



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature
Sciences de la métier

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière
Physique
Physique des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Cliquez ici pour entrer le nom et le prénom de l'étudiant

Le : jeudi 25 juin 2019

Etude de la recristallisation dans les verres $60 \text{ Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{Na PO}_3-x \text{ WO}_3$

Jury : Gahmous Afaf

Dr.	M. Mansoura	M.A.A	Université d'appartenance	Président
Pr.	M. T.Soltani	Professeur	Université d'appartenance	Rapporteur
Dr.	M. Hamzaoui	M.C.A	Université d'appartenance	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

Dédicaces

A mes chers parents,

A mes frères et soeurs

A tous ceux qui m'ont soutenu.

A tous ceux qui me sont chères

A tous mes Enseignants

A tous mes amis

Gahmous Afaf

Remerciement

Mes remerciements avant chaque chose à mon dieu pour la santé, la patience, qu'il m'a donné pendant la durée d'étude entière, aussi dans ma vie.

J'adresse mes remerciements à monsieur *Soltani. Mohamed Toufik*, professeur à l'université de Biskra pour m'avoir proposé ce sujet et pour l'aide qu'il m'a attribuée tout au long de ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire.

J'adresse mes remerciements à Agti fatima zouhra l'étudiante doctorale à l'université de Biskra

Je tiens à remercier à tout personnel du laboratoire de physique, de l'université Mohamed Khider de Biskra .

Je remercie tous les personnes qui ont contribué de près ou loin à l'accomplissement de ce travail.

Liste des figures

Figure I.1: Variation du volume spécifique avec la température.....5

Figure I.2: Les structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c)cervantit.....9

Figure I.3: Classification des phosphates.....10

Figure I.4: Formation de germes.....11

Figure I.5: Croissance d'un cristal.....12

Figure II.1: Balance de OHAUS.....20

Figure II.2: Bec benzène.....21

Figure II.3: Four Nabertherm.....22

Figure II.4: polisseuse MECAPOL.....23

Figure II.5: Calorimétrie Differentielle à Balayage DSC instruments.....24

Figure II.6: Schéma descriptif des appareils thermiques différentielle DSC.....24

Figure II.7: Thermogramme typique d'un échantillon verre.....25

Figure II.8: Dispositif de la mesure de la densité des verres.....27

Figure II.9: Spectrophotomètre FTIR Perkin Elmer Spectrum Two.....29

Figure II.10: Génération du spectre FT-IR.....30

Figure II.11: Techniques de l'UATR du spectrophotomètre Perkin Elmer.....31

Figure II.12: Spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer Lambda.....33

Figure III.1: Domaine vitreux du système ternaire $Sb_2O_3-NaPO_3-WO_3$36

Figure III.2: Photographie des verres du système $60Sb_2O_3-(40-x)NaPO_3-xWO_3$37

Figure III.3: Densité des verres en fonction de variation de la teneur de WO_338

Figure III.4: Courbe de DSC du système $60Sb_2O_3-(40-x)NaPO_3-xWO_3$39

Figure III.5: les valeurs temperatur de transition en fonction de variation de teneur de tungesten.....	40
Figure III.6: Courbes de DSC de 60 Sb ₂ O ₃ -35 NaPO ₃ - 5 WO ₃ vitreux à différentes lois de chauffe.....	41
Figure III.7: Courbes de DSC de 60 Sb ₂ O ₃ -35 NaPO ₃ - 15 WO ₃ vitreux à différentes lois de chauffe.....	42
Figure III.8: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 60Sb ₂ O ₃ - 35NaPO ₃ - 5WO ₃	43
Figure III.9: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 60Sb ₂ O ₃ - 25NaPO ₃ - 15WO ₃	43
Figure III.10: Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verres SNW 5.....	46
Figure III.11: Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verres SNW 15.....	47
Figure III.12: Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verres SNW 5 (T=452,22).....	47
Figure III.13: Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du système 60Sb ₂ O ₃ -(40-x)NaPO ₃ -xWO ₃	49
Figure III.14 : Spectre infrarouge des verres de système 60Sb ₂ O ₃ - (40-x) NaPO ₃ - xWO ₃	51

Liste des tableaux

Tableau II.1: Caractéristiques physicochimique des produits de départ.....	19
Tableau III.1: Composition des échantillons de verres.....	37
Tableau III.2: $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$	38
Tableau III.3: Températures caractéristiques, stabilité thermique des verres de système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$	40
Tableau III.4: Calculs des paramètres de la méthode non isotherme pour $60\text{Sb}_2\text{O}_3-35\text{NaPO}_3-5\text{WO}_3$, $60\text{Sb}_2\text{O}_3-25\text{NaPO}_3-15\text{WO}_3$	42
Tableau III.5: Valeurs de l'énergie d'activation des verres SNW5 - SNW15 calculée par les méthodes Chen et Ozawa.....	44
Tableau III.6: Données numériques servant a déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre SNW15.....	44
Tableau III.7: Données numériques servant a déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre SNW5.....	45
Tableau.III.8: Relation entre le coefficient d'Avrami et le taux de nucléation dans une croissance tridimensionnell.....	47
Tableau III.9: Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des différents verres.....	49

Sommaire

Sommaire

Dédicaces	
Remerciement	
Liste des figures	I
Liste des tableaux	iii
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralité sur les verres	
I.1.Introduction	04
I.2.Les verres	04
I.2.1.Historique	04
I.2.2.Définition d'un verre	04
I.2.3.Élaboration de verre	04
I.2.4.Définition thermodynamique de l'état vitreux	05
I.2.5.Formation du verre	06
I.2.5.1.Modèle de Goldschmidt	06
I.2.5.2.Modèle de Zachariasen	06
I.2.5.2.a. Classification des oxydes selon zachariasen	07
*Les oxydes formateurs	07
*Les oxydes modificateurs	07
* Les oxydes intermédiaires	07
I.2.5.3.Modèle de Poulain	07
I.3.Les verres d'oxyde d'antimoine	08
I.3.1.Structures d'oxydes d'antimoine	08

I.3.1.1. Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3)	08
I.4.verre phosphate	09
I.4.1.Les structures elementaires des phosphates	09
I.5.Modele cinetique de la vitrification	10
I.5.1. La cristallisation	10
I.5.1.1. La germination	10
I.5.1.2.la croissance cristalline	12
I.6.Etude de la recrisallisation	12
I.6.1.Traitement isotherme	13
I.6.2.Traitement non isotherme	13
I.6.2.1. Méthode pseudo isotherme	13
I.6.2.2..Méthode non isotherme	14
*Equation de Kissenger	14
*Equation de Ozawa	14
*Equation Chen	14
Bibliographie	16
Chapitre II : Synthèse et techniques expérimentales de caractérisation	
II.1.Introduction	19
II.2.Synthèse des verres	19
II.2.1.Produits de départ	19
II.2.2.Creuset de synthèse des verres	19
II.2.3.Synthèse de verre	20
II.2.3.1.La fusion de verre	20
II.2.3.2.Le coulage de verre	21
II.2.3.3.Recuit des verres	21

II.2.3.4. Polissage des verres	22
II.3. Les Méthodes de Caractérisation du verre	23
II.3.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	23
II.3.2. La densité	26
II.3.3. Transmission infrarouge et spectres FTIR	28
II.3.3.1. Technique de l'UATR	30
II.3.3.4. Spectroscopie d'absorption optique	31
Bibliographie	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	36
III.2. domaine vitreux	36
III.3. Verres du système ternaire $Sb_2O_3-NaPO_3-WO_3$	37
III.3.1. Préparation des échantillons	37
III.4. Analyse physique	38
III.4.1. Densité et volume molaire	38
III.5. Analyse Thermique	39
III.5.1. Détermination de l'énergie d'activation	41
III.5.2. Détermination de l'exposant d'Avrami	44
III.5.3. Transmission UV-Visible	48
III.5.4 Calcul du gap optique	49
III.5.5 Etude structurale des verres par la spectroscopie FTIR	50
Bibliographie	52
Conclusion générale	53

Introduction générale

Introduction générale

Le verre est un matériau connu depuis longtemps est obtenu par refroidissement d'un liquide surfondu. Avec le passage d'années le verre devient de plus en plus présent dans plusieurs domaines grâce à ces qualités uniques ce qui a élargi son champ d'application: Communication par fibres optique, fibroscopie, vision nocturne, écran numériser, domaine militaire... Les verres d'oxyde lourds ont des indices de réfraction plus élevé que.

Les verres ordinaires et leur fenêtre optique s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge. Récemment, les recherches se sont tournées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 qui fait partie des verres d'oxydes lourds. Ce verre possède une transparence dans l'IR jusqu'à $8\mu m$.

Le but recherché dans ce travail réside dans :

- 1) Elaboration des verres dans le nouveau système: $60Sb_2O_3-(40-x)NaPO_3-xWO_3$ avec ($x=0,5,10,15,20,25$).
- 2) Etude de la recristallisation par DSC (méthode non isotherme).
- 3) La spectroscopie (UV-Vis), qui permet de voir la fenêtre optique et le gap optique de ces verres.
- 4) La spectroscopie infraRouge (FTIR), qui permet d'analyser la structure locale grâce aux états vibrationnels des éléments du réseau.

Le premier chapitre nous présentons les notions générales sur les verres en rappelant les définitions, élaboration de verre, l'état vitreux, classification selon Zachariasen et leur propriété. Une partie de ce chapitre est réservée à une vue sur l'oxyde d'antimoine, ainsi qu'un bref aperçu sur la notion de couleurs dans les verres.

Le deuxième chapitre nous présentons la description des différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour de synthèse des verres du système ternaire $Sb_2O_3-NaPO_3-WO_3$ ainsi qu'une description détaillée des techniques adoptées dans cette étude : la technique de l'analyse thermique différentielle (DSC) et l'absorption dans le domaine UV-Vis), la mesure de la densité des verres et la technique vibrationnelle FTIR.

Le troisième et dernier chapitre rassemble les résultats des mesures et leurs interprétations basés essentiellement sur la structure des verres.

Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

Chapitre I

Généralité sur les verres

I.1.Introduction

Ce chapitre présente d'abord une description de la structure générale des verres telle qu'elle est aujourd'hui envisagée. Ensuite, une représentation de l'oxyde de l'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 , leurs intérêt et les travaux antérieurs concernant ce verre.

I.2.Le verre

I.2.1.Historique

Le verre, qui est aujourd'hui un matériau omniprésent dans notre quotidien, est connu à l'état naturel depuis la préhistoire. Pourtant, plusieurs millénaires ont été nécessaires pour maîtriser la fabrication de ce matériau et le rendre transparent.

I.2.2.Définition

Le verre est un matériau, isotrope, solide obtenu par un refroidissement rapide d'un liquide. D'un point de vue structural, il est amorphe ou non-cristallin [1]

- Une définition historique : « matière dure, fragile, transparente, lisse incorruptible, et qu'aucune substance ne peut l'altérer » [2].

- Une définition opérationnelle : « Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé » [3].

- Une définition structurale :« Le verre est un solide non cristallin » Suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes [3].

I.2.3.Élaboration de verre

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

- 1) A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces.

- 2) A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

- 3) A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre, elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suivi par un refroidissement très rapide pour éviter la recristallisation [4].

I.2.4. Définition thermodynamique de l'état vitreux

Suivant la définition la plus complète, l'état vitreux est un état thermodynamiquement métastable, sorte d'intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide. La structure du verre est d'ailleurs parfois considérée comme une photographie de la structure du liquide surfondu à la transition vitreuse.

Une telle définition générale ne préjuge pas de la composition chimique ou des conditions d'obtention du verre. Elle introduit le concept de transition vitreuse. Lors de celle-ci, si les propriétés thermodynamiques du premier ordre (volume, enthalpie) varient de manière continue, les propriétés du second ordre (coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique) varient brutalement **Fig I.1**. La température de transition vitreuse (notée T_g) est définie généralement comme la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu atteint 1012 Poise. Au-dessous de cette température, on considère qu'on a atteint l'état solide [5].

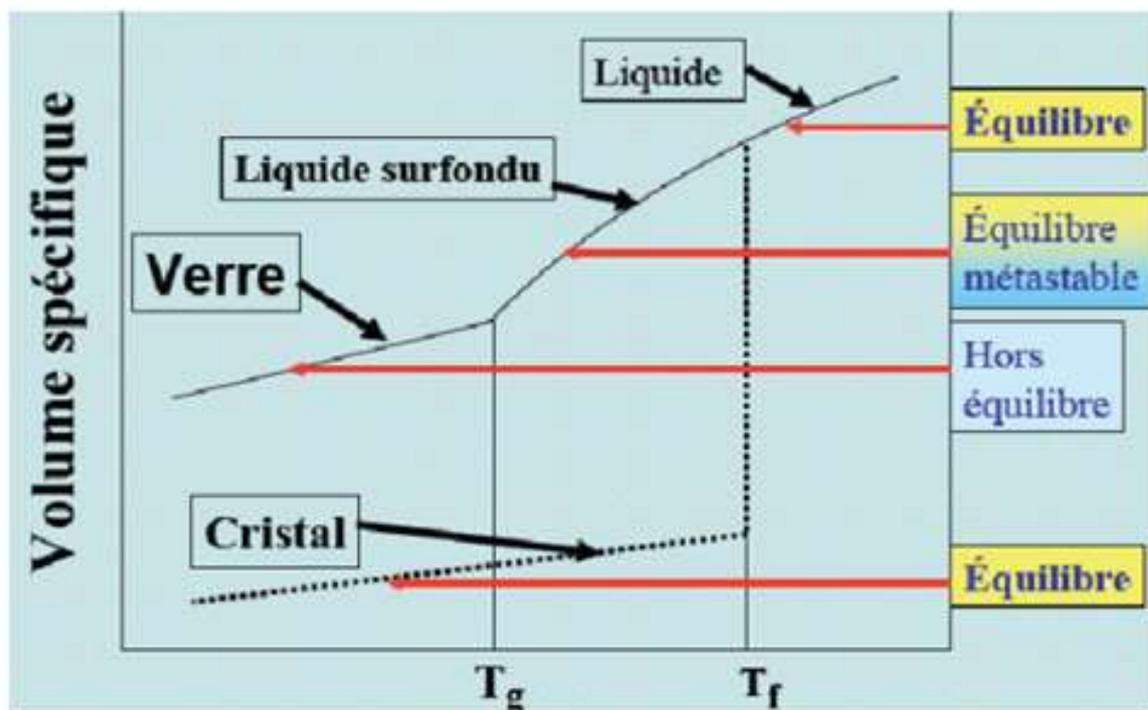


Figure I.1: Variation du volume spécifique avec la température.

A la température T_g , qui correspond à une augmentation importante de la viscosité du liquide, la variation du volume présente une discontinuité. Le système quitte l'état métastable d'équilibre thermodynamique et devient hors d'équilibre, c'est-à-dire instable

thermodynamiquement, ce qui caractérisera l'état vitreux. Toutefois, c'est un état que l'on peut qualifier de « persistant » et son évolution naturelle sera la cristallisation au bout d'un temps plus ou moins long selon le degré de stabilisation du verre. Cette « persistance » de l'état vitreux provient du fait que le temps de relaxation du verre, vers l'état thermodynamiquement stable qui est l'état cristallin, devient très important comparé au temps de l'observation. Dans cette description, T_g dépendra de la vitesse de refroidissement et elle disparaîtra, tout au moins théoriquement, lors d'un refroidissement infiniment lent.

D'un point de vue structural, un verre est un solide amorphe (ou non cristallin), c'est-à-dire qu'il ne possède pas de symétrie ou de périodicité tridimensionnelle à longue distance. Ceci exclut toute description en termes de maille élémentaire reproduite par translation dans tout l'espace. L'analyse passe par les distributions de distances interatomiques, d'angles et de coordinences [6]

I.2.5. Formation du verre

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. Ils sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations concernant la nature de la liaison. Parmi ces modèles on citera les suivants :

I.2.5.1. Modèle de Goldschmidt [7]

En 1926, Goldschmidt, influencé par les études sur les cristaux, tentait de prévoir l'existence des verres d'oxyde mono composants en calculant la valeur du rapport des rayons cationique et anioniques.

I.2.5.2. Modèle de Zachariasen

En 1932, Zachariasen, [8] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Un oxyde simple A_xO_y donne naissance à un verre: Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

I.2.5.2.a Classification des oxydes selon Zachariasen

*Les oxydes formateurs

Ce sont les oxydes simples qui, après leur fusion, conduisent à un verre par refroidissement: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_3 . La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « pontant », sommet commun à deux tétraèdres.

*Les oxydes modificateurs

Ce sont essentiellement les oxydes alcalins M_2O , et les oxydes alcalino-terreux MO , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau en rompant des ponts des oxygènes pour former des entités :



L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ».

*Les oxydes intermédiaires

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 , ... pour les plus connus.

I.2.5.3.Modèle de Poulain

En (1989) suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, Poulain a proposé un nouveau modèle concernant les verres multi composants halogénés [7]. Selon Poulain, le verre est un empilement compact mixte anionique et cationique.

I.3. Les verres d'oxyde d'antimoine

I. 3.1 Structures d'oxydes d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes, y compris le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le tétroxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentoxyde (Sb_2O_5).

I.3.1.1 Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

Il existe soit sous forme cubique ou sous forme d'un polymorphe orthorhombique et Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur (communément connu sous le nom sénarmontite et valentinite respectivement) [9].

- La sénarmontite, variété cubique qui est stable jusqu'à 570°C et cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic. Le réseau est analogue à celui du diamant(**Fig. I.5.a**).

- La valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de 650°C et possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine [10] (**Fig. I.2.b**).

I.3.1.2. Le tétroxyde d'antimoine (Sb_2O_4)

Il peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (**Fig I.2.c**), Il est un composé à valence mixte, contenant à la fois Sb^{3+} et Sb^{5+} ions dans des proportions égales dans son réseau cristallin [11] et est stable à environ 1000°C [12].

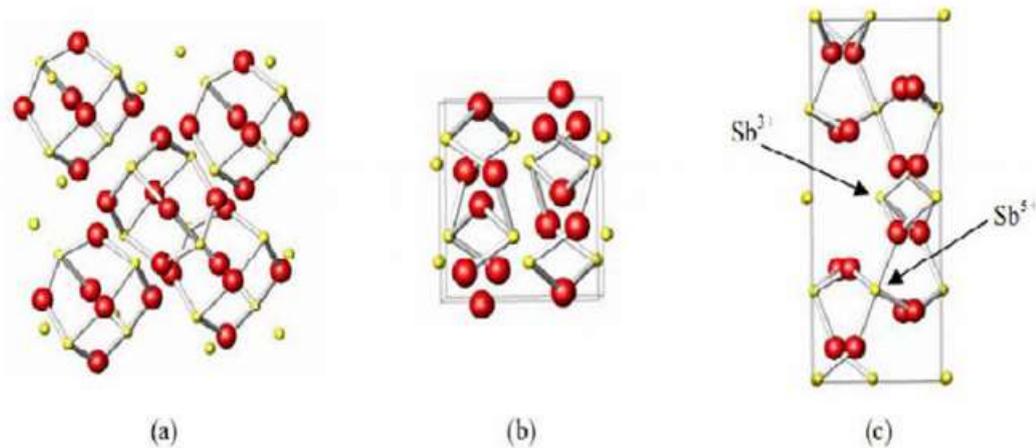


Figure I.2: Les structures de (a) Sénarmontite, (b) Valentinite, (c) Cervantite.

I.4. Verre de phosphate

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. Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leurs faibles températures de fusion [13]. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique et d'une énergie de phonons élevée [14], Ces propriétés limitent considérablement le développement de ces verres.

I.4.1. Les structures élémentaires des phosphates

Les composés phosphatés ont des structures très variables. Ils peuvent former des réseaux tridimensionnels ou linéaires. Dans tous les cas ces réseaux sont basés sur l'agencement de tétraèdres PO_4 . En fait, le phosphore lorsqu'il est combiné à l'oxygène, il forme 5 liaisons covalentes avec 4 oxygènes (3 simples liaisons et une double liaison). Les oxygènes possédant une simple liaison avec le phosphore peuvent alors être terminaux ($P-O^-$) ou lié à un autre atome de phosphore ($P-O-P$), C'est le nombre d'oxygènes terminaux et pontant qui va déterminer la nature du site de phosphore.

Il existe une nomenclature pour décrire le tétraèdre PO_4 [1]. Ce tétraèdre est appelé Q^n , n : étant le nombre d'atomes d'oxygène pontant. Il existe par conséquent 4 types possibles de tétraèdres Q^n [15].

On peut classer les phosphates dans les catégories suivantes voir les **fig I.3**:

a) **Les mono phosphates (ortho phosphates)** : sont des composés de phosphore constitués de groupement PO_4^{3-} isolés.

b) **Les poly phosphates** : sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres PO_4 , on la formule $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$. Suivant la valeur de n on peut citer :

- **Pyrophosphate ou di phosphate** $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ pour $n=2$.
- **Tri poly phosphate ou triphosphate** $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ pour $n=3$.
- **Tétra poly phosphate ou tétra phosphate** $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ pour $n=4$.

Si n tend vers l'infini on définit **le méta phosphate** (poly phosphate à longues chaînes) décrit par la formule $[\text{P}_n\text{O}_3]_n$ [16].

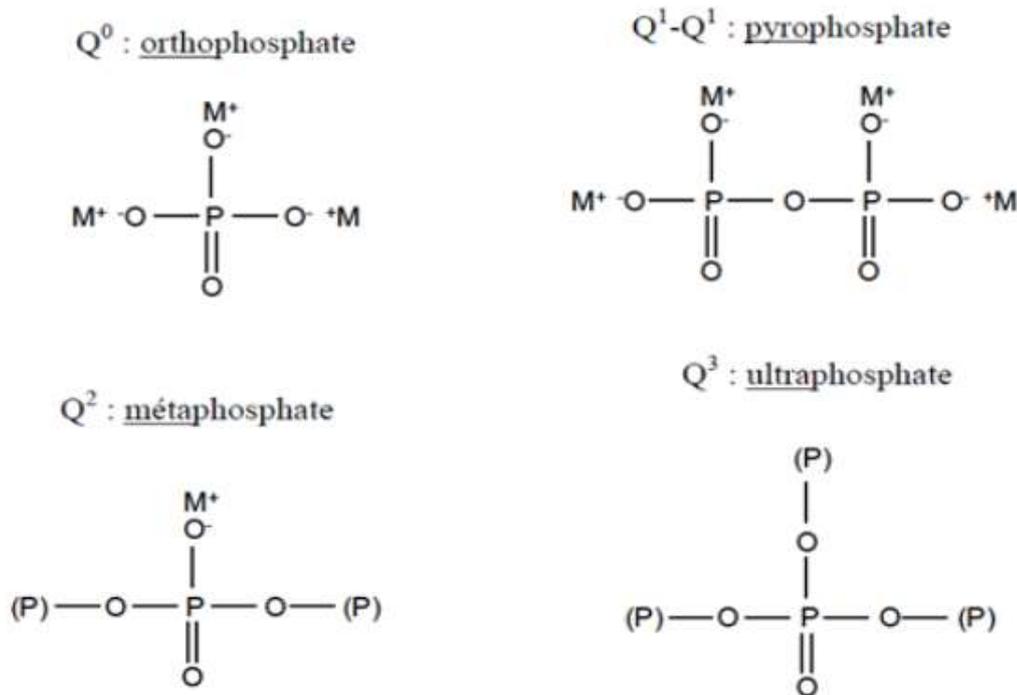


Figure I.3: Classification structural des phosphates.

I.5. Modele cinétique de la vitrification

I.5.1. La cristallisation

La cristallisation ou recristallisation d'une substance solide dépend de deux phénomènes la germination (ou nucléation) qui est un stade où les germes formés subissent une croissance pour donner un cristal.

I.5.1.1. La germination

* Lorsqu'un liquide est refroidi au-dessous de sa température de fusion, il aura tendance

à cristalliser de façon à minimiser son énergie libre.

* le phénomène de solidification n'est pas brutal; il commence par la formation au sein du liquide de petits agrégats appelés germes **fig I.4**.

*la germination est soit homogène ou hétérogène. Cette dernière correspond par une entrainée par la présence d'impuretés ou tout simplement par le contact du liquide avec le récipient qui le contient.

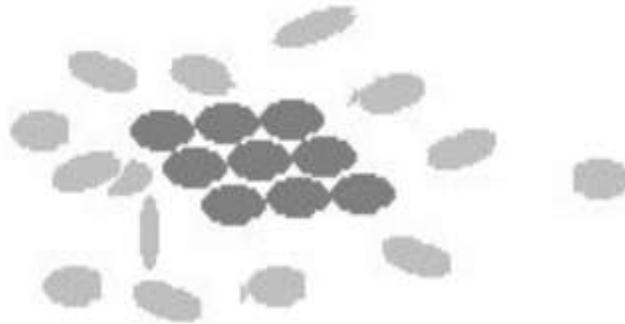


Figure I.4: Formation de germes.

Ces germes se forment et se dissolvent de façon continue. On détermine une vitesse de germination I , qui correspond au nombre de germes formés par seconde et par unité de volume A à une température T .

$$I = \frac{Kn}{\eta} \exp\left(-\frac{16p\beta\alpha^3}{3T_\gamma(\Delta T_\gamma)^2}\right) \dots \dots \dots (1)$$

Avec:

Kn : est une constante.

α : la viscosité du liquide.

α : $1/4 < \alpha < 1/2$, suivant la nature du liquide, $\beta = H_f/T_f$, $\Delta T_r = T/T_f$, $\Delta T_r = 1 - T_r$.

I : est très faible ou voisinage de T_f , les germes se forment et se dissolvent, I est faible aussi loin de T_f et la viscosité devient importante ce qui empêche la formation des germes, C'est pour des températures intermédiaires que la vitesse de germination est importante [17].

I.5.1.2. la croissance cristalline

Quand les germes sont formés, ils vont donner naissance à un cristal. Des atomes

issus du liquide vont venir se placer sur les sites cristallographiques disponibles **fig I.5**.

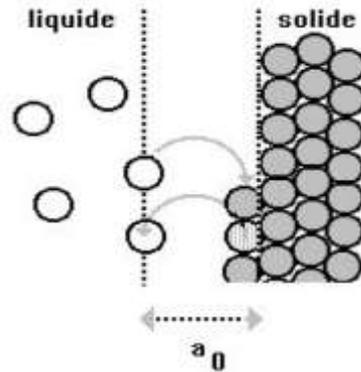


Figure I.5: Croissance d'un cristal.

Ce phénomène peut être décrit par la vitesse de croissance U pour une température $T < T_f$ et si a_0 est la distance du saut depuis le liquide vers cristal et η est la viscosité, la vitesse de croissance prend la forme:

$$u = f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N} \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{RT}\right)\right) \dots \dots \dots (2)$$

Avec:

$\Delta G_V = G_{\text{cristal}} - G_{\text{liquide}}$.

f : la facteur des sites sur la surface disponibles pour la croissance $0 < f < 1$.

N : le nombre d'Avogadro.

R : la constante des gaz parfaits [17].

I.6. Etude de la recristallisation

L'étude de la cristallisation d'une substance tient en compte les deux phénomènes : la germination et la croissance, la relation qui régit la cristallisation est modélisée par Kolmogorov et remaniée par Johnson-Mehl-Avrami [18] selon l'équation :

$$x = 1 - \exp\left[-g \int_0^t I_v \int_{\tau}^{t'} (U d\tau)^m dt\right] \dots \dots \dots (3)$$

Avec :

x : fraction cristallisée.

g : facteur dépendant de la forme de la croissance cristalline.

I_v : taux de nucléation.

U : taux de croissance cristalline.

m : entier ou demi-entier dépendant du mécanisme de croissance.

Cette équation sera réduite en tenant compte de l'indépendance des termes I_v et U en fonction du temps :

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \dots \dots \dots (4)$$

Avec :

t : temps (s).

n : coefficient d'Avrami.

k : facteur qui tient compte des vitesses de nucléation et de croissance (s^{-1}).

I.6.1. Traitement isotherme: [19]

Cette méthode consiste à traiter l'échantillon à une température $T_1 < T_f$ pendant une durée $t = t_1$. Il faut noter que l'on utilise une vitesse de chauffage $\alpha = \alpha_{\max}$ pour que l'échantillon arrive à T_1 le plus rapidement possible. Cette méthode d'analyse s'appelle étude isotherme (puisque elle s'effectue à température constante).

La détermination du coefficient d'Avrami s'effectue en prenant la forme logarithmique de l'équation (4) :

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln k + n \ln t \dots \dots \dots (5)$$

I.6.2. Traitement non isotherme

I.6.2.1. Méthode pseudo isotherme

Cette méthode permet de calculer le coefficient d'Avrami n . Elle se base sur la mesure du pic de cristallisation pour différentes lois de chauffe. Ozawa propose d'enregistrer les flux exothermiques de DSC pour différentes vitesses de montée de la température, En posant : $T = T_0 + \alpha t$

Avec :

T : Température à l'instant t ($^{\circ}K$).

T_0 : Température à partir de laquelle on a appliqué la vitesse de chauffe ($^{\circ}K$).

α : Loi de chauffe ($^{\circ}\text{K}/\text{min}$).

En reportant t dans l'équation (5) et prendre l'expression logarithmique, on aura :

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln k(T-T_0) - n \ln(\alpha) \dots \dots \dots (6)$$

Si l'on fixe T le terme $n \ln k(T-T_0)$ sera constant. Le calcul du coefficient d'Avrami n est obtenu de la pente de la droite $\ln(\alpha) = f(\ln(-\ln(1-x)))$.

I.6.2.2.Méthode non isotherme

C'est la méthode la plus simple et la plus rapide pour la détermination de l'énergie d'activation. Elle consiste à suivre de déplacement du pic de cristallisation à partir des courbes DSC en utilisant différentes vitesses de chauffage pour des vitesses de chauffage $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$.

Expérimentalement on effectue des mesures de DSC pour différentes vitesses de chauffages.

***Equation de Kissinger [20]**

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p^2 + \text{constant}$$

Avec:

β : la vitesse de montée en de temperature.

T_p : la température de l'échantillon ou pic cristallisation.

R : constante des gaz parfaits ($\text{J}/\text{K} \cdot \text{Mol}$).

E_a : L'énergie d'activation.

Le pente de la courbe donnant la variation de $\ln(\beta/T_p^2)$ en fonction de $(10^3/T_p)$ permet déterminer l'énergie d'activation du processus.

***Equation de Ozawa**

$$\ln(\beta) = -E_a/RT_p + \text{Constante}$$

En traçant la droite représentant les variations de $(\ln\beta)$ en fonction de $(10^3/T_p)$ on peut déduire l'énergie d'activation E_a .

***Equation Chen [19]**

$$\ln(T_p^2/\beta) = E/RT_p + \text{constant}$$

La pente de la courbe donnant la variation de $\ln(T_p^2/\beta)$ en fonction de $(10^3/T_p)$ permet de déterminer l'énergie d'activation du processus.

Bibliographie

- [1] Patricia HEE, Thèse de docteur L'université de bordeaux et L'université Laval, (2014).
- [2] S. Houhou, thèse de docteur L'université Mohamed Khider Biskra, (2012).
- [3] K. Ouannes, thèse de docteur L'université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [4] Ch. Maghni, mémoire L'université Ziane Achour de Djelfa, (2015).
- [5] Richet, P. Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Belin, (2000).
- [5] Richet, P. Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Belin, (2000).
- [6] V. Olivier, Thèse de l'université de Pierre et Marie Curie, Paris, (2009).
- [7] M.T.Soltani thèse de docteur L'université Mohamed Khider Biskra, (2005).
- [8] W.H. Zachariansen, J.Chem., Soc. 54 (1932) 3841.
- [9] A.Ghenimi et B. Hezi, mémoire de L'université Larbi ben M'hidi (Oum El Bouaghi), (2017).
- [10] I.Charef.khodja, thèse de docteur L'université Mohamed Khider Biskra, (2010).
- [11] S.E. Golunski and D. Jackson, Appl. Catal. 48 (1989), 123-135.
- [12] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, Thermochim. Acta 51 (1981), 153-168.
- [13] K. Brow Richard, Review, Journal of NonCrystalline Solids 263–264, 1-28, (2000).
- [14] T. Satyanarayana, T. Kalpana; V. Ravi Kumar; N. Veeraiah, Journal of Luminescence 130 498–506, (2010).
- [15] P.Gael, thèse de docteur L'université de Rennes 1, (2003).
- [16] O. Bentouila.,Thèse de docteur L'université Kasdi merbah Ourgl, (2016).
- [17] M.T.Soltani, Cours méthodes de caractierisation des materiaux 2, L'université Mohamed Khider Biskra, (2018).

[18] K.Traoré, C. B. Bama , P. Blanchart ,M. Gomina , M. Pléa, J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2007) 023,1 – 8.

[19] M. A. M. Heireche,thèse de docteur de L'université d'Oran1 Ben Bella, (2014) .

[20] R.Makhoufi, thèse de docteur de L'université Mohamed Khider Biskra, (2017).

Chapitre II

Synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

II.1.Introduction

La structure du verre et ses différentes propriétés dépendent sur la nature de ces constituants et comment placés les atomes entre eux, et pour cela, nous allons examiner dans ce chapitre quelques-unes des techniques utilisées pour fabriquer des échantillons de verre et les différentes caractérisations utilisés, ainsi que les méthodes utilisées pour étudier ces échantillons et les dispositifs utilisés pour cette étude :

- La DSC (analyse thermique différentielle) qui permet de donner les caractérisations thermiques des verres.
- UV-V qui permet de donner les caractérisations optiques des verres.
- FTIR qui permet de donner les caractérisations optique et structurel des verres.

II.2.Synthèse des verres

II.2.1.Produits de départ:

Les oxydes de départ utilisés dans la synthèse des verres ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Sigma Aldrich. Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont sur le **tableau II.1** :

Produits de départ	Masse molaire	Densité (g/cm ³)	Tf (°C)
Sb ₂ O ₃	291,5	5,2 (sénarmontite)) 5,67 (valentinite)	656
NaPO ₃	119,98	2,48	628
WO ₃	231,84	7,16	1473

Tableau II.1: Caractéristiques physicochimiques des produits de départ.

II.2.2.Creuset de synthèse des verres

La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans des tubes de verre sodocalcique de dimension 13x100mm. La température de ramollissement du creuset est proche de 800°C. Une proportion inférieure à 2% (mol) de SiO₂ est introduite lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes. Ils sont déformés lors de la synthèse des verres et jetés par la suite.

II.2.3. Synthèse du verre

La masse de la poudre des constituants du verre à élaborer est de de 3g, L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon les compositions choisies dans une balance Ohaus explorer **fig.II.1** et mixés dans un mortier en agate et mis par la suite dans des creusets de verre sodocalcique.



Figure II.1:Balance de Ohaus Explorer.

II.2.3.1.La fusion de verre

Le creuset est chauffé à température supérieur 800°C sur une flamme d'un bec benzène **fig II.2**, La durée de chauffage est environ de 4-5 minutes après obtention de la fusion totale. L'actionnement du creuset permet l'homogénéisation du fondu et l'élimination des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre présente sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.



Figure II.2: Bec benzène.

II.2.3.2. Le coulage de verre

L'obtention des verres dépend de la vitesse de refroidissement du fondu, on a deux processus de trempes :

- a- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Le verre obtenu sous forme de bille de 0.5-1mm épaisseur. Ces verres sont utilisés pour les mesures de DSC.
- b- Le liquide est coulé dans un moule cylindrique placé sur une plaque de laiton chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g-10). Instantanément le tout est placé dans un four à une température T_g-10 pour une durée de plusieurs heures. Les verres obtenus sous forme de disque sont utilisés pour les mesures optiques et de densité après polissage.

II.2.3.3. Recuit des verres:

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes de trempe, qui consiste à réchauffer le verre à une température voisine de la température de transition vitreuse à T_g-10 ($\sim 260^\circ\text{C}$) pendant un temps suffisant (6 heures) pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes, dans un four électrique fonctionnant

jusqu'à 1250°C de marque Nabertherm **fig II.3**, Les verres sont ensuite refroidis avec une vitesse suffisamment faible. La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la température de transition vitreuse du verre élaboré.



Figure II.3: Four Nabertherm.

II.2.3.4. Polissage des verres :

Le polissage des verres est réalisé à l'aide d'une polisseuse du type mecapol précis **fig II.4**, On plaque (manuellement) l'échantillon sur le papier abrasif placé sur le disque horizontal en rotation. Un jet d'eau permet traditionnellement de refroidir l'ensemble et d'évacuer la poudre de verre. Les disques de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 4000 », du plus grossier au plus fin).



Figure II.4: polisseuse MECAPOL

II.3. Méthodes de caractérisation du verre :

Les Différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont:

- 1) L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour la détermination des températures caractéristiques des verres (T_g , T_c , T_p et T_f), et l'étude de la recristallisation (dévitrification) par des traitements non isothermes.
- 2) La densité des verres.
- 3) La spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis pour la mesure de la frontière optique des verres et la détermination du gap optique.
- 4) La technique d'analyse de spectroscopie infrarouge FTIR définit la fenêtre de transmission optique et les techniques pour les études de la structure locale au sein des verres élaborés.

II.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage « DSC » :

Est un appareil qui mesure les variations de la chaleur d'un corps en fonction de T. et permet de déterminer la valeur de température de changement d'état avec un dégagement

ou absorption de chaleur, donc le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. Le verre est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela:



Figure II.5: Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC instruments.

○ Echantillon ● Echantillon de référence

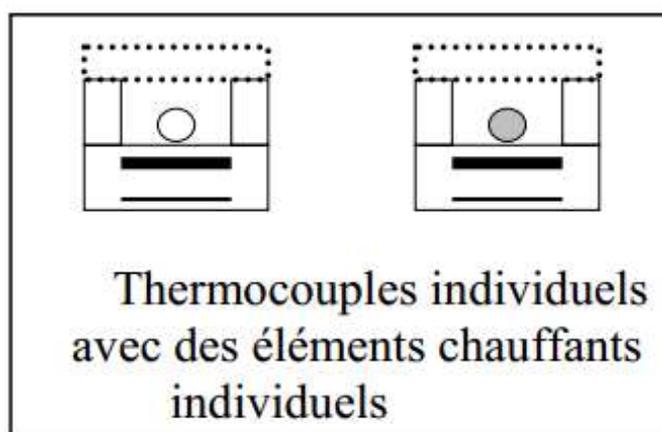


Figure II.6: Schéma descriptif des appareils thermiques différentiels DSC.

Le but des systèmes thermiques est d'enregistrer la différence entre les changements des enthalpies que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps. La différence entre les deux techniques réside dans le fait que la DSC est pourvu de deux éléments chauffants, l'un pour la nacelle renfermant l'échantillon et l'autre pour la nacelle renfermant la référence **Fig II.6**, Ainsi la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la tête de la référence s'ajuste de façon continue et automatique.

Les échantillons de 10 à 40mg sont mis dans des nacelles en aluminium avec des couvercles scellés. La détermination des différentes températures caractéristiques du verre nécessite de mettre d'échantillon référence dans la deuxième nacelle. L'analyse s'effectue par l'enregistrement du changement de chaleur exothermique ou endothermique en élevant la température avec une loi de chauffe bien déterminer (souvent la vitesse de montée de la température est de 10°C/min). La température maximale utilisée est 500°C limitée par utilisation de nacelles en aluminium qui fondent vers 650 °C. La courbe de DSC d'un échantillon de verre aura la forme décrite dans la **fig II.7**, Où l'on remarque qu'il y a différentes inflexions de la courbe dans plusieurs régions.

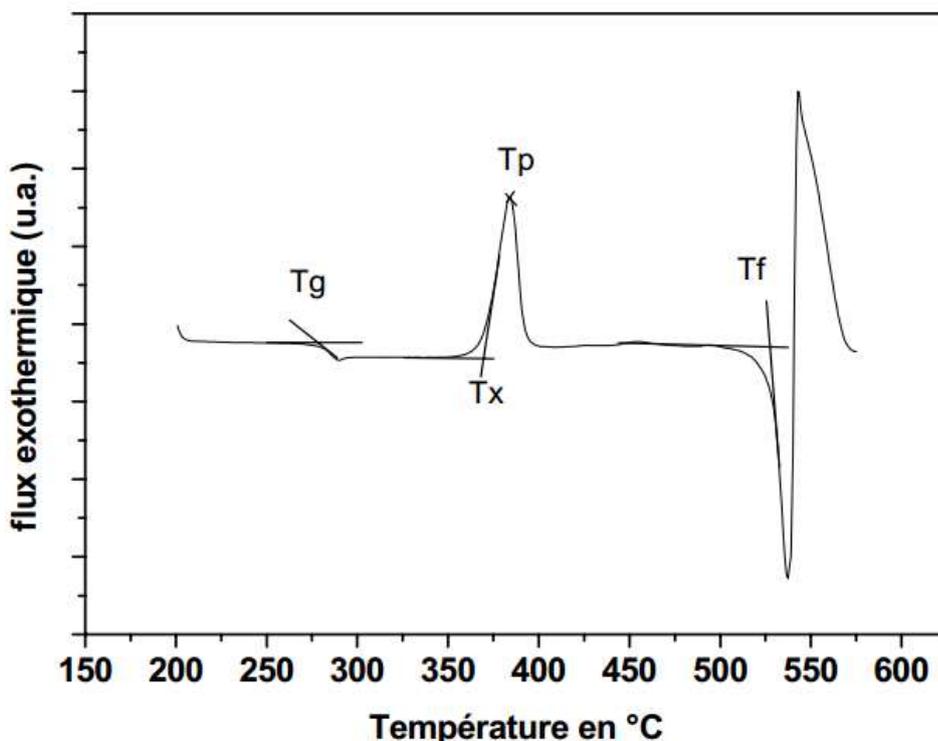


Figure II.7: Thermogramme typique d'un échantillon de verre.

La température de transition vitreuse T_g est déterminée par l'intersection du palier de la ligne de base et la ligne oblique de l'inflexion endothermique. Elle décrit le changement d'état du verre par le passage de l'état solide à l'état semi liquide. Ces deux états sont caractérisés par des chaleurs spécifiques différentes ce qui explique l'inflexion endothermique observée au passage de la température T_g . Dans l'état semi liquide, le verre est dans un état mou. La viscosité du verre atteint des valeurs permettant la mobilité d'ions qui constituent le verre, ce qui facilite le réarrangement structural pour donner naissance à une structure stable thermodynamiquement : c'est le cristal. Cette formation s'accompagne d'un dégagement important de chaleur, le sommet de ce pic détermine la température de fin de cristallisation T_p , alors que la température de début de cristallisation T_x est déterminée par l'intersection de la ligne horizontale et la ligne oblique du pic exothermique. L'augmentation de la température permet d'atteindre la fusion de l'échantillon qui se manifeste par un pic endothermique. La détermination de la température de fusion T_f par l'intersection du palier de cristallisation et la ligne oblique de l'inflexion endothermique.

II.3.2. La densité:

La masse volumique du verre est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses propriétés des matériaux. Ils ont été mesurés par la méthode de la poussée d'Archimède. On détermine la densité d'un échantillon par immersion dans l'eau distillée selon le dispositif de la balance de la **fig II.8**.



Figure II.8: Dispositif de la mesure de la densité des verres.

La masse volumique ρ des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$ a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant à température ambiante, ici, de l'eau distillée. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air (m_{air}) puis dans le solvant (m_{eau}) de masse volumique connue (ρ_{eau}). La masse volumique du matériau est alors calculée comme suit :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \times \rho_{\text{eau}}$$

La balance utilisée pour ces mesures est une Ohaus, permettant de mesurer les masses volumiques à $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$. La masse volumique du verre est calculée par la suite selon la formule :

$$\rho = M/V$$

Avec :

M : la masse exprimée en g.

V : le volume exprimé en cm^3 .

ρ : la densité ou masse volumique (g/cm^3) estimée à $0.001(\text{g/cm}^3)$ près.

Le volume molaire qui contient juste une mole d'ions du verre, a la dimension d'un volume et s'obtient par la relation suivante :

$$V_m = M_{mol} / \rho$$

Où M_{mol} : la masse molaire du verre exprimée en g

II.3.3. Transmission infrarouge et spectres FTIR:

Les rayonnements infrarouge sont des ondes électromagnétiques occurrente entre 0,8 μm et 1mm c'est-à-dire entre les rayonnements visibles et les micro-ondes; les rayonnements infrarouge sont subdivisé en infrarouge proche (0,8 μm à 1 μm), infrarouge moyen (1,4 μm à 3 μm) et infrarouge lointain (3 μm à 1000 μm). Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant le verre possèdent un certain nombre de modes de vibrations caractéristiques. Leurs fréquences de vibration sont déterminées par les masses des atomes constituants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région de 1 à 100 μm qui correspond au domaine de la spectroscopie infrarouge. L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir certaines informations sur l'organisation structurale des matériaux. Les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La limite de transmission est limitée par la coupure multiphonon exprimée par la relation suivante:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

Avec :

c: Vitesse de la lumière.

μ : Masse réduite de la lumière.

k: Constante de force de la liaison vibrationnelle.

La présence des éléments lourds (μ grande, k petite) dans la matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes. Le spectre IR permet d'analyser la structure vitreuse par identification des raies d'absorption à celle des cristaux analogues; l'étude structurale des verres s'appuie généralement sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux correspondants.

Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin Elmer du type Spectrum Two. En standard, il couvre la gamme spectrale de 8300 à 350 cm^{-1} , et permet d'acquérir des spectres avec une résolution variable de 0,5 à 64 cm^{-1} , **Fig II.9**, avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les mesures structurales ont été réalisées par la technique de l'ATR. Les échantillons de verres sont posés directement sur un porte échantillon centré sur diamant et la détection des spectres se fait par réflexion.



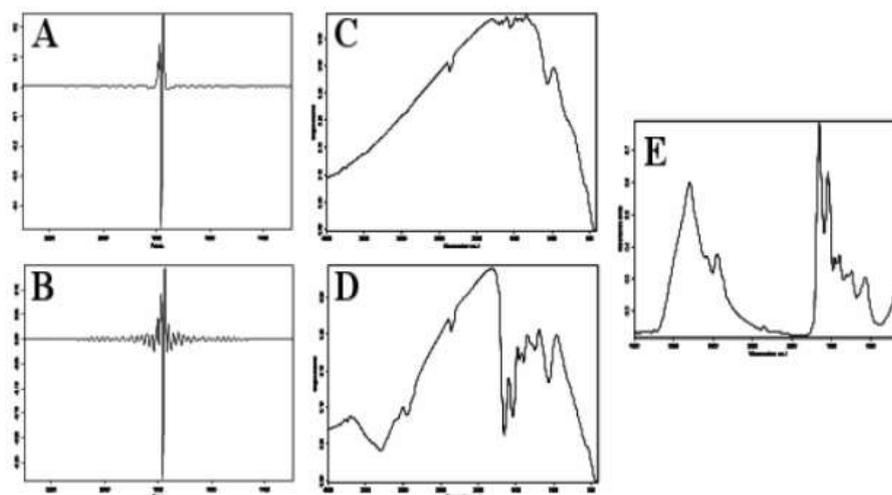
Figure II.9: Spectrophotomètre FTIR Perkin Elmer Spectrum Two.

Il est à signaler qu'on peut mesurer des spectres FTIR en utilisant la méthode des pastilles de bromure de potassium KBr. La procédure consiste à presser une quantité de 1g de fine poudre de KBr (préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon de verre d'environ 0.1mg. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis on met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 4mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge pour déterminer sa transmission dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne

présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en énergie ou nombre d'onde (cm^{-1}).

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes **Fig II.10** :

- Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte échantillon
- Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon
- Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
- Calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.



- (A) Interférogramme de référence
(B) Interférogramme échantillon
(C) Spectre simple faisceau de référence
(D) Spectre simple faisceau échantillon en transmittance.
(E) Spectre en absorbance

Figure II.10: Génération du spectre FT-IR.

II.3.3.1. Technique de l'UATR

L'UATR est constitué d'une base embase optique sur laquelle est fixé le platine

L'UATR est constitué d'une base embase optique sur laquelle est fixé le platine cristal. Le cristal est un diamant massif est serti dans une platine en inox pour assurer la

meilleure résistance mécanique et chimique **fig II.11**, Le nettoyage du cristal après analyse peut être effectué avec un chiffon sec ou imbibé d'eau ou de solvant. La résistance à l'abrasion du diamant permet un retour à l'état d'origine sans risque de rayer le cristal.

Le platine diamant est entièrement reconnu par le logiciel, qui identifie le numéro de série, la nature du cristal et le nombre de réflexion. Ces informations sont enregistrées avec chaque spectre. Le platine diamant peut être enlevé de l'embase, un système breveté assure un positionnement toujours identique et une reproductibilité parfaite des résultats.



Figure II.11: Techniques de l'UATR du spectrophotomètre Perkin Elmer. Spectrum Two.

II.3.3.4. Spectroscopie d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption optique consiste en la mesure du spectre d'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, soit un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm^{-1} ou une énergie comprise entre 1,55 et 3,11 eV) et dans les domaines voisins du proche infrarouge (NIR) et du proche ultraviolet (UV). La spectroscopie d'absorption optique traduit sous la forme d'un spectre, les pertes du rayonnement électromagnétique traversant un échantillon, en relation avec d'une part les transitions électroniques associées à l'élément de transition

présent, et d'autre part avec les phénomènes physique de surface et de masse Un spectre présente donc des bandes due à l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité. Ces spectres sont enregistrés ici en transmission, mode où l'on compare l'intensité entrante I_0 dans l'échantillon, à l'intensité sortante I , selon la loi (de type Beer Lambert) :

$$\log(I_0/I) = \xi LC$$

l : représente la distance parcourue dans l'échantillon par la lumière.

ξ : le coefficient d'extinction molaire (exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

c : la concentration de l'élément de transition considéré dans l'échantillon.

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse.

Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande donc le verre n'est alors plus transparent.

Pour déterminer la valeur de l'énergie de bande interdite il suffit d'appliquer la formule :

$$E_g = hc / \lambda$$

E_g : l'énergie du gap.

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$: constante de Planck.

$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$: vitesse de la lumière le visible.

λ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètre.

Dans notre travail nous avons fait les mesures de transmission des verres en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer UV-Vis Lambda 35 opérant dans le domaine spectral [190-1100nm] (**fig II.12**).



Figure II.12: Spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35.

Bibliographie

- [1] A.E. Bachiri, mémoire de magister L'université Badji Mokhtar, (2012).
- [2] L.Calvez, Thèse de docteur de l'universite de Rennes 1, (2006).
- [3] H.Guezzoun, mémoire de magister de l'université d'Ouargla, (2012).
- [4] Perkin Elmer Spectrum Two, Mémoire Technique

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1.Introduction

Le but de notre travail est l'étude de la recristallisation d'une nouvelle matrice vitreus à base d'oxyde d'antimoine avec addition d'un oxyde formateur NaPO_3 et d'un oxyde intermédiaire WO_3 . Parmi, les différentes méthodes d'analyse de la recristallisation, on a choisi d'utiliser la procédure non isotherme avec trois traitement de résultats des courbes de DSC obtenues.

Dans ce chapitre, nous allons déterminer les principaux paramètres de la dévitrification: l'exposant d'Avrami " n " et l'énergie d'activation apparente " E_a " de quelques compositions vitreuse et étudier les propriétés optiques dans la région UV-V et donner aperçu de la structure de ces verres par l'exploitation des courbes FTIR des verres de la composition $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$ ($x=0,5,10,15,20,25$).

III.2.Le domaine vitreux

Les verres de la composition $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$ ($x=0,5,10,15,20,25$) appartiennent à la ligne représentée dans la figure III-1 représentant le diagramme ternaire des verres issus de Sb_2O_3 - NaPO_3 - WO_3 .

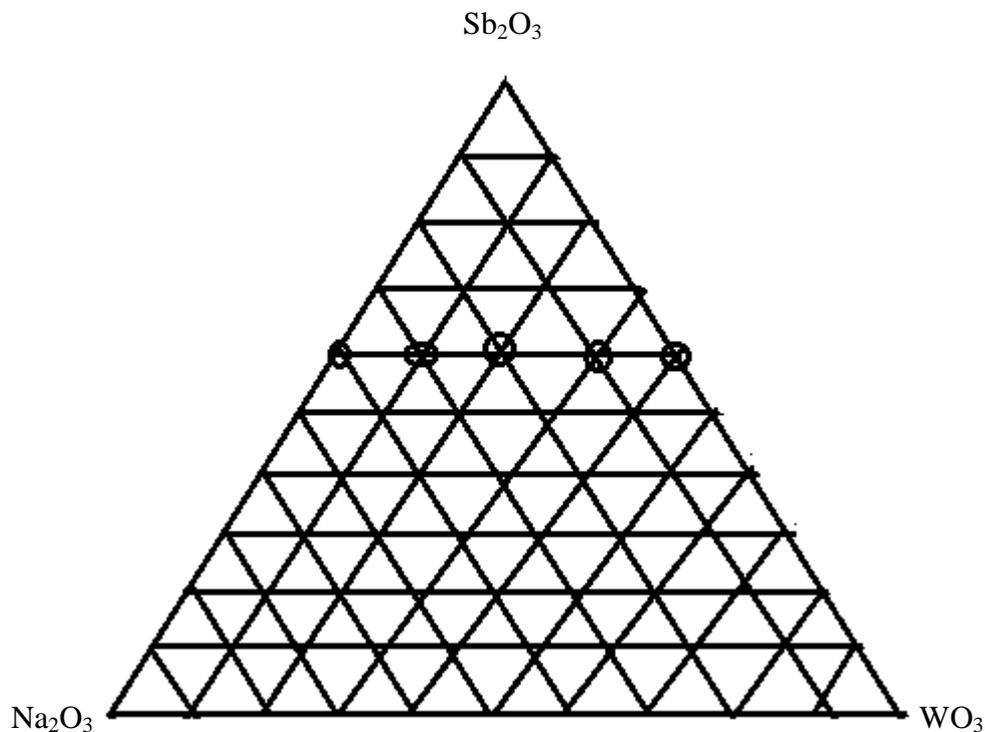


Figure III.1: Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - NaPO_3 - WO_3 .

III.3. Verres du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$

III.3.1. Préparation des échantillons

Pour étudier la recristallisation des verres, on a élaboré des échantillons conformément à la procédure de synthèse décrite dans le chapitre II.

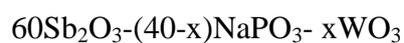
Dans le tableau suivant on présente les compositions molaires des échantillons des verres étudiés. La nomenclature choisie représente Sb_2O_3 par S, NaPO_3 par N et WO_3 par W.

Nom	Sb_2O_3	NaPO_3	WO_3
	(% mol.)		
SNW 0	60	40	00
SNW 5	60	35	5
SNW 10	60	30	10
SNW 15	60	25	15
SNW 20	60	20	20
SNW 25	60	15	25

Tableau III.1: Composition des échantillons de verres.



Figure III.2: Photographie des verres du système



On remarque que tous les verres sont transparents à la lumière et leur couleur change de la couleur blanche pour le verre binaire SNW0 au jaune claire lorsque la proportion du WO_3 augmente.

III.4. Analyse physique

III.4.1. Densité et volume molaire

On peut constater une importante variation de la masse volumique en fonction de la composition. Afin de mieux visualiser l'allure de cette variation, elle est représentée sur la (fig III.3) en fonction de la composition.

Verre	SNW0	SNW5	SNW10	SNW15	SNW20	SNW25
Densité ± 0.001 (g/cm ³)	4,394	4,613	4,725	4,908	4,925	5,162
Volume molaire	50,726	49,531	49,540	48,540	49,799	48,597

Tableau III.2: $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$.

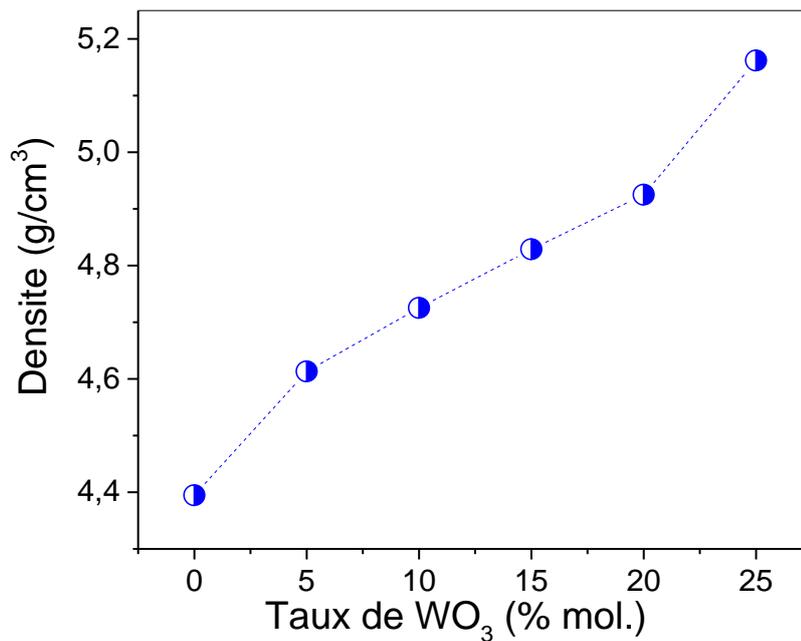


Figure III.3: Densité des verres en fonction de variation de la teneur de WO₃.

La figure III.3 met en évidence une variation linéaire de la masse volumique en fonction de la composition. Ce résultat peut laisser présager une évolution structurale monotone par incorporation de WO₃.

D'une manière générale, la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. On peut voir ici une augmentation de la masse volumique qui passe de $4,39 \text{ g/cm}^3$ pour l'échantillon sans WO_3 à $5,16 \text{ g/cm}^3$ pour l'échantillon contenant 25% de WO_3 . Etant donné que la masse volumique de WO_3 cristallin est de $7,16 \text{ g/cm}^3$ supérieure à celle de Sb_2O_3 : $5,67 \text{ g/cm}^3$ et NaPO_3 : $2,48 \text{ g/cm}^3$, on peut dire que le verre acquiert progressivement certaines caractéristiques physiques de WO_3 par la formation des unités structurales $[\text{WO}_4]$ et $[\text{WO}_6]$ [1].

III.5. Analyse Thermique

La **figure III.4** présente les courbes d'analyse thermique DSC de ces échantillons à partir desquelles on peut déterminer leurs températures caractéristiques.

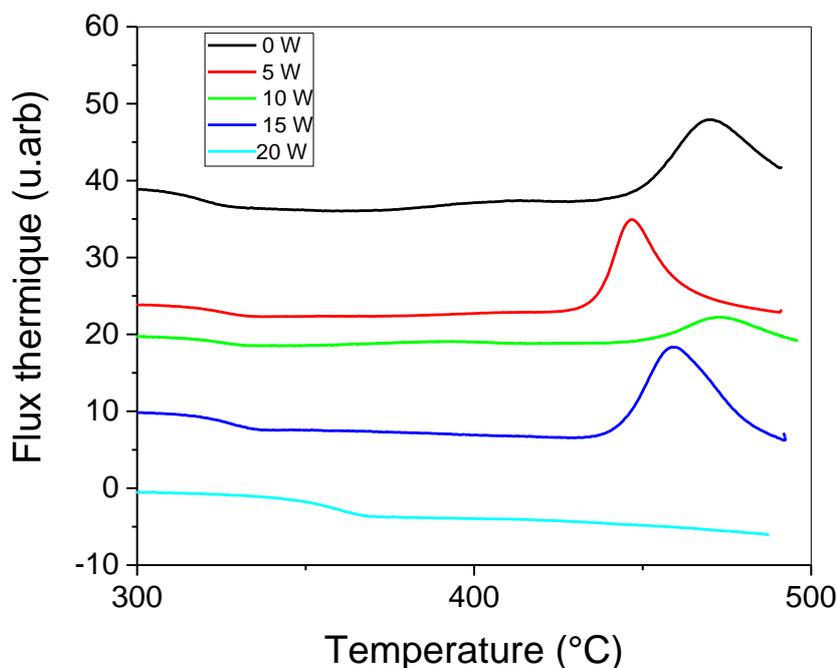


Figure III.4: Courbe de DSC du système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$.

Les températures caractéristiques des verres à savoir T_g , T_x , T_p et T_f sont regroupées dans le **tableau III.3**, on y trouve aussi les valeurs du facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$. Par ailleurs on constate que la température de fusion ne figure pas dans les courbes de DSC puisque T_f est au-delà de 500°C , température n'est pas atteinte suite à l'utilisation de nacelles d'aluminium.

Composition vitreuse (en % molaire)	T _g	T _x	T _p	ΔT=T _x -T _g
	(°C) ± 1°C			
SNW0W	304	442	470	137
SNW 5W	305	430	447	126
SNW10W	307	447	472	139
SNW 15W	310	438	459	128
SNW 20W	325	-----	-----	-----

Tableau III.3: Températures caractéristiques et stabilité thermique des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$.

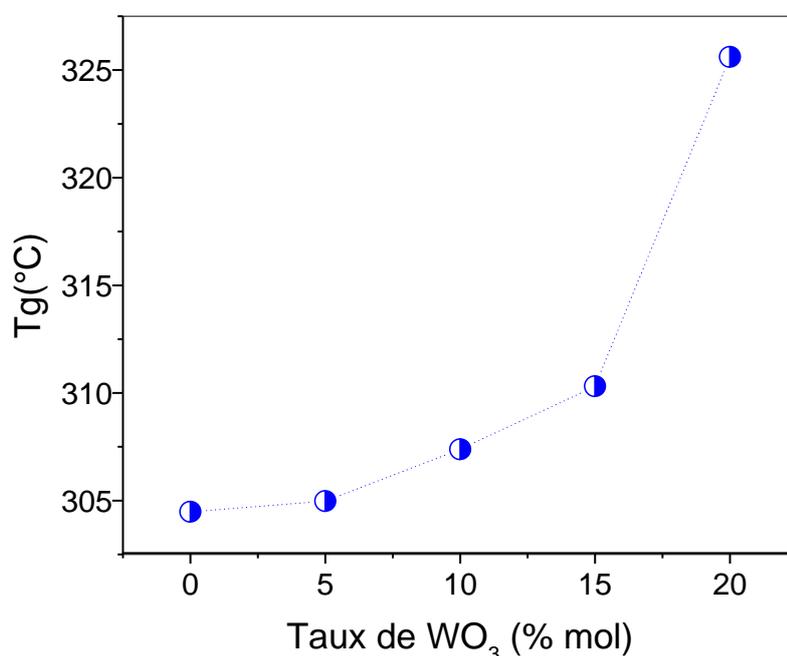


Figure III.5: Température de transition vitreuse en fonction de la variation de la teneur de WO₃.

Le premier résultat important que l'on peut tirer de l'observation de la **fig III.5** et du **tableau III.3** est l'augmentation de la valeur de la température de transition vitreuse. En effet, elle passe de 304°C pour l'échantillon SNW0 à 325°C pour l'échantillon SNW25.

Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de la température de transition vitreuse serait due au fait que les groupes d'oxyde de tungstène (WO₄ et WO₆) forme un seul réseau avec les tétraèdres de phosphate, c'est à dire que ces groupes entreraient dans le réseau phosphate, Ceci signifie que le renforcement du réseau vitreux serait lié à la

présence de liaisons P-O-W. Cette possibilité demande à être vérifiée par des investigations structurales

Ces résultats suggèrent que l'incorporation de WO_3 dans la matrice rend le réseau vitreux beaucoup plus rigide. En d'autres termes, cette incorporation aurait pour effet d'augmenter la viscosité des verres, on pourrait dire que le verre adopte certaines caractéristiques physiques de l'oxyde de tungstène puisque celui-ci possède un point de fusion élevé (1473°C)

Lors de la synthèse des verres et plus précisément lors de la coulée du mélange fondu, on a observé que la viscosité à une même température du liquide augmentait avec la teneur en WO_3 [2,3].

III.5.1. Détermination de l'énergie d'activation

Les données indispensables à l'étude non isotherme requises sont extraites à partir des courbes de DSC présentées dans la **fig III.6, III.7**, sont collectées sur le **tableau III.4**.

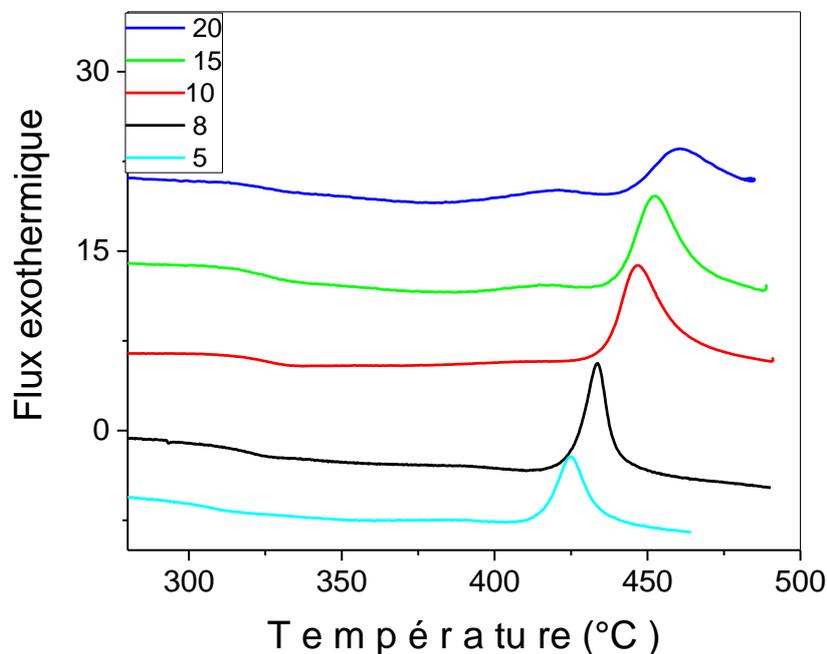


Figure III.6: Courbes de DSC des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-35\text{NaPO}_3-5\text{WO}_3$ à différentes lois de chauffe.

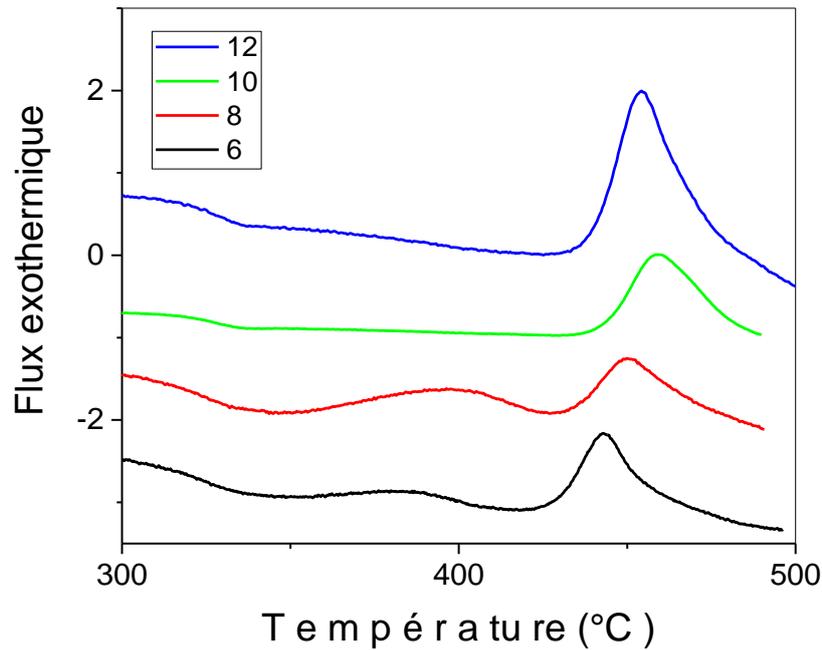


Figure III.7: Courbes deDSC du verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}35\text{NaPO}_3\text{-}15\text{WO}_3$ à différentes lois de chauffe

Composition	α ($^\circ\text{K}/\text{min}$)	$\ln(\alpha)$	T_p ($^\circ\text{k}$)	$10^3/T_p$ ($^\circ\text{K}^{-1}$)	$\ln(T_p^2/\alpha)$
SNW 5W	20	2,99573	733,53	1,36327	10,20000
	15	2,70805	724,50	1,38026	10,46291
	10	2,30259	719,60	1,38966	10,85481
	8	2,07944	712,60	1,40331	11,05831
	5	1,60943	706,50	1,41542	11,51121
SNW 15W	12	2,48491	728,09	1,37345	10,69594
	10	2,30259	731,16	1,36769	10,88668
	8	2,07944	723,64	1,38190	11,08915
	6	1,79179	714,99	1,39862	11,35278

Tableau III.4: Calculs des paramètres de la méthode non isotherme pour les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}35\text{NaPO}_3\text{-}5\text{WO}_3$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{NaPO}_3\text{-}15\text{WO}_3$.

Les **figures III.8, III.9**, illustrent la détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}35\text{NaPO}_3\text{-}5\text{WO}_3$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{NaPO}_3\text{-}15\text{WO}_3$.

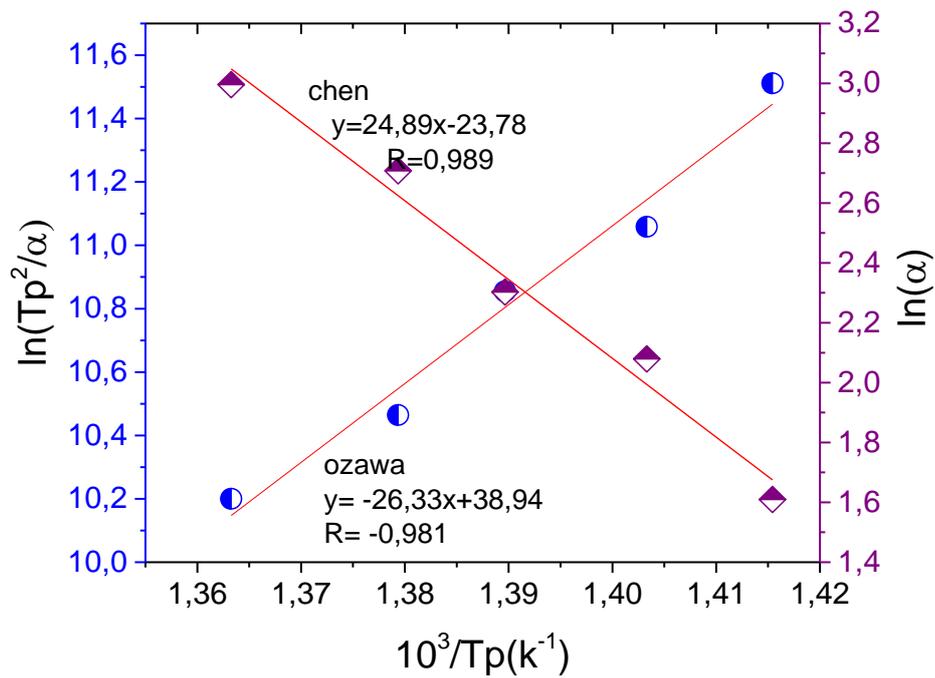


Figure III.8: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 60Sb₂O₃- 35NaPO₃- 5WO₃.

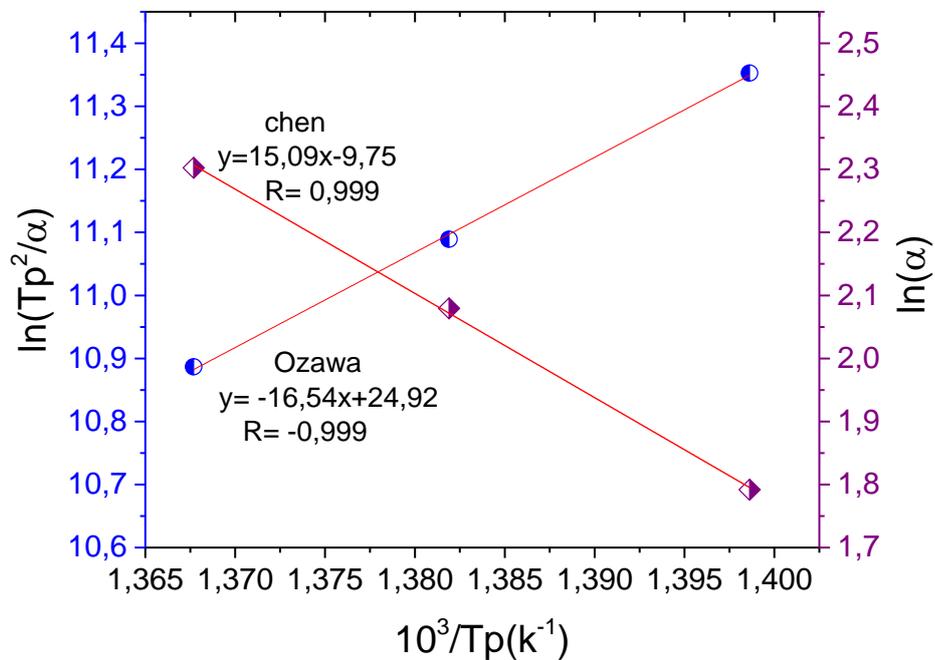


Figure III.9: Détermination de l'énergie d'activation par les méthodes Chen et Ozawa pour le verre ternaire 60Sb₂O₃- 25NaPO₃- 15WO₃.

Verre	Energie d'activation (Kcal.mol ⁻¹)	
	Chen	Ozawa
SNW 5W	49,44±4,36	52,29±4,35
SNW 15W	30,44 ±0,88	33,36 ±0,87

Tableau III.5: Valeurs de l'énergie d'activation des verres SNW5 et SNW15 calculée par les méthodes Chen et Ozawa

L'énergie d'activation à la recristallisation de verre dans le système vitreux 60Sb₂O₃-(40-x)NaPO₂- xWO₃ trouvée par les deux méthodes regroupées dans le **tableau III.5**, est pratiquement du même ordre et prend une valeur moyenne 49,44 Kcal. mole⁻¹ pour le verre SNW5 et 30,44Kcal.mole⁻¹ pour SNW15.

Cette valeur est inférieure à celle des verres ZBLA standard (95 Kcal. mole⁻¹) [3] et inférieure à celles de Sb₂O₃ (64,85 Kcal. mole⁻¹) [4].

Ce résultat donne la définition de l'énergie d'activation à la recristallisation, en effet, une valeur basse signifie une bonne résistance à la dévitrification [5]. On remarque aussi que les valeurs de Eact suit le même ordre du facteur de stabilité thermique ΔT, puisque le verre contenant 15 (% mol) est le plus stable ce qui donne une valeur de l'énergie d'activation la moins basse.

III.5.2.Détermination de l'exposant d'Avrami

Les résultats obtenus par le recouvrement partiel des pics de cristallisation sont représentés dans les **tableaux III.6**, les courbes correspondantes sont représentées sur les **figIII.10** et **III.11**. Les valeurs numérique du coefficient d'Avrami et du facteur de corrélation >0,99 obtenues sont rassemblées dans **tableau III.6** et **III.7**.

α (k/min)	Ln(α)	T=453,10		T=454,53		T=455,14		T=456,12	
		x	ln(-ln(1-x))	x	ln(-ln(1-x))	x	ln(-ln(1-x))	x	ln(-ln(1-x))
6	1,979	0,706	0,202	0,737	0,289	0,748	0,321	0,767	0,376
8	2,079	0,467	-0,463	0,525	-0,295	0,542	-0,247	0,568	-0,175
10	2,302	0,18	-1,617	0,228	-1,352	0,249	-1,251	0,289	-1,076
12	2,485	0,305	-1,011	0,352	-0,835	0,368	-0,779	0,413	-0,629
n	----	2,17±1		2±0,884		1,94±0,828		1,77±0,769	
n _{moy}	----	1,97±0,870							

Tableau III.6: Données numériques servant a déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre SNW15.

A (k/min)	ln(α)	T=451,98 x ln(-ln(1-x))	T=452,22 x ln(-ln(1-x))	T=453,14 x ln(-ln(1-x))	T=454,17 x ln(-ln(1-x))
5	1,609	0,925 0,952	0,929 0,971	0,932 0,989	0,931 0,984
8	2,079	0,882 0,759	0,887 0,779	0,898 0,825	0,908 0,872
10	2,302	0,595 -0,101	0,607 -0,069	0,641 0,024	0,674 0,115
15	2,708	0,381 -0,735	0,412 -0,633	0,442 -0,538	0,499 -0,368
20	2,996	0,1 -2,25	0,12 -2,054	0,143 -1,868	0,191 -1,55
n	----	2,26 ±0,468	2,13 ±0,435	2,02±0,414	1,79±0,376
n _{moy}	----	2,05±0,423			

Tableau III.7: Données numériques servant a déterminer le coefficient d'Avrami par la méthode pseudo isotherme pour le verre SNW5.

On représente ensuite $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(\alpha)$. La pente de cette droite nous donne la valeur du coefficient d'Avrami n.

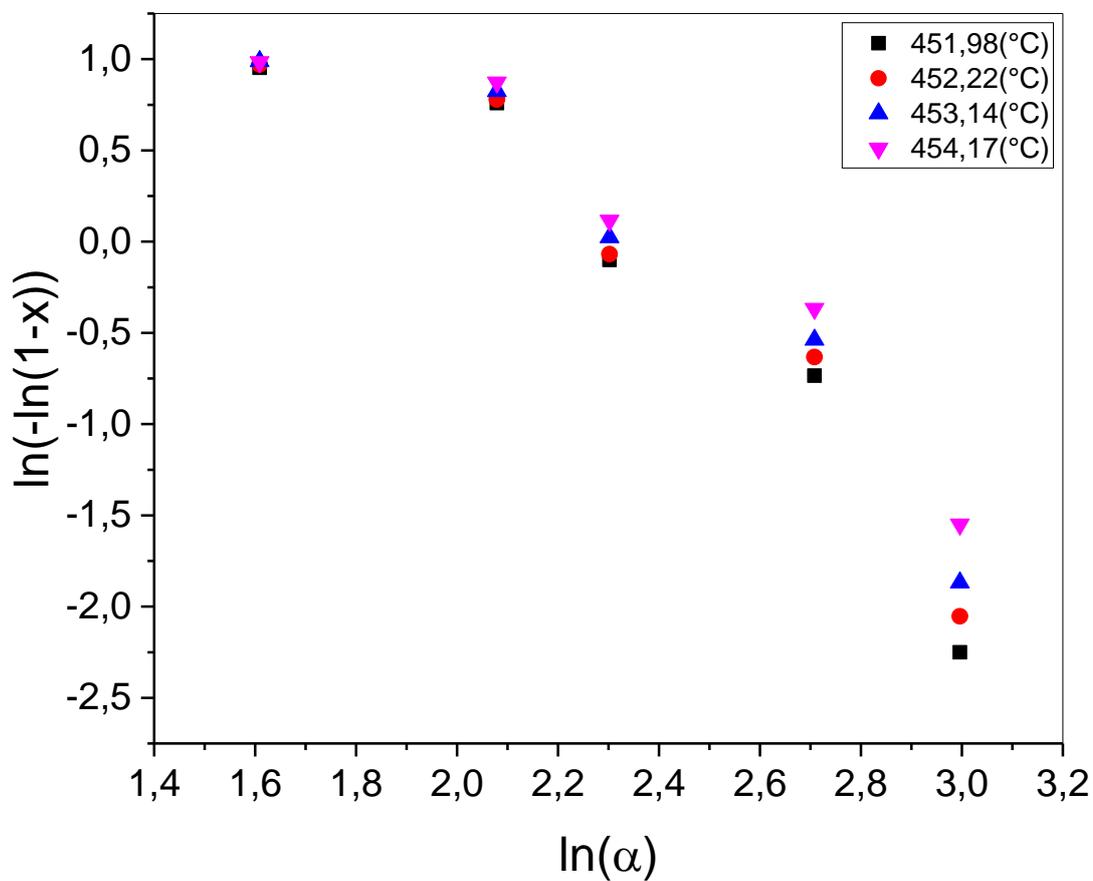


Figure III.10:Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verre SNW 5.

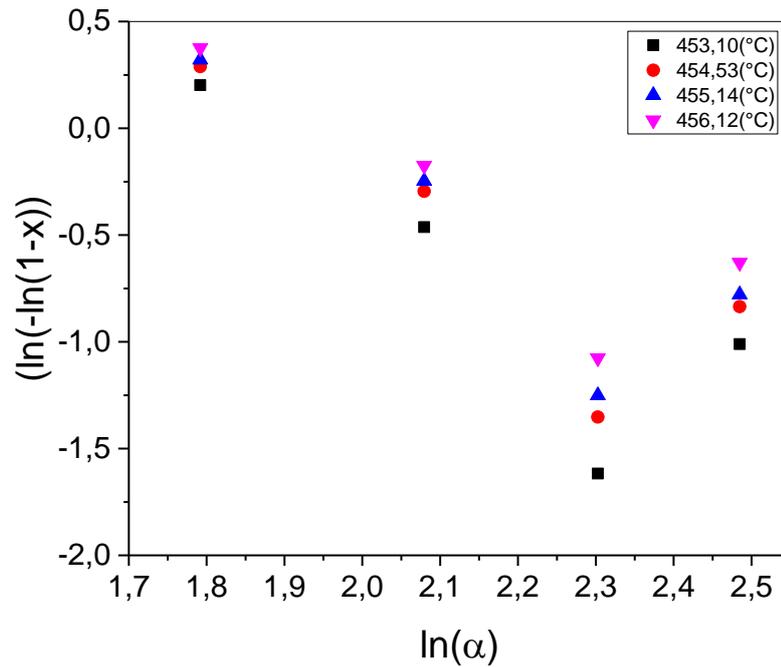


Figure III.11: Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verre SNW 15.

Exemple de détermination du coefficient d'Avrami:

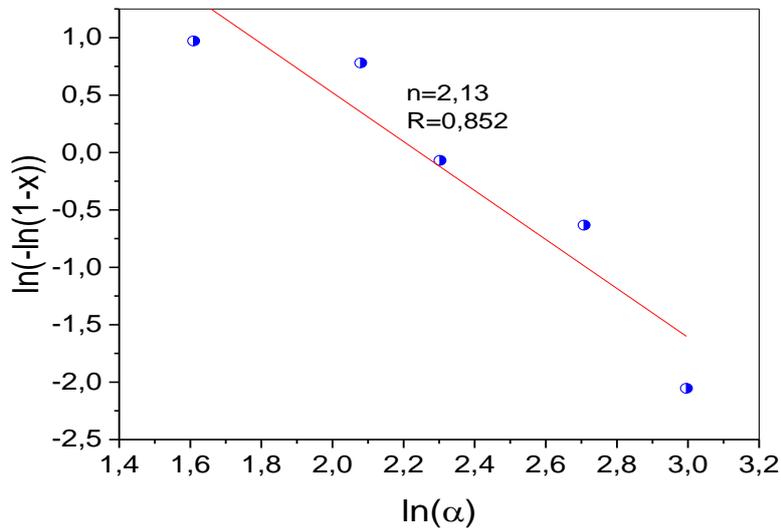


Figure III.12: Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme du verre SNW 5 (T=452,22°C)

La détermination de l'exposant d'Avrami permet de déduire le mécanisme de croissance des germes de cristallisation. Le tableau 1 résume les valeurs possibles de n dans le cas d'une croissance tridimensionnelle contrôlée soit par l'interface soit par la diffusion [7].

N(C.C.I.)	n(C.C.D.)	Taux de nucléation
>4	>2,5	Croissant
4	2,5	Constant
$3 < n < 4$	$1,5 < n < 2,5$	Décroissant
3	1,5	Nul

Tableau.III.8. Relation entre le coefficient d'Avrami et le taux de nucléation dans une croissance tridimensionnel.

C.C.I : Croissance cristalline contrôlée par l'interface liquide/cristal et C.C.D: Croissance cristalline contrôlée par la diffusion.

La valeur moyenne de l'exposant d'Avrami $n=2,05$ pour l'échantillon SNW 5, $n=1,97$ pour l'échantillon SNW15 calculée et collectée dans le **tableau III.6,III.7** est trouvée la même dans les deux méthodes.

Une première lecture des valeurs de l'exposant d'Avrami affirme que la cristallisation s'effectue par le mécanisme de croissance des germes contrôlée par diffusion à une échelle tridimensionnelle.

- ◆ $n_{\text{moy}} = 2,05$ pour le verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}35\text{NaPO}_3\text{-}5\text{WO}_3$ → Taux de nucléation décroissant.
- ◆ $n_{\text{moy}} = 2,01$ pour le verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{NaPO}_3\text{-}15\text{WO}_3$ → Taux de nucléation décroissant [6].

III.5.3. Transmission UV-Visible

Les spectres UV- Visible sont représentés sur les **figIII.13**. Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Precisely couvrant le domaine UV-Visible opérant entre 200 et 3000 nm. L'épaisseur des échantillons est comprise entre 1 et 2mm.

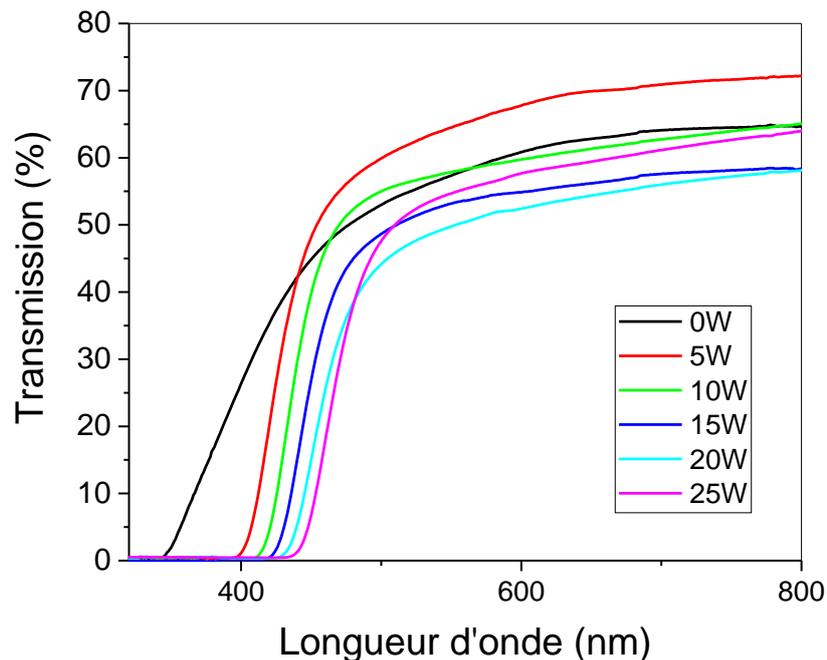


Figure III.13: Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$.

On peut observer aussi que la transmission optique des verres augmente avec la diminution de tungstène. Dans tous les cas, les verres se sont avérés fortement transparents entre 60% à 70% dans la gamme du visible et 60% SNW25, 55% pour SNW20 et SNW13 et 65% pour SNW10 SNW0. La meilleure transmittance de 70% est obtenue pour le verre SNW5. Cette augmentation de la transmittance avec le pourcentage de WO_3 dans cette région peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur de verre.

III.5.4. Calcul du gap optique

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour de plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus importante et on aura absorption par transition entre ces deux bandes donc le verre n'est alors plus transparent.

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{T_{max}}{T}\right)$$

La conversion entre la longueur d'onde du gap optique et son énergie est donnée par :

$$E_g \text{ (ev)} = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1241,25}{\lambda_g \text{ (nm)}}$$

Le **tableau III.9** illustre les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie correspondante au gap optique des différents échantillons [7].

Echantillons	λ_g (nm)	Eg(ev)
SNW0W	347,59	3,57
SNW5W	405,86	3,06
SNW10W	418,34	2,96
SNW15W	429,28	2,89
SNW20W	436,86	2,84
SNW25W	446	2,78

Tableau III.9: Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des différents verres.

L'incorporation de WO_3 a donc pour effet de déplacer la limite de transmission vers les plus hautes longueurs d'ondes, donc vers la région du visible. C'est pour cette raison que les échantillons les plus concentrés sont colorés et ont un aspect jaune caractéristique de la présence d'oxyde de tungstène les verres [7]. Cette incorporation a donc pour effet de réduire la valeur de l'énergie de bandgap entre les bandes de conduction et de valence de la matrice vitreuse.

III.5.5 Etude structurale des verres par la spectroscopie FTIR

La figure IV-15 illustre les spectres de vibration des verres obtenus par la spectroscopie FTIR. On observe cinq bandes d'absorption caractéristiques aux éléments constituant le réseau vitreux.

La première bande est due aux vibrations de flexion doublement dégénérées de l'unité structurale valentinite [SbO_3], elle est généralement observée à 527-540 cm^{-1} et la bande de 540 cm^{-1} peut être due au mode de déformation mode des tétraèdres Q2 ou au mode de vibration des liaisons O-P-O ou la vibration Sb-O de l'unité trigonale des liaisons Sb-O-Sb

[8]. La bande observée à 670-673 cm^{-1} est due au mode de vibration d'élongation des v4 de Sb-O.

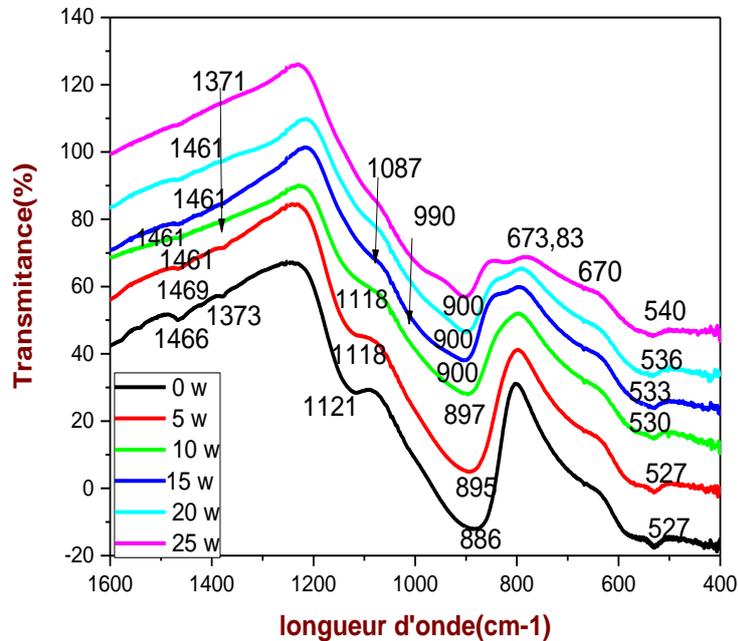


Figure III.14: Spectre infrarouge des verres de système $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - (40-x) \text{NaPO}_3 - x\text{WO}_3$.

Le pic situé à 886-900 cm^{-1} est attribué à des vibrations d'élongation des liaisons simples W-O-W dans les unités structurales WO_4 ou WO_6 [9]. Cette bande n'apparaît qu'à partir d'un taux de (10% mol). La formation d'unités structural contenant W-O est confirmée par la présence de la bande à 990 assignée aux vibrations W-O des unités WO_4 ou WO_6 .

La bande manifestée par l'épaule à environ 1087-1121 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration d'élongation symétrique P-O terminal (Q2) et Q1 de PO_3^{-2} et finalement les bandes situées dans l'intervalle (1371-1466 cm^{-1}) qui ont des intensités très faibles peuvent être dues à la présence de molécules d'eau. [9, 10,11]

Bibliographie

- [1] G. Poirier, Thèse de docteur de L'université de Rennes 1, (2003).
- [2] V. Dimitrov, M. Araudov, Y. Dimitriev, *Monat. Chem. Chem. Mon.*, 115 (1984) 987.
- [3] R. J. H. Gelising, I. N. Stein, M. Stevels, *J. Phys. Chem. Glasses*, 7 (1966) 185.
- [3] M. Wollenhaupt, H. Ahrens, P. Frobel, K. Barner, *J. Non. Cryst. Solids*, 194 (1996). 191-197.
- [4] P. Charton, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II (2002).
- [5] T. Nishida, M. Suzuki, S. Kubuki, *J. Non. Cryst. Solids*, 194 (1996) 23-33.
- [6] M. T. Soltani, Thèse de docteur L'université Mohamed Khider Biskra, (2005).
- [7] M. Bazouzi, Thèse de docteur L'université Mohamed Khider Biskra, (2014).
- [8] T. Nishida, M. Suzuki, S. Kubuki, *J. Non. Cryst. Solids*, 194 (1996) 23-33.
- [9] S. Bala Murali Krishna, D. Krishna Rao, " Structural impact of tungsten ions on ZnO–Sb₂O₃–As₂O₃ glass system", *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7373–7380.
- [10] S. Rada, R. Chelcea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, V. Rednic, E. Culea, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 82– 88
- [11] Bing Zhang, Qi Chen, Li Song, Huiping Li, Fengzhen Hou, Jinchao Zhang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1948–1954,

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a été consacré à l'étude de la recristallisation des verres à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3). Cette étude nous a permis d'élaborer et mesurer quelque propriété des verres suivants :

- * $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}40\text{NaPO}_3$.
- * $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}35\text{NaPO}_3\text{-}5\text{WO}_3$.
- * $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{NaPO}_3\text{-}10\text{WO}_3$.
- * $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{NaPO}_3\text{-}15\text{WO}_3$.
- * $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{NaPO}_3\text{-}20\text{WO}_3$.
- * $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{NaPO}_3\text{-}15\text{WO}_3$.

Notre travail a débuté par l'étude de la dévitrification des verres ternaires en utilisant la méthode non isotherme pour calculer l'énergie d'activation et le coefficient d'Avrami.

L'analyse a révélée les résultats suivants :

* L'incorporation de l'oxyde de tungstène provoque une augmentation des propriétés physiques des verres tels que la densité $4,394 - 5,162(\text{g}/\text{cm}^3)$ et la température de transition vitreuse

* L'énergie d'activation des verres étudiés se situent dans l'intervalle $30\text{-}60 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, Le verre contenant 15 (% mol) présente l'énergie d'activation la moins basse justifiant sa stabilité thermique la plus élevée.

* Le coefficient d'Avrami moyen trouvé égale à 1,97 pour SNW 5W et 2,05 pour SNW 15W correspondant à taux de nucléation décroissant.

Pour les propriétés optiques dans le domaine UV-Vis, l'incorporation de WO_3 décale la coupure de la fenêtre optique vers les longueurs d'onde plus grande signifiant la diminution du bandgap.

L'étude structurale par la spectroscopie FTIR a révélé l'incorporation d'unités structurale $[\text{WO}_4]$ ou $[\text{WO}_6]$ dans le réseau vitreux formés par $[\text{SbO}_3]$ et $[\text{PO}_3]$ et $[\text{PO}_4]$ alors que Na occupe les sites des oxygènes non pontants des tetraedre du phosphate.

يهدف هذا العمل إلى دراسة إعادة بلورة النظارات الثلاثية للأنظمة الزجاجية الجديدة- $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$ التي تم تطويرها بطريقة كلاسيكية. تم إجراء دراسة لإعادة التبلور في كل تكوين مع تحديد طاقة التنشيط في إعادة التبلور E_a وتحديد المراحل البلورية الموجودة في النظارات. بالإضافة إلى ذلك ، أجريت الدراسة الهيكلية بواسطة مطيافية FTIR وكشفت الأهداف الهيكلية التالية $[\text{WO}_4]$ ، $[\text{WO}_6]$ ، $[\text{SbO}_3]$ ، $[\text{PO}_3]$ و $[\text{PO}_4]$

Résumé

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de la recristallisation de verres ternaires de nouveaux systèmes vitreux $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$, élaborés par voie classique. L'étude de la recristallisation a été faite dans chaque composition avec la détermination de l'énergie d'activation à la recristallisation E_a et la détermination des phases cristallines présentes dans les verres. De plus, l'étude structurale a été menée par la spectroscopie FTIR et a révélée les unités structurales suivantes : $[\text{WO}_4]$, $[\text{WO}_6]$, $[\text{SbO}_3]$, $[\text{PO}_3]$ et $[\text{PO}_4]$.

Abstract

The objective of this work is based on the study of the recrystallization of ternary glasses of new glass systems $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(40-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$, elaborated by classical way. The study of the recrystallization was made in each composition with the determination of the activation energy at the recrystallization E_a and the determination of the crystalline phases present in the glasses. In addition, the structural study was conducted by FTIR spectroscopy and revealed the following structural goals: $[\text{WO}_4]$, $[\text{WO}_6]$, $[\text{SbO}_3]$, $[\text{PO}_3]$ and $[\text{PO}_4]$.