

Effet de $PbCl_2$ sur les propriétés d'un verre phosphaté

Omar BENTOUILA ^{1,2,*}, Ferhat REHOUMA ¹, Kamel Eddine AIADI ¹ et Marcel POULAIN ²

¹Laboratoire LENREZA, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière,
Université Kasdi Merbah-Ouargla, Ouargla 30000, Algérie

²Matériaux Photoniques, UMR Sciences Chimiques, Université de Rennes 1,
F-35042 Rennes, France

* Email : bentouila@gmail.com

ملخص: تم تحضير عينات مختلفة من زجاج فوسفاتي يحتوي على $PbCl_2$ ، وتم إجراء التحليل الحراري التفاضلي من أجل تعيين درجات الحرارة المميزة لهذه العينات، وأظهرت النتائج أن إضافة $PbCl_2$ تؤدي إلى انخفاض شبه خطي لدرجة التحول الزجاجي T_g . أجريت قياسات للكثافة الحجمية للعينات وبيّنت النتائج زيادة خطية للكثافة الحجمية كدالة في تزايد محتوى $PbCl_2$.

كلمات دالة: زجاج فوسفاتي, درجة حرارة التحول الزجاجي, استقرار الزجاج, الكثافة الحجمية.

RÉSUMÉ : Des verres phosphatés avec différentes compositions de $PbCl_2$ sont synthétisés, une analyse thermique différentielle a été réalisée afin de déterminer les températures caractéristiques des verres et des mesures de densité des différents verres ont été effectuées. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de $PbCl_2$ conduit à une décroissance presque linéaire de la température de transition vitreuse T_g . Ils montrent aussi une croissance linéaire de la densité en fonction de teneur en $PbCl_2$.

MOTS-CLÉS : Verre phosphaté, Température de transition vitreuse, Stabilité de verre, Densité.

ABSTRACT: Phosphate glasses with different compositions of $PbCl_2$ were synthesized, differential thermal analysis was performed in order to determine the characteristic temperatures of these glasses and measurements of different glasses density have been performed. The results show that the addition of $PbCl_2$ leads to a nearly linear decrease of the glass transition temperature T_g . They also show a linear increase of the density as a function of $PbCl_2$ content.

KEYWORDS: Phosphate Glass, Glass transition temperature, Glass stability, Density.

1. Introduction

Les matériaux vitreux inorganiques s'avèrent être de bons candidats pour les applications optiques, notamment dans le domaine des télécommunications. Parmi ces matériaux, les verres de phosphate ont un potentiel intéressant. En effet, ils sont caractérisés par une grande fenêtre de transmission et une bonne transparence dans l'ultraviolet [1]. Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leurs faibles températures de fusion [2]. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique [3]. Cette propriété liée à leur caractère hygroscopique limite considérablement le développement de ces verres. Cependant les derniers travaux de recherche ont montré que l'introduction de quelques oxydes (ZnO , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO) améliore fortement la résistance à la corrosion [4] [5].

Le rôle structural du plomb dans les verres a fait l'objet de plusieurs études [6]. Des verres, contenant le plomb, sont utilisés largement dans l'industrie optique, électronique et d'autres domaines d'ingénierie. Dans les années récentes, ces matériaux sont attirés l'attention des chercheurs. Cependant, le nombre des travaux sur les verres, contenant le chlore, reste limité.

2. Expérimentale

2. 1. Préparation des échantillons

Des échantillons, avec la formule (en mol%) : $(100-x)NaPO_3-xPbCl_2$, sont préparés par la méthode conventionnelle bien détaillée dans [7] et [8] qui comporte des séries des étapes classiques :

mélange de matières premières, fusion, affinage, moulage et recuit. Les compositions ont été fondues dans un tube de platine sous une atmosphère ambiante.

2. 2. Mesure des propriétés

Les températures caractéristiques (température de la transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x et température du sommet du pic de cristallisation T_p) sont mesurées à l'aide d'un calorimètre différentiel *DSC TA Instrument INC*. Les mesures sont faites sur des échantillons avec environ 5 à 10 mg de masse. La loi de chauffe gouvernant la montée en température du four d'analyse est de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 500°C .

La densité expérimentale des échantillons a été mesurée en utilisant une balance Mettler, suivant le principe de la poussée d'Archimède. Chaque mesure a été effectuée 5 fois, puis est moyennée afin d'obtenir des résultats plus fiables.

3. Résultats et discussions

3. 1. Effet de PbCl_2 sur les propriétés thermiques

Les températures caractéristiques de verre : T_g , T_x et T_p sont déterminées à partir des courbes de DSC. La figure 1 montre les températures caractéristiques sur la courbe de DSC pour un échantillon avec 30% mol de PbCl_2 . Toutes les températures caractéristiques ainsi que la densité et les facteurs de stabilité sont collectés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Température caractéristiques et facteurs de stabilité de différentes compositions

| PbCl_2 (mol%) | densité | $T_g(^\circ\text{C})$ | $T_x(^\circ\text{C})$ | $T_p(^\circ\text{C})$ | $\Delta T(^\circ\text{C})$ | S |
|------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| 0 | 2,447 | 262 | 343 | 407 | 81 | 19,911 |
| 10 | 2,859 | 245 | 345 | 400 | 101 | 22,375 |
| 20 | 3,335 | 201 | 293 | 331 | 92 | 17,218 |
| 30 | 3,741 | 204 | 315 | 331 | 111 | 8,547 |
| 40 | 4,031 | 195 | 296 | 326 | 101 | 15,230 |
| 50 | 4,444 | 183 | 276 | 297 | 93 | 10,648 |

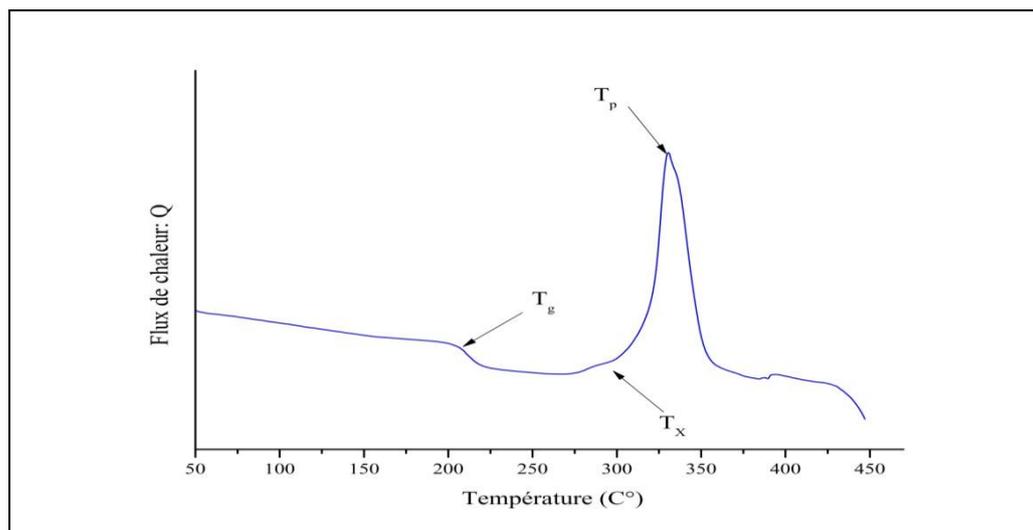


Figure 1 : Courbe DSC pour un échantillon avec 30% mol de PbCl_2

La détermination de T_g et T_x est très intéressante pour de nombreuses raisons, en termes pratiques, T_g est une mesure approximative de la température supérieure d'utilisation pour une composition donnée, et le recuit des échantillons de verre est réalisé un peu au-dessous de T_g . T_x définit une

limite supérieure sûre pour le traitement de la fonte si la dévitrification est à éviter. La température de transition vitreuse est une grandeur dépendant de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cations et anions. Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales. La diminution de T_g peut être attribuée au raccourcissement des chaînes phosphatées. L'évolution des températures T_g , T_x et T_p en fonction de la teneur en PbCl₂, est représentée sur la figure 2. L'ajout de PbCl₂ conduit à une diminution de T_g presque linéaire.

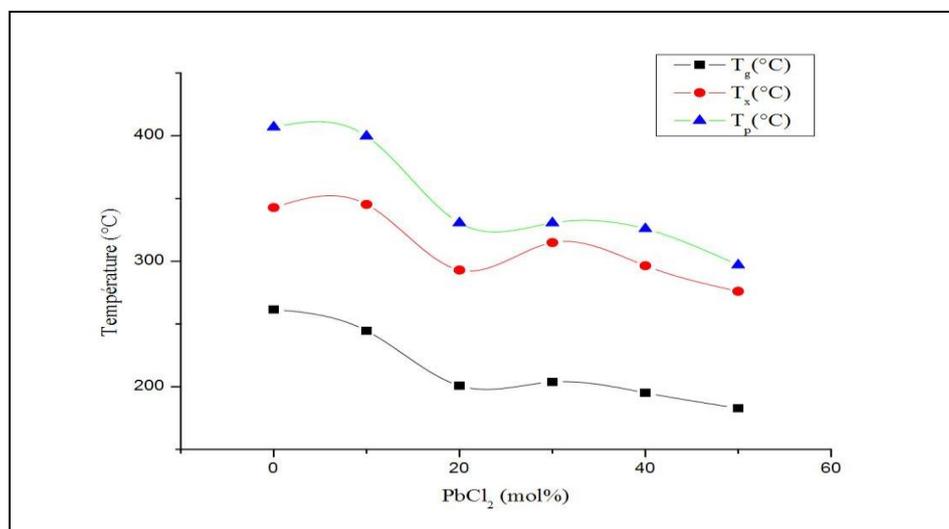


Figure 2 : Évolution des températures T_g , T_x et T_p en fonction de la teneur en PbCl₂

La stabilité de ces verres est analysée à l'aide de facteur de stabilité ΔT , défini par la différence entre T_x et T_g ($\Delta T = T_x - T_g$) et à l'aide de paramètre de Saad et Poulain défini par [9] :

$$S = \frac{[(T_p - T_x)(T_x - T_g)]}{T_g} \quad (1)$$

La quantité ΔT a souvent été utilisée comme une mesure approximative de la capacité de formation de verre d'une masse fondue, elle représente la résistance à la dévitrification lors de la coulée. Pour cette raison, elle est souvent utilisée comme un critère d'évaluation pour déterminer la stabilité du verre. Pour avoir une marge de manœuvre pour les opérations telles que la fabrication de fibres ou la préparation d'objets de verre, il est souhaitable d'avoir $(T_x - T_g)$ aussi grande que possible. Dans le tableau 1, nous pouvons voir que tous les échantillons de verre ont relativement une grande valeur de ΔT (proche à ~ 100 ° C), ce qui indique que ces échantillons de verre sont stables et résistants à la dévitrification.

Le paramètre de Saad et Poulain prend en compte la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est également à prendre en considération. Plus le pic est large, c'est-à-dire $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable et résistants à la dévitrification.

3. 2. Effet de PbCl₂ sur la masse volumique

L'évolution de la masse volumique des verres en fonction de la teneur en PbCl₂ est représentée sur la figure 3.

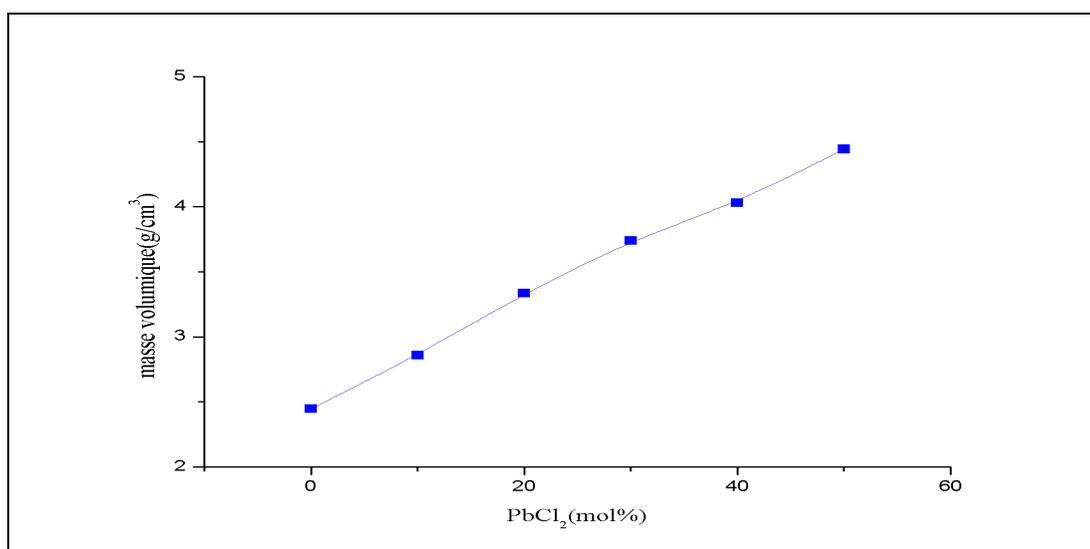


Figure 3 : Évolution de la masse volumique en fonction de la teneur en PbCl₂

La masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes. Par conséquent, elle dépend de la composition. Nous observons une augmentation monotone, de 2,45 à 4,44g/cm³ avec la teneur en PbCl₂ qui est directement liée à la forte masse atomique du plomb, qui pourrait traduire une réticulation du réseau sous l'effet de l'ajout de PbCl₂.

6. Conclusion

Différents compositions de verre phosphaté avec différents teneurs en PbCl₂ ont été synthétisées. L'analyse thermique montre une décroissance de la température de transition vitreuse qui indique un raccourcissement des chaînes phosphatées avec l'augmentation de la teneur en PbCl₂. La stabilité de ces compositions sont examinée à l'aide de facteurs de stabilité et les résultats indiquent que ces échantillons sont stables vis-à-vis la dévitrification. Les mesures de la masse volumique montrent un accroissement linéaire avec l'ajout de PbCl₂.

Références

- [1] K. Richard ; *J. Non-Cryst. Solids* **263–264** 1-28 (2000)
- [2] P. Y. Shih ; *Materials Chemistry and Physics* **84** 151–156 (2004)
- [3] T. Satyanarayana, T. Kalpana ; V. Ravi Kumar et N. Veeraiah; *Journal of Luminescence* **130** 498–506 (2010)
- [4] S. Chenu, R. Lebullenger et J. Rocherullé ; *J Mater Sci.* **45** 6505–6510 (2010)
- [5] P. A. Bingham, R. J. Hand, O. M. Hannant, S. D. Forder et S. H. Kilcoyne ; *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** 1526–1538 (2009)
- [6] M. Abid, M. Et-tabirou et M. Taibi ; *Materials Science and Engineering* **B97** 20-24 (2003)
- [7] M. Poulain ; *Fluoride glass composition and processing*, P. 1-35, *Fluoride Glass Fiber Optics*, Eds I. D. Aggarwal et G. Lu ; Academic Press, Boston, USA, (1991).
- [8] A. Boutarfaia, M. Legouera et M. Poulain ; *Int. J. Therm. Sci.* **41** 157–162 (2002)
- [9] M. Saad et M. Poulain ; *Mat. Sci. Forum* **19-20** 11-18 (1987)