 1.1 Phénomène de transition vitreuse.

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 [8].

### **I.4.1 Théories structurales**

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

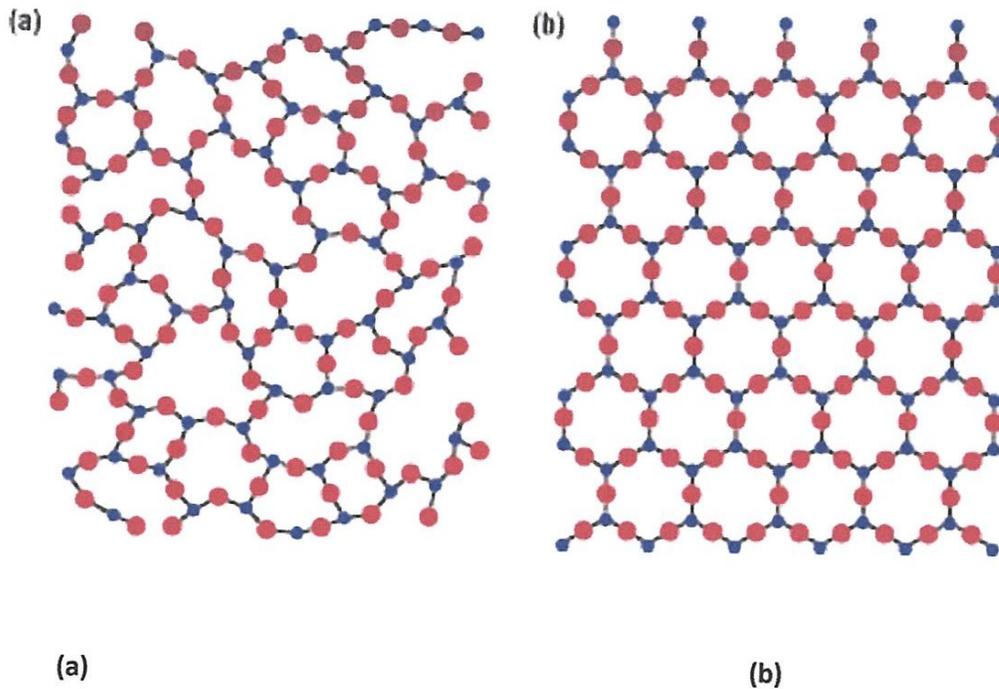
#### **I.4.1.1 Critères de Goldschmidt**

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques [9], il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type  $M_mO_n$  (M le cation), il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques  $r_a/r_c$  est compris entre 0.2 et 0.4 ou  $r_a$  et  $r_c$  sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation cette condition est satisfaite pour les oxydes  $SiO_2, B_2O_3, P_2O_5$  et  $GeO_2$ , et par suite pour  $BeF_2$ , en cristallographie le rapport  $r_a/r_c$  est compris entre 0.2-0.4 implique une structure tétraédrique avec 4 anions aux coins. par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse ; mais cette condition n'est pas applicable pour certains cas par exemple l'oxyde  $BeO$  impossible de le vitrifier

#### **I.4.1.2 Critères de Zachariasen**

Six ans après, Zachariasen [10] a développé la théorie de Goldschmidt et a produit peut-être le papier le plus cité en science de verre, l'hypothèse de Zachariasen repose sur le constat suivant : La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, a noté que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu de l'emballage-fermé de l'arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt, en postulant que les polyèdres de l'oxygène trouvés dans les cristaux d'oxyde seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formulé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires.

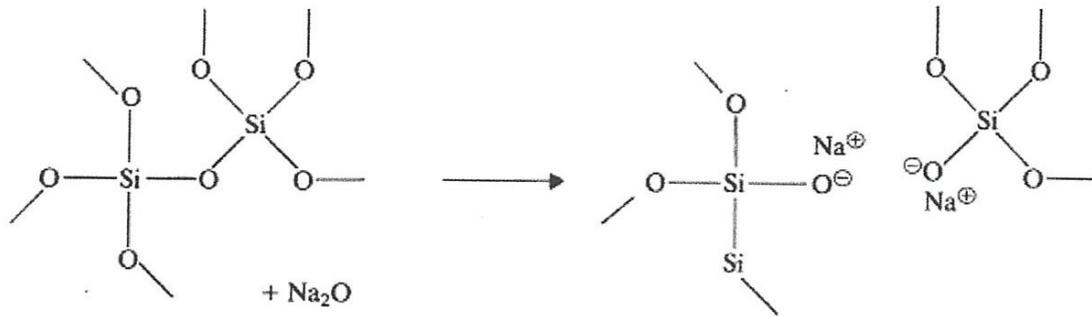
celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (Figure I.2).



**Figure I.2** Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932) [6]

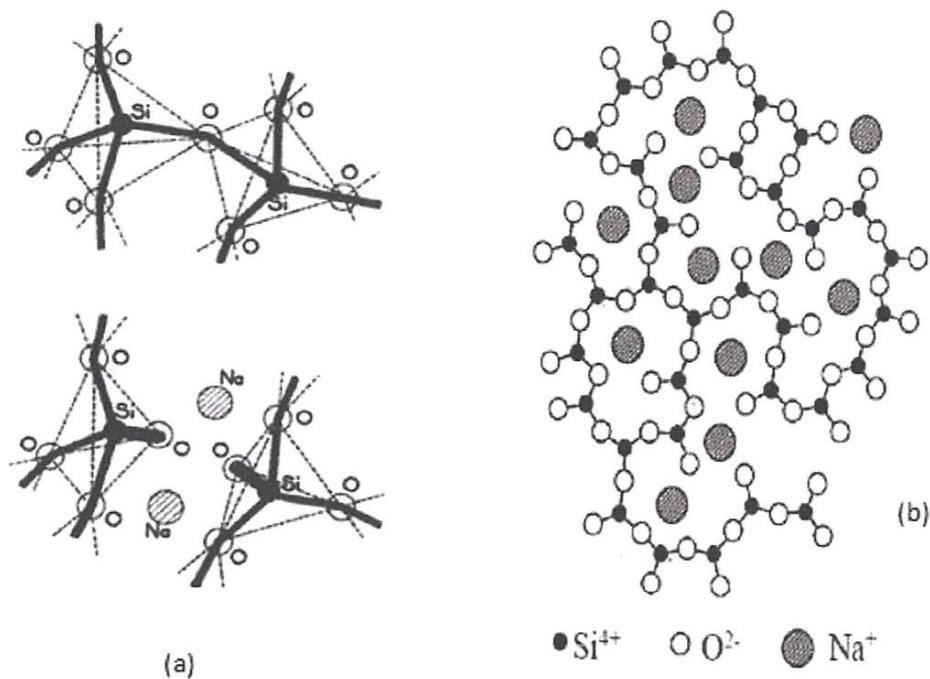
Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit.
  - 2- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
  - 3- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
  - 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres, ces conditions sont remplies par des oxyde de types  $M_2O_3$ ,  $MO_2$  et  $M_2O_5$  ; et pratiquement a été confirmé par l'existence des verres de  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  et  $P_2O_5$ .
- Concernant les systèmes à plusieurs constituants d'oxydes tels que le binaire  $M_2O-SiO_2$  la situation évolue d'une manière spectaculaire, à titre d'exemple l'addition de  $Na_2O-SiO_2$  a pour effet séparation des motifs  $Si-O-Si$  représenté sur la figure.I.3.



**Figure I.3** Illustration schématique de l'effet de l'addition d'oxyde alcalin (exp Na<sub>2</sub>O) à la silice [21].

Le modèle de Zachariasen-Warren représenté schématiquement à la figure I.4 a dominé pendant plusieurs décennies la science du verre et constitue encore la référence habituelle.



**Figure I.4** (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [10].

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.

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.

**Tableau I.1** Classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen[10].

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

#### I.4.1.3 Critères basés sur la force de liaison

Smekal a estimé que la présence de liaisons mixtes est nécessaire pour obtenir un désordre. L'introduction du désordre ne peut se faire ni pour des liaisons purement covalentes hautement directionnelles et trop rigides, ni pour des liaisons ioniques ou métalliques dénuées de caractère directionnel. Stanworth indique l'existence d'une corrélation entre l'aptitude à la vitrification d'un oxyde et le degré de covalence de la liaison cation-oxygène, il a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau I.2), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité que les cations modificateurs. Cette idée a été développée encore plus par Sun et complétée par Rawson [22] ; d'après Sun pour qu'un liquide d'oxyde puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomiques vers une structure cristalline. Sun a estimé la rigidité de la liaison M-O par la force  $F$  donné par :

$$F = E_d / N_c$$

**Tableau I. 2** Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène d'après Stanworth.

Groupe I (F)		Groupe II (I)		Groupe III (M)	
Element	Electronégativité	Element	Electronégativité	Element	Electronégativité
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,7	Li	1,0
Sb	1,8			Na	0,9
				K	0,8
				Rb	0,8
				Cs	0,7

Où  $E_d$  l'énergie de dissociation de l'oxyde  $M_mO_n$  cristallin en ses éléments à l'état Vapeur et  $N_c$  la coordinance de M dans  $M_mO_n$  Selon la valeur de F, les oxydes sont classés autant que formateurs si ( $F \geq 80 \text{ kcal/mol}$ ), modificateurs, ( $F \geq 60 \text{ kcal/mol}$ ) et intermédiaires ( $0 < F < 80 \text{ kcal/mol}$ ).

tableau I.3 donne la force de liaison de quelques oxydes, dans l'utilisation de ce critère, il faut que toutes les liaisons soient de même types, Si on l'appliquait à  $CO_2$  par exemple, on trouverait pour la force de liaison C-O : 120 kcal/mol or les molécule de  $CO_2$  ne forment pas de verre (la force de liaison C-O ne compte pas devant les faibles forces de Van der Waals intermoléculaires) [6].

Rawson modifia cette force en divisant la force de liaison  $F$  par la température de fusion de  $M_mO_n$   $T_f$  pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement que l'énergie thermique à éliminer par trempe sera faible, limitant ainsi les possibilités de réarrangement par diffusion.

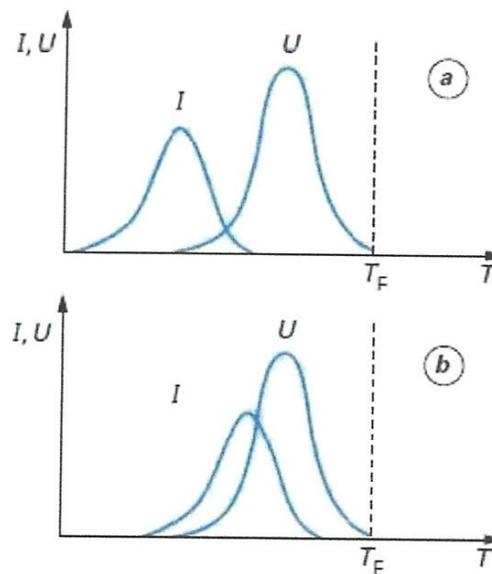
Tableau I. 3 Force de liaison de quelques oxydes d'après Sun [11]

M dans MO <sub>x</sub>	Valence	Energie de dissociation	Nombre de coordination	Force de Liaison / (kcal/mole)
		n	Z	
<b>Formateur</b>				
s	3	356	3	119
B	4	424	4	106
Si	3	356	4	89
B	5	442	4	111
P	5	449	4	112
V	5	349	4	87
As	5	339	4	85
Sb	4	485	6	81
Zr				
<b>Intermédiaire</b>				
s	4	435	6	73
Ti	3	317-402	6	53-67
Al	4	516	8	65
Th	2	250	4	63
Be	4	48	8	61
Zr	3	362	6	60
<b>Modificateur</b>				
s	3	406	7	58
Sc	3	399	8	50
La	4	278	6	46
Y	3	267	6	45
Sn	3	259	6	43
Ga	4	516	12	43
In				

#### I. 4.1.4 Critères cinétiques.

De manière simple, on peut dire que le verre sera obtenu si, lors du refroidissement, des cristaux ne sont pas apparus. Thermodynamiquement, à partir d'un état métastable, un cristal stable apparaît si des germes se sont développés, les deux étapes de germination et de croissance sont requises pour faire croître un cristal.

les courbes de vitesse de germination (ou vitesse de nucléation)  $I$  (nombre de germes par unité de volume et de temps) et de vitesse de croissance  $U$  sont théoriquement calculées en fonction de la température à partir de données thermodynamiques et des énergies d'activation de diffusion. Bien que ces vitesses ne soient pas exprimées dans les mêmes unités puisque la vitesse de croissance est une longueur par unité de temps, il est commode de les reporter sur un même graphe en fonction de la température, la figure (1. 5) représente deux cas extrêmes concernant l'emplacement des courbes sur l'espace température.



**Figure I.5** Evolution de la vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température.

les vitesses de germination comme les vitesses de croissance sont maximales pour une température donnée, à très basse température, la diffusion atomique étant très faible, un germe

ne peut ni se former, ni croître, le maximum de la vitesse de croissance est généralement localisé vers les hautes températures.

à la température de fusion  $T_f$  la vitesse de croissance est nulle. Si les courbes de germination et croissance empiètent l'une sur l'autre (Figure 1.5 b) dans un grand domaine de température, alors, tout germe formé croît de manière instantanée pour donner naissance à un cristal de taille conséquente, au contraire, si les courbes sont nettement séparées (Figure 1.5 a), au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle, aucun cristal ne sera formé.

bien que qualitativement d'intérêt, cette approche ne traduit pas le fait que la formation du verre dépend de la vitesse de trempe, c'est-à-dire de la vitesse avec laquelle le matériau traverse les domaines de nucléation et de croissance [12].

## 1.5 Les grandes familles de verres

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient, on distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

### 1.5.1 Les verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels, la silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ( $\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), la silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet, mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons ( $1120 \text{ cm}^{-1}$  pour la liaison Si-O).

l'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires  $\text{BO}_3$ , mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments, c'est le cas également de l'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus  $\text{PO}_4$  dont l'une des quatre liaisons est double (P=O), des verres ont

été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux), ces oxydes « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application.

c'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ ) qui constitue le verre à vitre,  $\text{Na}_2\text{O}$  abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation, L'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres, par exemple, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  augmente la dureté des verres.

peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , par des oxydes « lourds » tels que  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  [13], de tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à  $6\text{-}7\mu\text{m}$ , ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc.

lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

## **1.5.2 Les verres de chalcogénures**

Les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te), une multitude d'autre éléments peut entrer dans la composition des verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I).

les verres de chalcogénures sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge, dans les années 1950, de nombreuses recherches se sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic .

Puis au début des années 1960, de nouvelles recherches faisaient intervenir des éléments comme le germanium, l'arsenic, le phosphate, le tellure ou l'antimoine [14] permettant la découverte de larges domaines vitreux et notamment dans les systèmes,  $\text{Ge-As-S}$  [32] et  $\text{Ge-As-Se}$ , les recherches se sont ensuite plus concentrées sur la structure des verres et l'amélioration de leur transmission infrarouge, en effet, les verres présentaient des fortes bandes

d'absorption liées à la présence d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. l'amélioration des propriétés optiques est alors obtenue par diverses purifications des éléments de départ [16].

les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge, la coupure dans l'infrarouge atteint jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ , la plupart de ces verres contient les deux fenêtres de transparence atmosphérique, 3-5  $\mu\text{m}$  et 8-12  $\mu\text{m}$ . ils présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites, les valeurs de leur gap optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV, les verres chalcogénures présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice).

actuellement les verres de chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser  $\text{CO}_2$  et pour la spectroscopie infrarouge à distance, mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable).

### **1.5.3 Les verres de fluorures**

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, affinage ...etc.

les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux par leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables, des études spectroscopiques [17] ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres  $\text{MF}_6$  et de polyèdres plus riches en fluor  $\text{MF}_7$ ,  $\text{MF}_8$  voir  $\text{MF}_{10}$ , ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes, le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique.

### **1.5.4 Les verres d'halogénures**

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes, cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau, en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement, seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques

et chimiques satisfaisantes, depuis leur découverte, les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques, en effet, ces verres sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice.

### **I.5.5 Les verres de chlorures**

Le système vitreux à base de  $ZnCl_2$  qui est le plus connu des verres de chlorures, il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice, cependant des études se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes ( $ZnCl_6$ ) [18], des études plus récentes ont montré que la structure de  $ZnCl_2$  vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères  $Cl^-$  formant avec les ions  $Zn^{2+}$  des tétraèdres distordus ( $ZnCl_4^{2-}$ ).

### **I.5.6 Les verres métalliques**

Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur (Bulk Metallic Glasses) ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr [19-20]. Au cours de l'année 1995 il apparaît la première composition vitreuse basé sur le fer : Fe-Al-Ga-P-C-B.

### **I.5.7 Les verres bioactifs**

Jusqu'au milieu des années soixante, les implants développés pour la réparation des structures osseuses étaient réalisés à l'aide de matériaux aussi inertes que possible. On pensait qu'il fallait minimiser l'interaction avec le tissu d'accueil pour que l'implant puisse être accepté durant une longue période, ces substances, métalliques pour la plupart, supportaient mal la nature agressive des fluides biologiques.

en 1972, Hench et al, expérimentèrent pour la première fois un verre du système  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ . Puisque le constituant minéral principal de l'os est l'hydroxyapatite phosphocalcique :  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , les auteurs espéraient une bonne compatibilité de ce verre avec le tissu biologique. Mais l'examen microscopique de l'évolution de l'interface mis en évidence le rôle essentiel joué par la silice. Plusieurs étapes successives sont distinguées :

- au cours des premières minutes, le passage en solution des alcalins.
- puis la formation d'un gel de silice très poreux.
- ensuite la nucléation et la croissance de cristaux d'hydrocarbonates apatitiques.

– et enfin au bout de 24 h environ, l'adsorption des protéines sous forme de filaments de collagène qui s'enchevêtrent avec les cristaux d'apatite.

à ce stade, l'interface est alors chimiquement et structurellement presque identique à un os naturel, les tissus humains peuvent s'y fixer et les phases de guérison et de régénération des tissus peuvent avoir lieu.

l'adjectif bioactif sert maintenant à qualifier une classe de matériaux qui ont un comportement vis-à-vis des tissus biologiques intermédiaire entre les matériaux résorbables et les matériaux inertes, les matériaux bioactifs développent une couche d'apatite hydrocarbonatée qui est responsable de la liaison inter faciale avec le tissu d'accueil.

## I.6 Les propriétés des verres

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.
- **les propriétés mécaniques** : le verre est fragile, mais avant de casser, il a un comportement élastique.
- **les propriétés chimiques** : même très lentement, le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse.
- **les propriétés thermiques** : chaleur massique et dilatation thermique font du verre un bon isolant thermique.
- **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.
- **la viscosité** : une définition du verre peut être « liquide infiniment visqueux. » cette viscosité, variable en fonction de la température doit être connue et maîtrisée afin de travailler le verre (fusion, coulée, soufflage, recuisons...).

- **la tension superficielle** : elle joue un rôle important dans les étapes de fabrication du verre.

## **I.7 les applications du verre**

- Pare-soleil intégré au vitrage isolant.
- Protection contre le rayonnement électromagnétique.
- Verres assemblés au plomb en verre isolant.
- Protection contre les oiseaux.
- Applications dans le domaine de bâtiment, building, grade- ciel.
- Escaliers et sols en verre.
- Systèmes de portes en verre.
- Systèmes de cloisons de séparation en verre.
- Applications dans le domaine optique.
- Douches en verre.
- Verres tendance et design.
- Applications cliniques.

L'application du verre bioactif la plus connue a été la reconstruction d'une chaîne d'osselets défectueux de l'oreille moyenne pour le traitement d'une perte d'audition, une autre application réussie est la réparation de parois endommagées de sinus et d'orbites oculaires.

Le tableau ci-dessous montre les différentes catégories de verres industriels avec domaine typique de composition

## II. Introduction

La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge (FTIR) ont été utilisées pour l'étude structurale de ces matériaux et la DSC (differential Scanning Calorimetry) pour l'analyse thermique .

### II.1 spectroscopie infrarouge

La spectroscopie a joué un rôle essentiel dans le développement de la théorie atomique moderne. les méthodes spectroscopiques ont fourni les outils qui sont les plus utilisés pour l'élucidation de la structure d'espèces moléculaires ainsi que pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques, la spectroscopie est basée sur l'interaction rayonnement-matière, la figure II.1 représente le spectre électromagnétique qui s'étend des ondes radio aux rayons cosmiques.

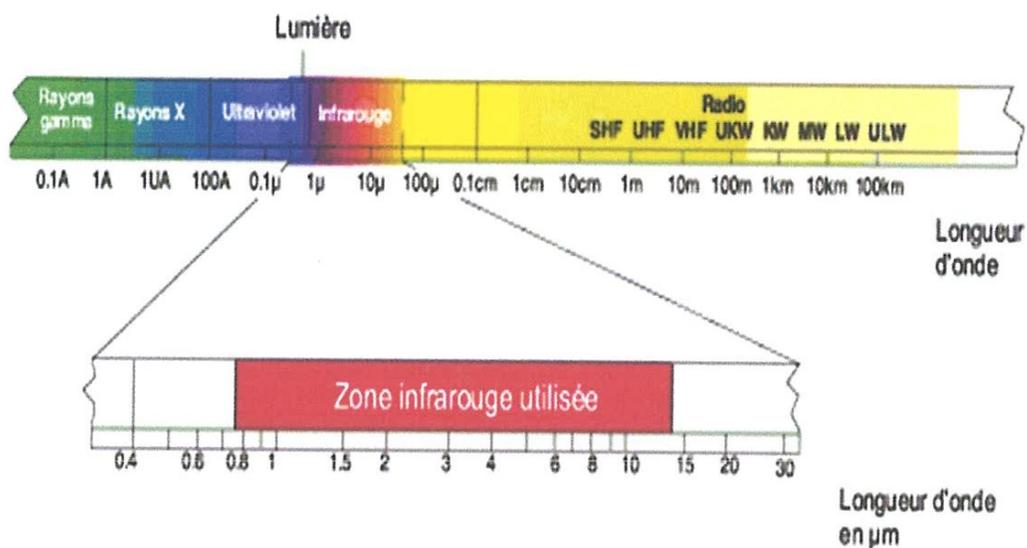


Figure II. 1 Le spectre électromagnétique

le rayonnement électromagnétique est représenté par un champ électrique et un champ magnétique qui oscillent perpendiculairement l'un à l'autre et à la direction de la propagation (Figure II.2) de nombreuses propriétés du rayonnement électromagnétique peuvent être décrites par la théorie des ondes classiques qui utilise des paramètres tels que la longueur d'onde, la fréquence, la vitesse et l'amplitude, toute onde électromagnétique est caractérisée par deux paramètres, sa fréquence et sa longueur d'onde, qui sont proportionnels à l'énergie  $E$ , l'énergie  $E$  d'un photon de fréquence  $\nu$  est donnée par la relation :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

E q.1

où  $h$  est la constante de Planck ( $h=6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $c$  la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) et  $\lambda$  la longueur d'onde exprimée en mètres.

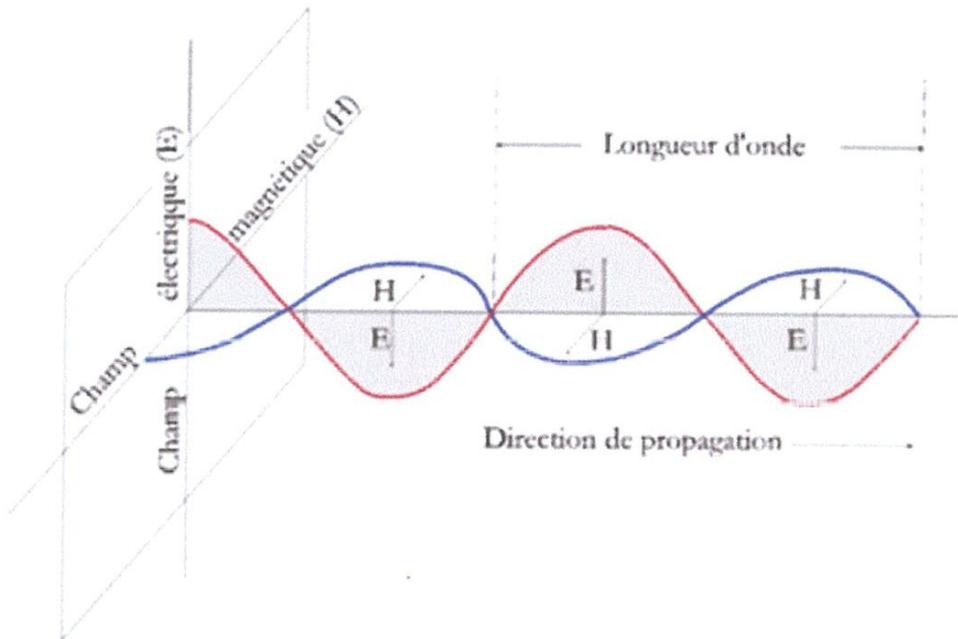


Figure II. 2 Le rayonnement électromagnétique

## II. 2 La spectroscopie IF

### II. 2.1 Le rayonnement infrarouge

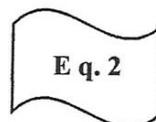
Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel, ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (1010 à 1011 nm), le domaine infrarouge s'étend de 0,7  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,7 à 2,5  $\mu\text{m}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 50  $\mu\text{m}$ ) (Figure II. 1). dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement moyen infrarouge coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule, ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement moyen-

IR par une molécule et sa structure moléculaire sont mises en évidence, même si les régions du proche IR et de l'IR lointain ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen-IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

## II 2.2 L'interaction rayonnement-matière

L'interaction entre une molécule et un rayonnement infrarouge (IR) peut avoir lieu seulement dans le cas où la molécule forme un dipôle, c'est-à-dire la présence au niveau de la molécule des liaisons chimiques entre différents atomes de charges opposées, dans ce cas on parle d'un dipôle permanent et d'une liaison chimique polaire, le moment dipolaire  $\mu$  est donné par la formule

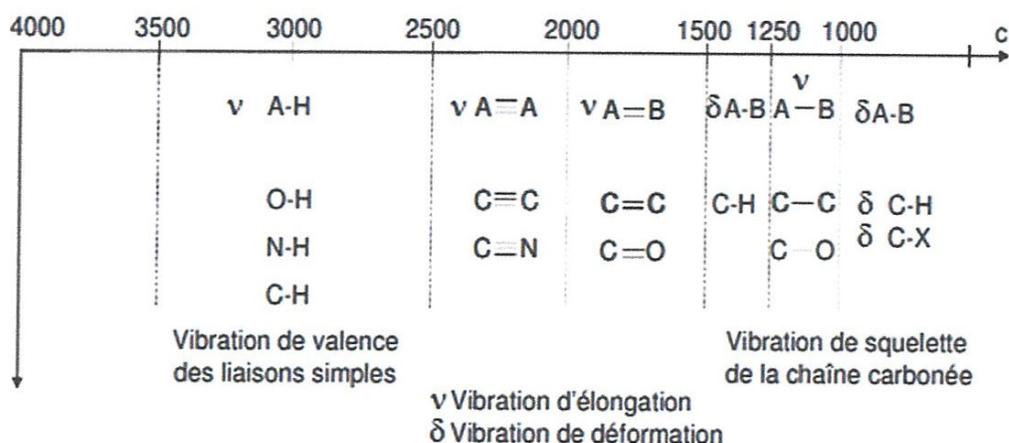
$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$



E q. 2

où  $q$  est la charge absolue portée par chacun des deux atomes et  $d$  la distance entre les atomes. pour comprendre une grande partie des interactions entre le rayonnement infrarouge et la matière en général, prenons le cas du chlorure d'hydrogène (HCl), une molécule polaire, diatomique et hétéronucléaire, l'électronégativité de l'atome de chlore se traduit par un excès de charges négatives tandis que l'atome d'hydrogène présente un excès de charges positives, si cette molécule vibre, l'espacement des charges et leur répartition changent et elle peut réagir avec le champ électrique du rayonnement infrarouge, pour certaines fréquences, un photon peut être absorbé et augmente ainsi l'énergie de vibration de la molécule, de ce fait, l'énergie du rayonnement IR diminue après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition des bandes d'absorptions, on dit que la molécule est active lorsqu'il y a une variation de son moment dipolaire, pour des molécules homonucléaires, comme l'azote ou l'hydrogène, les charges électriques sont parfaitement symétriques puisque les deux atomes sont identiques, les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus, le moment dipolaire est égal à zéro et reste nul quand la molécule vibre, en conséquence, une telle molécule est inactive en infrarouge.

la majorité des vibrations fondamentales des molécules organiques se trouve dans le moyen IR et les deux principaux types de vibrations sont l'élongation (stretching) et la déformation (bending). généralement, les élongations sont situées dans une gamme de nombres d'onde supérieure à celle des déformations, la figure II.3 présente des exemples de vibrations fondamentales des groupements fonctionnels [23].



**Figure II. 3** exemples de vibrations fondamentales des groupements fonctionnels et leurs gammes de fréquence.

Même si l'attribution des fréquences de vibration dépend fortement de  $\mu$  (la masse réduite de la molécule) et  $k$  (la constante de force de liaison), de nombreux facteurs internes ou externes à la molécule ont une influence sur la fréquence de vibration, c'est le cas par exemple des changements de phase, de la taille et de l'électronégativité des atomes environnants, des liaisons d'hydrogène. Dans les grosses molécules, les effets stériques et la conformation jouent également un rôle sur la fréquence de la vibration.

## II. 2.3 Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques, généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité, dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle, la transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique, lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente, le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure II. 4)

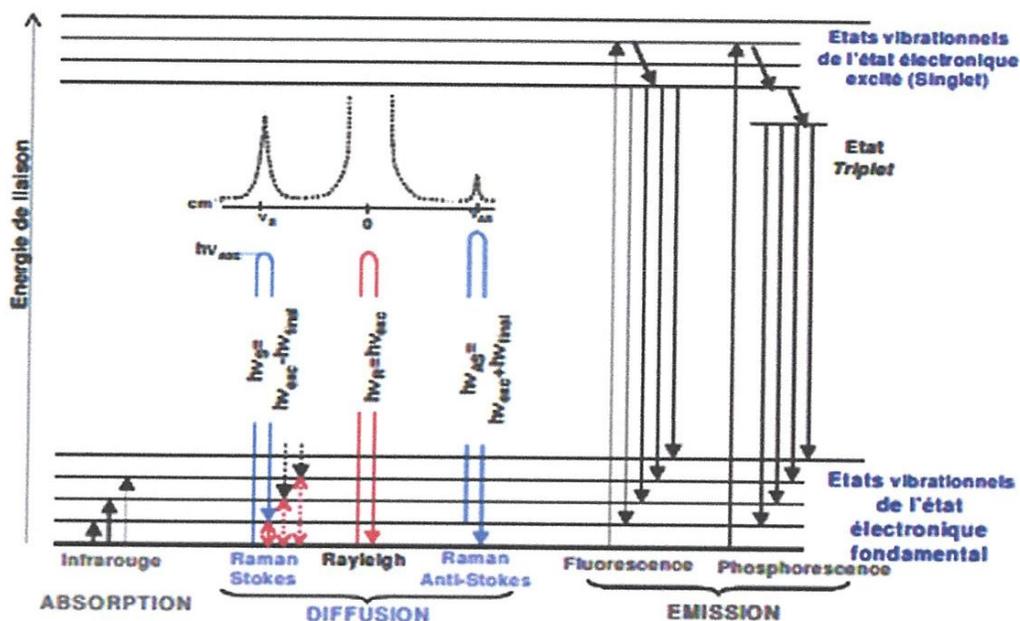


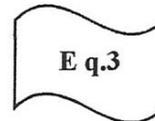
Figure II. 4 Le diagramme de Jablonski

La spectroscopie infrarouge est basée donc sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise, le rayonnement infrarouge fournit des quanta d'énergie pouvant provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ( $4-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mais ne peut pas provoquer des transitions entre les niveaux électroniques ( $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Généralement le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre  $2,5 - 25 \mu\text{m}$  ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie, pour une géométrie donnée on peut déterminer seulement les modes de vibration actifs en infrarouge, la position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques (spectre infrarouge) permettant d'identifier et de caractériser le matériau [23].

## II. 2.4 Loi de Beer-Lambert

L'analyse quantitative par spectrométrie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge comme dans ceux de l'ultraviolet et du visible repose sur la loi de Beer-Lambert, cette loi exprime la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance  $A$  et les trois paramètres qui sont l'absorptivité ( $\epsilon$ ) de l'analyte absorbant la lumière, l'épaisseur de la cellule de mesure ( $l$ ) et la concentration ( $c$ ) de l'analyte, l'équation (3) est la forme mathématique sous laquelle est habituellement présentée cette loi.

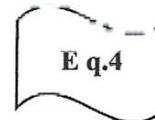
$$A = \epsilon l c$$



E q.3

lorsqu'une radiation monochromatique traverse un milieu, une partie de son énergie peut être absorbée. La loi de Beer-Lambert donne l'intensité résultante  $I$  en fonction de l'intensité initiale  $I_0$ , de la concentration  $c$  du milieu en substance absorbante, de la longueur  $l$  du trajet optique dans le milieu absorbant et du coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  dépendant de la substance absorbante et de la longueur d'onde.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon c l}$$



E q.4

De cette relation on déduit la transmittance :

$$T = I_0/I$$



E q.5

et l'absorbance :

$$A = -\log T = -\log I_0/I = \epsilon c l$$



E q.6

la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration permet d'utiliser la spectroscopie d'absorption IR comme méthode de dosage et d'analyse quantitative, du moins dans la limite de linéarité de la loi de Beer-Lambert (pour des absorbances comprises entre 0,3 et 2)

## II. 2.5 La théorie vibrationnelle

Le spectre IR d'un échantillon est constitué d'une série de pics vibrationnels, le nombre de modes de vibration d'une molécule dépend du nombre d'atomes qui la constituent, la manière la plus simple de présenter la théorie vibrationnelle est de commencer par le modèle le plus élémentaire qui consiste en une molécule diatomique en vibration et ensuite de considérer le modèle polyatomique.

### II. 2.5 .1 La molécule diatomique

L'approche classique de la théorie vibrationnelle consiste dans un premier temps à étudier le cas du vibreur harmonique pour une molécule diatomique (Figure II. 5). Dans ce cas un seul type de vibration est possible. Si on fait l'approximation dans ce modèle, l'énergie des transitions entre les niveaux de vibration peut prendre la valeur E présentée par l'équation suivante

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( V + \frac{1}{2} \right)$$

E q.7

avec V est le nombre quantique de vibration ( $V= 0, 1, 2, \dots$ ), k la constante de force de la liaison ( $\text{N.m}^{-1}$ ) et  $\mu$  est la masse réduite exprimée en Kg.

$m_1$  et  $m_2$  les masses des 2 atomes composant la liaison par l'équation suivante

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

E q.8

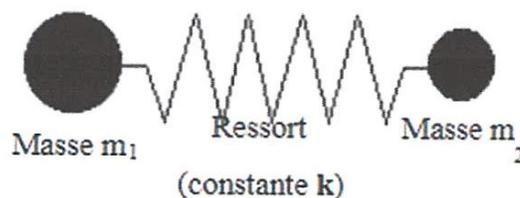


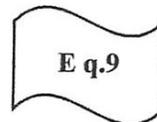
Figure II. 5 Modèle simple d'une molécule diatomique hétéronucléaire

Les deux masses  $m_1$  et  $m_2$  sont liées par un ressort caractérisé par la constante de force  $k$  le modèle harmonique est très simple et son application est limitée aux très faibles déplacements des atomes, de plus, dans ce modèle il est admis que les liaisons sont parfaitement élastiques. Or ces liaisons peuvent se briser quand l'amplitude des vibrations devient importante, la forme d'énergie  $E$  est donc plus compliquée que la relation donnée par l'équation (7)

### La molécule polyatomique

dans le cas de molécules polyatomiques, le nombre de liaisons augmente et la géométrie des liaisons se complexifie, d'après la théorie vibrationnelle, une molécule contenant  $N$  atomes a  $3N-6$  degrés de liberté de vibration et  $3N-5$  pour les molécules linéaires, cependant, toutes les liaisons interatomiques ne sont pas capables d'absorber de l'énergie lumineuse infrarouge, même dans le cas où la fréquence de la lumière est la même que la fréquence propre de la liaison. seules les liaisons qui présentent un moment électrique dipolaire oscillant sont actives dans l'infrarouge, la Figure II. 6 montre des exemples de quelques modes vibratoires typiques, à chaque mode correspond une fréquence propre fondamentale et plusieurs autres fréquences associées aux harmoniques, de plus, on observe souvent des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons, des interactions se traduisent par l'apparition de bandes de combinaison. de telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles-mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales, par exemple, si les fréquences de deux modes formant une combinaison sont représentées par  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , la fréquence de la bande de combinaison  $\nu_{comb}$  est donnée par :

$$\nu_{comb} = \alpha \nu_1 + \beta \nu_2$$



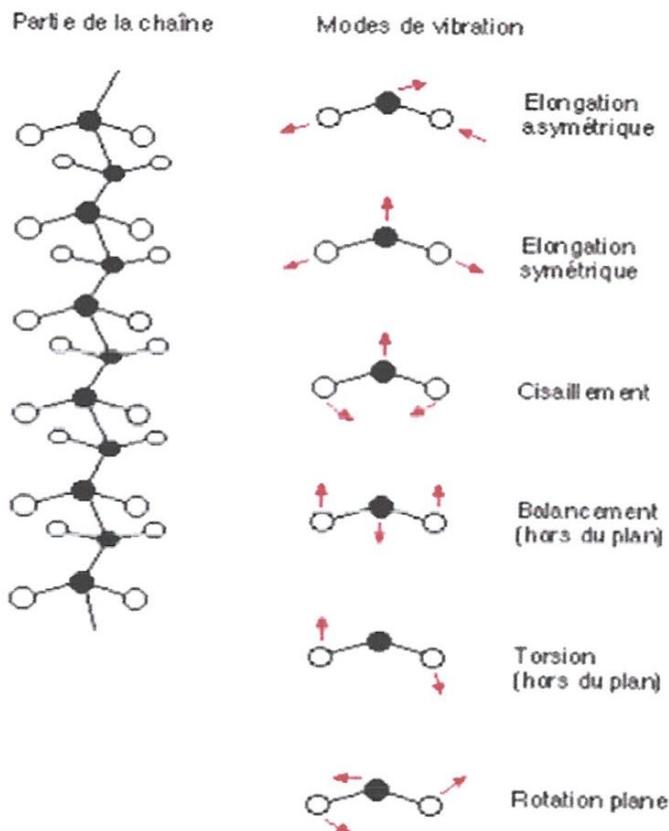
où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des nombres entiers (généralement 1, 2 ou 3).

ainsi, comme pour les harmoniques, les bandes de combinaison apparaissent à des fréquences plus élevées (c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures) que les bandes fondamentales, par exemple pour une molécule non-linéaire à 3 atomes, on a 3 degrés de liberté de vibration :

- Vibration de valence : élongation symétrique  $\nu_s$
- Vibration de valence : élongation antisymétrique  $\nu_{as}$
- Vibration de valence : déformation dans le plan  $\delta$

pour une molécule à 4 atomes, il y a 6 degrés de liberté de vibration:

- Vibration de valence : élongation
- Vibration de valence : déformation dans le plan  $\delta$
- Balancement (rocking)
- Cisaillement (scissoring)
- Hochement (wagging) - Torsion (twisting)



**Figure II. 6** Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée

Le spectre moyen infrarouge peut être grossièrement divisé en 3 régions : de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  se trouvent les bandes d'absorption des vibrations d'élongation  $\nu$  de liaisons principales (O-H, N-H, C-H, C=O, C=C), de  $1500$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$  les bandes de déformations  $\delta$  (C-H) ainsi que quelques vibrations d'élongation (C-O, P=O) et pour les nombres d'onde inférieurs à  $1000\text{ cm}^{-1}$  les vibrations complexes (« respiration » des structures cycliques) et des systèmes éthyléniques ou aromatiques (tableau II.1)

**Tableau II. 1** Fréquence des groupes caractéristiques

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Liaison	Type de composé
3600	Fine	O-H en phase vapeur	Alcools, phénols
3400-3200	Forte, large	O-H lié	Alcools, phénols
3550-3000	Moyenne	N-H	Amines I et II
3200-2900	Forte, large	O-H lié	Acides carboxyliques
3300	Forte, fine	C-H de C≡H	Alcynes
3100-3000	Moyenne, fine	C-H de C=C-H	Alcènes, arènes
2800-2700	Moyenne, fine	C-H de COH	Aldéhydes
3000-2850	2 bandes	C-H	Alcyles CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH
1720-1700	Très forte	C=O	Acides carboxyliques
1745-1725	Très forte	C=O	Esters
1735-1715	Très forte	C=O	Aldéhydes
1720-1710	Très forte	C=O	Cétones
1670-1615	Variable	C=C	Alcènes
1600-1450	Variable	C=C	Arènes

## II. 2.6 Le spectre infrarouge

Un spectre infrarouge peut être défini comme étant la mesure de l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie de la lumière incidente, les spectres sont par principe continus mais ils ne peuvent être enregistrés et stockés que sous la forme d'une succession de mesures effectuées en un nombre limité de points, le spectre infrarouge présente l'absorbance A(ou la transmittance T) en fonction de la longueur d'onde qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde ou  $\sigma$  avec :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda(cm)} \text{ en cm}^{-1}$$

E q.10

les spectres IR sont acquis à l'aide d'un spectromètre qui est composé d'une source, d'un interféromètre et d'un détecteur, on éclaire l'échantillon avec un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption correspondantes [23] .

## II. 3 description des composants de l'ATR

Les éléments composant l'ATR se résument principalement aux cristaux avec lesquels la technique est utilisée, il existe de nombreux cristaux comme ZnSe, TlBr, AgCl, diamant, germanium... ces cristaux ont plusieurs points communs, ils sont transparents, afin de laisser passer le faisceau infrarouge sans l'altérer, ils possèdent des indices de réfraction élevés, Ce qui leur permet de répondre au principe optique de réflectance avec des échantillons dont l'indice de réfraction est inférieur (la majorité des composés chimiques) à celui du cristal, ordinairement, il est possible de trouver sur le marché plusieurs tailles de cristal, la plus connue mesure 25 x 10 x 2 mm et ne permet qu'une seule réflexion, alors que d'autres tailles permettent d'augmenter l'intensité d'absorption en augmentant le nombre de réflexions dans le cristal.

les cristaux les plus utilisés sont ZnSe, le germanium et le diamant le sélénium de zinc est celui qui coûte le moins chère, il est idéal pour analyser les liquides, les pâtes non abrasives et les gels, ce composé n'est pas particulièrement robuste pour des pH compris entre 5-9. de plus, le sélénium de zinc se raye facilement. En ce qui concerne le germanium, il est le cristal utilisé ayant l'indice de réfraction le plus élevé (4.01).

Cela veut dire aussi que la profondeur de l'onde pénétrant dans l'échantillon sera beaucoup moins profonde, environ 1mm, pour certain analyte, cela peut aboutir en un spectre un peu moins défini. par contre, le germanium est capable d'analyser des échantillons dans une échelle plus large de pH, pouvant être utilisé pour faire l'analyse d'acide faible et de produit alcalin, pour ce qui est du diamant, il est le meilleur cristal utilisable pour cette technique, car, il est robuste et durable, ce que le sélénium de zinc et le germanium ne sont pas, ces deux substrats sont rayables et cassables plus facilement avec un usage inapproprié, mais, il est important de noter que le prix du diamant est plus dispendieux que les deux autres, afin de bien analyser l'échantillon, le cristal en maintenu en place par une pression, de type mécanique (par exemple, une pince ou un bras), cela assure, la position du substrat, mais aussi améliore le contact échantillon-cristal, car si l'échantillon n'est pas en contact avec le cristal, il n'y aura aucune lecture faite par le faisceau infrarouge et donc une mauvaise analyse[ 24].

### II. 3 .1 Principe de l'ATR

Dans la méthode ATR, le faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal transparent en IR et avec un indice de réfraction  $n_2$  élevé (diamant, Ge,...), le principe de l'ATR se base sur une approximation de la loi de Descartes-Snell, le faisceau IR est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé

vers le détecteur, afin que le détecteur reçoive un signal, il faut que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal, du fait des conditions de continuité du champ électrique, la réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescente, à chaque réflexion, le faisceau pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon, ce qui provoque des absorptions partielles : c'est la réflexion totale atténuée, les ondes évanescentes se désintègrent rapidement lorsqu'elles se déplacent à travers l'échantillon.

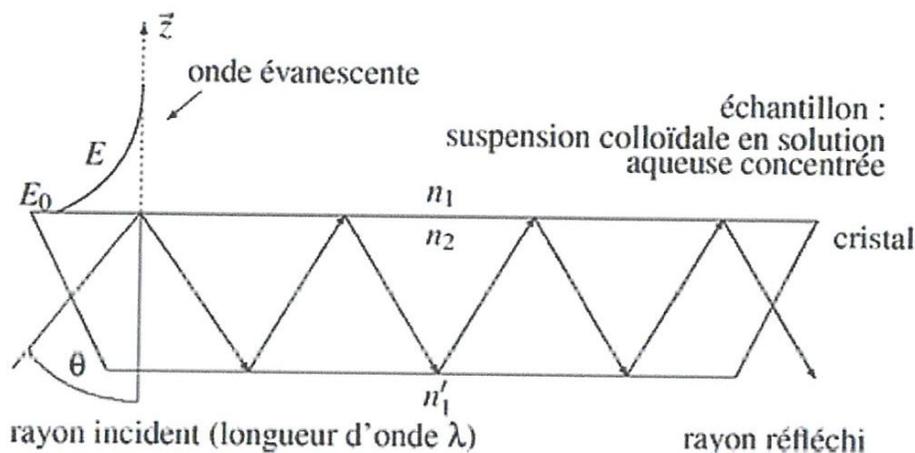


Figure II. 7 Principe de l'ATR

### II. 3. 2 Avantages et inconvénients

La réflectance totale atténuée comporte certains avantages par rapport aux autres techniques d'examen des échantillons, en infrarouge, un échantillon peut être analysé directement dans leur état naturel, ne nécessitant pas de préparation préalable, ce qui assure une préparation d'échantillon minimale, le nettoyage de l'accessoire est simple et rapide, les pastilles utilisées ne sont pas fabriquées avec des sels, mais avec des cristaux inertes, insensibles à l'humidité et à la plupart des solvants, d'un autre côté, ces substrats sont beaucoup plus dispendieux que les pastilles de sels, il existe des cellules d'ATR pouvant travailler en température sur des composés sensibles, comme des peroxydes, des acides... , c'est une technique non destructive, qui est qualitative, mais que peut être quantitative, aussi, elle peut être très reproductible, à condition de bien choisir la sensibilité de l'appareil, cela peut être vu comme un avantage, car la reproductibilité est recherchée, mais aussi comme un inconvénient, lorsque la sensibilité est trop élevée, la quantification devient plus

difficile. L'ATR est idéal pour de nombreux échantillons, comme des échantillons épais, des échantillons très absorbants, des échantillons solides et liquides

## **II.4 Les méthodes d'analyse thermique**

L'analyse thermique simple ou directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement ou un refroidissement, ce procédé a débuté quand les thermocouples ont été introduits dans les laboratoires comme un instrument de mesure des températures, dans cette perspective la priorité revient donc à le Chatelier en 1887 avec son étude classique sur les argiles, récemment les analyses thermiques telles que (ATD, DMA, DSC, TG/DTG) deviennent proéminentes particulièrement dans les applications aux fibres, plastiques et autres matériaux polymériques synthétiques .

Trois techniques seront citer dans ce travail ;dont la DSC sera utiliser;

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

### **II .4 .1 Analyse Calorimétrique Différentielle–DSC-**

#### **II.4.1.1 Historique**

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

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

les caractéristiques thermiques telles que les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et les températures de fusion de nos échantillons de verres ont été déterminées par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions (changements thermiques) des matériaux [26].

#### **II.4.1.2 Définition**

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) permet de tracer l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température, en effet, l'échantillon est un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II-2), les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée, le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon, un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique, les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four, les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré.

nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique des échantillons vitreux voir (fig.II.8)

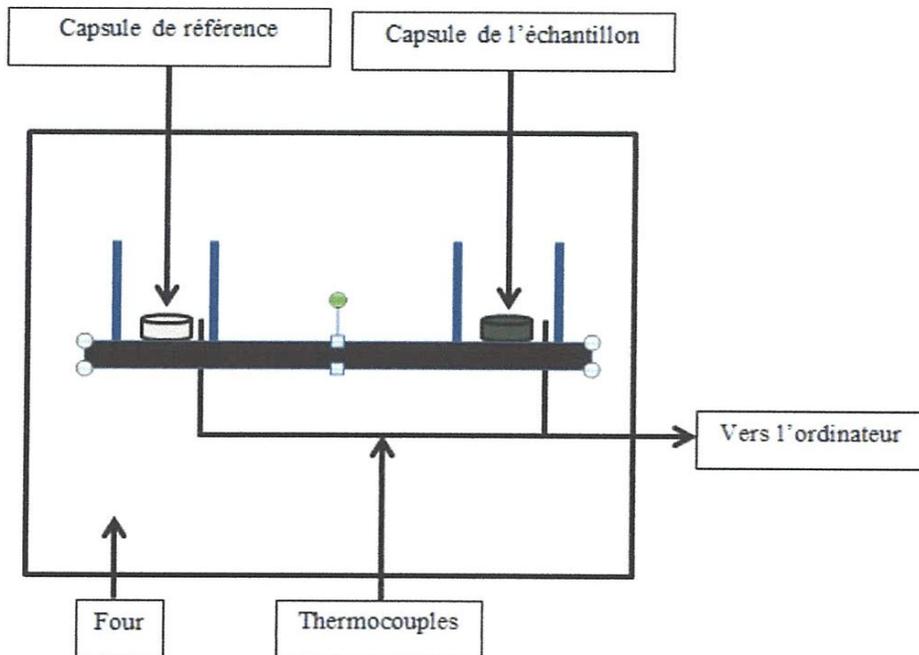


Fig II .8 Principe de fonctionnement d'un appareil DSC [24].

### II.4.1.3 Principe

Il y a deux récipients, (Creusets) dans l'un des deux, on met l'échantillon à étudier, l'autre vide, est le récipient de référence, les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , chaque récipient (creuset) 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 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.

### II.4.1.4 Explication de la courbe de DSC obtenue

- La température de transition vitreuse ( $T_g$ ), des verres
- La température de fusion ( $T_f$ )
- La capacité de chaleur ( $C_p$ )

dans les grandes lignes, 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.

- **La température de transition vitreuse ( $T_g$ )**

Le verre est un solide non cristallin qui représente le phénomène de la transition vitreuse ( $T_g$ ), dans la phase haute température, l'état d'équilibre est l'état liquide, si le refroidissement est suffisamment rapide (pour éviter la cristallisation) on obtient l'état liquide surfondu dont la viscosité augmente au fur et à mesure que la température diminue, et quand la viscosité atteint une valeur de  $10^{13}$  à  $10^{12}$  poises la mobilité atomique devient insuffisante pour que le matériau conserve la structure d'équilibre du liquide surfondu, il y a alors formation d'un verre ou solide vitreux par figeage de la configuration atomique, la température correspondante à ce figeage est appelée la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) voir fig.II.9

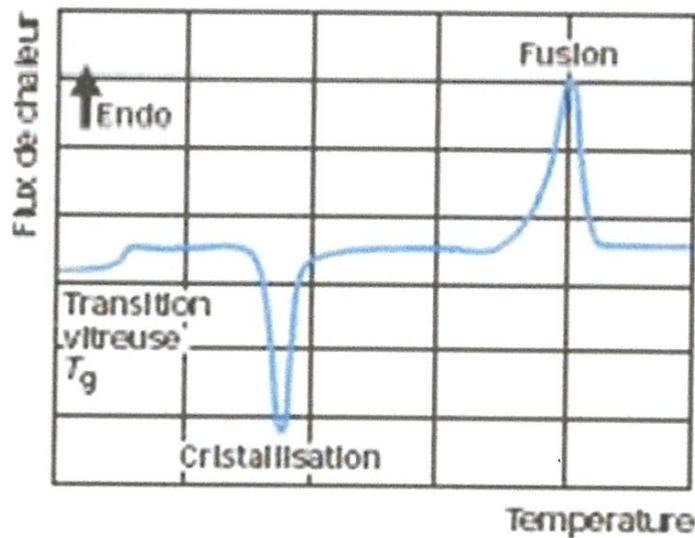


Figure II.9 La température de transition vitreuse ( $T_g$ )

- **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.

Une courbe du DSC peut être sous la forme suivante :

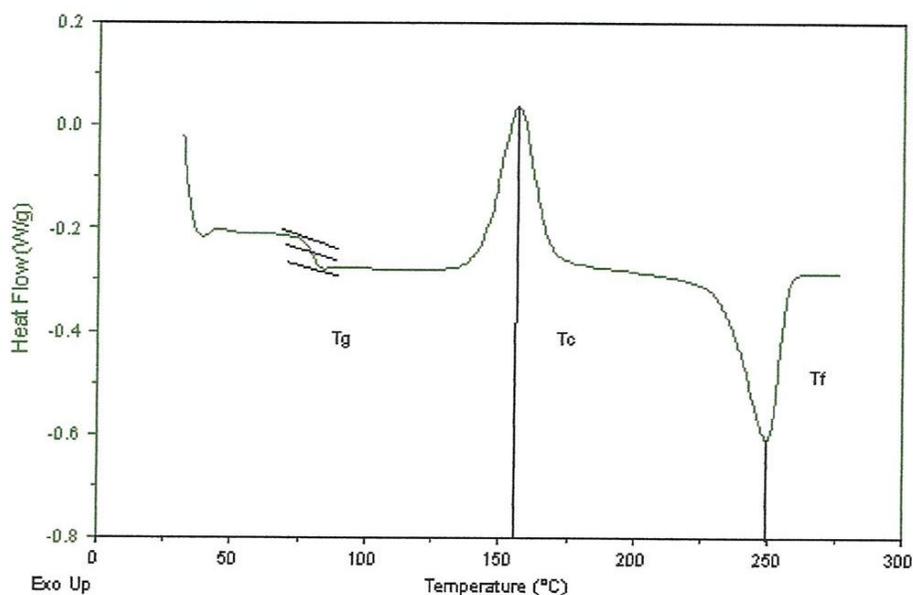


Figure.II.10 une courbe DSC

- **La capacité de chaleur**

Pendant le chauffage des 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 verre en fonction de la température, la courbe ressemblera à ceci

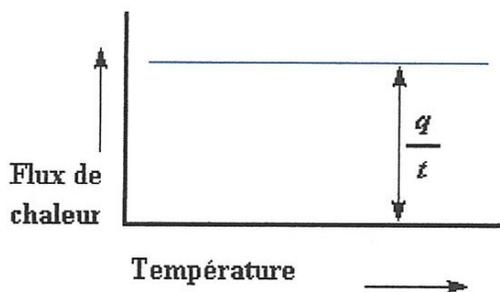


Figure II.11 Flux de chaleur en fonction de la température

le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements, il va être donné en unités de chaleur  $q$  par unité de temps  $t$ , la vitesse de chauffage est l'augmentation  $T$  de la température par unité de temps  $t$ .

Chaleur / temps =  $q / t$  = Flux de chaleur

E q.11

Divisons maintenant le flux de chaleur  $q/t$  par la cadence de chauffage  $T/t$ . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité De Chaleur}$$



E q.12

si on donne une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité de chaleur, ou le  $C_p$ .

Nous obtenons la capacité de chaleur en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température [26].

## II.4.2 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 donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température, comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les verres et les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

### II.4.2.1 Principe

La thermogravimétrie (TG) est une méthode thermique d'analyse, qui mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique, elle nous permet entre autre de déterminer:

- Les températures de décomposition.
- Taux de dégradation.
- Stabilités thermiques, et les stabilités oxydantes.

- Vies des produits.
- L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour la compréhension de la dégradation thermique des verres à différentes structures et l'étude de différentes étapes de décompositions.

### II.4.2.2 Appareillage

L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision, placée dans un four à température pour l'augmenter linéairement en fonction du temps, les résultats peuvent être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG) représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée (DTG), représentant la dérivée première de la courbe TG en fonction de la température ou du temps.

- Les segments horizontaux correspondent à des régions où il n'y a pas de perte de masse de l'échantillon.
- Les segments courbes correspondent à des régions où interviennent des pertes de masse [27] . Voir figure .II.12

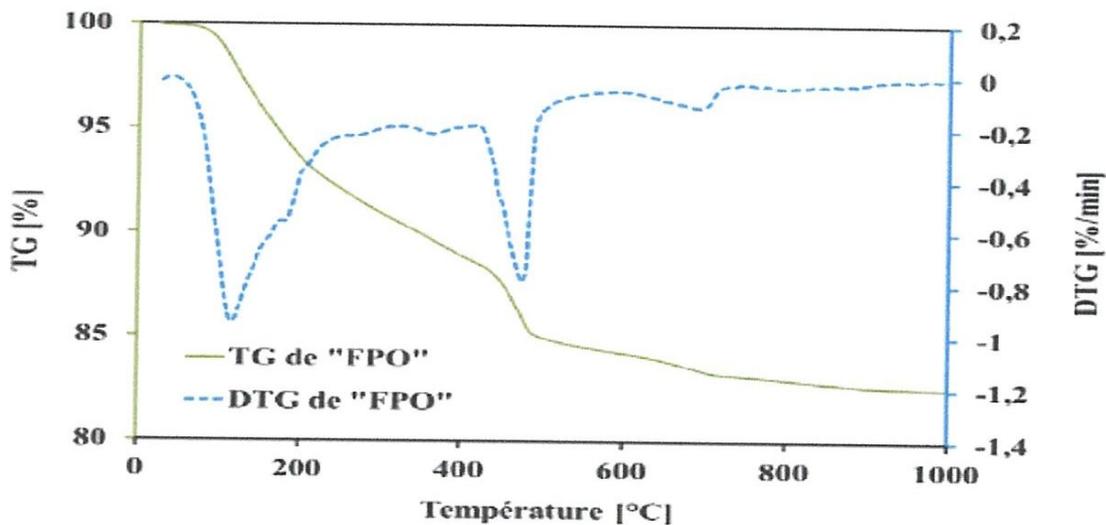


Figure II.12 Courbe de perte de masse (TG) et sa dérivée (DTG)

Si l'on trace la dérivée ( $dm / dt$ ) en fonction de la température, on obtient une courbe TG dérivée (Figure II.12), Sur cette courbe, quand il n'y a pas de perte de masse, on a  $dm / dt = 0$  ; le pic le plus

haut correspond à la pente maximale sur la courbe TG. Quand  $dm / dt$  est à un minimum ou maximum, ou à un point d'inflexions peuvent suggérer la formation des composés intermédiaires.

### **II.4.3 Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'Analyse Thermique Différentielle, ou ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée, elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon, et un corps de référence inerte durant un programme de montée et/ou de descente en température, cette mesure est effectuée à l'aide de deux thermocouples, l'un sur l'échantillon, l'autre sur la référence.

#### **II.4.3 .1 Principe**

La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) est très simple, elle consiste à chauffer dans des conditions identiques, l'échantillon à mesurer dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de forme identique ou substance de référence qui ne présente pas d'anomalie thermique dans le domaine de température choisi, ou dont on connaît la chaleur spécifique.

les différences entre les propriétés thermiques des divers échantillons se traduisent par des différences de température entre ceux-ci, les différences de températures sont mesurées par un thermocouple différentiel dont les deux soudures sont situées respectivement dans chaque échantillon, la température de l'échantillon à mesurer est déterminée par un autre thermocouple et on peut suivre ainsi la variation de la différence de température entre les deux échantillons en fonction de la température, cette variation met en évidence les caractéristiques thermiques du Corp. étudié .

#### **II.4.3 .2 Description de l'appareillage**

On peut utiliser des récipients à échantillon de différents types : des tubes de verre ouverts ou scellés, des récipients métalliques ou des creusets résistant à la pression. Pour des mesures dans une atmosphère contenant de l'oxygène, seuls les récipients ouverts sont appropriés.

1. Enregistreur à deux (2) canaux,
2. Amplificateur courant continu,
3. Four,
4. Résistances chauffantes,
5. Régulateur de température,

6. Thermocouple avec un creuset P pour la substance échantillon,
7. Thermocouple avec un creuset V pour la substance de référence,
8. Thermocouple de la jonction de référence.

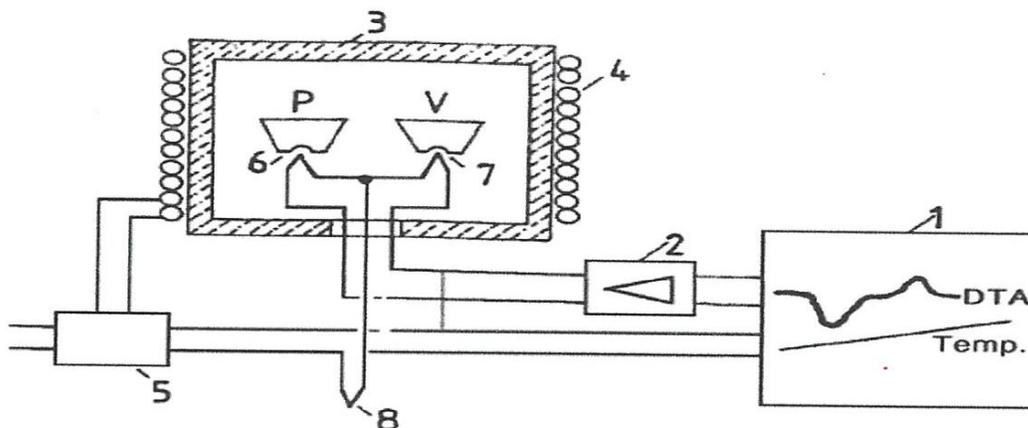


Figure II.13 Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD

On choisit une substance de référence inerte qui ne subit aucune modification dans l'intervalle de température utilisé, la conductivité thermique et la capacité calorifique de l'échantillon de référence inerte doivent être à peu près égales à celle de l'échantillon étudié.

### II.4.3.3 Avantages et inconvénients

En comparant avec d'autres méthodes d'analyse thermique, l'ATD présente de nombreux avantages :

- Les essais sont rapides (vitesse de montée et de descente en température pouvant être élevées).
- La masse des échantillons nécessaire pour ce genre d'analyse est souvent faible, quelques milligrammes à quelques grammes suffisent suivant le matériau ;
- Les essais peuvent être réalisés dans une gamme de température très étendue. cependant, l'ATD présente un inconvénient majeur, en effet, il est souvent difficile de déterminer la ligne de base de l'essai ce qui a pour conséquence une mauvaise visualisation des pics pendant les transitions, en particulier pour les calculs de surface (analyse quantitative) [25].

### II.5 Principe expérimental de mesure de T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub>, T<sub>p</sub>, T<sub>f</sub>:

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de montée en température régulière, on enregistre alors le flux thermique

dégagé ou absorbé par l'échantillon, au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (fonction de son  $C_p$ ). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base, à une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température, cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du  $C_p$  du solide au  $C_p$  du liquide) correspond à la « transition vitreuse », l'échantillon vitreux au passage de cette température  $T_g$  dite "température de transition vitreuse", se comporte comme un matériau mou et sa viscosité devient plus faible, la mobilité ionique est alors notable. à mesure que la température croît, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible, la recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique, deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation  $T_x$  (on set) et la température de cristallisation totale  $T_p$  ou  $T_c$  au sommet du pic, après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé. à une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur, on note alors  $T_f$  la température de fusion au début de ce pic de fusion, il faut préciser par ailleurs que les températures  $T_g$ ,  $T_x$ , et  $T_f$  sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe. (Figure II.13 ).

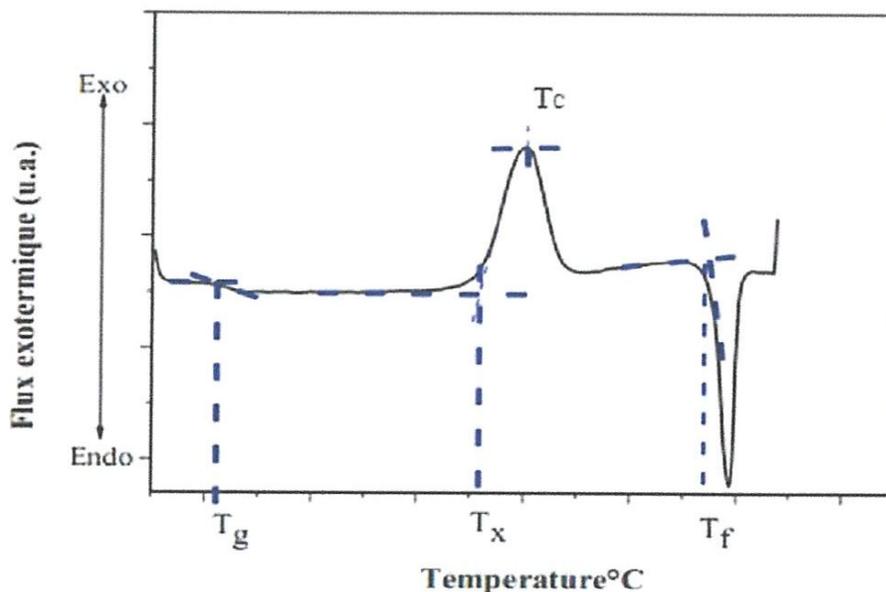


Figure II.14 Courbe DSC du verre

## II.6 Description du matériau étudié

### II.6.1 Matériaux

Des mélanges à base d'oxydes de silicium de baryum de strontium et de zinc ont été fondus 1450 °C pendant 4 heures puis les verres obtenus ont été recuits à 580 °C pendant 2 heures , deux fusions ont été réalisées F1879 et F 1885 et cinq (05) compositions ont été retenues pour cette étude de chaque fusion comme le montrent les tableaux II.2 et II.3 , la synthèse de ces mélanges a été réalisée par le Professeur Satha Hamid [5]

**Tableau II.2** Les verres de silice : Fusion n° 1 : F 1879 Composition (Wt %)

Verre n°	Fusion n°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SrO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total(%)
1	F 1879-1	52.00	4.00	6.40	7.00	30.00	00.00	00.00	00.00	100
2	F1879-2	57.00	4.00	6.40	7.00	25.00	00.00	00.00	0.60	100
3	F1879-3	56.80	5.00	5.00	5.00	25.00	00.00	2.60	0.60	100
4	F1879-4	50.80	3.00	10.00	8.00	00.00	25.00	2.60	0.60	100
5	F1879-5	50.00	3.00	8.00	7.00	00.00	29.00	2.40	0.60	100

**Tableau II.3** Les verres de silice : Fusion n° 2 : F 1885 Composition (Wt %)

Verre n°	Fusion n°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SrO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total(%)
1	F 1885-1	51.40	5.00	5.00	8.00	6.00	00.00	24.00	0.60	100
2	F1885-2	51.40	4.00	4.00	7.00	29.00	00.00	4.00	0.60	100
3	F1885-3	55.40	5.00	5.00	8.00	00.00	8.00	18.00	0.60	100
4	F1885-4	55.40	5.00	5.00	8.00	8.00	8.00	10.00	0.60	100
5	F1885-5	55.40	5.00	5.00	8.00	11.00	11.00	4.00	0.60	100



Figure II.15 composition F1875 (forme granulométrique)



Figure II.16 composition F 1885 (forme granulométrique)

## II.6.2 propriétés des composés Formants les échantillons (F1885 et F1789)

### ➤ Les verres d'oxydes

sont souvent constitués de plusieurs composés qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, agents nucléants, affinage... il est cependant possible d'obtenir des verres avec un seul composant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Mais ceux-ci, excepter  $\text{SiO}_2$ , sont chers ( $\text{GeO}_2$ ) ou hygroscopiques ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) et donc non utilisables individuellement, dans le but de diminuer les coûts de production, les verres fabriqués industriellement mélangent la silice  $\text{SiO}_2$  en forte proportion à des modificateurs de réseau tels que les alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  qui permettent une diminution des températures de fusion du verre de base par formation de liaisons Si-O non pontantes.

une liste non-exhaustive des composés susceptibles d'être contenus dans des verres et vitrocéramiques d'oxydes, ainsi que leur rôle, est présenté dans le tableau suivant :

**Tableau II.4** liste non-exhaustive des composés susceptibles d'être contenus dans des verres

<b>Formateurs de verre</b>	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TeO <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
<b>Modificateurs de réseau -Fondants</b>	CaO, Na <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, BaO, PbO, BrO...
<b>Colorants</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO <sub>2</sub> , MgO <sub>2</sub> , CuO <sub>2</sub> ...

➤ **La silice : (dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub>)**

C'est le composant principal du verre qui représente environ 50% 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 1710°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.

➤ **L'oxyde de sodium (la soude Na<sub>2</sub>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 (K<sub>2</sub>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 KNO<sub>3</sub>), 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.

➤ **BaO**

Agit de manière semblable à CaO, en outre il élève l'indice de réfraction du verre, d'où son application dans les verres d'optique (crown au baryum).

➤ **ZnO**

Augmente la dureté des verres de silicates.

➤ **As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour améliorer l'affinage du verre, l'oxyde d'arsenic est utilisé en sus des agents d'affinage conventionnels tels que les sulfates seuls ou associés à du coke.

## II.7 Conclusion

Parmi les méthodes de caractérisations des matériaux on compte.

- La diffraction des rayons X définit l'aspect cristallin ou amorphe du matériau.
- La spectroscopie infrarouge détermine les fréquences des groupes caractérisant le matériau.
- La DSC est l'une des méthodes d'analyse thermique à savoir l'ATG (analyse thermogravimétrique) et l'ATD (analyse thermique différentielle)

$T_g$ ,  $T_x$  et  $T_f$  sont respectivement les températures de transition vitreuse, cristallinité et de fusion qui caractérisent l'aspect thermique du matériau lors du changement de température.

Les échantillons étudiés sont composés de plusieurs éléments, chaque élément a un effet sur les propriétés du matériau.

# Chapitre III

**Résultats et discussions**

### III. Introduction

Dans ce chapitre on présentera les principaux résultats et discussion des essais réalisés sur les différents échantillons des verres d'oxydes à base de SiO<sub>2</sub>, BaO, SrO, et ZnO qui sont réalisés au niveau du laboratoire de recherche LSNP de l'université 08 mai 1945.

- les graphes pour l'IR et la DSC sont déterminés à l'aide du logiciel ORIGIN -09 a partir du fichier DATA de chaque échantillon, donné par les machines respectivement.
- les valeurs correspondantes aux bandes IR du réseau de silice, des échantillons étudiés sont déterminées à partir du logiciel PROTEUS.
- les températures de transitions vitreuses T<sub>g</sub> des différents échantillons sont déterminées par le logiciel PROTEUS.

#### III .1 Résultats des rayons X

Les diagrammes des rayons X de l'ensemble des échantillons présentés sur les figures III.1 et III.2 ont été réalisés sur un diffractogramme type PAN Analytical X'PERT ( $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ , 40 Kv, 30 mA,  $2\theta$  de 5 à 70° avec un pas de deux (2°) degrés par minute) de l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), France Pr Satha Hamid

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 (voir Figure III. 1 et 2). en effet, les spectres de DRX présentent des larges bosses (halos) créés par des distributions de raies liées au désordre structurale, ce qui confirme le caractère amorphe des échantillons synthétisés.

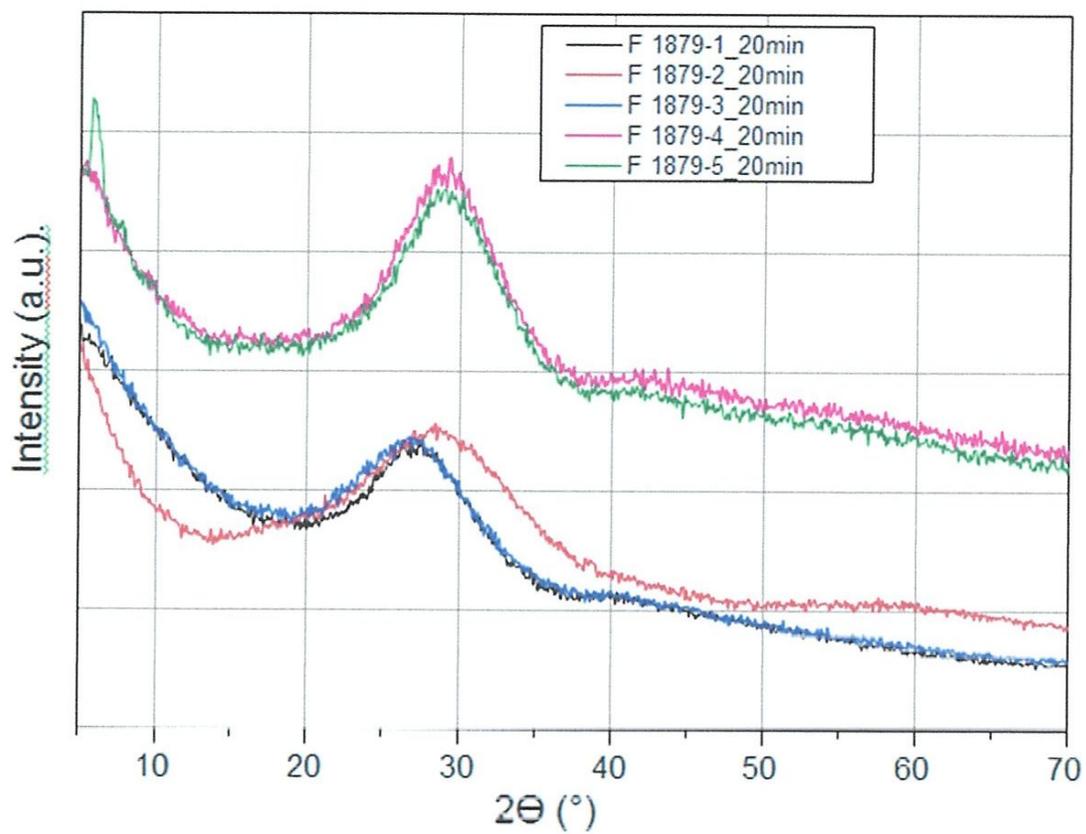


Figure III.1 Spectres de diffraction X de la série F 1879.

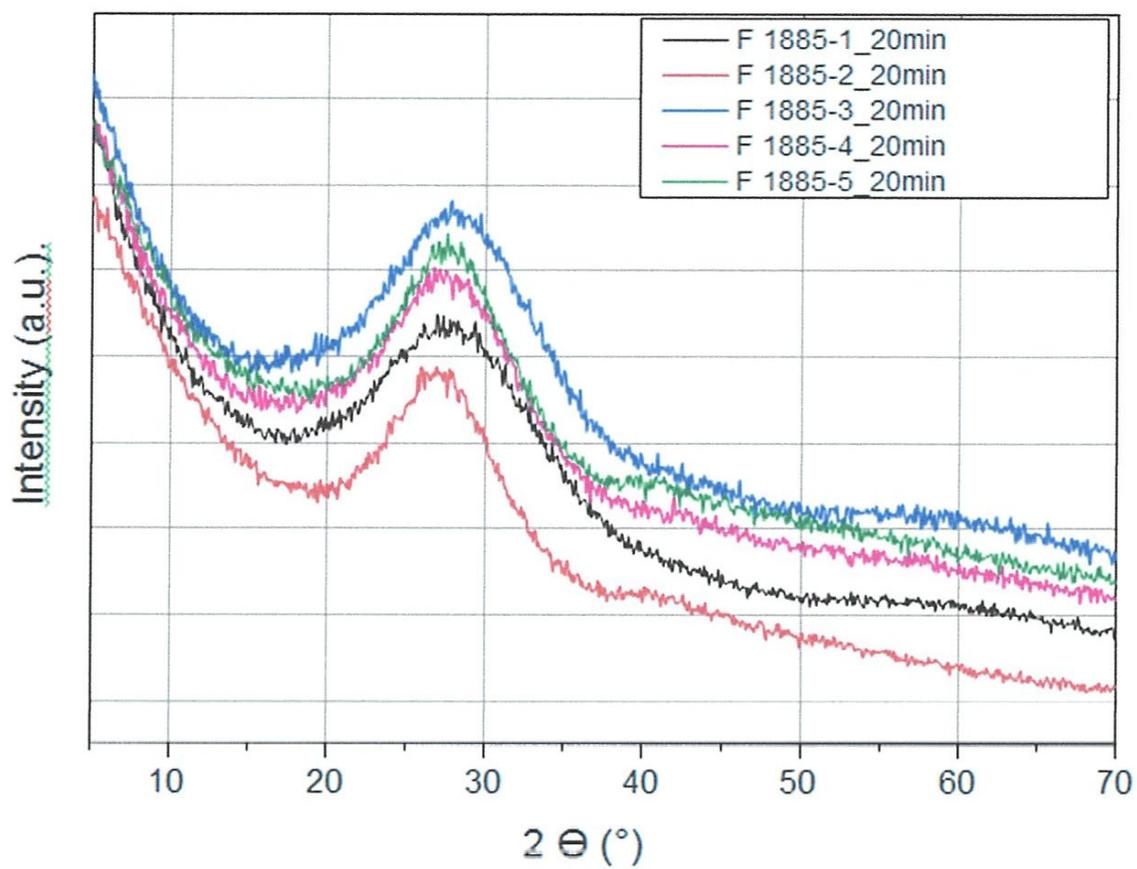


Figure III.2 Spectres de diffraction X de la série F 1885.

### III.2 Résultats de la spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR présentés sur les figures III.5 et III.7 ont été réalisés sur l'appareil SHIMADZU IR Affinity (Fourier Transform Infrared Spectrometer : FTIR) Laboratoire LSPN Université 08 mai 1945 de Guelma-Algérie (voir figure III.3).

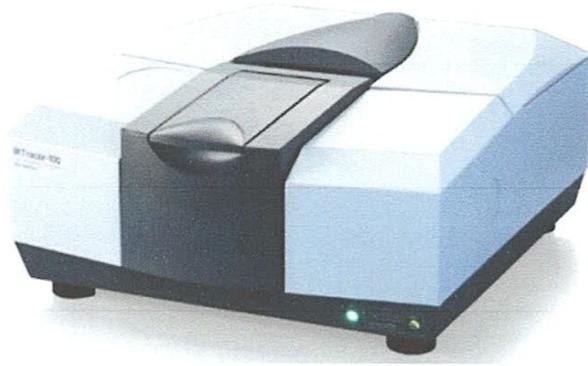


Figure III.3 L'appareil SHIMADZU.

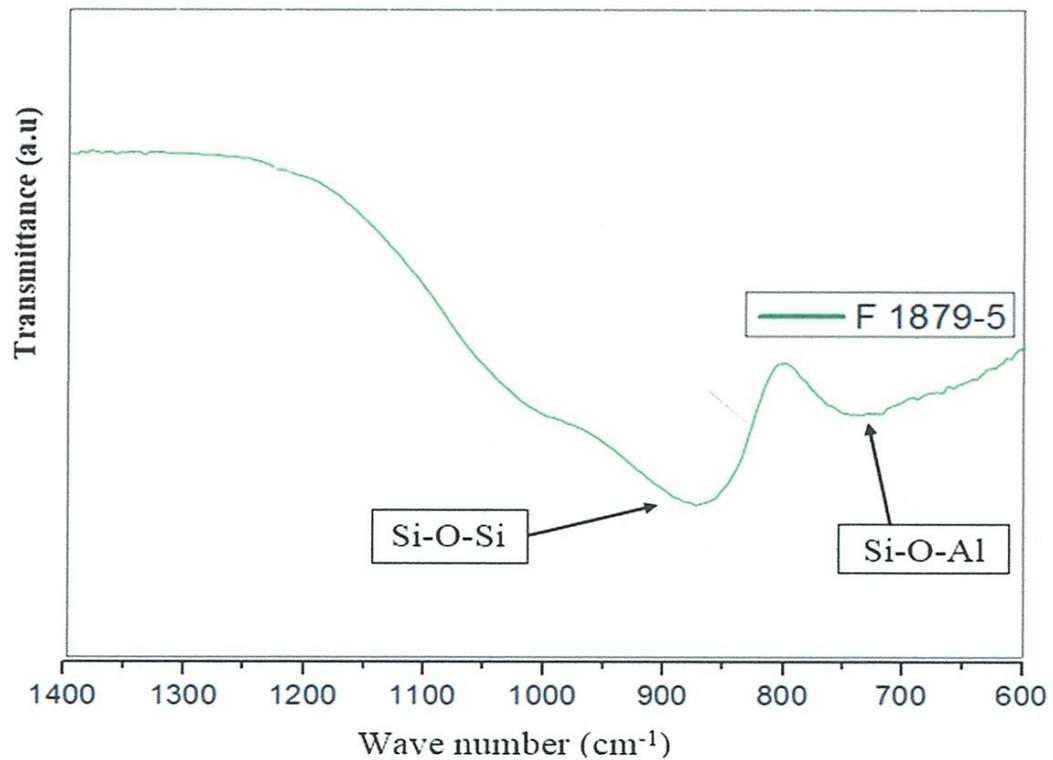


Figure III.4 Spectres IR (Transmittance) de l'échantillons F 1879-5.

### Interprétation de Figure III.4

Le spectre de l'échantillon F1879-5 présente deux bandes

- Allongement symétrique Si-O-Si ou déformation Si-O-Si vers  $880\text{ cm}^{-1}$  (siloxane)
- Allongement symétrique Si-O-Al ou déformation Si-O-Al vers  $750\text{ cm}^{-1}$  (tétraèdre)

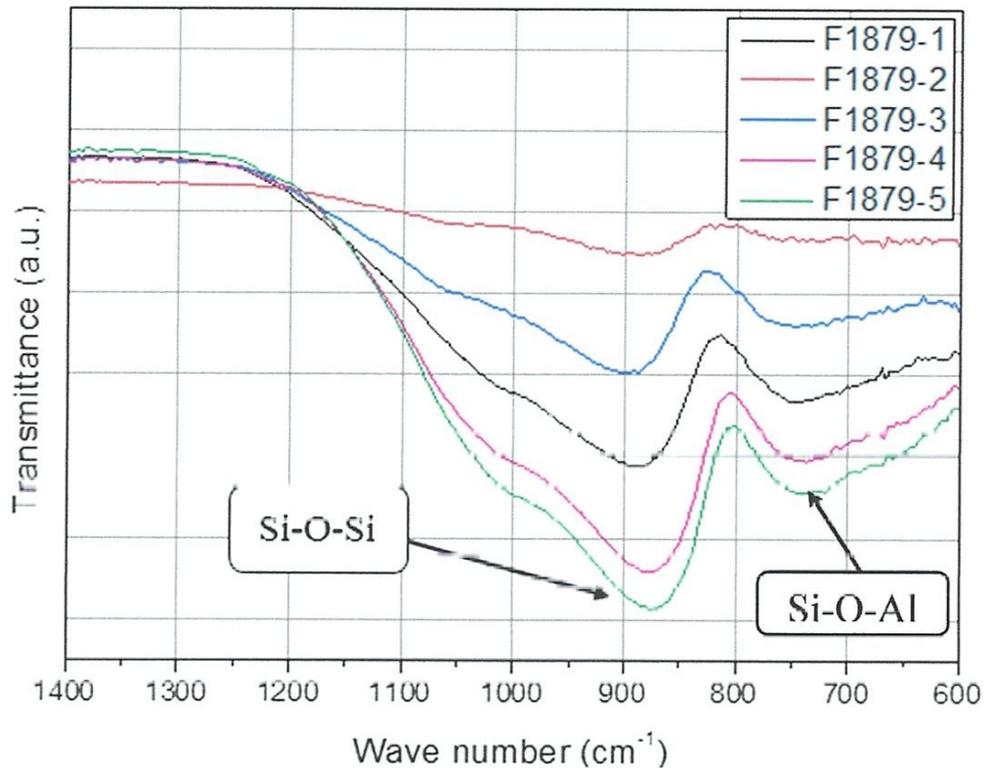


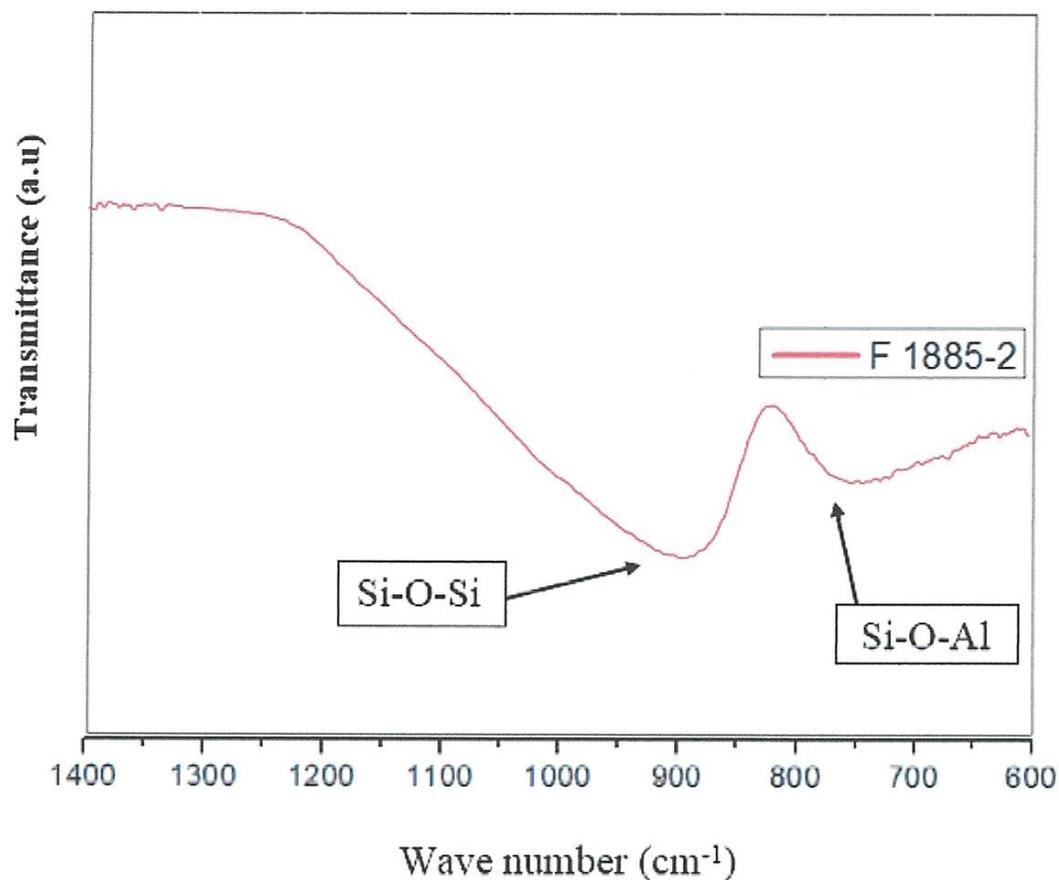
Figure III.5 Spectres IR (Transmittance) de la série 1879.

### Interprétation de Figure III.5

Le diagramme infrarouge de la série F1879 montre deux bandes, la première vers  $880\text{ cm}^{-1}$  attribuée à Si-O-Si (siloxane), la deuxième vers  $750\text{ cm}^{-1}$  attribuée à Si-O-Al (tétraèdre).

On remarque selon les spectres obtenus la fréquence des cinq échantillons attribués à Si-O-Si de s'étendre de  $850\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $900\text{ cm}^{-1}$  à cause du changement des pourcentages des éléments de la composition des cinq échantillons.

On remarque à  $750\text{ cm}^{-1}$  l'intensité des bandes F1879-(1-3-4) attribuées à Si-O-Al diminue par rapport à F1879-(2-5) à cause des pourcentages des formateurs de réseau  $\text{SiO}_2$  qui évolue.



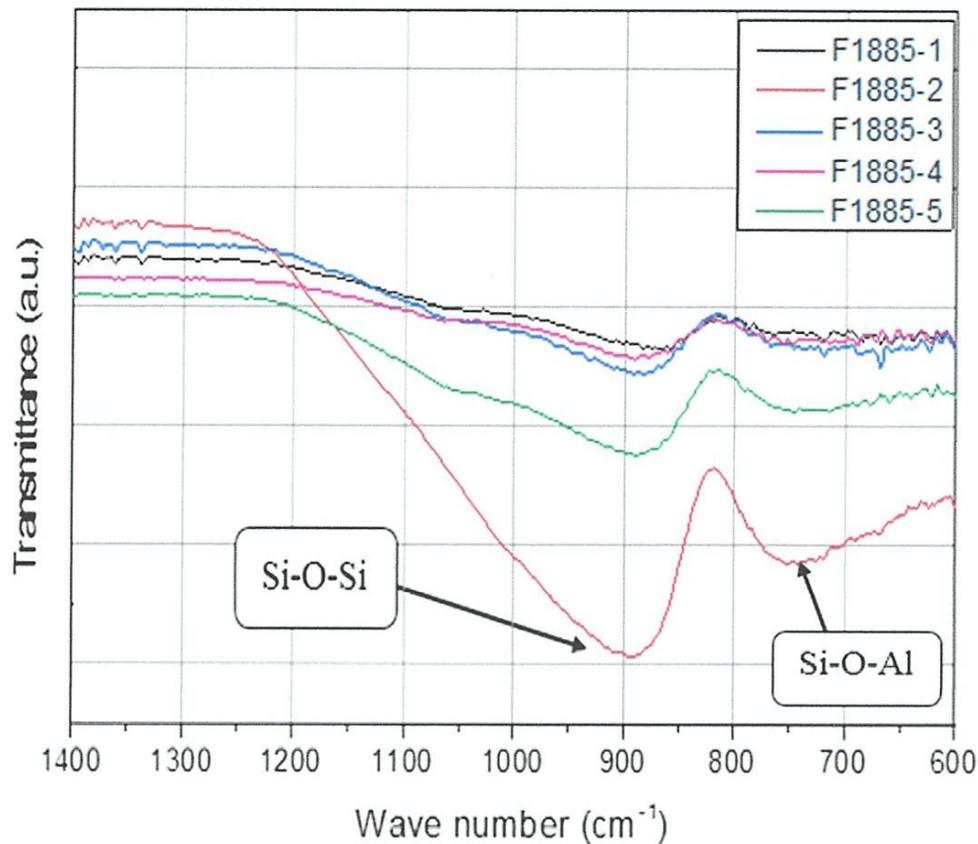
**Figure III.6** Spectres IR (Transmittance) de l'échantillons F 1885-2.

### Interprétation de Figure III.6

On remarque que le spectre de l'échantillon F1885-2 obtenue présente deux bandes comme l'échantillon F 1879-5

Allongement symétrique Si-O-Si ou déformation Si-O-Si vers  $880\text{ cm}^{-1}$  (siloxane)

Allongement symétrique Si-O-Al ou déformation Si-O-Al vers  $750\text{ cm}^{-1}$  (tétraèdre)



**Figure III.7** Spectres IR (Transmittance) de la série 1885.

### Interprétation de Figure III.7

Le diagramme infrarouge confirme que le déplacement des spectres des cinq échantillons ainsi que l'intensité des bandes attribués est influencé par le pourcentage des éléments constituant chaque échantillon.

à partir des résultats obtenus on peut avancer que les résultats de l'analyse IR des verres d'oxydes à base de  $\text{SiO}_2$  dépendent de plusieurs facteurs tels que le pourcentage des éléments et le rapport quantitatif entre eux.

À la suite de ces résultats, insuffisants des échantillons inorganiques composés de huit éléments avec des pourcentages appropriés, il est préférable d'aller vers l'analyse spectroscopique RAMAN pour plus de détails sur la structure des composés.

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

Les figures III.10 et III.13 présentent les résultats de l'analyse thermique obtenus par la machine DSC de type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter au laboratoire LSPN de l'université 08 mai 1945 Guelma-Algérie.

les températures de 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.14, l'ensemble des résultats est présenté aux tableaux III.1 et III.2.

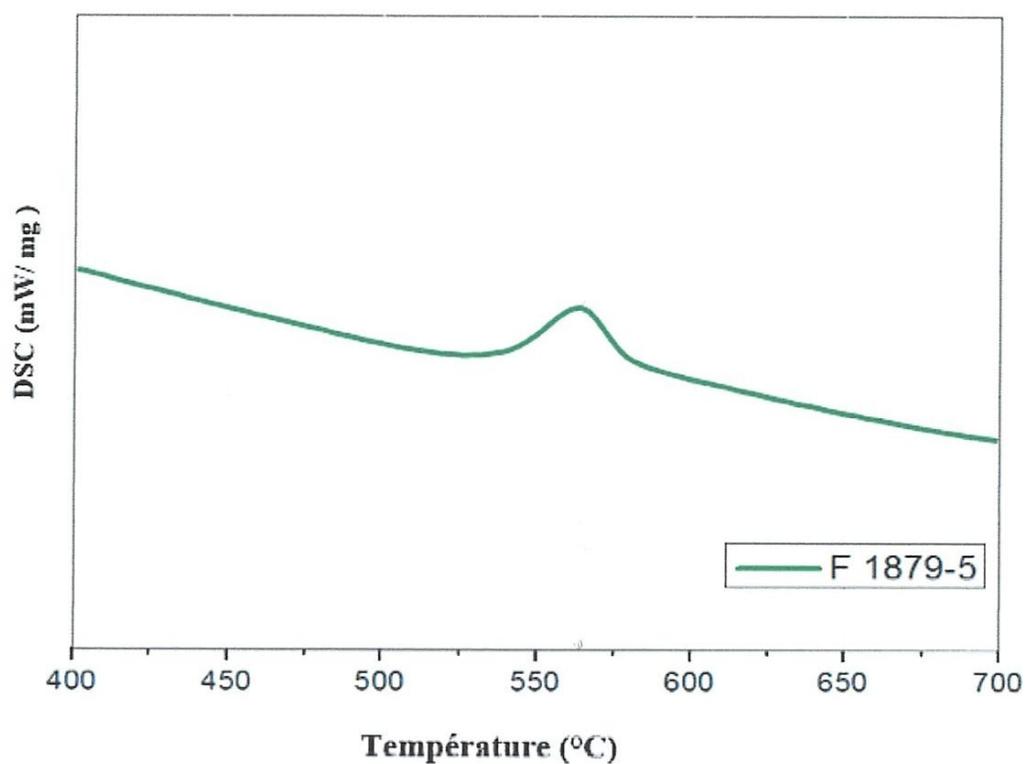
la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) n'est pas fixe pour un seul composé, mais elle s'étend sur un domaine de température dit intervalle de transition [ $T_g$ ] qui dépend de la vitesse de chauffe, elle correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{13}$  poise.

dans les verres de silice pure, la  $T_g$  est au voisinage de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ., 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.

le  $T_g$  varie de  $546.8$  jusqu'à  $632.6\text{ }^\circ\text{C}$  des dix échantillons comme le montrent les deux tableaux III.1 et III.2.



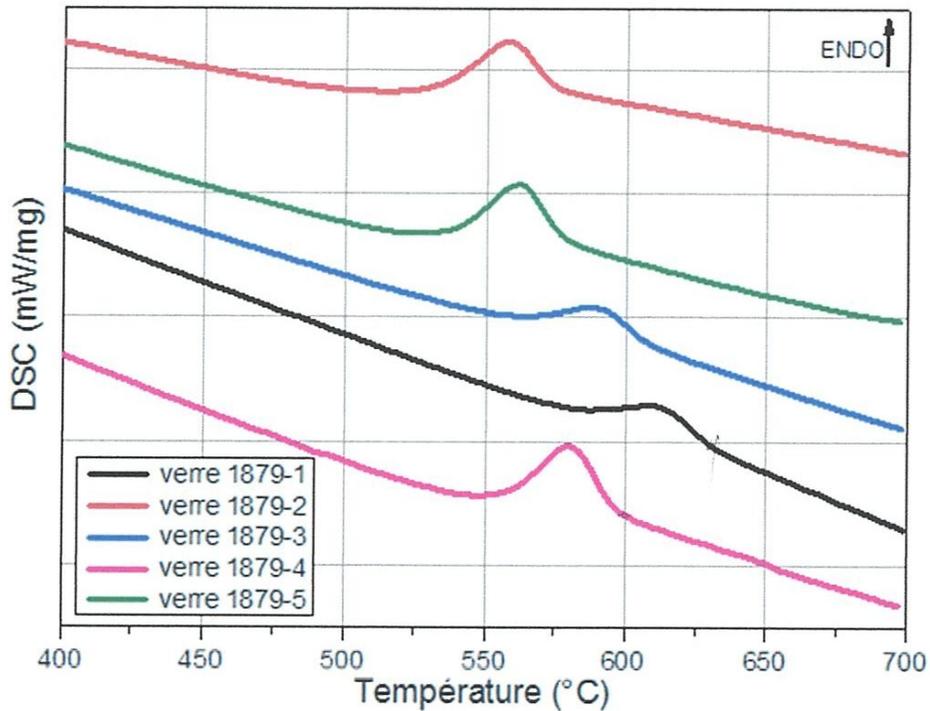
**Figure III.8** L'appareil NETZSCH



**Figure III.9** Courbe d'analyse thermique de verre de l'échantillon F 1879-5 (DSC)

#### **Interprétation de Figure III.9**

La  $T_g$  du composé étudié a pour valeur de 552.8°C, la courbe DSC de l'échantillon est déterminé à l'aide du logiciel ORIGIN -09, à partir d'un fichier DATA donner par la machine.



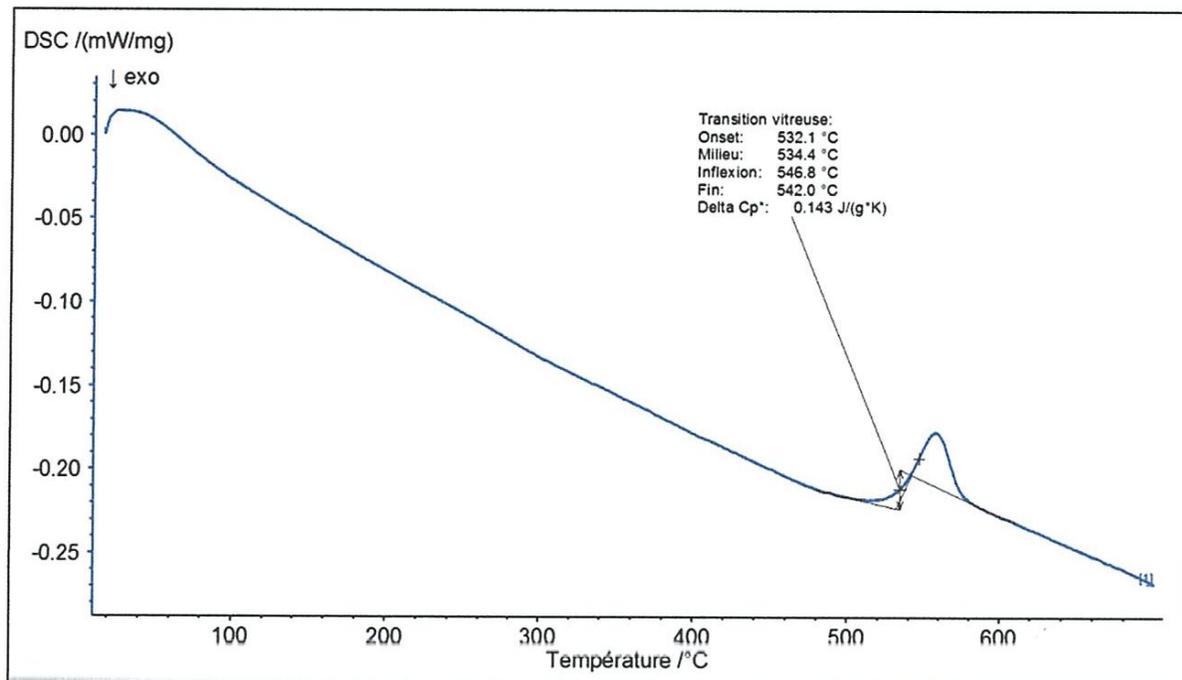
**Figure III.10** Courbes d'analyse thermique des verres de la série F 1879 (DSC)

### Interprétation de Figure III.10

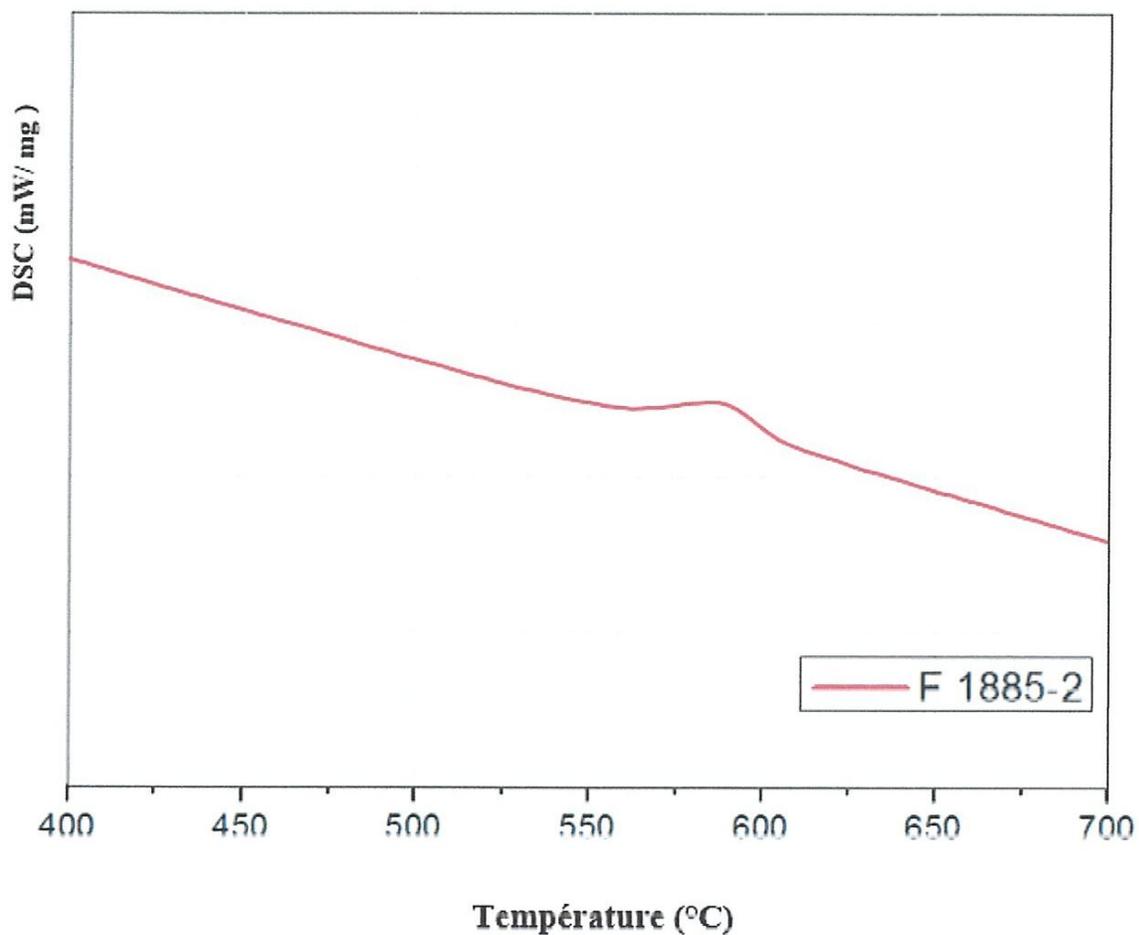
Les propriétés thermiques des cinq échantillons des verres d'oxydes étudiés évoluent en fonction des taux (pourcentages) des composés.

La  $T_g$  varié de  $546.8^\circ\text{C}$  a  $598.4^\circ\text{C}$ , cela est due a la variation des taux (pourcentages) des éléments formants l'échantillons.

Les oxydes formateurs de réseaux (les vérifiant) tel que  $\text{SiO}_2$  augmente la  $T_g$ , alors que les modificateurs de réseaux (les fondants) abaisse la  $T_g$ .



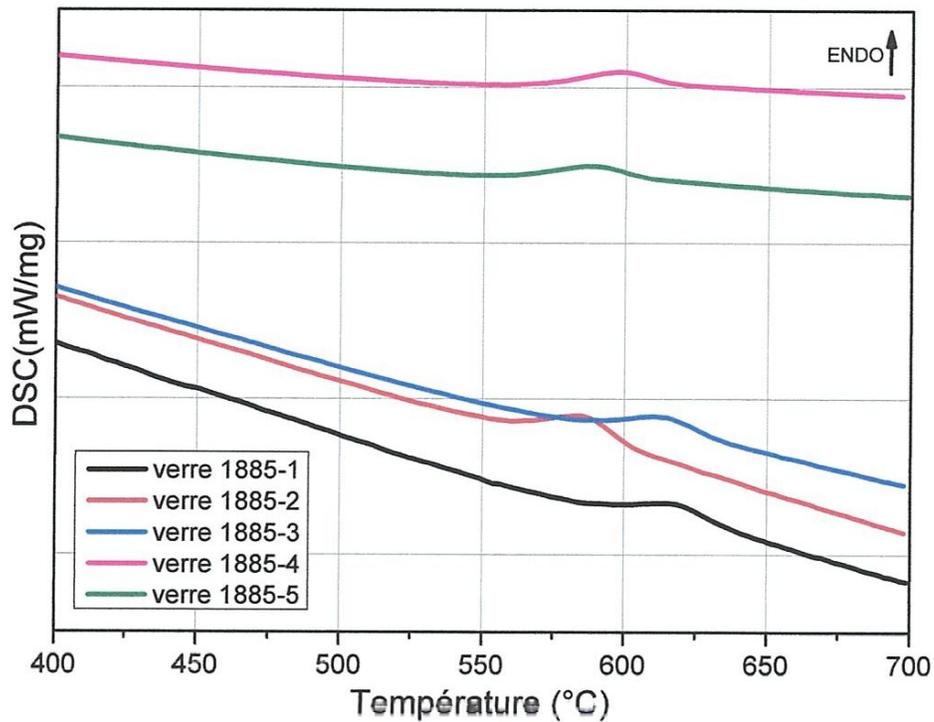
**Figure III.11** Exemple de calcul de Tg pour les verres de la série F 1879 (verre F 1879-2)



**Figure III.12** Courbe d'analyse thermique de verre de l'échantillon F 1885-2 (DSC)

### Interprétation de Figure III.12

L'échantillon 1885-2 présente une température de transition vitreuse a une valeur de 595.5°C , le verre étudié est un verre d'oxyde a base de silice  $\text{SiO}_2$  de 51.40% et de BaO de 29.00% qui un intermédiaire (formateur ou modificateur) de réseaux, les autres oxydes constitues des faibles pourcentages

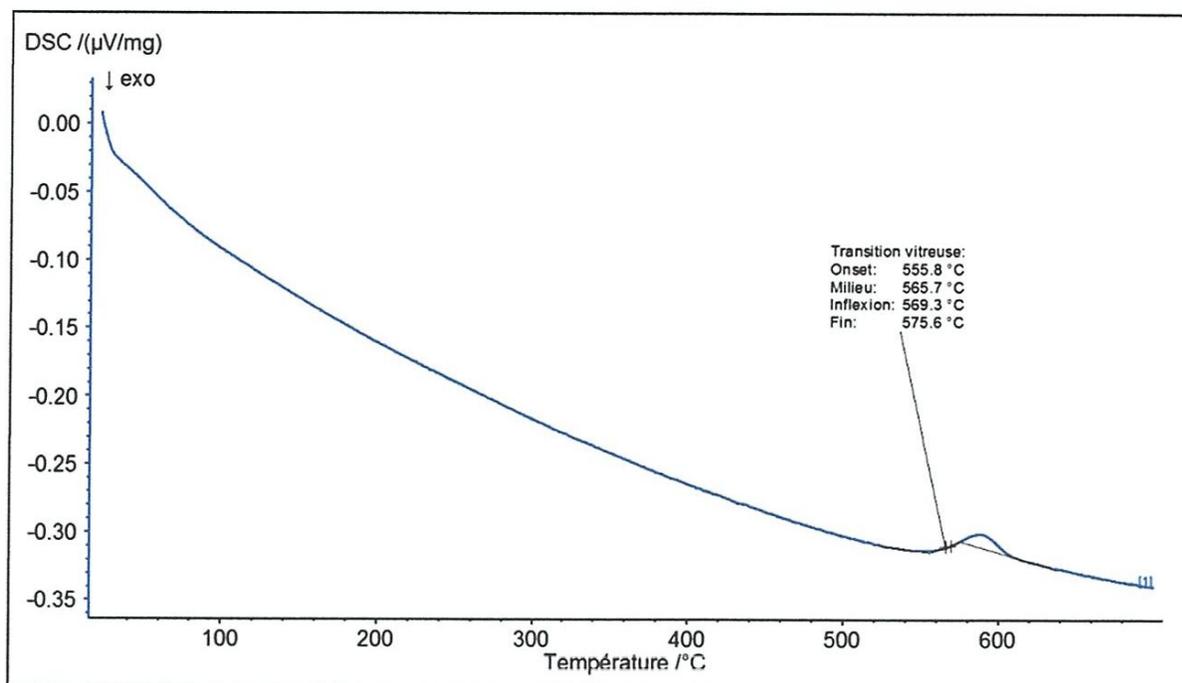


**Figure III.13** Courbes d'analyse thermique des verres de la série F 1885 (DSC)

### Interprétation de Figure III.13

La série des courbes DSC de l'échantillon F 1885 sont déterminées à l'aide du logiciel ORIGIN-09 à partir du fichier DATA donné par la machine de DSC

Les Tg de l'échantillon F 1885 varie de 569.3°C à 632.6°C, cette variation est due à l'influence des oxydes formateurs, modificateurs de réseau ou intermédiaires selon la composition.



**Figure III.14** Exemple de calcul de  $T_g$  pour les verres de la série F 1885 (verre F 1885-5).

les tableaux III.1 et III.2 résumé les températures de Transition vitreuse de deux séries

**Tableau III.1** : La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des verres (F 1879).

Verre n°	$T_g$ (°C)
F 1879-1	588.6
F 1879-2	546.8
F 1879-3	598.4
F 1879-4	590.6
F 1879-5	552.8

**Tableau III.2** : La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des verres (F 1885).

Verre n°	$T_g$ (°C)
F 1885-1	632.6
F 1885-2	595.5
F 1885-3	622.0
F 1885-4	606.1
F 1885-5	569.3

### III.4 Conclusion

- Le diagramme des rayons X de tous les échantillons étudiés confirme bien le caractère amorphe.
- Les spectres de l'infrarouge obtenu de nos échantillons donnent une idée structurale de ces verres à savoir,

Allongement symétrique Si-O-Si ou déformation Si-O-Si vers  $880\text{ cm}^{-1}$ (siloxane)

Allongement symétrique Si-O-Al ou déformation Si-O-Al vers  $750\text{ cm}^{-1}$ (tétraèdre).

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

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de ce mémoire ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- En premier lieu, la diffraction des rayons X montre bien le caractère amorphe de tous les échantillons ce caractère (bosse amorphe)
- En deuxième lieu l'évolution structurale des mélanges est mise en œuvre par les résultats de l'infrarouge ; qui donne une idée sur la nature structurale de ces verres à savoir ; deux bandes, attribués à Si-O-Si et à Si-O-Al situés vers  $880\text{cm}^{-1}$  et  $750\text{cm}^{-1}$  respectivement. il faut signaler les limites des résultats de la spectroscopie infrarouge dans les matériaux solides ; (les verres) à cet effet nous proposons d'aller vers la spectroscopie RAMAN qui donne plus d'information et de détail sur la structure des verres.
- En troisième lieu les propriétés thermiques des composés évoluent en fonction des pourcentages des composés.

En effet la  $T_g$  varie de  $546.8^\circ\text{C}$  pour le mélange F1879-2 à  $632.6^\circ\text{C}$  pour le mélange F1885-1 Ceci s'explique par l'influence des mélanges des oxydes, les formateurs de réseaux (les vitrifiants), les modificateurs de réseau (les fondants).

Il serait plus judicieux d'étudier des mélanges de verre en faisant varier les pourcentages d'une manière régulière c.-à-d. prendre les pourcentages croissants de 0% ; 5% ; 10% ; .....etc, avec un pas bien déterminé pour définir les changements thermiques de chaque mélange et afin d'établir des relations mathématiques entre les propriétés ( structurales et thermiques) et le pourcentages des oxydes (propriétés  $\approx$  taux d'oxydes)

## Bibliographie

- [1] E. Damour, La Chimie du Verre, Paris et Liège, Librairie Polytechnique CH. Béranger, 1929.
- [2] P. Gilard, Physico-chimie des Silicates, Tome II : le Verre, Edition-Publicité-Impression-Soc. an. Bruxelles, 1947.
- [3] .H. Scolze, le Verre, Institut de Verre, Paris, 1969.
- [4] J. Barton et C. Guillemet, le Verre : Science et Technologie, EDP Sciences, 2005.
- [5] H. Satha, J. Simons, Effet de la composition sur l'indice de réfraction et la densité dans les verres de silice contenant Ba, Sr et Zn, Ann. Chim. Sci. Mat., 2002, 27 (2) 53-59.
- [6] J. Zarzycki., Les Verres et l'Etat Vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [7] C. Barry Carter, M. Grant Norton. Ceramic Materials Science and Engineering ; Springer New York, (2007).
- [8] Z. P. Lu, Y. Liu, C. T. Liu, Bulk Metallic Glasses : evaluation of glass forming ability ; Chapter 4, Springer US, (2008).
- [[9] H. Rawson. Vol 2, 1 st ed. London : Academic Press, (1967).
- [10] Zachariasen, W.H., The atomic arrangement in glass. J.Am.Chem.Soc. 54. 3841-3851, (1932).
- [11] J.E. Stanworth, properties of glass ; Clarendon Press Oxford, (1950).
- [12] J. Phalippou, Verres Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur.
- [13] C. J. Prébende, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, 23. 231. (1986).
- [14] A. R. Hilton, C. F. John, M. Brau, Infrared Phys. 4. 213, (1964).
- [15] J. A. Savage, Comptes rendus VII Int. Congress on Glass, Brussels. 105, (1965).
- [16] V. F. Kokorina, Glass for infrared optic. Ed C.R.C Press, (1996).
- [17] M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, M. Drifford, Colloques internationaux du C.N.R.S. N°255, 257-263, (1977).
- [18] J.A.E. Desa, A.C.W., J. Wong & R.N. Sinclair, A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride. J. Non-Cryst. Solids. 51 (1). 57-86, (1982).
- [19] S. Aashamd et al, J. Non-Crist. Solids. 213-214. 341-344, (1997).
- [[20] A. Peker and W. L. Johnson, Appl.Phys. Lett. 63 (17). 2342-2344, (1993).
- [21] H. Scholze. Le Verre : Nature, Structure et Propriété. 2ème édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [22] H. Rawson. Inorganique glass forming systems ; Academic Press, New York, Chap. 7 et 8, (1967)

- [23] M Essendoubi « Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre Candida d'origine clinique » these de doctorat université de reims Champagne-ardenne unite – france
- [24] [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flectance\\_totale\\_att%C3%A9nu%C3%A9e](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flectance_totale_att%C3%A9nu%C3%A9e)
- [25] Soltani.S « Etude de l'influence des charges minérales sur les propriétés élastomères synthétique », mémoire de magister, université Guelma, 2012.
- [26] <http://matériaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>
- [27] N. Rabie. « Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire », université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, mémoire de magister, 2013.

## ملخص

في هذا العمل خليط يتكون أساسا من أكسيد السيليكون والباريوم والسترونتيوم والزنك مذاب في درجة حرارة 1450 درجة مئوية صلب في درجة حرارة 580 درجة مئوية لدراستها بالأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية و أخيرا التحليل الجرافي الكلوري .

التحليل بالأشعة السينية تؤكد الطبيعة الغير متبلورة لزجاج و الاهتزاز و التمديد بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء النتائج تسلط الضوء على تأثير تكوين النظارات على الخصائص الهيكلية. تم تحديد درجات حرارة التحول الزجاجي عن طريق مسح قياس الكالوري (DSC) وتختلف النتائج التي تم الحصول عليها من 546.8 درجة مئوية إلى 632.6 درجة مئوية يؤكد أيضا تأثير التركيب على الخواص الحرارية.

## Résumé

Dans ce travail, des mélanges à base d'oxydes de silicium, de baryum, de strontium et de zinc ont été fondus à 1450°C, recuits à 580°C, puis étudiés par diffraction X, spectroscopie Infrarouge et enfin par Analyse Thermique Calorimétrique (DSC).

la diffraction X confirme le caractère amorphe des verres (bosse amorphe dans tous les verres), les bandes de vibrations et d'allongements sont bien identifiées par la spectroscopie infrarouge, ces résultats mettent en évidence l'influence de la composition des verres sur les propriétés structurales. les températures de transition vitreuse ont été déterminées par l'analyse calorimétrique (DSC) et les résultats obtenus varient de 546.8°C à 632.6 °C confirmant bien l'effet de la composition sur les propriétés thermiques.

## Abstract

In this work, mixtures based on oxides of silicon, barium, strontium and zinc were melted at 1450 ° C., annealed at 580 °C., then studied by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and finally by Thermal Analysis Calorimetric (DSC).

the X-ray diffraction confirms the amorphous character of the glasses (amorphous bump in all the glasses), the vibration and elongation bands are well identified by infrared spectroscopy; These results show the influence of the composition of the glasses on the structural properties.

the glass transition temperatures were determined by calorimetric analysis (DSC) and the results obtained ranged from 546.8 ° C to 632.6 ° C confirming well the effect of the composition on the thermal properties .