

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

N°ORDRE :

THESE

Présentée devant
L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Faculté des Science Institut de Chimie

Pour obtenir

Le Grade de Docteur en Science

Option : Chimie des Matériaux

Par

Chahrazéd Benhamidèche

***VERRES FLUORES A BASE
DE CATIONS LOURDS***

Soutenu le 14 / 03 / 2006 devant la commission d'examen :

MM. S. E. BOUAOUD *Professeur, Université de Constantine* **Président**

A. BOUTARFAIA *Professeur, Université de Biskra* **Directeur de Thèse**

M. OMARI *Professeur, Université de Biskra* **Examineur**

H. MERAZIG *Professeur, Université de Constantine* **Examineur**

B. ZOUCOUNE *M. C., C. U. Oum El Bouaghi* **Examineur**

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été effectué en grande partie au Laboratoire des Matériaux Photoniques de l'Université de Rennes I dirigée par le professeur Marcel POULAIN et au Laboratoire de Chimie Appliqué de l'Université de Biskra, dans le cadre d'une collaboration (Accord programme 00-472) établie entre ces deux laboratoires je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire et lui adresse mes plus vifs remerciements pour sa disponibilité et pour la confiance qu'il m'a témoigné tout au long de mes recherches.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Ahmed BOUTARFAIA, Professeur au Laboratoire de Chimie Appliqué. Il m'a accueilli au sein de son équipe de recherche, il a su me procurer de nombreux et précieux conseils et rester très disponible tout au long de ce travail. Il a suivi le déroulement de cette thèse avec grand intérêt. Les discussions fructueuses que nous avons eu ensemble ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je suis aussi très reconnaissante aux membres du jury :

En particulier très sensible à l'honneur que me fait Monsieur S. E. BOUAOUD, Professeur à l'université de Constantine, qui a bien voulu accepter la présidence de ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. OMARI, Professeur à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de participer au jury.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur H. MERAZIG, Professeur à l'université de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je suis particulièrement flatté pour l'intérêt que Monsieur B. ZOUCOUNE, Maître de conférence, Centre universitaire Oum El Bouaghi, a porté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer ma sympathie à l'ensemble des personnels de recherche qui m'ont apporté leur aide ou qui ont contribué à rendre mon travail agréable au cours de ces cinq années.

Mes remerciements vont à mes parents, mes frères et mes amis qui m'ont soutenu durant ces cinq années de doctorat.

CHAPITRE I

***NOUVEAUX VERRES FLUORES A BASE D'ALUMINIUM ET
D'YTTRIUM***

CHAPITRE II

*Amélioration des Verres de Fluorures d'Aluminium et
d'Yttrium Nouvelles Compositions*

CHAPITRE III

Etude de la D evitrification

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DE NOUVEAUX VERRES DE FLUOROALUMINATES

| | |
|--|----|
| I. Introduction | 3 |
| II Procédure Expérimentale | 4 |
| III- Recherche des domaines de vitrification des verres ternaires à base d'Aluminium. | 6 |
| III. 1. Etude du système ternaire AlF_3 - MF_2 - YF_3 (M= Mg, Ca, Sr, Ba) | 6 |
| III. 2. Autres systèmes ternaires AlF_3 - MF_2 - YF_3 (M = Zn, Pb, Cd) | 8 |
| IV. Propriétés Thermiques | 10 |
| IV. 1. Etude thermique par DSC | 10 |
| IV. 2. Evaluation de la stabilité vitreuse | 12 |
| IV. 3. Résultats expérimentaux | 14 |
| V. Etude du système AlF_3-(Cd/Pb)F_2-YF_3 | 16 |
| V. 1. Etude du système AlF_3 -0.5Cd F_2 -0.5Pb F_2 - YF_3 | 17 |
| V. 2. Etude du système AlF_3 -0.3Cd F_2 -0.7Pb F_2 - YF_3 | 20 |
| V. 3. Evolution de la température de transition vitreuse, T_g | 22 |
| VI. Caractérisations physico-chimique | 23 |
| VI. 1. Coefficient de dilatation thermique | 23 |
| VI. 2. La masse volumique | 25 |
| VI. 3. L'indice de réfraction | 28 |
| VI. 4. Transmission infrarouge | 31 |
| VII. Conclusion | 32 |

Chapitre 2: NOUVELLES COMPOSITIONS: AMELIORATION DES VERRES DE FLUOROALUMINATES

| | |
|--|----|
| I. Introduction | 34 |
| II. Procédures expérimentales | 34 |
| III. Introduction du magnésium dans AlF_3- (Pb/CdF)$_2$-YF_3 | 35 |
| II. 1. Domaines Vitreux | 35 |
| II. 2. Evolution des températures caractéristiques | 37 |
| II. 3. Evolution des indices de stabilité | 38 |

| | |
|--|----|
| IV. Système 30 AlF₃-10 YF₃-MF₂-MgF₂-PbF₂ | 38 |
| IV. 1. Système 30 AlF ₃ -10 YF ₃ -CaF ₂ -MgF ₂ -PbF ₂ | 39 |
| IV. 2. Système 30 AlF ₃ -10 YF ₃ -SrF ₂ -MgF ₂ -PbF ₂ | 40 |
| IV. 3. Système AlF ₃ -YF ₃ -BaF ₂ -MgF ₂ -PbF ₂ | 40 |
| IV. 4. Récapitulatif | 41 |
| V. Evolution de certaines propriétés physiques | 41 |
| V. 1. Températures caractéristiques | 42 |
| V. 2. Evolution de la température de transition vitreuse : T _g | 42 |
| V. 3. Masse spécifique | 43 |
| V. 4. Indice de réfraction | 44 |
| V. 5. Microdureté Vickers | 46 |
| V. 6. Résistance Chimique | 48 |
| V. 6.1. Introduction | 48 |
| V. 6.2. Mode opératoire | 49 |
| V.6. 3. Résultats expérimentaux | 49 |
| VI. Conclusion | 57 |

Chapitre 3 : ETUDE DE LA DEVITRIFICATION

| | |
|--|----|
| I. Introduction | 59 |
| II. Relation de base | 59 |
| III. Protocoles expérimentaux | 61 |
| III. 1. Appareillage | 61 |
| III. 2. Préparation des échantillons | 61 |
| IV. Détermination du coefficient d'Avrami par la méthode Pseudo isotherme d'OZAWA | 61 |
| IV. 1. Présentation de la Méthode | 61 |
| IV. 2. Mise en œuvre | 63 |
| IV. 3. Détermination du type de cristallisation du verre | 63 |

| | |
|---|----|
| IV. 4. Résultat Expérimentaux | 64 |
| IV. 5. Discussion | 67 |
| V. Détermination de l'énergie d'activation E_a apparente à la recristallisation | 67 |
| V. 1. Méthode de Kissinger et Ozawa | 67 |
| V. 2. Résultats Expérimental | 70 |
| V. 3. Discussion | 73 |
| VI. Conclusion | 74 |
| CONCLUSION GENERALE | 77 |
| BIBLIOGRAPHIE | 78 |

Résumé

Des systèmes vitreux inédits à base de fluorures d'aluminium et d'yttrium ont été explorés de façon systématique. La recherche sur les domaines vitreux et les compositions a constitué la première partie de ce travail. Des explorations systématiques ont été effectuées à l'intérieur de divers pseudo ternaire.

L'incorporation de magnésium a permis de stabiliser les verres et permet d'obtenir des échantillons d'épaisseur variant entre 3 et 5 mm.

Une étude exhaustive des systèmes dérivés des précédents et riches en alcalins terreux ont été explorés.

Les propriétés physiques de ces verres ont été étudiées. L'influence de certains paramètres de composition a été précisée et on donne les caractéristiques physiques des principaux verres standard. L'étude de la résistance chimique a été effectuée à différente température.

Les paramètres cinétiques de la dévitrification ont été déterminés par la méthode non isotherme décrite par Ozawa et Kissinger. Le coefficient d'Avrami et l'Energie d'Activation apparente ont ainsi été déterminés.

Mots-clés : Verre fluorés – Fluoroaluminates - Propriétés Physique – Indice de Réfraction – Transmission Infrarouge – Résistance Chimique – Dévitrification – Energie d'Activation.

Summary

Novel vitreous systems based on aluminium and yttrium fluorides have been explored systematically. The first part of this research work has been devoted to the study of the vitreous fields and compositions. Systematic explorations were carried out inside several pseudo-compounds.

Magnesium incorporation allowed stabilizing glass and obtaining samples of thickness varying from 3 to 5 mm.

An exhaustive study of systems derived from the above-cited ones that were earthy alcalin-rich, were explored.

The physical properties of the glass have been studied. The influence of certain composition parameters has been defined and the principal standard glass physical characteristics have been given. The study of chemical resistance has been carried out at different temperatures.

The devitrification kinetic parameters have been defined by the non-isothermal method described by Ozawa and Kissinger, Avrami coefficient and the apparent activation energy have been then defined.

Key words: Fluoride glass – Fluoroaluminates - Physical properties - Refraction index - Infrared transmission - Chemical resistance – Devitrification - Activation energy.

INTRODUCTION GENERALE

« Qu'est-ce que le verre » ? cette question revient sans cesse et en différentes langues ; on trouve même comme titre de publication. Ce qui prouve qu'il existe encore aujourd'hui sur le sujet du verre, des points de vue et des opinions divers.

Il est alors compréhensible de trouver dans la littérature de nombreuses définitions pouvant présenter sur certains points des différences notables, d'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé.

C'est pourquoi il n'est pas justifié de mettre en doute une définition valable dans le cas général, en se basant sur les cas limites extrêmes. Il est par contre souhaitable, au moins dans le domaine du langage scientifique, de distinguer nettement le verre en tant que solide (en dessous de T_g) de la fonte de verre (au dessus de T_g).

Le champ des compositions vitreuses est par nature beaucoup plus vaste que celui des composés cristallisés stoechiométriquement. A l'intérieur d'un système donné, on peut varier à l'infini les combinaisons pour obtenir un verre homogène et différent du précédent, ces possibilités étendues ne permettent toute fois que des modifications limitées des propriétés d'un verre de base. La recherche de caractéristiques nettement différentes implique le plus souvent un changement de système vitreux, c'est notamment le cas pour les verres fluorés.

La technologie des verres de fluorures a fait l'objet de développements continus durant les vingt dernière années. Ainsi, les fibres de verres à base de fluorure de zirconium ont atteint le stade de la fabrication industrielle [1-2] avec des pertes spectrales inférieurs à 10 dB/Km au minimum pour des fibres courantes [3] et à 1 dB/Km pour des fibres expérimentales [4-5].

Toute fois, les limites intrinsèques des verres de fluorozirconates apparaissent comme une barrière pour des applications futures aussi diverses que les télécommunications, la mesure des basses températures ou encore dans le domaine

médical. Certains systèmes nécessitent des fibres optiques dont la transmission infrarouge s'étend au-delà de 4.8μ avec des pertes minimales inférieures à 1 dB/m voire à 0.1 dB/m.

Les applications des verres fluorés s'orientent maintenant vers les fibres actives dopées par les ions de terres rares (Nd^{+3} , Er^{+3} , Pr^{+3} , Tm^{+3} ,...). Les fibres optiques actives recouvrent le domaine de l'amplification optique dans les trois fenêtres " Télécom " - 0.85, 1.31, 1.85 μm ainsi que les fibres laser, notamment celles qui émettent dans le bleu [6-7].

La présence d'atomes lourds et du ligand fluor engendre des conséquences importantes sur l'énergie du réseau et l'ionité des composés.

L'exploration de ces potentialités place le chercheur dans une situation familière : celle des limites intrinsèques du matériaux. Fréquemment de nouvelles applications se situent précédemment aux limites observées du matériau standard, pour des raisons qui peuvent être d'une grande diversité, fondamentale ou seulement pratique.

Ce travail se rapporte à de nouveaux systèmes vitreux fluorés à faible énergie de phonon adaptés à la fabrication d'amplificateurs optiques à 1,31 μm . Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'entamer une étude sur les phases vitreuses dans les domaines ternaires $\text{AlF}_3\text{-MF}_2\text{-YF}_3$.

Le chapitre I se concentre sur l'exploration des compositions vitreuses, les domaines de formation vitreuse et leur optimisation et finalement la caractérisation des verres sélectionnés. Le chapitre II aborde les aspects pratiques de l'amélioration des verres de fluorures d'aluminium et d'yttrium. L'étude des phénomènes de cristallisation constitue le corps du chapitre III. A l'aide de mesures DSC, on détermine les paramètres cinétiques de cristallisation, ce qui permet de simuler le comportement du verre durant l'étape de fibrage.

I. INTRODUCTION

Depuis 1975, des milliers de compositions vitreuses inédites ont été isolées démontrant que la formation de verre est assez courante dans les systèmes fluorés, les verres fluorés comprennent plusieurs familles : les fluorobéryllates, les fluorozirconates, les fluoroaluminates et plus généralement les verres de fluorures de métaux lourds [8-10].

La structure des verres fluorés n'obéit pas aux règles de Zachariasen [11] (sauf BeF_2) les cations forment de gros polyèdres de coordination tels que AlF_6 , ZrF_8 , BaF_{10} , ces polyèdres partageant 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. Ce modèle s'apparente à celui des verres métalliques.

De ce fait, le champ d'application des fibres optiques en verres fluorés s'est déplacé vers les capteurs, la spectroscopie infrarouge, la transmission de puissance laser et les fibres optiques actives. Ainsi, l'amplification optique relance l'intérêt des verres fluorés pour les télécommunications.

L'exploration de nouveaux systèmes vitreux apporte des éléments d'information supplémentaires sur le rôle des divers fluorures dans le processus de vitrification. Il nous a paru intéressant, en particulier de tester le comportement de fluorures qui dans d'autres systèmes ont manifesté une certaine aptitude vitrificatrice.

Les premiers verres à base de fluorure d'aluminium ont été signalés pour la première fois par K. H. SUN et ses collaborateurs [8-12], qui effectuèrent une série de synthèses sur les verres dérivés du fluorure de béryllium. Ils ont été les premiers à démontrer qu'il était possible de substituer totalement le fluorure de béryllium par le fluorure d'aluminium. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité.

La découverte du rôle stabilisateur de l'aluminium dans les verres de fluorozirconates [8-13] a constitué une étape décisive pour le développement de ces nouveaux verres. En effet, les compositions standards réputées les plus stables (ex : ZBLA, ZBLAN [14]) sont directement issues des ces travaux.

La voie de recherche choisie pour cette étude, est celle du développement de verres stables à base de AlF_3 dont l'aptitude à la vitrification a déjà été mise en évidence dans de nombreux systèmes vitreux [15-16]. Partant des binaire [17], nous avons intégré le fluorure d'yttrium pour obtenir de meilleurs systèmes vitreux que nous avons explorés et caractérisés.

Le choix de cet élément peut se faire selon des critères semi empiriques. Des modèles théoriques ont été suggérés pour prévoir ou expliquer les relations entre composition chimique et aptitude à la formation vitreuse. On peut, pour la stabilité vis-à-vis de la dévitrification, prendre en considération le rayon ionique des nouveaux cations introduits, leur charge ou leur pouvoir polarisant [18]. On peut aussi faire intervenir les caractéristiques thermodynamiques des fluorures [19] ou une combinaison de ces différents facteurs [20-21].

II- SYNTHESE

II-1- Procédure expérimentale

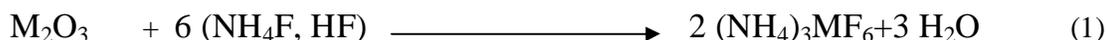
La synthèse des verres étudiés repose sur le procédé au bi fluorure d'ammonium [22]. Ce procédé a été utilisé dès les premières études sur les verres de fluorozirconates. Il présente l'avantage d'une mise en œuvre simple puisqu'elle s'effectue à l'air et celui d'une relative rapidité. Les produits de départ utilisés sont :

- des oxydes
- des fluorures
- l'agent fluorant : NH_4F , HF

Les composés sont des produits purs "pour analyse" pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

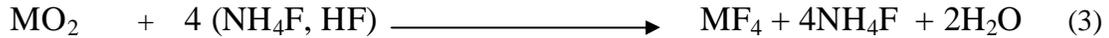
Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 5 g sont calculés, pesés et mélangés. Le bifluorure d'ammonium est utilisé en excès pour assurer une fluoration totale des oxydes, on utilise environ une fois et demi la masse des oxydes. Le tout, placé dans un long creuset de platine, est porté à $300^\circ C$. Le mécanisme de fluoration est le suivant :

pour un oxyde M_2O_3





de même, pour un oxyde MO_2



Le mélange est ensuite porté à 500°C afin d'éliminer NH_4F , on élève ensuite la température jusqu'à la fusion totale du mélange fluoré, un affinage jusqu'à une température permettant l'homogénéisation du bain, finalement le liquide refroidi est coulé dans un moule.

Ce moule est préchauffé à une température voisine de la température de transition vitreuse, pour les compositions les plus stables un recuit thermique de l'échantillon vitreux est réalisé pendant plusieurs heures afin d'éliminer toutes les contraintes mécaniques résultant de la coulée, mais les verres qui possèdent une forte tendance à la cristallisation sont trempés entre deux pièces métalliques.

III- ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES

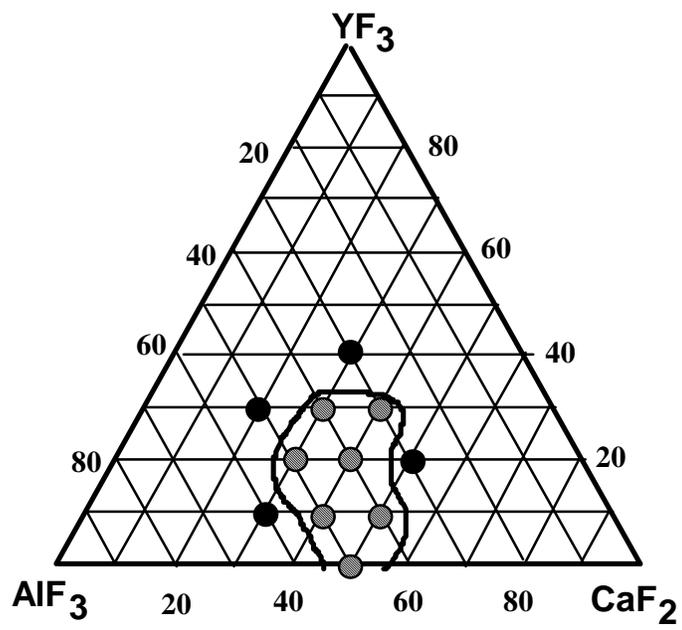
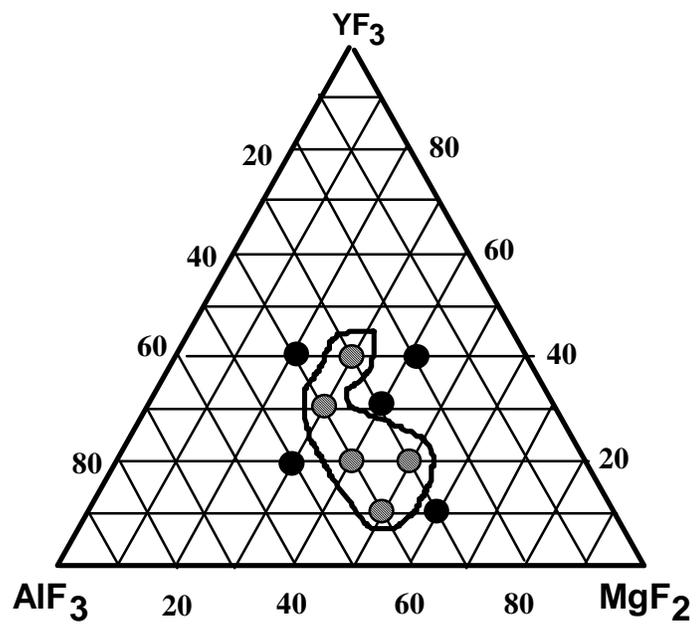
III. 1. Systèmes ternaires $\text{AlF}_3\text{-MF}_2\text{-YF}_3$ (M= Mg, Ca, Sr, Ba)

Quatre systèmes ternaires dont les domaines vitreux sont schématisés par la figure I. 1 ont été explorés ainsi les étendus de ces domaines sont résumées par le tableau I-I suivant où les teneurs sont exprimées en pourcentages molaires.

Tableau I. I - Limites des zones vitreuses dans les ternaires $\text{AlF}_3\text{-MF}_2\text{-YF}_3$

(M = Mg, Ca, Sr, Ba) exprimées en pourcentage molaires.

| Systèmes ternaires | AlF_3 | MgF_2 | CaF_2 | SrF_2 | BaF_2 | YF_3 |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| $\text{AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-YF}_3$ | 30-50 | 30-50 | - | - | - | 10-40 |
| $\text{AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-YF}_3$ | 30-50 | - | 30-50 | - | - | 0-30 |
| $\text{AlF}_3\text{-SrF}_2\text{-YF}_3$ | 30-60 | - | - | 30-50 | - | 0-40 |
| $\text{AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$ | 20-50 | - | - | - | 20-50 | 20-40 |



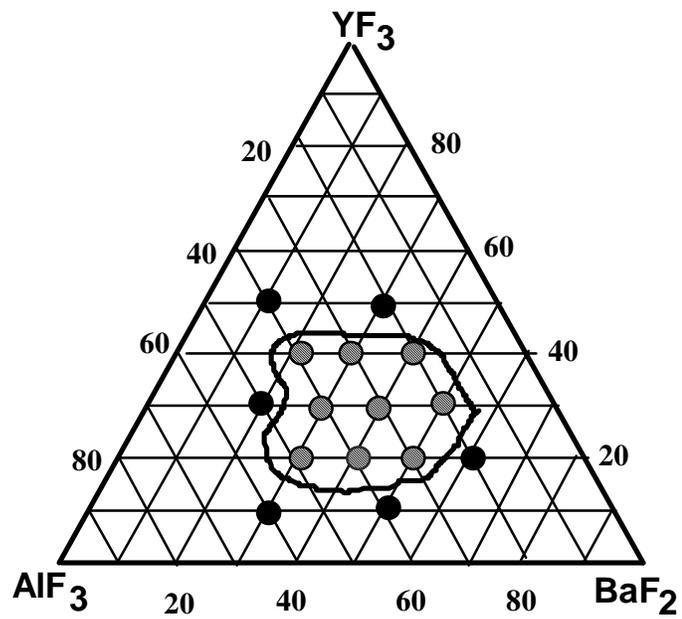
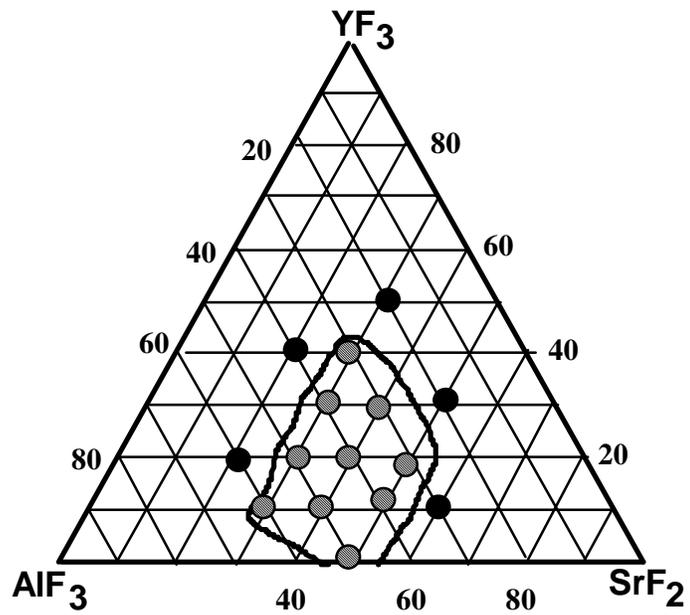


Figure I. 1 : Domaines vitreux dans les systèmes ternaires $\text{AlF}_3\text{-MF}_2\text{-YF}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Ces verres sont obtenus par trempe rapide sous faible épaisseur, on remarque sur le plan pratique, que dans les systèmes à base de magnésium et de calcium les vitesses de cristallisation sont très élevées par rapport à celle d'un système ternaire à base de strontium et de baryum.

Généralement, l'étendue de la zone vitreuse d'alcalins terreux sur la formation de verre augmente avec le rayon ionique des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , mais dans le cas de la présente étude, la zone vitreuse du ternaire AlF_3 - SrF_2 - YF_3 est plus large que celle du ternaire AlF_3 - BaF_2 - YF_3 . On peut donc conclure que dans les verres de fluor aluminates le strontium constitue un élément d'association plus favorable que le baryum pour conduire à des phases vitreuses stables.

L'association de fluorure d'yttrium au binaires AlF_3 - MF_2 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) ne conduit qu'à une amélioration limitée de l'obtention des verres sous faible épaisseur.

III. 2. Systèmes ternaires AlF_3 - MF_2 - YF_3 ($M = Zn, Pb, Cd$)

La figure I. 2 représente les zones vitreuses dans les trois systèmes ternaires étudiés, les limites correspondantes sont réunies dans le tableau I. II.

Tableau I. II - Limites des zones vitreuses dans les systèmes ternaires AlF_3 - MF_2 - YF_3 ($M = Zn, Pb, Cd$) exprimées en pourcentages molaires.

| Systèmes ternaires | AlF_3 | ZnF_2 | PbF_2 | CdF_2 | YF_3 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| AlF_3 - ZnF_2 - YF_3 | 10-40 | 40-80 | - | - | 10-50 |
| AlF_3 - PbF_2 - YF_3 | 30-50 | - | 40-60 | - | 0-30 |
| AlF_3 - CdF_2 - YF_3 | 30-40 | - | - | 30-60 | 10-40 |

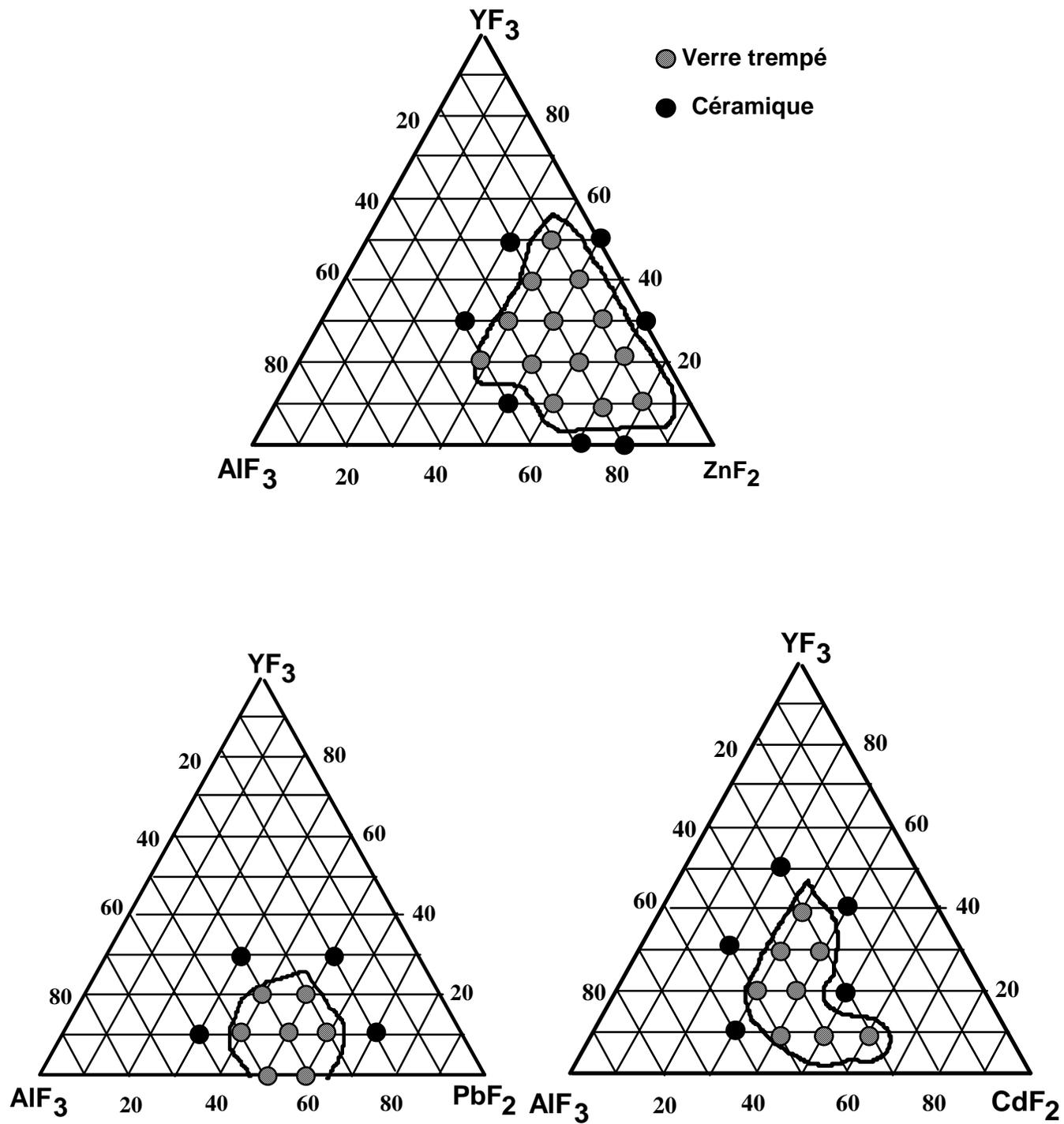


Figure I. 2 : Zones vitreuses dans les systèmes ternaires

AlF_3 - MF_2 - YF_3 ($M = Zn, Pb, Cd$).

Les vitesses de trempe nécessaires pour la synthèse de ces verres ternaires sont inférieures à celles requises dans le cas des verres précédents. La stabilité des verres dans les systèmes à base de plomb et cadmium paraît supérieure à celle des verres ternaires à base de zinc ainsi permet de préparer des lamelles de verres dont l'épaisseur avoisine le millimètre.

L'exploration du ternaire $\text{AlF}_3\text{-ZnF}_2\text{-YF}_3$ motivée par la zone vitreuse, s'avère être beaucoup plus large que celle des ternaires étudiés [23-24] où le pourcentage s'entend jusqu'à 80% de ZnF_2 .

Cette étude nous a permis de mesurer l'influence relative de chacun des fluorures intervenant dans la préparation des verres de fluor aluminates qui ont été synthétisés, mais ils nécessitent une vitesse de refroidissement rapide, d'où la difficulté d'élaborer des échantillons d'épaisseur importante.

II- SYSTEMES PSEUDO TERNAIRE

Dans le but d'augmenter la stabilité des verres issus des systèmes étudiés précédemment [25], nous avons recherché d'autres systèmes quaternaires. Comptes tenus du nombre important de systèmes ternaires dans lesquels ont été isolées des phases vitreuses, on peut en déduire que les fluorures de plomb et de cadmium conduisent à des températures de transition vitreuses de même ordre de grandeur lorsqu'ils sont associés au fluorure d'aluminium.

Suivants cette approche, il nous a paru intéressant de combiner les deux systèmes ternaires $\text{AlF}_3\text{-CdF}_2\text{-YF}_3$ et $\text{AlF}_3\text{-PbF}_2\text{-YF}_3$ afin d'explorer le système quaternaire $\text{AlF}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-YF}_3$ et de définir des règles permettant l'ajustement, de la teneur des éléments dans un verre de composition plus complexe, d'ailleurs l'aptitude à la vitrification du fluorure de plomb a été mise en évidence dans de nombreux systèmes vitreux [27-28].

II. 1. Systèmes $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-0.7PbF}_2\text{-0.3CdF}_2$, $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-0.5CdF}_2\text{-0.5PbF}_2$

La figure II. 3 représente les domaines vitreux des deux pseudo ternaires $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-0.7PbF}_2\text{-0.3CdF}_2$ et $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-0.3CdF}_2\text{-0.7PbF}_2$.

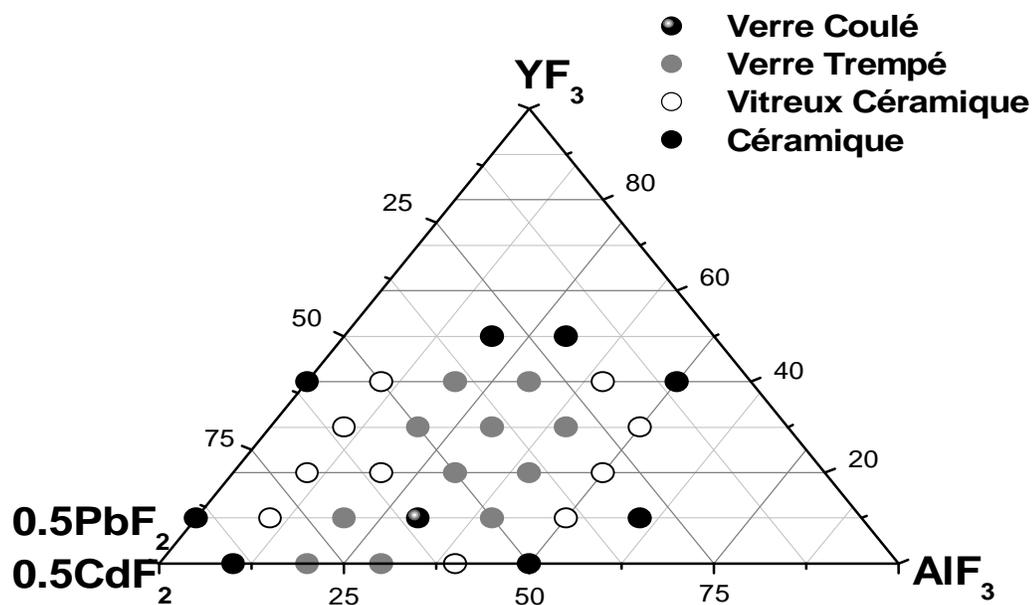
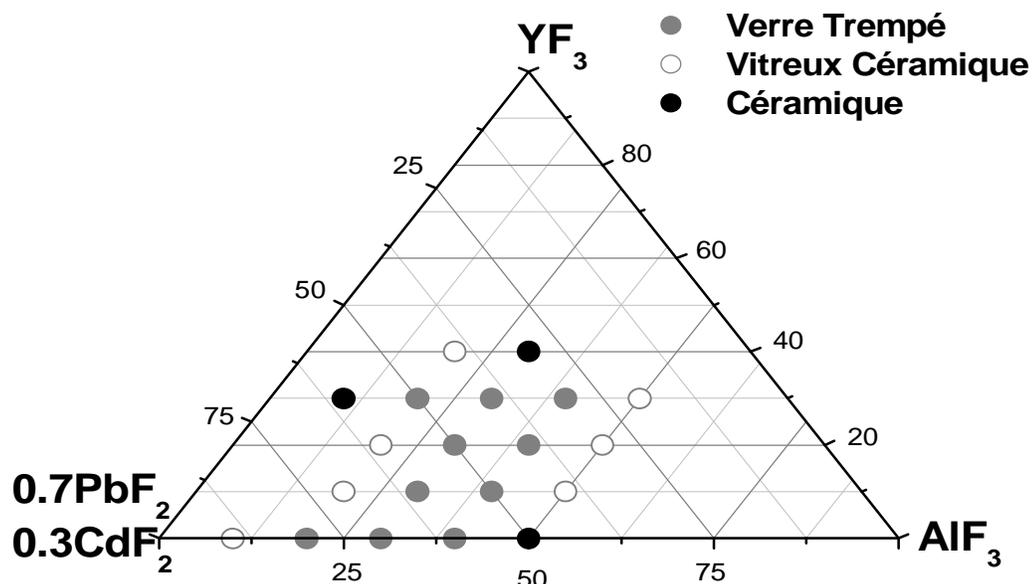


Figure I. 3 : Zones vitreuses dans le système
 AIF₃ -YF₃-(Pb-/Cd) F₂.

Les limites des domaines d'existence des verres obtenus dans les deux systèmes étudiés :

$$\begin{array}{lcl} 0 < \text{YF}_3 < 35 & ; & 0 < \text{YF}_3 < 45 \\ 10 < \text{AlF}_3 < 45 & ; & 10 < \text{AlF}_3 < 45 \\ 25 < 0.7\text{PbF}_2 / 0.3 \text{CdF}_2 < 80 & ; & 25 < 0.5 \text{CdF}_2 / 0.5 \text{PbF}_2 < 80 \end{array}$$

La vitesse de trempe nécessaire pour la synthèse de ces verres pseudo ternaire est inférieure à celles requises dans le cas des verres ternaires et des échantillons de 1 à 2 mm d'épaisseur ont été synthétisés. L'obtention de verres massifs dans ces deux systèmes sont très difficile, la coulée nécessite de prendre de nombreuses précautions. En effet, si la température de coulée n'est pas adaptée, l'échantillon cristallise au refroidissement. Toute fois, l'adjonction du plomb au système ternaire $\text{AlF}_3\text{-CdF}_2\text{-YF}_3$ permet ainsi d'élaborer des échantillons vitreux.

On pouvait donc penser que la taille des cations Pb^{+2} convient mieux aux sites susceptibles d'être occupés par les cations divalents soit que l'énergie de structure désordonnée se trouve minimisée par rapport à celle des phases cristallins, soit que la nucléation homogène est ralentie.

Une structure vitreuse ne peut apparaître que si les sites d'accueil sont beaucoup plus nombreux que les cations à s'insérer et que cette condition dépend de façon évidente du rapport anion / cation.

III. 2. Amélioration de la Meilleure Composition du Systèmes Précédant

Espérant aboutir à des compositions encore plus stable vis-à-vis de la dévitrification et suivant le principe de confusion bien connu dans l'état vitreux, qui prévoit que la formation de verre est facilitée quand le nombre de composition de verre augmente, cet effet entraîne une augmentation du désordre dans la structure du solide et par conséquent une stabilité accrue de l'état amorphe.

Notre choix s'est porté sur le fluorure de magnésium pour plusieurs avantages : d'une part, l'augmentation du nombre de constituants peut ralentir la vitesse de recristallisation, d'autre part, son rôle stabilisateur à été vérifié dans plusieurs systèmes fluorés[29-40].

Pour cela, nous avons décidé de conserver la même composition en fluorures trivalents en introduisant dans les 60 % restant des fluorures bivalents.

Le domaine de verres coulés se délimite comme suit :

$$0 < \text{MgF}_2 < 25$$

$$05 < \text{CdF}_2 < 40$$

$$15 < \text{PbF}_2 < 45$$

Notons que les verres peuvent être obtenus par trempe entre deux pièces métalliques dans tout le système pseudo ternaire, les zones vitreuses sont représentées sur la figure I. 4.

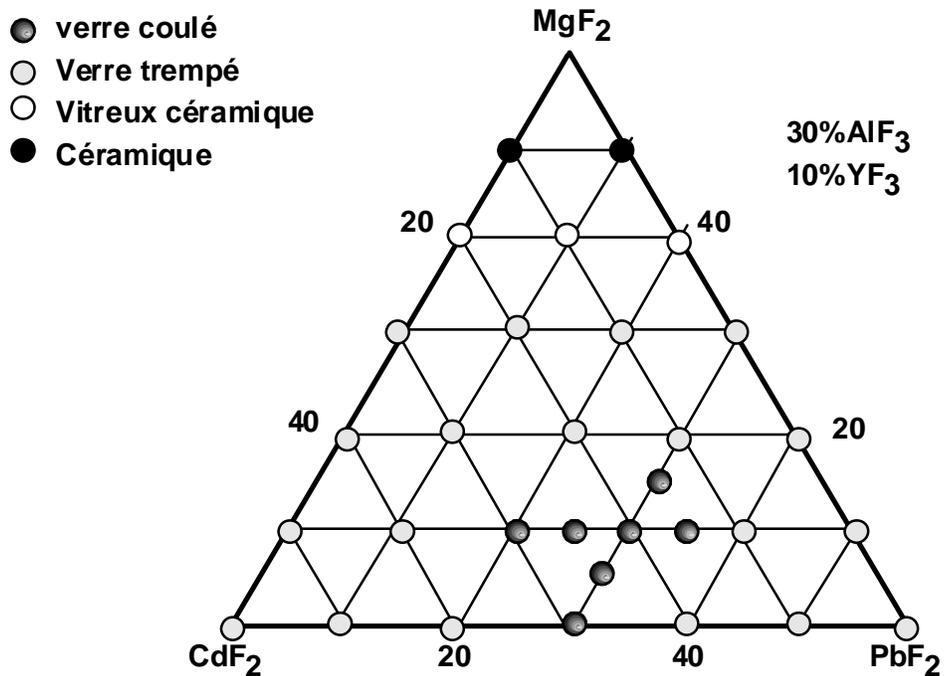


Figure I. 4 : Zone vitreuse dans le système $30\text{AlF}_3\text{-(Pb - Mg -Cd) F}_2\text{-}10\text{YF}_3$.

La présence de magnésium a permis d'élargir le domaine d'excitation de verres massifs dans le système $\text{AlF}_3\text{-(}0.5\text{Pb}/0.5\text{Cd) F}_2\text{-YF}_3$ de plus, il a permis d'accroître la stabilité de ces compositions.

On a pu obtenir des échantillons de 3 à 4 mm d'épaisseur, notons ici la facilité sur le plan pratique, d'élaborer des échantillons ainsi que l'importance du domaine correspondant aux verres trempés.

IV. PROPRIETES THERMIQUES ET PHYSIQUES

IV. 1. Propriétés thermiques

L'influence de la température sur les verres est quantifiée en pratique par la mesure de leurs températures caractéristiques : température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x , température du sommet du pic de cristallisation T_p .

IV. 1. 1. Températures caractéristiques déterminées par DSC

Présentation

Le verre est défini comme un liquide surfondu figé. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température caractéristique appelée température de transition vitreuse T_g .

La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci le verre est à l'état liquide et se comporte comme un matériau mou. La mobilité ionique est alors non négligeable. De ce fait, les différents constituants du verre pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable : cristaux. Le début de cette transformation verre cristal a lieu à une température donnée notée T_x . la cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré sera notée T_p . Après la cristallisation vient la fusion. La température à la quelle s'opère cette transformation est notée T_f .

La figure I. 5 présente une courbe **DSC** typique d'un verre fluoré, cette analyse a été effectuée à l'aide d'un **DSC S220 SEIKO** Instruments avec une loi de chauffe programmée à 10 K/min.

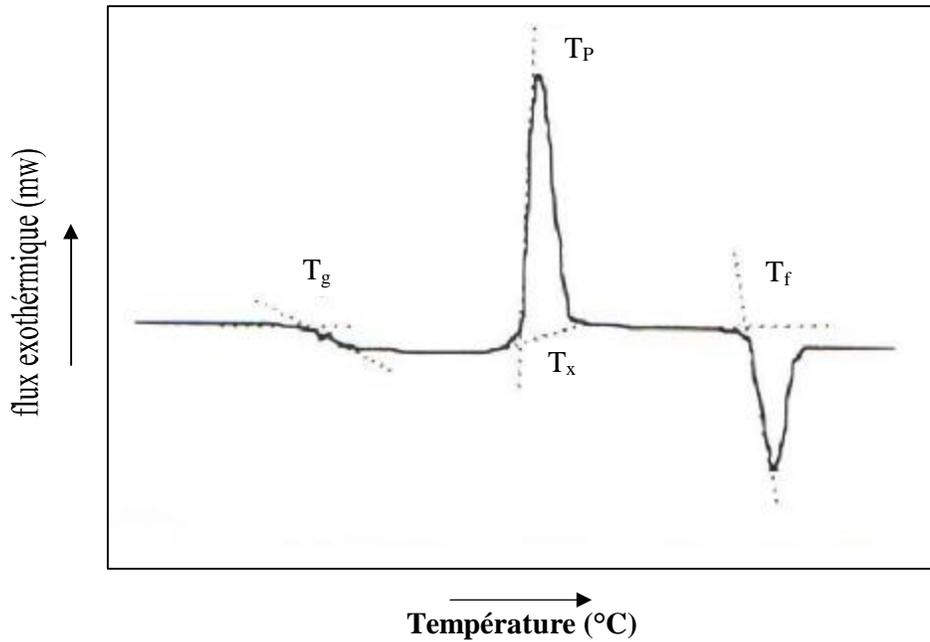


Figure I. 5 : Courbe de DSC typique d'un verre fluoré.

Les températures T_x et T_p sont définis comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic. T_g est déterminée par le point d'intersection entre la tangente à la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe.

Il faut noter que lors de la synthèse du verre, plusieurs paramètres peuvent intervenir sur les valeurs des températures caractéristiques :

- homogénéisation.
- température de synthèse.
- la rapidité de la trempe.
- masse réduite de l'échantillon.

IV. 1. 1. 1. Résultats expérimentaux

IV. 1. 1. 1. 1. Systèmes ternaires

Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau I-III.

Tableau I. III - Compositions (% mol), Températures Caractéristiques (T_g , T_x , T_p) et Facteur de stabilité ($T_x - T_g$, S) des verres ternaires AlF_3 - MF_2 - YF_3 (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Zn).

| Réf | Composition (%mol) | T_g (°C) | T_x (°C) | T_p (°C) | $T_x - T_g$ (°C) | S (K) |
|------|--------------------|------------|------------|------------|------------------|-------|
| AMY | 40Al-30Mg-30Y | 403 | 452 | 466 | 49 | 1,01 |
| | 30Al-30Mg-40Y | 406 | 455 | 465 | 49 | 0,72 |
| ACaY | 40Al-40Ca-20Y | 422 | 509 | 515 | 87 | 0,75 |
| | 50Al-40Ca-10Y | 425 | 509 | 516 | 84 | 0,84 |
| ASrY | 50Al-40Sr-10Y | 445 | 501 | 515 | 56 | 1,09 |
| | 40Al-40Sr-20Y | 438 | 522 | 527 | 84 | 0,59 |
| ABY | 30Al-40Ba-30Y | 445 | 520 | 526 | 75 | 0,62 |
| | 40Al-20Ba-40Y | 460 | 518 | 527 | 58 | 0,71 |
| ACY | 30Al-50Cd-20Y | 352 | 466 | 470 | 114 | 0,72 |
| | 30Al-40Cd-30Y | 369 | 482 | 486 | 113 | 0,70 |
| APY | 30Al-50Pb-20Y | 322 | 432 | 434 | 110 | 0,36 |
| | 40Al-50Pb-10Y | 319 | 397 | 405 | 78 | 1,05 |
| AZnY | 20Al-50Zn-30Y | 336 | 405 | 410 | 69 | 0,52 |
| | 30Al-20Zn-50Y | 424 | 509 | 516 | 85 | 0,84 |

L'écart entre la température de transition vitreuse T_g et le début de cristallisation T_x constitue un moyen simple pour évaluer l'élaboration de la stabilité d'un verre à l'autre. Pour cette famille de verres, on remarque que l'effet stabilisateur semble plus accentué dans les systèmes ternaires à base de plomb et de cadmium ainsi les températures de

transition vitreuse T_g pour les systèmes $AlF_3-MF_2-YF_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd$) sont au voisinage de celles des verres à base de gallium [29].

Parmi les compositions étudiées, la composition qui présente l'écart T_x-T_g le plus élevée, $114^\circ C$, est la suivante $30AlF_3-50CdF_2-20YF_3$, l'épaisseur maximale de l'échantillon est inférieure à 1mm, ce qui semble encore insuffisant pour envisager l'élaboration des verres par la coulé.

La figure I. 6 représente la courbe DSC pour la composition $30AlF_3-50CdF_2-20YF_3$, on remarque que le pic de cristallisation de ce verre est relativement étroit.

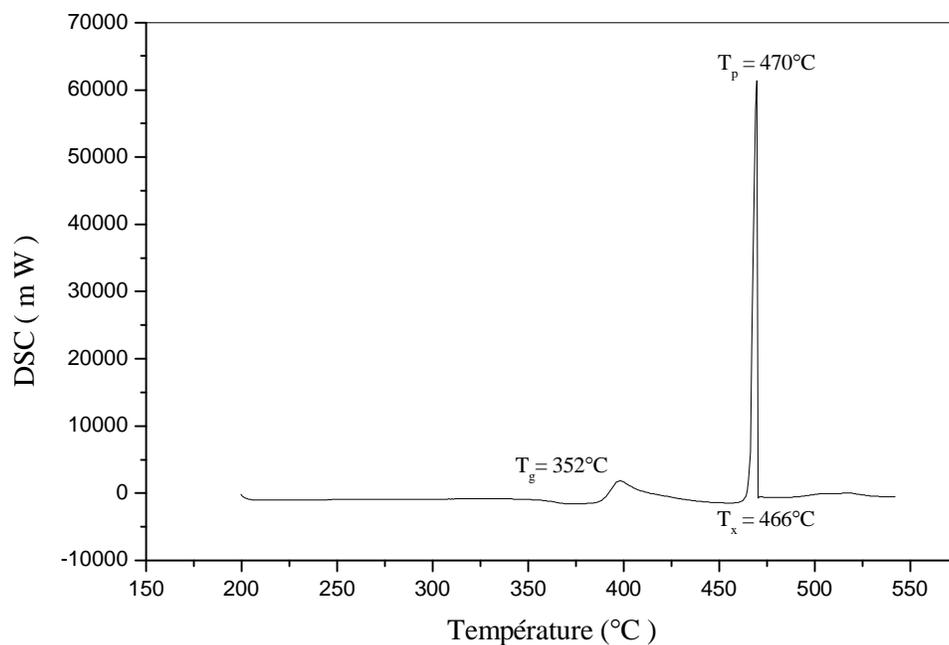


Figure I. 6 : Courbe DSC de la composition $30AlF_3-50CdF_2-20YF_3$.

On peut aussi calculer des facteurs numériques exprimant la stabilité du verre synthétisé, c'est le cas du facteur **S** [30] que nous utilisons dans cette étude et qui est défini comme suit :

$$S = \frac{(T_p - T_x) (T_x - T_g)}{T_g}$$

Les températures sont exprimées en degré Kelvin. Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence sera grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est également à prendre en considération.

En effet, le critère **S** donne une idée sur stabilité relative des verres au sein d'un même système vitreux, au regard des résultats du tableau I-IV. Les valeur du critère de stabilité sont faibles mais des différences importantes de la valeur du critère de stabilité $T_x - T_g$, ceci s'explique que le pic de cristallisation de ces verres est relativement étroit plus le pic sera large, c'est-à-dire $(T_p - T_x)$ plus grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

-L'influence de la Composition sur la Température de Transition Vitreuse T_g

Afin de quantifier l'influence de la teneur en Y, nous avons été amenés à suivre l'évolution de T_g dans les deux séries de verres des systèmes ternaires, en maintenant constant le pourcentage molaire en AlF_3 et en réalisant les substitutions suivantes : : Mg / Y, Ca / Y, Sr / Y, Ba / Y, Pb / Y, Cd / Y. On représente graphiquement, sur la figure I. 7 la température de transition vitreuse du verre en fonction de la teneur d'yttrium selon la loi de composition $40AlF_3 - (60-x) MF_2 - xYF_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba Pb, Cd).

La température de transition vitreuse marque le passage de l'état solide à l'état liquide c'est-à-dire le début de rupture des liaisons M-F.

L'examen de cette figure (I. 7) montre la croissance régulière de la température de transition vitreuse, dans les cas où le fluorure d'yttrium substitue MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 et PbF_2 et d'autre part une décroissance de cette température lorsque Cd est substitué par Y.

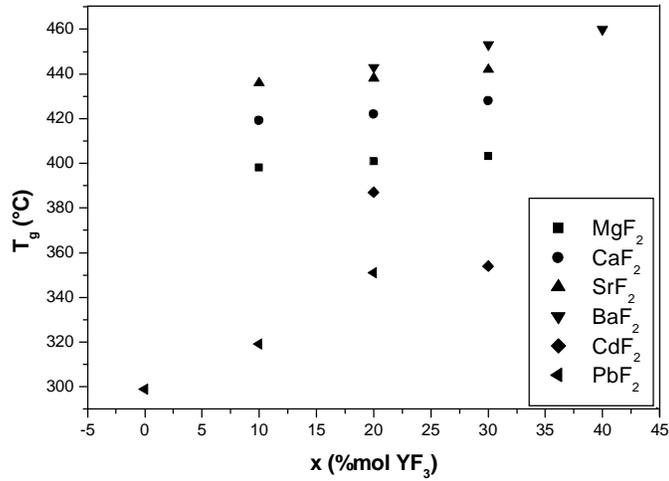


Figure I. 7 : Evolution de T_g avec la substitution MF_2/ YF_3 loi de composition $40AlF_3-(60-x) MF_2-xYF_3$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$).

IV. 1. 1. 1. 2. Systèmes $AlF_3-YF_3-0.3CdF_2-0.7PbF_2$

Le tableau I. IV résume les températures caractéristiques ainsi que les valeurs des facteurs de stabilité ΔT et S .

Tableau I. IV- Températures caractéristiques du système $AlF_3 -YF_3 - (0.7Pb/0.3Cd)F_2$.

| Composition | T_g (°C) | T_x (°C) | T_p (°C) | T_x-T_g (°C) | S (K) |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|---------|
| 20Al-56Pb-24Cd-00Y | 279 | 358 | 369 | 79 | 1.57 |
| 30Al-49Pb-21Cd00Y | 303 | 395 | 400 | 92 | 0.79 |
| 40Al-42Pb-18Cd-00Y | 317 | 398 | 413 | 81 | 2.05 |
| 30Al-42Pb-18Cd-10Y | 307 | 407 | 418 | 100 | 1.89 |
| 40Al-35Pb-15Cd-10Y | 332 | 434 | 461 | 102 | 4.55 |
| 30Al-35Pb-15Cd-20Y | 341 | 460 | 467 | 119 | 1.35 |
| 40Al-28Pb-12Cd-20Y | 363 | 462 | 469 | 99 | 1.08 |
| 20Al-35Pb-15Cd-30Y | 322 | 435 | 445 | 113 | 1.89 |
| 30Al-28Pb-12Cd-30Y | 362 | 461 | 463 | 99 | 0.31 |
| 40Al-21Pb-9Cd-30Y | 381 | 467 | 470 | 86 | 0.39 |
| 30Al-42Pb-18Cd-40Y | 387 | 462 | 465 | 75 | 0.34 |

Comme le montre la figure I. 8, les températures caractéristiques varient de façon assez importante avec la composition. Les différentes températures T_g , T_x et T_p semblent assez étroitement corrélées avec la teneur en YF_3 . Elles croissent régulièrement avec elle.

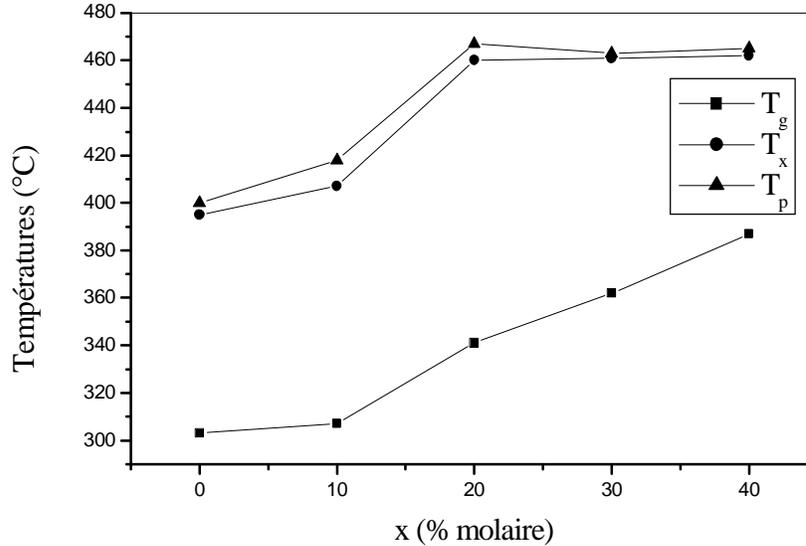


Figure I. 8 : Evolution des températures caractéristiques en fonction du pourcentage en YF_3 , $30AlF_3 - xYF_3 - (70-x) (0.7Pb/0.3Cd) F_2$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$).

Nous avons donc suivi la variation de la différence ($T_x - T_g$) et du critère de stabilité S en fonction du pourcentage d'yttrium (figure I. 9).

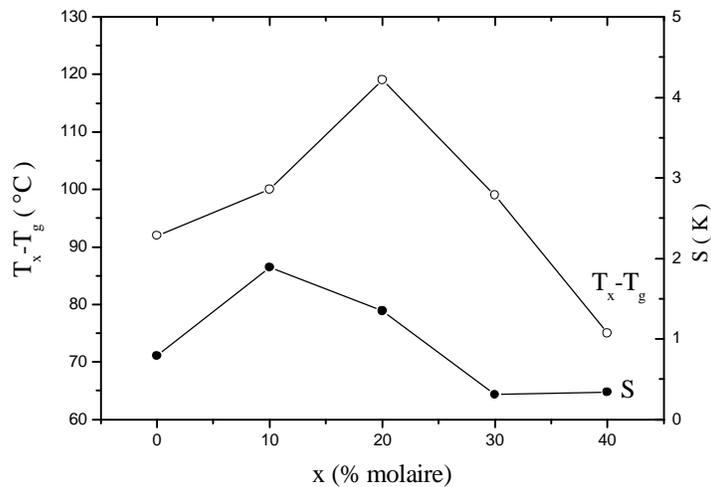


Figure I. 9 : Evolution des critères de la stabilité $T_x - T_g$ et S , en fonction du pourcentage en YF_3 , $30AlF_3 - xYF_3 - (70-x) (0.7Pb / 0.3Cd) F_2$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$).

IV. 1. 1. 1. 3. Systèmes $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-0.5CdF}_2\text{-0.5PbF}_2$

A partir des données du tableau I.V, nous avons pu déterminer le rôle des éléments vis-à-vis des températures caractéristiques et de la stabilité des échantillons.

Tableau I. V- Températures caractéristiques du système $\text{AlF}_3\text{-(0.5Pb/0.5cd)F}_2\text{-YF}_3$.

| Composition | T_g (°C) | T_x (°C) | T_p (°C) | T_x-T_g (°C) | S (K) |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------|
| 20Al-40Pb-40Cd-00Y | 286 | 373 | 378 | 87 | 0.77 |
| 30Al-35Pb-35Cd00Y | 294 | 386 | 400 | 92 | 2.27 |
| 30Al-30Pb-30Cd-10Y | 337 | 476 | 495 | 139 | 4.32 |
| 40Al-25Pb-25Cd-10Y | 363 | 461 | 464 | 98 | 0.46 |
| 20Al-35Pb-35Cd-10Y | 334 | 472 | 491 | 138 | 4.31 |
| 10Al-40Pb-40Cd-10Y | 338 | 478 | 496 | 140 | 4.12 |
| 30Al-25Pb-25Cd-20Y | 363 | 474 | 491 | 111 | 2.96 |
| 40Al-20Pb-20Cd-20Y | 365 | 475 | 500 | 110 | 4.31 |
| 50Al-15Pb-15Cd-20Y | 391 | 477 | 482 | 86 | 0.64 |
| 20Al-25Pb-25Cd-30Y | 344 | 460 | 463 | 116 | 0.56 |
| 30Al-20Pb-20Cd-30Y | 402 | 477 | 481 | 75 | 0.44 |
| 40Al-15Pb-15Cd-30Y | 365 | 468 | 484 | 103 | 2.58 |
| 30Al-15Pb-15Cd-40Y | 393 | 481 | 487 | 88 | 0.79 |
| 20Al-20Pb-20Cd-40Y | 346 | 441 | 447 | 95 | 0.92 |
| 30Al-10Pb-10Cd-50Y | 406 | 485 | 486 | 79 | 0.12 |

L'étude de l'évolution des températures en fonction du taux de substitution de Pb / Cd par YF_3 montre l'influence de l'yttrium sur l'augmentation des différentes températures figure (I. 10).

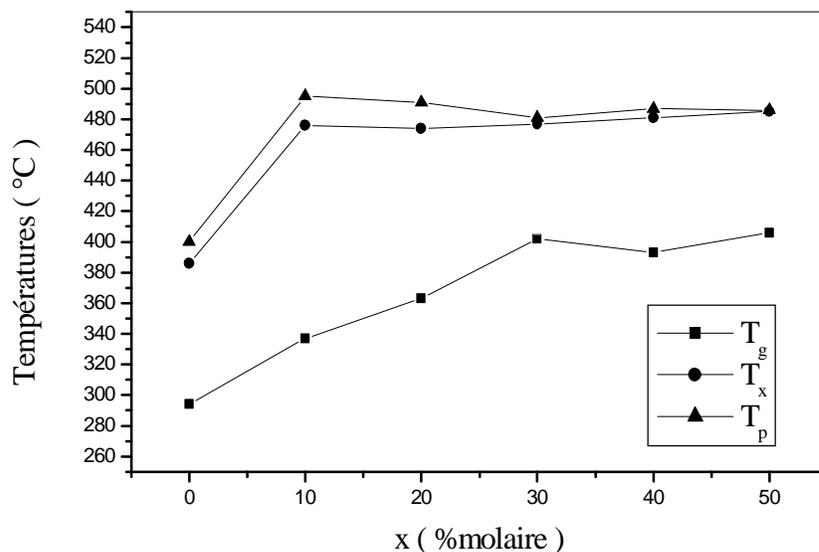


Figure I. 10 : Evolution des températures caractéristiques en fonction du pourcentage en YF₃, 30AlF₃-xYF₃-(70-x)(0.5Pb/0.5Cd)F₂ (x= 0, 10, 20, 30, 40).

L'examen de la figure I. 11 montre que les critères ΔT et S s'accordent à désigner la composition à 10% de YF₃ comme la plus stable de la série. Effectivement, la coulée de ce verre est extrêmement aisée et des échantillons volumineux peuvent être obtenus, on remarque que les deux critères donnent des indications concordantes.

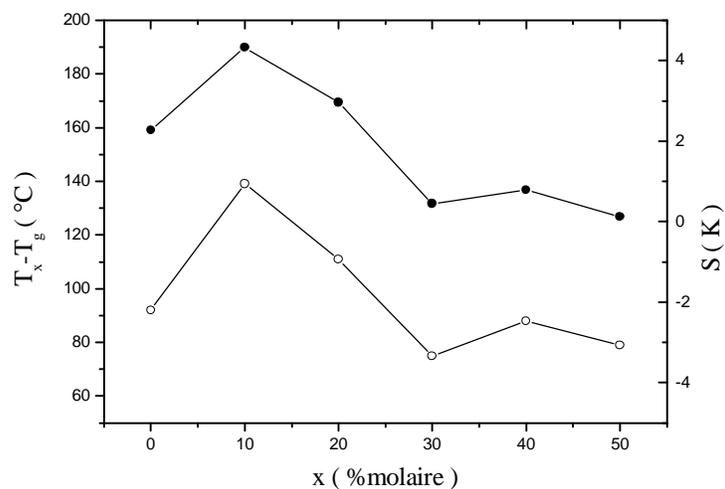


Figure I. 11 : Evolution des critères de la stabilité T_x-T_g et S, en fonction du pourcentage en YF₃, 30AlF₃-xYF₃-(70-x)(0.5Pb/0.5Cd)F₂ (x = 0, 10, 20, 30, 40).

. Evolution de la température de transition vitreuse, T_g

La température de transition vitreuse est étroitement liée à la composition du verre. Ainsi, nous avons pu étudier l'influence des substitutions sur T_g dans le système pseudo ternaire AlF_3 -(Pb/Cd) F_2 - YF_3 . L'examen de la figure I. 12 montre un accroissement de la température de transition vitreuse T_g , pour une même qualité optique. Cet accroissement constitue un avantage car il augmente le domaine thermique utile de ces matériaux. En outre, l'échauffement produit dans le verre par le passage du faisceau laser a des conséquences moins importantes pour un verre possédant une T_g élevée. En effet, tant que cette température n'est pas atteinte, la matrice vitreuse ne se modifie pas, aucun réarrangement structural ne se produit et les caractéristiques physiques restent les mêmes.

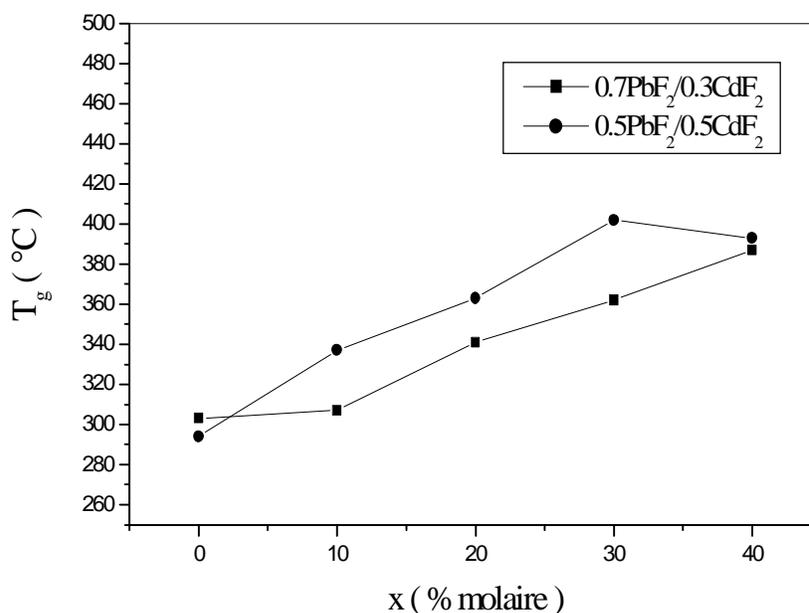


Figure I. 12 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du pourcentage en YF_3 , $30AlF_3$ - xYF_3 - $(70-x)$ (Pb/Cd) F_2 ($x = 0, 10, 20, 30, 40$).

IV. 1. 1. 1. 4. Systèmes $\text{AlF}_3\text{-x PbF}_2\text{-y CdF}_2\text{-z MgF}_2\text{-YF}_3$

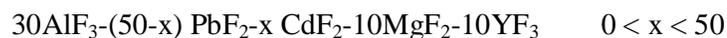
Les résultats obtenus pour quelques échantillons coulés sont réunis dans le tableau. I. VI.

Tableaux I. VI - Températures caractéristiques des verres

$30\text{AlF}_3\text{-xPbF}_2\text{-yCdF}_2\text{-zMgF}_2\text{-10YF}_3$, ($x+y+z = 60\%$).

| Composition | | | | | T_g (°C) | T_x (°C) | T_p (°C) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|------------|------------|------------|
| AlF_3 | PbF_2 | CdF_2 | MgF_2 | YF_3 | | | |
| 30 | 40 | 15 | 05 | 10 | 343 | 448-459 | 451-461 |
| 30 | 30 | 25 | 05 | 10 | 345 | 453 | 470 |
| 30 | 20 | 35 | 05 | 10 | 347 | 456 | 469 |
| 30 | 35 | 15 | 10 | 10 | 348 | 439-449 | 445-452 |
| 30 | 30 | 20 | 10 | 10 | 350 | 443-456 | 451-460 |
| 30 | 25 | 25 | 10 | 10 | 352 | 401-434 | 414-436 |
| 30 | 20 | 30 | 10 | 10 | 359 | 431-447 | 440-450 |
| 30 | 30 | 15 | 15 | 10 | 358 | 447 | 455 |
| 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 360 | 443 | 447 |
| 30 | 20 | 25 | 15 | 10 | 364 | 427-445 | 435-442 |
| 30 | 30 | 10 | 20 | 10 | 365 | 443 | 448 |
| 30 | 25 | 15 | 20 | 10 | 367 | 446 | 465 |

A fin de quantifier l'influence de la teneur de CdF_2 sur les températures, nous avons représenté sur la figure I. 13 leur évolution en fonction du pourcentage molaire de CdF_2 pour les verres obéissant à la loi de composition suivante:



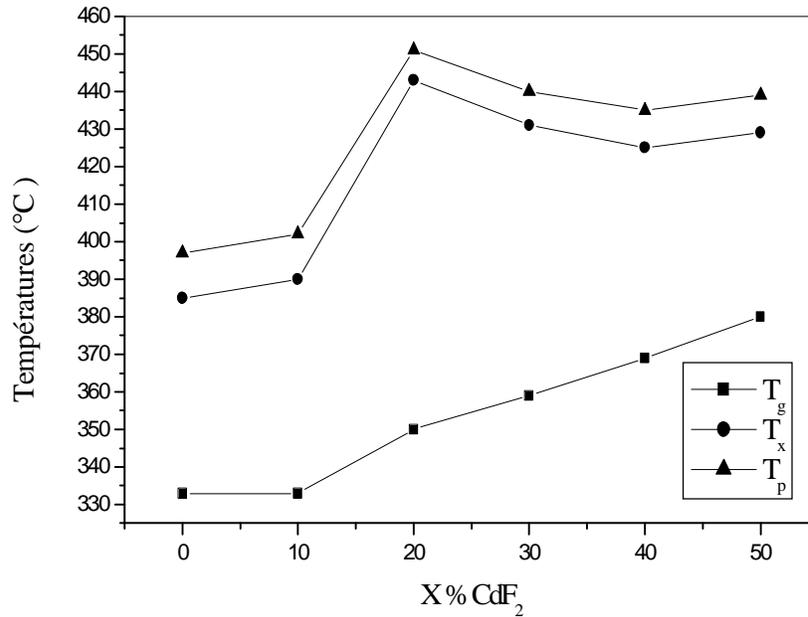


Figure I. 13 : Evolution des températures caractéristiques en fonction du pourcentage en CdF₂, 30AlF₃-(50-x) PbF₂-xCdF₂-10MgF₂-10YF₃ (x = 0, 10, 20, 30, 40, 50)

Les températures caractéristiques varient de façon assez importante avec la composition, on note une croissance régulière de la température de transition vitreuse. Ceci peut être interprété comme un renforcement de la structure vitreuse.

La stabilité d'un verre peut être appréciée par la différence (T_x-T_g) ou avec le facteur de stabilité S ; une valeur élevée étant un indice de stabilité. La figure I. 14 met en évidence les compositions les plus stables, à savoir celles dont la teneur en CdF₂ est comprise entre 10 et 30%. La stabilité maximale, S, est observée pour une teneur de 20% CdF₂, elle correspond à un maximum aussi bien pour le facteur S que pour ΔT. Le maximum des deux courbes définit la composition la plus stable, elle correspond assez bien à ce qui est observé expérimentalement.

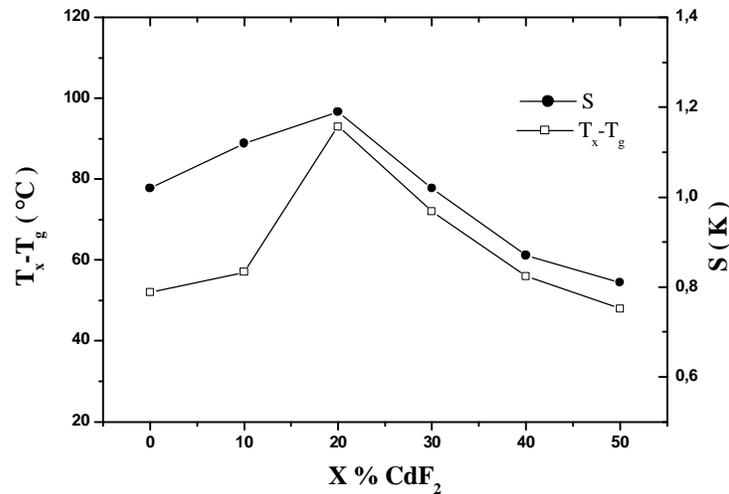


Figure I. 14 : Evolution des critères de la stabilité T_x-T_g et S , en fonction du pourcentage en CdF_2 , $30AlF_3-(50-x) PbF_2-xCdF_2-10MgF_2-10YF_3$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$).

IV.1 .2. Coefficient de dilatation thermique

Présentation

Dans un matériau l'agitation thermique des atomes augmente avec la température et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration de ces atomes [31]. Ainsi, deux atomes liés l'un à l'autre voient leur distance croître et lorsque la température augmente on observe, à l'échelle macroscopique, une dilatation du matériau. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire α elle est défini comme suit :

$$a = \left(\frac{I - I_0}{I_0 * \Delta T} \right)$$

avec

I_0 : longueur de l'échantillon à température ambiante.

I : longueur de l'échantillon à la température T .

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La croissance de ce paramètre thermique se révèle importante. En effet, il détermine d'une part la résistance du verre au chocs thermiques d'autre part il influe sur la valeur du coefficient dn / dT qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température.

Les mesures de α ont été réalisées à l'aide d'un appareil SEIKO TMA / SS 120, en utilisant une loi de chauffe de 4 K min^{-1} . Les faces de l'échantillon en contact avec la canne de quartz permettant de mesurer l'élongation et le support doivent être parallèles.

La figure I. 15 représente l'allongement du verre en fonction de la température. L'élongation ne suit pas une loi linéaire [32]. C'est pourquoi nous calculons α pour un intervalle de température.

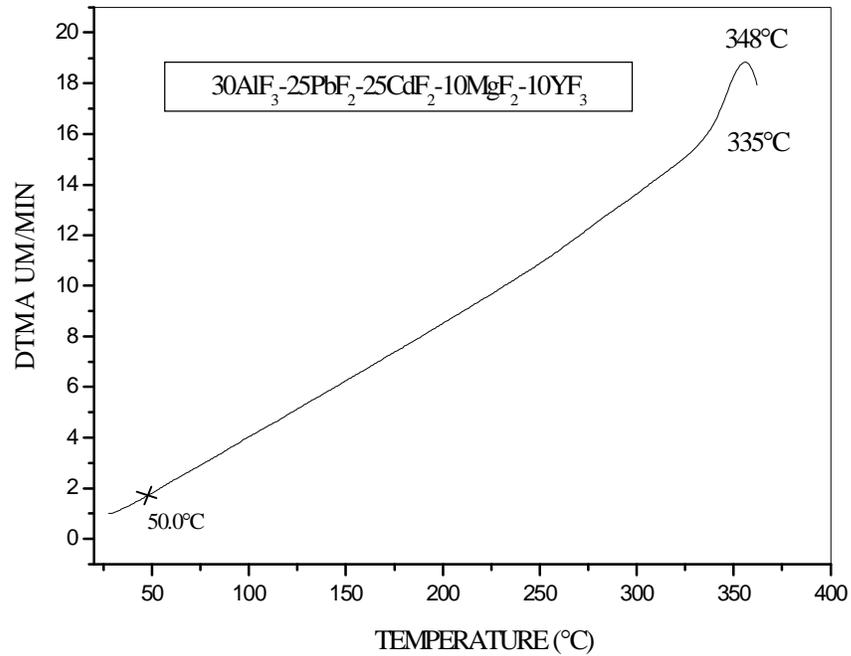


Figure I. 15 : Courbe de dilatation thermique d'un échantillon de composition $30\text{AlF}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-MgF}_2\text{-YF}_3$.

Résultats

Des études antérieures ont montrés que le coefficient αT_g^2 est constant pour un système vitreux et ses dérivés [31-33]. Le calcul de ce facteur permet de vérifier au passage la validité de cette loi empirique et éventuellement de confirmer les mesures sur les échantillons pour lesquels cette loi n'est pas vérifiée. Le tableau I. VII rassemble les valeurs de α mesurées pour les verres du système APCMY.

Tableau I. VII- Coefficient de dilatation thermique du système APCMY.

| Composition | $\alpha \cdot 10^{-7}$ | αT_g^2 |
|---|------------------------|----------------|
| 30AlF ₃ -35PbF ₂ -15CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 157 | 1.90 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 158 | 1.93 |
| 30AlF ₃ -25PbF ₂ -25CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 144 | 1.91 |
| 30AlF ₃ -20PbF ₂ -30CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 139 | 1.92 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ -10YF ₃ | 159 | 2.04 |
| 30AlF ₃ -25PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 158 | 2.04 |
| 30AlF ₃ -20PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ -10YF ₃ | 155 | 2.05 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ -10YF ₃ | 153 | 1.98 |

Les coefficients de dilatation thermique des verres étudiés sont assez élevées si on les compare au verre d'oxydes, mais restent inférieurs à ceux des verres de chalcogénures (tableau I. VIII). La valeur du coefficient de dilatation est corrélée à la résistance aux chocs thermiques, détermine dans une certaine mesure la vitesse de refroidissement acceptable et les procédures thermiques applicables au cours de la mise en forme.

Tableau I. VIII- Coefficient de dilatation linéaire de différents verres.

| Verres | $\alpha (10^{-7} K^{-1})$ |
|------------------|---------------------------|
| Silice | 5.5 |
| Fluorozirconates | 150-180 |
| Chalcogénures | 240-250 |
| Thiohalogénures | 350 |

IV. 2. Propriétés physiques : La masse volumique

Présentation

Bien que la masse volumique ne constitue pas une caractéristique majeure pour la plupart des applications, il convient cependant, pour de nombreuses raisons fondamentales, de définir l'influence de la composition des verres synthétisés sur ce paramètre.

Diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la masse volumique : les plus courantes sont

- la pycnomètre
- la méthode de poussées hydrostatiques.

Nous avons utilisé cette dernière.

Le tétrachlorure de carbone a été retenu comme liquide d'immersion pour ses caractéristiques spécifiques :

- c'est un liquide inerte, pas trop volatil
- il possède une faible viscosité,
- sa masse spécifique est élevée et connue avec précision en fonction de la température

$$\rho_{\text{CCl}_4}(T) = 1.5940 - 1.9 \cdot 10^{-3} (T - 20)$$

avec

T : température exprimée en degrés Celsius.

La masse volumique du verre à la température T est donnée par la formule :

$$\rho_{\text{verre}} = \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{CCl}_4}} \rho_{\text{CCl}_4(T)}$$

M_{air} : masse de l'échantillon dans l'air

M_{CCl_4} : masse de l'échantillon dans le CCl_4 .

Résultats

Pour les verres préparés sous forme d'échantillons massifs, nous avons étudié l'influence de substitution Mg / Cd et Pb / Cd sur la masse volumique (Tableau I. IX).

Tableau I. IX - Masse volumique des verres du système APCMY.

| Composition | ρ (g/cm ³) |
|---|-----------------------------|
| 30AlF ₃ -35PbF ₂ -15CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 5.47 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 5.39 |
| 30AlF ₃ -25PbF ₂ -25CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 5.40 |
| 30AlF ₃ -20PbF ₂ -30CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 5.28 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ -10YF ₃ | 5.09 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 5.35 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ -10YF ₃ | 5.54 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ -10YF ₃ | 5.61 |

La masse volumique de ces verres est du même ordre de grandeur que celle des fluorogallates et fluoroindates, cette valeur était prévisible au vu des éléments très denses présentes dans le verre.

En effet l'évolution de la masse volumique des verres est directement liée à la masse volumique des éléments introduits. Les verres à faible teneur en cadmium ont les densités les plus basses alors que les verres à forte teneur de plomb ont les masses volumique les plus élevées, ces résultats sont ceux attendus, les fluorures de plomb et de cadmium étant les deux éléments ayant la plus forte masse volumique dans ce système figure I. 16.

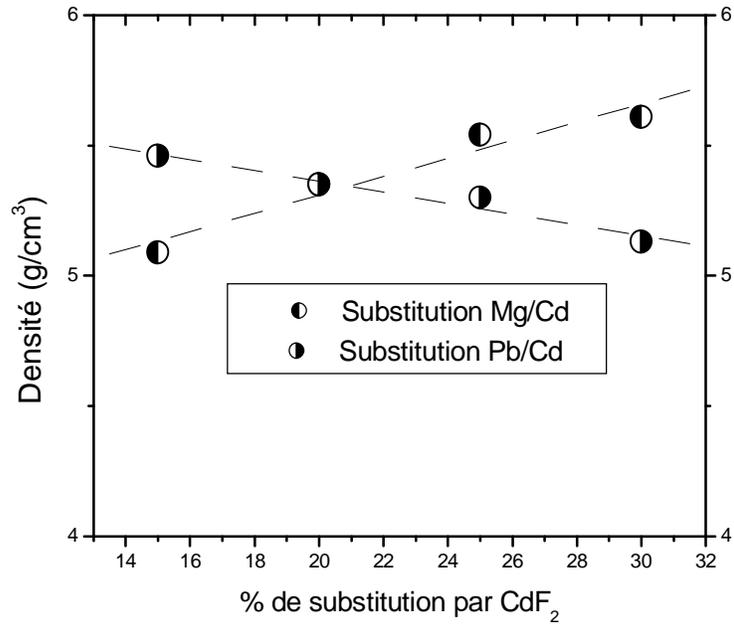


Figure I. 16 : Evolution de la densité en fonction du pourcentage de substitution de PbF₂ et MgF₂ par CdF₂.

V. CARACTERISATIONS

V. 1. L'indice de réfraction

Présentation

L'indice de réfraction n_D constitue une caractéristique important. Sa connaissance est indispensable pour déterminer la dispersion et l'ouverture numérique d'une fibre. Le guide d'onde qu'est la fibre est constitué d'un cœur d'indice de réfraction n_c et d'une gaine d'indice n_g . Pour que le rayon lumineux injecté dans le cœur reste confiné dans la fibre, il faut que n_c soit supérieur à n_g (figure I. 17). L'application des lois de l'optique géométrique montre que dans le cas où $n_c > n_g$, il est possible d'obtenir une réflexion totale à l'interface cœur gaine. Pour cela, l'angle d'incidence q_1 devra être tel que l'angle

$$\left(\frac{p}{2} - q_1 \right) \text{ soit supérieur à l'angle de Brewster } q_B \text{ ainsi défini : } \sin q_B = n_g / n_c.$$

L'angle q_1 maximum définit l'ouverture numérique O.N. de la fibre. Plus l'ouverture numérique est grande, plus l'énergie lumineuse pouvant être injectée dans la fibre sera importante.

$$ON = \sin q_1 = \frac{1}{n_0} \sqrt{n_c^2 - n_g^2}$$

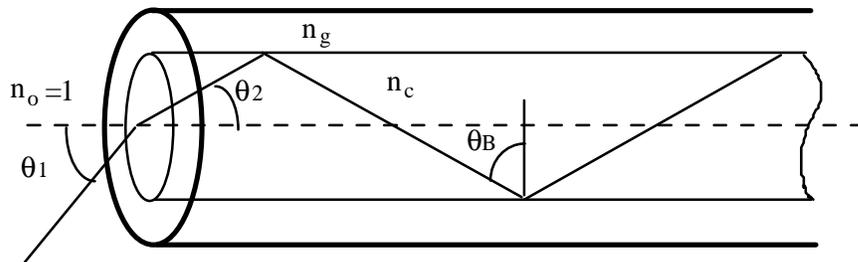


Figure I. 17 : Structure d'une fibre optique.

Les fluorures sont peu polarisants et présentent une valeur d'indice plutôt faible. Les cations lourds, par exemple le plomb ou l'indium, sont plus polarisables et tendent donc à augmenter la valeur de l'indice de réfraction [34-35].

La mesure de l'indice de réfraction n_D de chaque échantillon est effectuée à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. La longueur d'onde utilisée pour ces mesures est celles de la raie D du sodium ($\lambda = 0.5893\mu\text{m}$). Les échantillons vitreux à caractériser sont soigneusement polis et séchés avant chaque mesure.

Résultats expérimentaux

Les valeurs obtenus, rassemblées dans le tableau I. X, permettent de déterminer l'influence des éléments sur l'indice de réfraction.

Tableau I. X – Indice de réfraction des verres du système APCMY.

| Composition | n_D |
|---|-------|
| 30AlF ₃ -35PbF ₂ -15CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 1.574 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 1.569 |
| 30AlF ₃ -25PbF ₂ -25CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 1.561 |
| 30AlF ₃ -20PbF ₂ -30CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 1.556 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ -10YF ₃ | 1.559 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 1.569 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ -10YF ₃ | 1.572 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ -10YF ₃ | 1.577 |

On remarque que la substitution Mg/Cd et Pb/Cd se traduit par une évolution linéaire de l'indice de réfraction (figure I. 18).

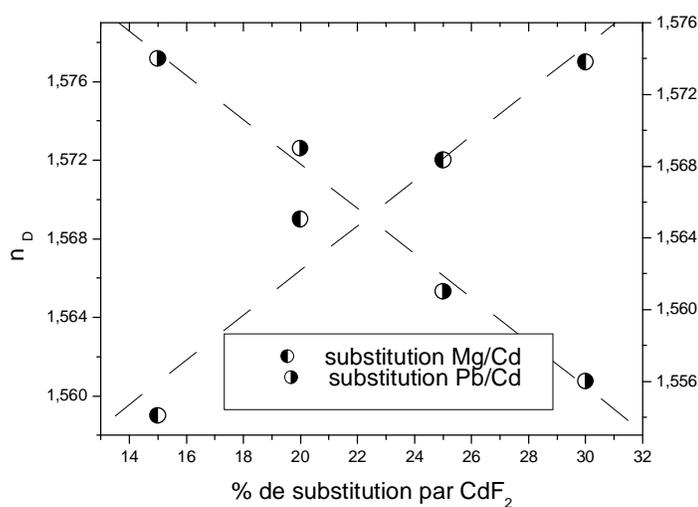


Figure I. 18 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage de substitution de PbF₂ et MgF₂ par CdF₂.

V. 2. Transmission infrarouge

Dans les verres, la longueur d'onde de coupure multiphonon, limite de la transmission IR, est due aux vibrations de liaisons. Cette longueur d'onde d'absorption est donnée par la relation :

$$l = 2pc \sqrt{\frac{m}{k}}$$

avec

c : célérité de la lumière

μ : masse réduite des vibreurs

k : constante de force de la liaison

Donc pour augmenter la transparence du matériaux, il faut diminuer l'énergie de phonon, c'est-à-dire qu'il faut synthétiser des verres comportent des éléments lourds et de faibles charges, les spectres de transmission I. R ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bomen.

La figure I. 18 représente la transmission d'un échantillon de composition $30\text{AlF}_3\text{-}50\text{CdF}_2\text{-}20\text{YF}_3$ d'épaisseur 1mm, on peut noter la bonne transparence jusqu'à 1250 cm^{-1} puis à partir de 1100 cm^{-1} , la frontière d'absorption multiphonon avec la présence d'une bande OH à 3500 cm^{-1} , elle est liée à la contamination des produits de dépôts et aussi aux conditions d'élaborations.

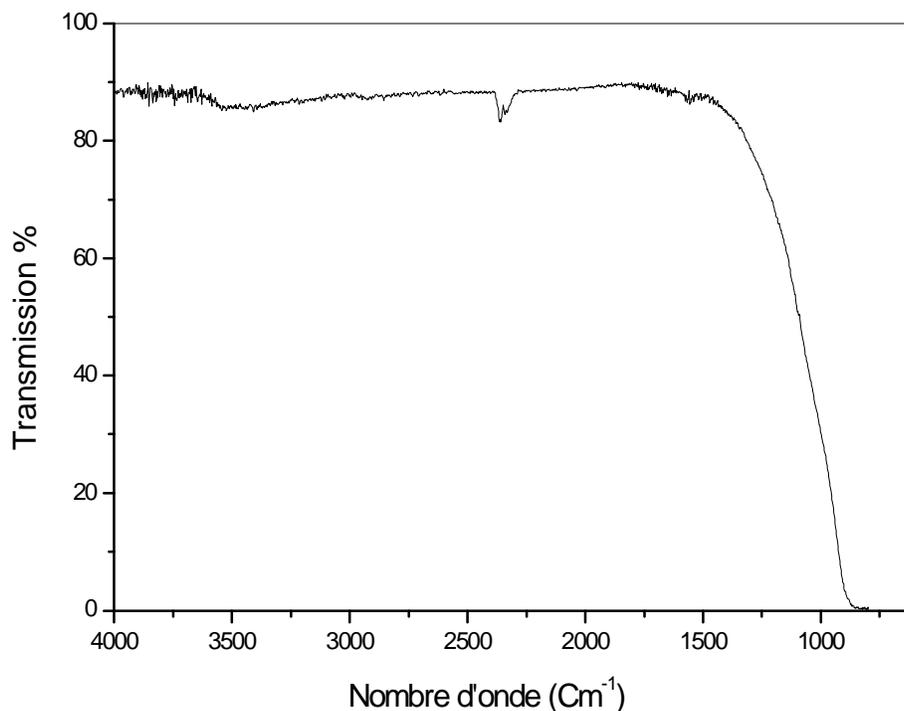


Figure I. 19 : Spectre infrarouge du $30\text{AlF}_3\text{-}50\text{CdF}_2\text{-}20\text{YF}_3$.

VI. CONCLUSION

Durant ce travail nous nous sommes intéressés à la réalisation d'un verre pouvant servir de base pour des travaux ultérieurs sur l'optique active. Nous avons d'abord caractérisé de nouvelles matrices vitreuses, pour pouvoir sélectionner un verre de bonne qualité dans le système $\text{AlF}_3\text{-} \text{MF}_2\text{-YF}_3$ ($M= \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) ainsi que les propriétés thermiques des verres correspondants.

Dans un deuxième temps nous avons étudié le pseudo ternaire $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-(Cd/Pb)F}_2$, dans ce verre puis nous avons déterminé les domaines vitreux. De plus, nous avons mis en évidence l'effet stabilisateur du magnésium en préparant des échantillons de 3 à 4 mm d'épaisseur. On a ainsi pu établir que l'introduction de cadmium à la place de plomb accroît les températures caractéristiques. A partir de cette étude, nous avons effectué une substitution systématique du fluorure de cadmium par les fluorures de magnésium et de

plomb sur les verres stables, en mesurait leur coefficient de dilatation, masse volumique et indice de réfraction.

Le spectre infrarouge laisse présager de bonne qualité d'émission dans la fenêtre de $1,55\mu\text{m}$ que ce soit pour l'amplification optique ou pour la mise au point de fibres laser.

I. INTRODUCTION

La recherche de verres stables au sein du système $\text{AlF}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-MgF}_2\text{-YF}_3$ [62] a conduit à des résultats prometteurs : en premier lieu la bonne qualité d'émission et d'autre part une stabilité qui pouvait être accrue par rapport à celle du verre standard ZBLAN. Le cadmium est un élément toxique entraîne des précautions d'emploi de synthèse qui en limitent les applications pratiques et le développement industriel. C'est pourquoi la prochaine étape de nos recherches a pour but de supprimer totalement le cadmium dans nos compositions.

L'étude de ces données complétées par les résultats des recherches effectués antérieurement au laboratoire nous a permis d'isoler des systèmes de base acceptant les alcalins terreux. Ce chapitre présente les domaines vitreux de ces systèmes ainsi que leurs caractéristiques.

L'objectif fixé est d'atteindre une stabilité thermique comparable à celle des verres de la première génération des fluorozirconates, ZBNA, ZBLA, ZBLAN, IGZNYB [60-61], que l'on pourra apprécier d'après les valeurs de ΔT et S.

II. DOMAINES VITREUX

II. 1. Système 30 $\text{AlF}_3\text{-10 YF}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-PbF}_2$

L'étude du domaine vitreux nous a permis d'isoler de nombreuses compositions donnant des verres massifs (figure II.1). La synthèse de ces échantillons s'est révélée être très facile. De plus, ils ont tous un très bel aspect.

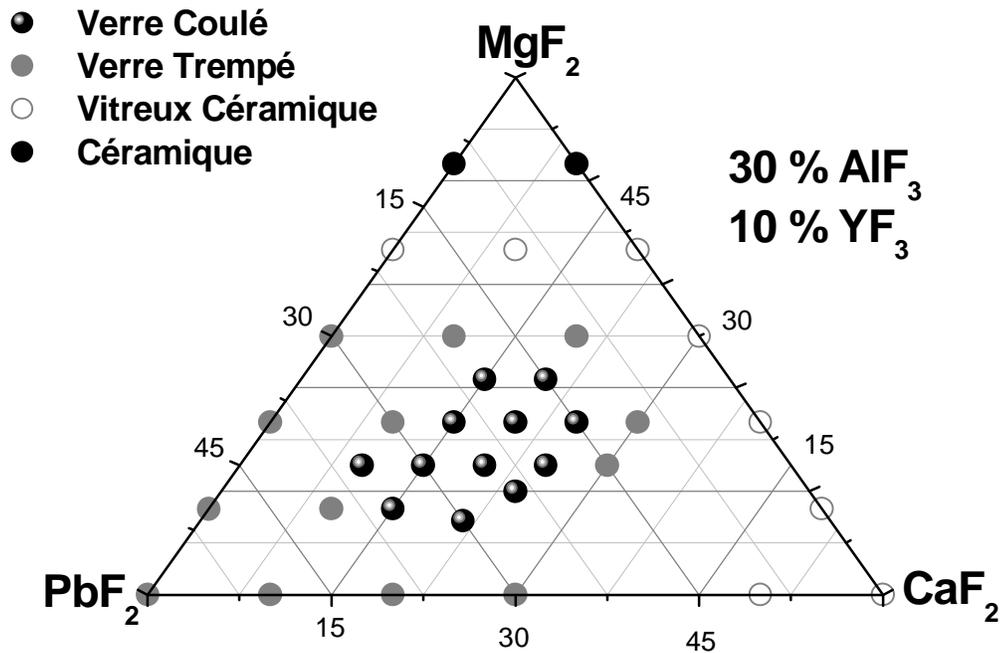


Figure II. 1 : Zone vitreuse dans le système
 $30\text{AlF}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-PbF}_2$.

II. 2. Système $30\text{AlF}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-SrF}_2\text{-MgF}_2\text{-PbF}_2$

La figure II. 2 montre la zone vitreuse obtenue, l'introduction du strontium donne des résultats médiocres. La synthèse se révèle très difficile, de plus les quelques verres massifs synthétisés sont de qualité moyenne.

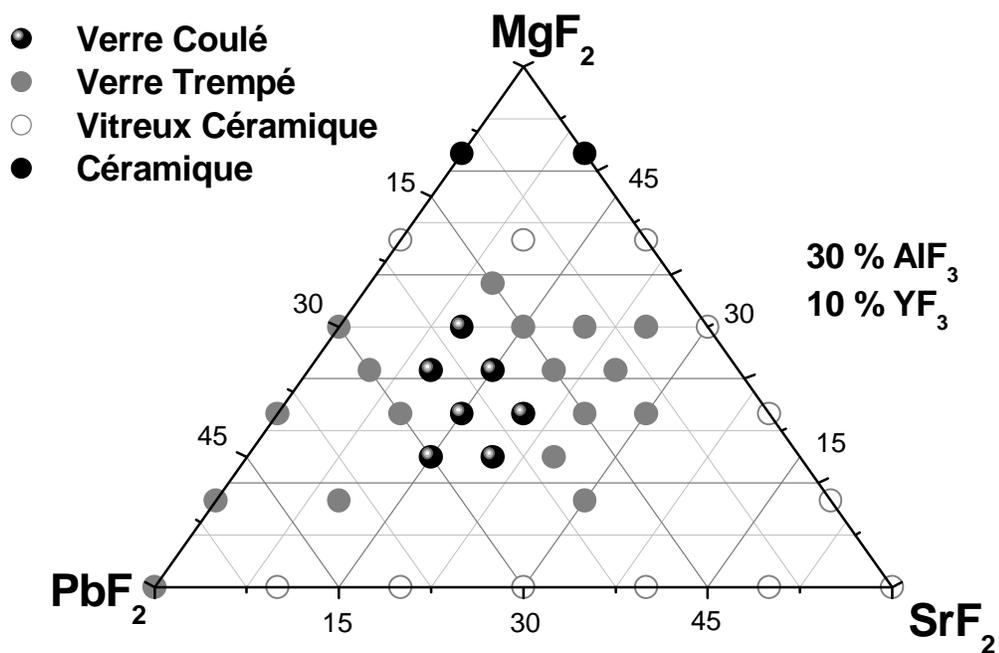


Figure II. 2 : Zone vitreuse dans le système
 $30\text{AlF}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-SrF}_2\text{-MgF}_2\text{-PbF}_2$.

II. 3. Système $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-MgF}_2\text{-PbF}_2$

L'ajout de fluorure de baryum permet d'étendre le domaine des compositions stables, l'obtention de verres massifs. La présence de BaF_2 a permis non seulement la suppression totale du cadmium, mais aussi la diminution du taux de plomb (figure II. 3).

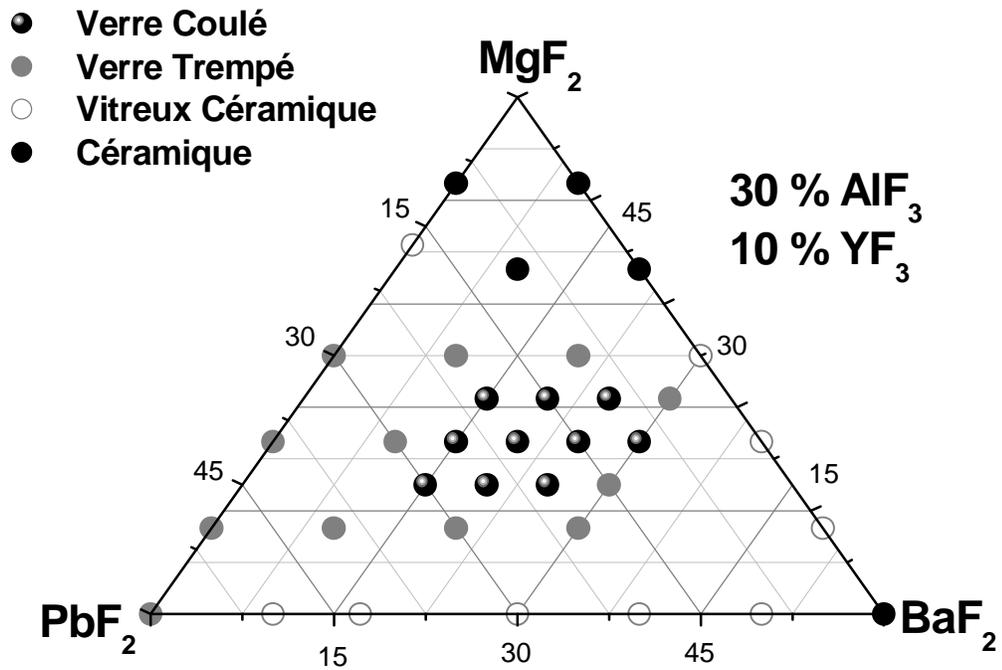


Figure II. 3 : Zone vitreuse dans le système
 $30\text{AlF}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-BaF}_2\text{-MgF}_2\text{-PbF}_2$.

II. 4. Récapitulatif

Le tableau II. I regroupe les limites des domaines d'existences des verres massifs obtenus dans les trois systèmes étudiés.

Tableau II. I- limite des zones vitreuses exprimées
 en pourcentage molaire.

| AlF_3 | YF_3 | CaF_2 | SrF_2 | BaF_2 | MgF_2 | PbF_2 |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 30 | 10 | 10-25 | - | - | 10-25 | 35-50 |
| 30 | 10 | - | 05-20 | - | 15-30 | 25-45 |
| 30 | 10 | - | - | 15-30 | 15-25 | 35-45 |

Pour cerner de plus près les conséquences de la présence des fluorures d'alcalino-terreux, nous avons étudié les caractéristiques physiques des verres en fonction de la composition.

Nous avons déjà observé que, lorsque le pourcentage des fluorures d'alcalino-terreux augmente, les zones vitreuses se déplacent vers des teneurs plus faibles en fluorure de plomb. Si l'on suppose la substitution PbF_2 par CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 , on peut avoir comme solution une composition définie par la formule :



qui conduit, quelque soit x compris entre 15 et 30%, à des verres stables.

III. ETUDE DE LA VARIATION DES PROPRIETES THERMIQUES ET PHYSIQUES AVEC LA COMPOSITION

III. 1. Températures caractéristiques

A partir des données du tableau II. II, nous avons pu déterminer le rôle des éléments vis-à-vis des températures caractéristiques et de la stabilité des échantillons.

Tableau II. II- Températures caractéristiques.

| Composition | T _g (°C) | T _x (°C) | T _p (°C) | T _x - T _g | S (K) |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|-------|
| AYCaMP-15- | 369 | 460 | 463 | 91 | 0.42 |
| AYCaMP-20- | 376 | 465 | 467 | 89 | 0.27 |
| AYCaMP-25- | 383 | 491 | 493 | 108 | 0.33 |
| AYSrMP-15- | 371 | 484 | 486 | 113 | 0.35 |
| AYSrMP-20- | 388 | 471 | 473 | 83 | 0.25 |
| AYBMP-15- | 384 | 482 | 483 | 98 | 0.15 |
| AYBMP-20- | 390 | 484 | 486 | 94 | 0.28 |
| AYBMP-25- | 398 | 479 | 478 | 81 | 0.33 |
| AYBMP-30- | 411 | 482 | 483 | 71 | 0.11 |

On observe que les alcalins terreux augmente la stabilité du verre de base, cela peut sans doute s'expliquer par la similitude des rayons ionique de Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} nettement supérieurs à celui de Pb^{2+} ; 1.74, 1.91 et 1.98°A contre 1.54°A. L'introduction de Ca, Sr et Ba tend à augmente la compacité de l'empilement ionique tout en conservent une charge cationique moyenne élevée, ce qui explique en partie l'augmentation de T_g (figure II. 4).

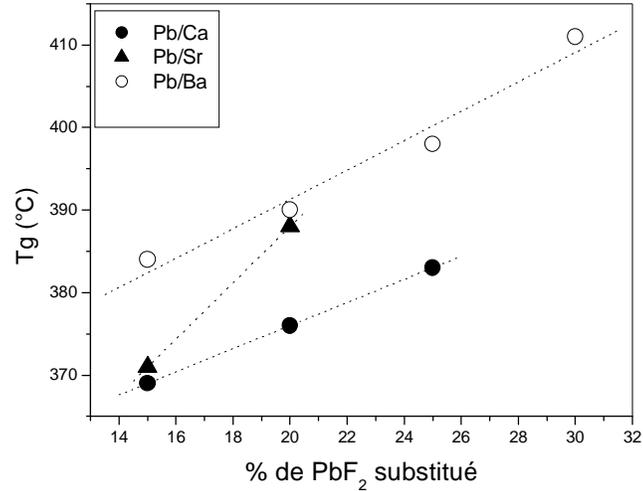


Figure II. 4 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de PbF_2 substitué.

Cette augmentation de la température de transition vitreuse T_g est d'autant plus importante que la substitution du baryum intervient sur le fluorure de plomb.

III. 2. Masse spécifique

La densité a été mesurée pour quelques compositions appartenant aux différents systèmes étudiés. Le tableau II. III résume les valeurs obtenues pour les masses spécifiques.

Tableau II-III – Masse volumique des verres substitués, en g/cm³.

| X | AYCaMP | AYSrMP | AYBMP |
|----|--------|--------|--------|
| 15 | 4.7044 | 4.8626 | 4.9790 |
| 20 | 4.4429 | 4.6616 | 4.8812 |
| 25 | 4.2123 | - | 4.6619 |
| 30 | - | - | 4.5915 |

La diminution de la densité lors de la substitution de PbF₂ par CaF₂, SrF₂ et BaF₂ est conforme à la logique. En effet les ions Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ étant plus petits que Pb²⁺. Ce qui aboutit à un nombre d'ions par unité de volume plus important (figure II. 6).

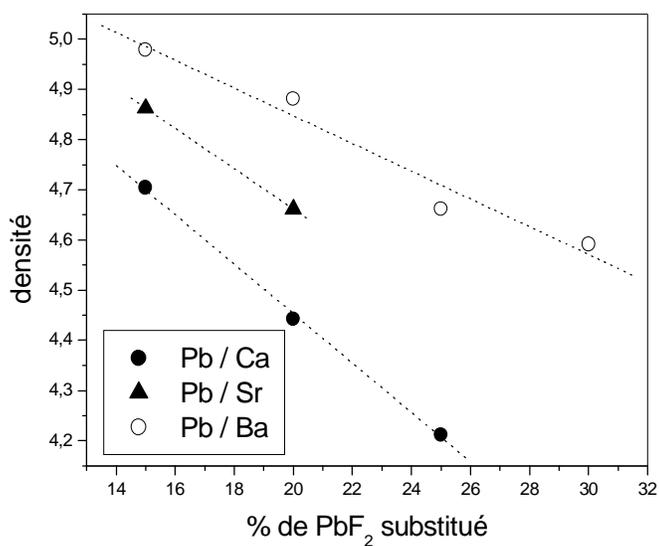


Figure II. 6 : Evolution de densité en fonction du taux de PbF₂ substitué.

III. 3. Indices de réfraction

L'indice de réfraction dépend de deux facteurs :

- 1- la polarisabilité des ions et des liaisons
- 2- le nombre d'éléments polarisables par unité de volume.

Ainsi, la substitution d'un ion par un autre ion plus polarisable entraîne habituellement une augmentation de l'indice. Celui-ci, dépendant de la charge ionique plus les cations sont chargés et plus il diminue.

Les indices de réfractons des compositions standards précédemment définies sont rassemblés dans le tableau II-IV. Ces compositions permettent de déterminer l'influence des éléments sur cet indice de réfraction.

Tableau II-IV – Indice de réfraction.

| X | AYCaMP | AYSrMP | AYBMP |
|----|--------|--------|--------|
| 15 | 1.5061 | 1.5055 | 1.5179 |
| 20 | 1.4901 | 1.4925 | 1.5032 |
| 25 | 1.4729 | - | 1.4969 |
| 30 | - | - | 1.4852 |

La figure II. 7 montre le rôle des fluorures d'alcalins terreux sur la baisse de l'indice de réfraction, dans tous les cas la variation est linéaire. La substitution du plomb par les alcalins terreux favorise la diminution de cette caractéristique. Ce phénomène est davantage accentué si la substitution intervient sur le calcium, il apparaît donc que cet élément perturbe le plus l'obtention de verre à indice faible. Ceci est confirmé par une valeur plus faible de la polarisabilité des liaisons calcium fluor.

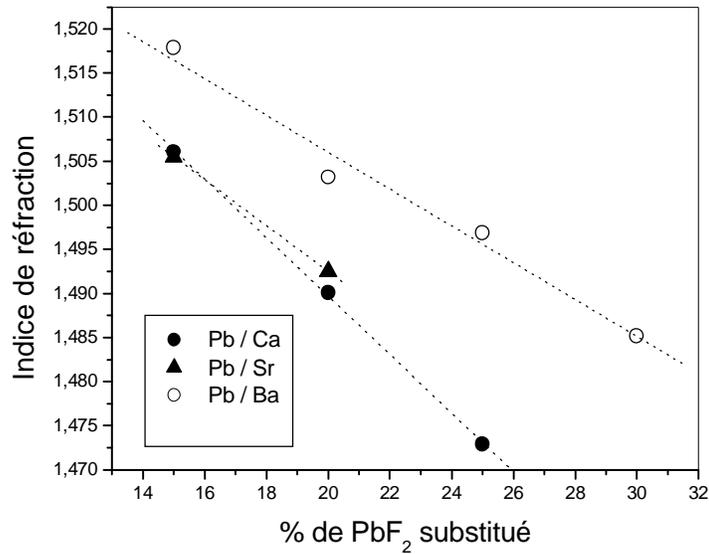


Figure II. 7 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction du taux de PbF₂ substitué.

III. 4. Microdureté Vickers

Dans la technologie, la notion de dureté à plusieurs significations en parlent du coefficient de dilatation le verre de faible dilatation étaient désignés comme durs, mais au contraire de celle qui caractérise la résistance mécanique du verre vis-à-vis d'une charge mécanique concentrée on la désigné sous le nom de micro dureté.

Si on applique à un verre une forte charge, il se produit d'abord une déformation plastique du verre jusqu'à ce qu'apparaissent des fissures pour des charges plus élevées. Dans notre cas, on utilise une pointe en diamant de forme pyramidale.

Expérimentalement, on mesure la longueur des diagonales de l'empreinte pyramidale obtenue (Figure II. 8). La microdureté Vickers H_v de chaque échantillon est donnée par :

$$H = \frac{F}{9,81 S} = \frac{2F \sin \theta/2}{9,81 d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

avec :

F : charge appliquée (N)

S : surface de l'empreinte (mm^2)

d : valeur moyenne de la diagonale

θ : angle au sommet du pénétrateur (136°)

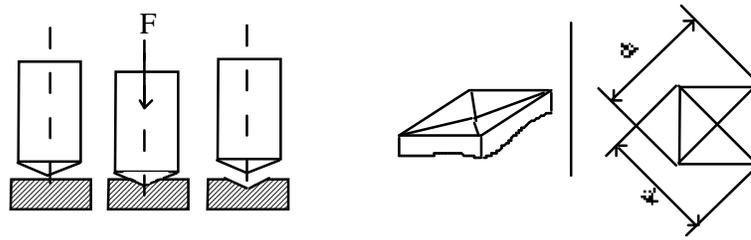


Figure II. 8 : Poinçon Vickers et empreinte pyramidale sur la surface de l'échantillon

Pour les différentes compositions, nous avons calculé H_v (Tableau II. V).

Tableau II-V – Microdureté Vickers H_v .

| X | AYCaMP | AYSrMP | AYBMP |
|----|--------|--------|-------|
| 15 | 340 | 342 | 299 |
| 20 | 351 | 356 | 305 |
| 25 | 359 | - | 310 |
| 30 | - | - | 334 |

La figure II. 8 montre l'influence des alcalins terreux qui augmentent fortement la micro dureté des verres.

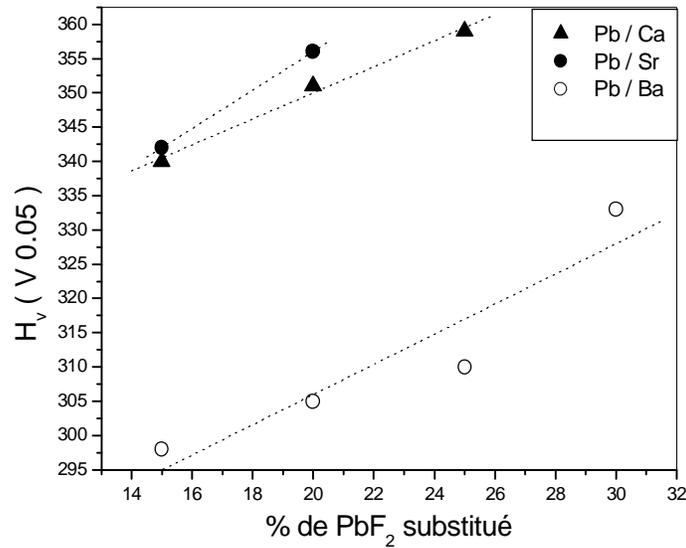


Figure II. 9 : Evolution de micro dureté en fonction du taux de PbF₂ substitué.

IV. RESISTANCE CHIMIQUE

IV. 1. Introduction

La résistance chimique des verres constitue un facteur important pour leurs applications et le développement technologique. Le terme générique de résistance chimique se restreint en pratique à la tenue à l'eau, soit en phase vapeur soit en phase liquide. Les verres d'halogénures lourds tels que ZnCl₂, ZnBr₂ et les verres aux fluorochlorés de cadmium voient leur développement limité par leur caractère hygroscopique. Les verres fluorés sont de bons matériaux pour la réalisation de fibres optiques passives de par leur excellente transmission du proche UV à l'infrarouge moyen cependant leur domaine d'application est restreint du fait de leur faible résistance chimique par rapport aux verres silicatés.

En effet, un verre sensible à l'humidité subit une dégradation à la surface entraînant la formation d'une couche de phase cristallisée. L'importance de cette dégradation est en fonction de la solubilité et de la concentration des fluorures élémentaires que renferme le verre. Ainsi, le verre standard BATY contenant les fluorures de Baryum,

d'Aluminium, Thorium et d'Yttrium résisté bien à l'attaque de l'eau [36-37] en raison du faible produit de solubilité de YF_3 de BaF_2 et ThF_4 . A l'inverse, les verres de fluorozirconates renfermant des concentrations supérieures ou égale à 50 % de ZrF_4 subissent une attaque sévère en solution aqueuse [38-39], du fait de la grande solubilité du fluorure de zirconium dans l'eau.

Il existe plusieurs méthodes pour étudier la corrosion des verres par l'eau [30-40], telles que le dosage des fluorures dans la solution après immersion de l'échantillon ou l'étude de l'évolution de l'amplitude des bandes d'absorption O-H et H-O-H sur les spectres infrarouge ou encore la variation de la masse des verres en fonction de la durée d'immersion.

IV. 2. Mode opératoire

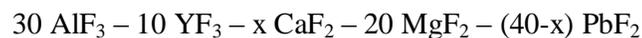
Des études antérieures ont montré l'influence de la température de la solution sur le comportement du verre vis-à-vis de la corrosion. C'est pourquoi notre étude a été réalisée pour des valeurs de températures : $T = 30^\circ C$, $T = 60^\circ C$ et $T = 90^\circ C$.

Notre objectif étant d'améliorer la résistance de nos verres de fluorures à l'attaque de l'eau.

Avant analyse, chaque échantillon est soigneusement poli, sa surface est mesurée, il est ensuite placé en suspension dans un pilulier, la solution est renouvelé régulièrement afin d'éviter qu'il y ait saturation. L'évolution des verres est observée par mesure infrarouge et par la variation de leurs masses.

IV. 3. Résultats expérimentaux

Cette étude à été menée sur des verres massifs, nous avons suivi à l'œil nu, par microscope optique et infrarouge, l'évolution de l'état de surface du verre, quand il est plongé dans l'eau dés ionisée. Nous avons choisis les échantillons de composition :



Nous avons étudié la perte de masse en fonction du temps de traitement. Les résultats sont représentés sur la figure II. 10, les échantillons résistent correctement à l'attaque pendant 12 heures, la dégradation des verres, qui se traduit par une perte de masse

est ensuite plus ou moins importante. Les résultats de cette figure et le tableau II.VI ainsi que les observations du tableau II. VII, confirment la bonne tenue du verre AYPaMP-25-.

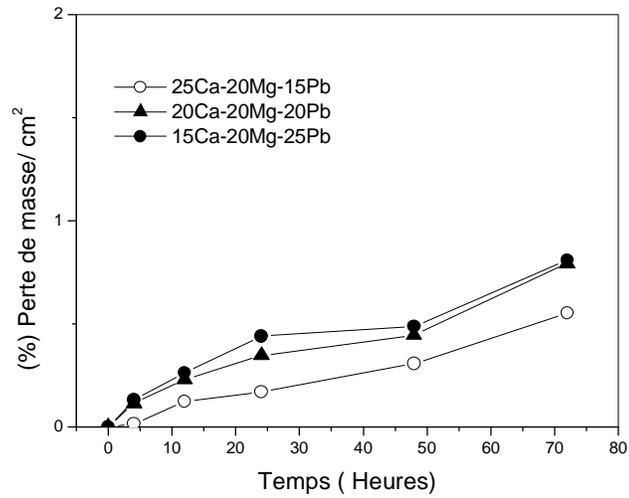


Figure II. 10 : Evolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion à pH = 7, T = 30°C.

Tableau II. VI –perte de masse des verres à base d'aluminium et yttrium après attaque 72 heures à T = 30°C.

| Acronyme | Temps d'immersion | Perte de masse |
|------------|-------------------|----------------------|
| AYCaMP-15- | 72h | $8.09 \cdot 10^{-4}$ |
| AYCaMP-20- | 72h | $7.93 \cdot 10^{-4}$ |
| AYCaMP-25- | 72h | $5.53 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau II. VII – Observations après immersion à pH = 7
des courbes infrarouges.

| Acronyme | Observations |
|------------|--|
| AYCaMP-15- | <ul style="list-style-type: none"> - Apparition des bandes caractéristiques de la présence d'eau après 12 heures d'immersion. - Bandes de plus en plus intense au cours du temps. - Transmission inférieure à 40% après 72 heures d'immersion avec présence des bandes à 2.9 μm et 6.1μm. |
| AYCaMP-20- | <ul style="list-style-type: none"> - Apparition des bandes O-H à 2.9 μm et H- O-H 6.1μm après 12 heures d'immersion. - Amplification de ces bandes et diminution continue de la transmission. |
| AYCaMP-25- | <ul style="list-style-type: none"> - On observe les mêmes phénomènes. Toutefois, le spectre évolue peu après 24 heures de traitement. |

En effet la diminution considérable du taux de plomb dans la composition de nos verres associée à des éléments à faible produit de solubilité tels que l'aluminium et l'yttrium, pouvait laisser espérer une amélioration de la résistance chimique de nos verres.

On constate que seul le verre à bas taux de plomb présente une bonne résistance. Bien entendu, l'attaque est superficielle pour la plupart des échantillons, en particulier pour AYCaMP-25- qui retrouvent un spectre identique après immersion avec un léger polissage.

Afin de définir plus correctement les dégradations subies par le verre AYCaMP-25-, nous avons mesuré le pourcentage de masse par unité de surface par rapport au temps d'immersion dans de l'eau désionisée pH = 7 à différentes températures son évolution est représentée sur la figure II. 11.

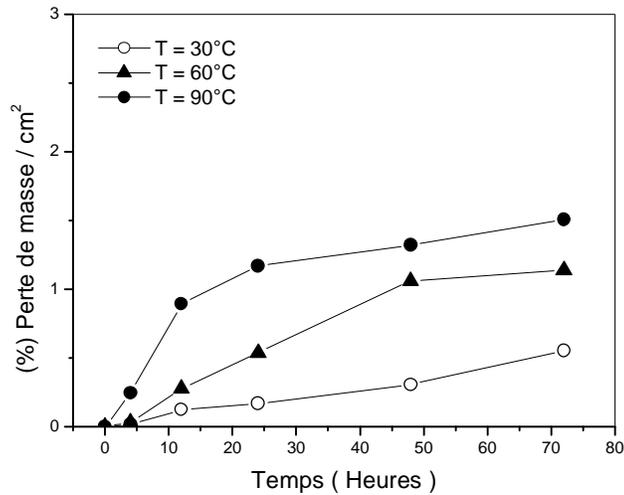


Figure II. 11 : Evolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion à pH = 7 , T = 30°C, 60°C, 90°C.

On constate que la perte de masse évolue peu au cours des 12 premières heures pour les différentes températures, une légère augmentation de la vitesse de dégradation est perceptible entre 24 et 48 heures de traitement pour T = 30°C, 60°C. Par contre l'évolution est ensuite extrêmement rapide. La dégradation de l'échantillon est rapide à T = 90°C au-delà de ce temps d'immersion.

Nos essais, rapportés au tableau II. VIII, montrent que le verre AYCAMP-25- est moins sensible à l'eau qu'un verre ZBLAN.

Tableau II. VIII- Comparaison de la résistance chimique.

| Système vitreux | Condition de l'attaque | Perte (g/cm ²) |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------|
| ZBLAN [41] | H ₂ O, 2heures, 90°C | 27.5 10 ⁻³ |
| AYCaMP | H ₂ O, 72heures, 90°C | 1.507 10 ⁻³ |

La figure II. 12 montre l'évolution de perte de masse en fonction de la température, l'intérêt de cette courbe n'est pas seulement de quantifier le phénomène de corrosion, elle démontre aussi que l'évolution de la température constitue une approche pertinente de l'étude des phénomènes d'attaque chimique.

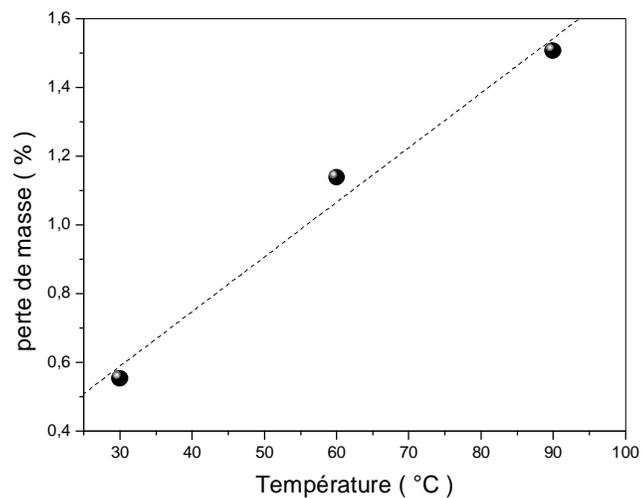


Figure II. 12 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température à pH = 7 , t = 72 heures.

Les spectres infrarouges ont été réalisés pour des temps d'immersion compris entre 0 et 72 heures, les spectres de verres à différentes températures sont représentés sur les figures II.13, II. 14 et II. 15.

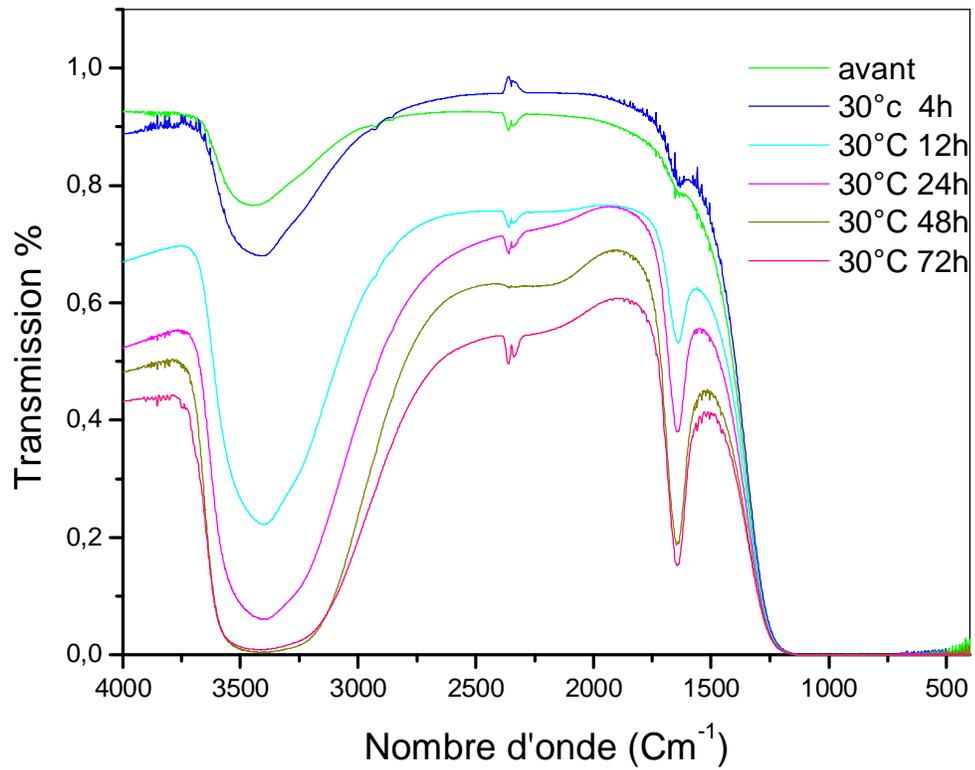


Figure II.13 : Evolution du spectre infrarouge du
 30 AlF₃-10 YF₃-25 CaF₂-10 MgF₂-25PbF₂
 en fonction du temps d'immersion en solution aqueuse T = 30°C.

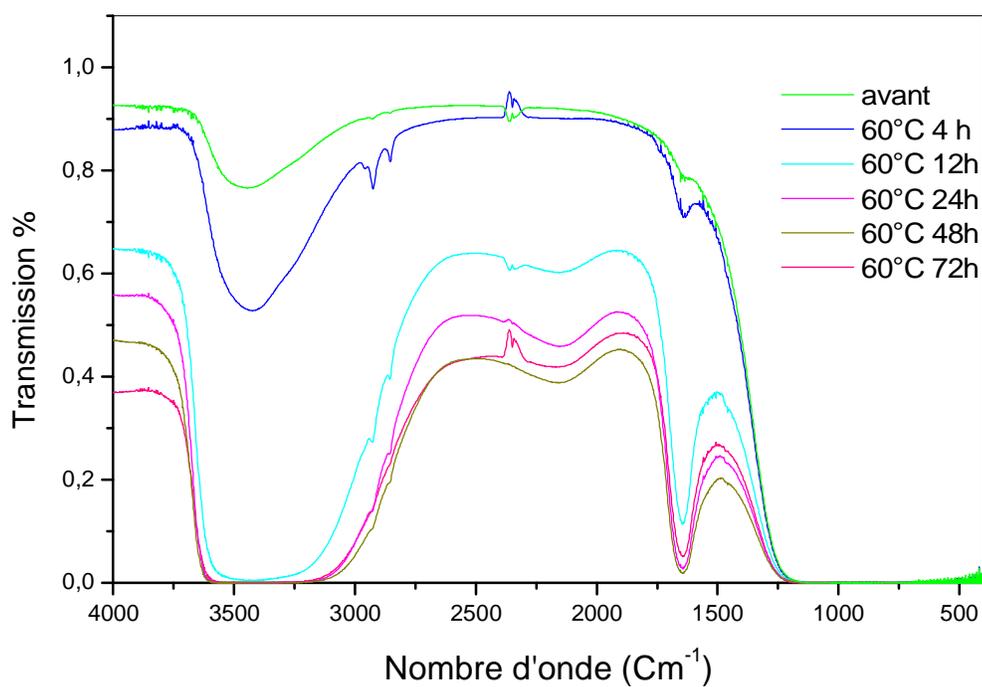


Figure II. 14 : Evolution du spectre infrarouge du
 $30 \text{ AlF}_3\text{-}10 \text{ YF}_3\text{-}25 \text{ CaF}_2\text{-}10 \text{ MgF}_2\text{-}25 \text{ PbF}_2$
 en fonction du temps d'immersion en solution aqueuse $T = 60^\circ\text{C}$.

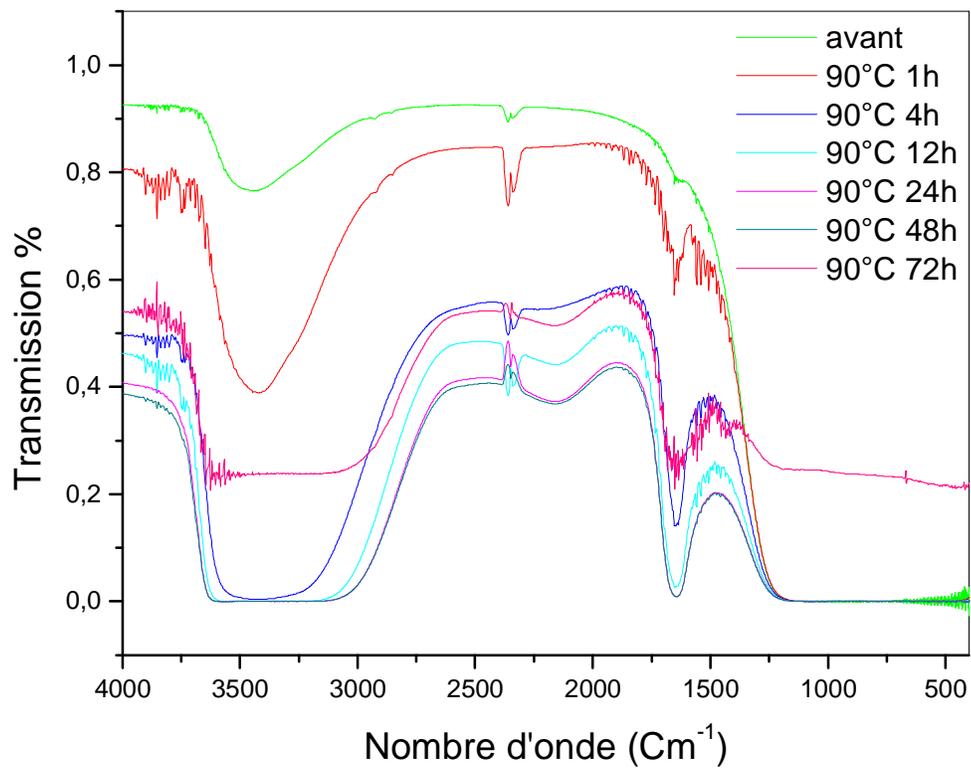


Figure II. 14 : Evolution du spectre infrarouge du
 30 AlF₃-10 YF₃-25 CaF₂-10 MgF₂-25 PbF₂
 en fonction du temps d'immersion en solution aqueuse T = 90°C.

L'étude des spectres infrarouge a mis en évidence deux types de comportement :

*Nous observons le même phénomène pour les températures $T = 30^{\circ}\text{C}$ et 60°C , les spectres infrarouge présentent les bandes caractéristiques de O-H et H-O-H après 12 heures d'immersion les bandes s'accroissent pendant le temps d'immersion et sont accompagnées d'une baisse de transmission.

*A $T = 90^{\circ}\text{C}$, le spectre infrarouge présente après une heure d'immersion les bandes caractéristiques, la perte de transmission est continue et importante au cours des 48 premières heures de l'étude. Le spectre enregistré en fin de manipulation présente un s'élargissement des bandes et une augmentation de la transmission.

Le processus d'attaque comporte donc plusieurs étapes :

1. formation d'une couche de verre hydraté conservant le poli de la surface et se traduisant par une absorption à $2.9\mu\text{m}$.
2. déposition de phases cristallisées insolubles à la surface du verre et passage en solution de certains constituants du verre.
3. Solubilisation de la couche de corrosion.

La surface du verre est dépolie, il y a perte de masse. Le mécanisme de corrosion comporte comme précédemment une étape d'hydratation de la surface du verre suivi de la dissolution partielle de cette couche hydratée avec dépôt de phases cristallisées insolubles. Ce dépôt forme une croûte dont l'épaisseur augmente, conduisant à une réduction sévère de la transmission, cette croûte se disloque ultérieurement provoquant une remontée de transmission. C'est probablement la morphologie de la couche d'attaque qui se trouve modifiée et non pas les mécanismes chimiques.

Il apparaît donc qu'il existe une bonne corrélation entre l'allure des spectres infrarouge et l'importance de l'attaque subie par l'échantillon.

V. CONCLUSION

A partir d'un système stable, nous avons réussi à supprimer le cadmium et par conséquent utilisé comme systèmes de base AlF_3 - YF_3 - PbF_2 - MgF_2 - MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Ce choix s'est révélé judicieux. En effet, il a été possible de synthétiser des échantillons de qualité, leur épaisseur est comprise entre 3 et 8 mm.

L'étude a été complétée par la mesure des propriétés physiques et thermique de l'ensemble des verres massifs synthétisés ainsi que le calcul du critère de stabilité.

Certaines compositions ont montré une bonne résistance vis-à-vis de l'attaque en solution aqueuse neutre.

I. INTRODUCTION

D'après la définition du verre donnée par A. S. T. M : le verre est un produit de fusion des composés chimiques inorganiques. La solidification apparaît sans intervention de cristallisation, le problème traité est celui de la cristallisation d'un verre qui n'est pas une transformation qui se produit d'emblée dans tout le volume. Elle débute et s'étend progressivement à partir des centres discrets disséminés dans la masse.

La connaissance des paramètres de dévitrification constitue donc un élément important pour la prévention des phénomènes de cristallisation.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc appliqués à déterminer, par la méthode non isotherme, les principaux paramètres de la dévitrification : l'exposant d'Avrami et l'énergie d'activation pour quatre verres de composition optimisée par ajustements et introduction d'ajouts dans les compositions décrites dans le chapitre I.

II. RELATION DE BASE

La dévitrification (recristallisation) dépend de deux phénomènes [42] : la germination (ou nucléation) et la croissance cristalline des germes (ou nucléi)

Les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline peuvent être exprimés par de multiples relations qui dérivent d'approches théoriques. La relation définie par AVRAMI [43-45], qui est la base de nombreuses études, est la suivante :

$$x = 1 - \exp \left[-(Kt)^n \right] \quad (1)$$

Elle définit la recristallisation du verre en fonction du temps à une température donnée avec :

x : fraction cristallisée (sans dimension).

T : temps (s).

k : facteur global qui tient compte des vitesses de nucléation et de croissance.

N : coefficient d'Avrami qui dépend du mécanisme de cristallisation.

Le paramètre k dépend de la température dans un petit domaine de température. Sa dépendance suit une loi que l'on prend habituellement de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Avec :

k_0 : facteur de fréquence (s^{-1}).

E_a : énergie d'activation apparente décrivant l'ensemble du processus de recristallisation (J/mol).

R : constante des gaz parfaits (J/mol K).

T : température absolue (K).

Ces équations, strictement applicables aux expériences isothermes, ont été cependant utilisées par de nombreux auteurs pour décrire des cristallisations non isothermes. H. YINNON et D. R. UHLMANN [46] ont fait l'inventaire de ces différentes méthodes insistant tout particulièrement sur leur degré de validité.

Le principal problème lié à la méthode isotherme est l'ordre expérimental les limitations sont liées à l'inertie du four DSC et à la valeur du flux thermique. En effet, lors des études isothermes, la température de l'échantillon doit être amenée quasi instantanément à la température prédéfinie. De plus, la stabilisation de celles-ci doit être immédiate. La fraction cristallisée pendant ces deux étapes peut être notable, ce qui entraîne une incertitude non négligeable sur la valeur des paramètres étudiés. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser les méthodes non isothermes, qui, même si elles peuvent apparaître moins rigoureuses que la méthode isotherme, permettent d'accéder beaucoup plus facilement aux valeurs de n et E_a . Les méthodes que nous utiliserons sont celles dites d'OZAWA [47-48], KISSINGER [49-51].

III. DETERMINATION DU COEFFICIENT D'AVRAMI PAR LA METHODE PSEUDO ISOTHERME D'OZAWA

III. 1. Présentation de la méthode

Pour déterminer l'exposant d'Avrami n , nous avons utilisé la méthode proposée par OZAWA appliquée à l'étude non isotherme. La méthode non isotherme basée sur

l'équation Avrami (1) consiste à enregistrer les transformations subies par l'échantillon en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe. Le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe α permet de déterminer l'exposant d'Avrami n , le taux de cristallisation à une température donnée est à chaque fois déterminé.

OZAWA pose :

$$T = T_0 + a t \quad (3)$$

avec :

T_0 : température initiale à partir de laquelle on applique à l'échantillon vitreux la loi de chauffe. On prend généralement T_0 proche de T_g .

α : loi de chauffe

T : température à l'instant t

a partir de équation (3), on écrit :

$$t = \frac{(T - T_0)}{a} \quad (4)$$

en reportant t dans l'équation (1) Avrami obtient :

$$x = 1 - \exp \left[\frac{-K (T - T_0)}{a} \right]^n \quad (5)$$

on en déduit alors en prenant deux fois le logarithme népérien :

$$\ln [-\ln(1-x)] = n \ln \left[K (T - T_0) \right] - n \ln a \quad (6)$$

La manipulation consiste à enregistrer le flux thermique en fonction de la température $dH / dT = f(T)$ pour différentes lois de chauffe α . Ainsi, pour une température T donnée, on observe des fractions cristallisées différentes.

La figure IV. 1 présente schématiquement le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe α , x_i ($i = 1, 2, 3$) est la fraction cristallisée à température T avec $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$.

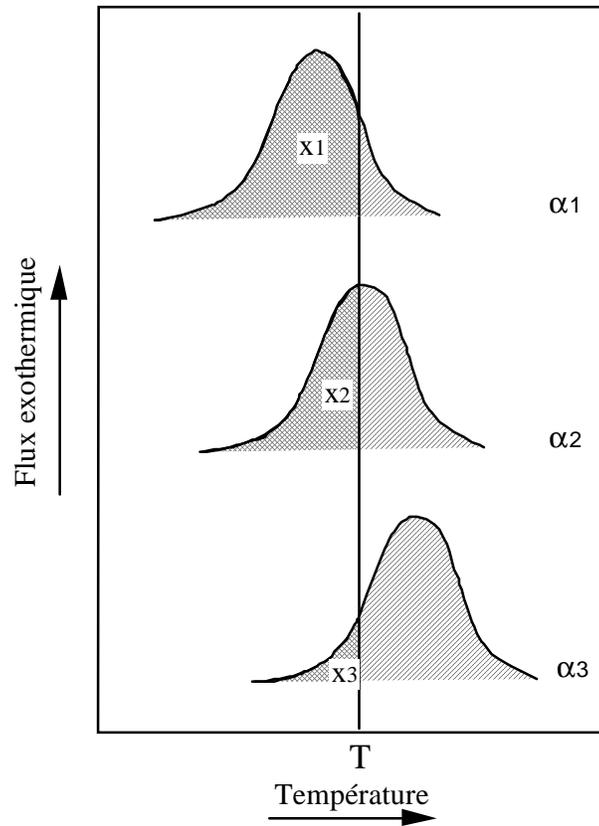


Figure III. 1 : Déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe.

Si on trace $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln\alpha)$, la pente de la droite donne alors la valeur de l'exposant n .

La valeur du coefficient d'Avrami rend compte du mécanisme de cristallisation, on trouvera dans le tableau III. I les valeurs possibles de n dans le cas général d'une croissance, que peut prendre n dans le cas d'une croissance cristalline tridimensionnelle contrôlée soit par l'interface (C.C.I), soit par la diffusion (C.C.D), ainsi que la signification physique de ces valeurs.

Tableau III. I – Valeurs du coefficient d'Avrami suivant le taux de nucléation

[J. W. CHRISTIAN, The theory of transformation in metals and alloys

2nd Ed. Pergamon, New-York (1971)].

| 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 |

III. 2. Résultats expérimentaux

Le tableau III. II regroupe les compositions des verres servant de support à l'étude des phénomènes de cristallisation.

Tableau III. II- Composition des échantillons étudiés.

| Acronyme | Composition | T _g (°C) | T _x (°C) | T _p (°C) | T _x -T _g |
|----------|---|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|
| APCYMg00 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ -10YF ₃ | 337 | 476 | 495 | 139 |
| APCYMg05 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ -10YF ₃ | 345 | 453 | 470 | 108 |
| APCYMg10 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 350 | 443-456 | 451-460 | 93 |
| APCYMg15 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ -10YF ₃ | 358 | 447 | 455 | 89 |

Pour la température T = 469°C, on obtient différentes fractions cristallisées x selon la loi de chauffe utilisée pour chaque composition sont représentés dans le tableau III. III, les courbes correspondantes sont représentées sur la figure III. 2.

Tableau III. III- Valeurs numériques permettant de déterminer le coefficient d'Avrami n , par la méthode pseudo isotherme pour les différentes compositions.

| Compositions | α ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | $\text{Ln}\alpha$ | x | $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-x))$ |
|--|--|-------------------|--------|------------------------------|
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ 10YF ₃ | 6 | 1.7917 | 0.5716 | -0.1652 |
| | 8 | 2.0794 | 0.2875 | -1.0818 |
| | 10 | 2.3025 | 0.2285 | -1.3493 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ 10YF ₃ | 8 | 2.0794 | 0.8925 | 0.8021 |
| | 10 | 2.3025 | 0.6080 | -0.0656 |
| | 20 | 2.9957 | 0.1756 | -1.6445 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ 10YF ₃ | 6 | 1.7917 | 0.5711 | -0.1666 |
| | 8 | 2.0794 | 0.2875 | -1.0818 |
| | 10 | 2.3025 | 0.2269 | -1.3573 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ 10YF ₃ | 6 | 1.7917 | 0.4487 | -0.5183 |
| | 8 | 2.0794 | 0.2149 | -1.4190 |
| | 10 | 2.3025 | 0.1230 | -2.0306 |

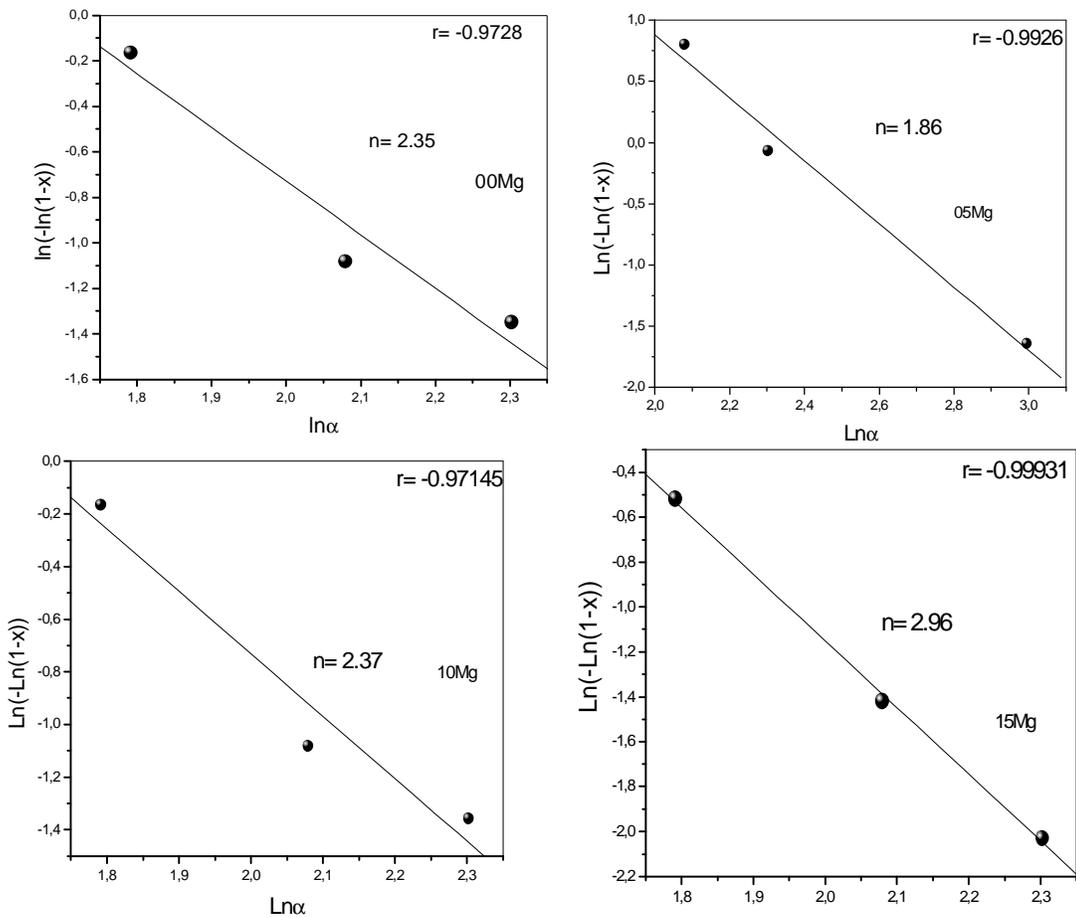


Figure III. 2 : Détermination du coefficient d'Avrami n par la méthode pseudo isotherme pour les différentes compositions.

Les valeurs numériques du coefficient d'Avrami calculé pour différentes températures sur les quatre échantillons, sont réunies dans le tableau IV. IV.

Tableau III. IV– Coefficients d'Avrami calculés à différentes compositions.

| Acronyme | Composition | n |
|----------|---|------|
| APCYMg00 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ -10YF ₃ | 2.35 |
| APCYMg05 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ -10YF ₃ | 1.86 |
| APCYMg10 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 2.37 |
| APCYMg15 | 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ -10YF ₃ | 2.96 |

III. 3. Discussion

Bien qu'il n'existe pas de règle absolue, on observe fréquemment que les verres les plus stables présentent un " n " faible. Cette faible valeur de n apparaît donc comme un indice probable de bonne stabilité.

On distingue habituellement deux situations pour le mécanisme de croissance selon qu'elle est contrôlée par la diffusion (CCD) ou que la vitesse de croissance de l'interface liquide / cristal est monotone : c'est alors la croissance contrôlée par l'interface (CCI). L'augmentation de n traduit une accélération de la cinétique de nucléation. Ceci suggère que le fibrage sera plus difficile, d'ailleurs il apparaît les verres présentant une valeur de n élevée par exemple supérieure à 4, sont difficiles à voir mêmes impossibles à fibrer.

Dans notre cas, les valeurs de n pour les verres 00 Mg, 05 Mg et 10 Mg sont comprises entre 1.5 et 2.5. On se situe donc dans un schéma de croissance cristalline tridimensionnelle contrôlé par la diffusion avec un taux de nucléation décroissant au cours de la dévitrification. Cela correspondant à une température plus proche du liquidus de la transition vitreuse, c'est-à-dire à un écart assez grand entre la température de cristallisation et celle de transition vitreuse, écart lui-même corrélé à la stabilité du verre.

Le verre de 30AlF₃-30PbF₂-15CdF₂-15MgF₂-10YF₃ présente une valeur de n > 2.5 montrant que les phénomènes de cristallisation qui suivent un schéma de croissance cristalline tridimensionnelle contrôlé par l'interface avec un taux de nucléation croissant.

IV. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION E_a APPARENTE A LA RECRISTALLISATION

IV. 1. Méthode de Kissinger et Ozawa

Dans ce type d'étude, la température de l'échantillon varie linéairement en fonction du temps, les transformations subies par l'échantillon étant enregistrées en fonction de la température.

Ces deux méthodes, utilisées pour déterminer E_a , reposent sur l'étude de l'évolution de la position du sommet du pic de cristallisation T_P pour différentes lois de chauffe α .

Dans ce dernier cas les pics de cristallisation doivent se chevaucher, ce qui limite parfois le choix des vitesses de chauffe utilisables.

La loi générale applicable est donnée par KEMENY et SESTAK [52-53] :

$$|-\ln(1-x)|^{\frac{1}{n}} = \int_0^t k(T(t')) dt' \quad (7)$$

Comme $T = T_0 + \alpha t$ et que $k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$; la substitution de t pour T d'une part, et

de k par sa valeur d'autre part, conduit à l'expression suivante :

$$|-\ln(1-x)|^{\frac{1}{n}} = \frac{k_0 E_a}{R\alpha} \int_{\frac{E_a}{RT_0}}^{\infty} e^{\frac{-E_a}{RT}} \frac{d\left(\frac{E_a}{RT}\right)}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2} \quad (8)$$

Cette dernière intégrale est de la forme :

$$\int_{y_0}^y \frac{e^{-y}}{y^2} dy \quad (9)$$

et peut être approximée de deux façons :

à partir de l'expression donnée par M. ABRAMOVITZ et I. E. STEGUN [54] qui conduit, en se limitant aux premiers termes du développement, à :

$$\frac{1}{n} \ln(-\ln(1-x)) = \ln \frac{k_0 R}{E} + \ln \frac{T^2}{a} - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

ou à partir du polynôme de DOYLE [55], alors

$$\frac{1}{n} \ln(-\ln(1-x)) = \ln \frac{k_0 R}{a R} + 2 \ln \frac{E}{RT} \quad (11)$$

On peut ensuite considérer et on le vérifiera, que la fraction cristallisée x est constante au sommet du pic, indépendamment de la vitesse de chauffe [56-57]. On remarque aussi que la vitesse de cristallisation dx / dt passe par un maximum au sommet du pic. En prenant les dérivées premières de ces deux équations, on obtient des relations qui conduisent respectivement aux formules de :

-Méthode de Kissinger :

$$\left\| \frac{d \left(\frac{a}{T^2 p} \right)}{d \left(\frac{1}{T p} \right)} \right\| = - \frac{E}{R} \quad (12)$$

-Méthode de Ozawa :

$$\left\| \frac{d (\ln a)}{d \left(\frac{1}{T p} \right)} \right\| = - \frac{E}{R} \quad (13)$$

avec :

x : fraction cristallisée (sans dimension)

T_p : température du sommet du pic de cristallisation (K)

α : vitesse de chauffe (K / min)

E_a : énergie d'activation apparente décrivant l'ensemble du processus de recristallisation (KJ / mol)

R : constante des gaz parfaits (J / K. mol)

IV. 2. Résultats expérimental

On a choisi de calculer l'énergie d'activation pour des vitesses de chauffe variant entre 2 et 20 K/min.

Les tableaux III. V- III. VIII rassemblent les différentes valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation. Les droites sont représentées sur les figures IV. 3 – IV. 4.

Les valeurs des énergies d'activation des échantillons sont réunies dans le tableau IV. IX.

Tableau III. V – Données numériques pour la détermination de l'énergie d'activation du verre APCYMg 00 par les méthodes non isothermes.

| α (Kmin ⁻¹) | T_p (K) | $10^3/T_p$ (K ⁻¹) | $\text{Ln}\alpha$ | $\text{Ln}(\alpha/T_p^2)$ |
|--------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 2 | 712 | 1.404 | 0.693 | -12.443 |
| 4 | 721 | 1.386 | 1.386 | -11.774 |
| 6 | 726 | 1.377 | 1.791 | -11.383 |
| 8 | 729 | 1.371 | 2.079 | -11.103 |
| 10 | 733 | 1.364 | 2.302 | -10.891 |
| 20 | 742 | 1.347 | 2.995 | -10.222 |

Tableau III. VI – Données numériques pour la détermination de l'énergie d'activation du verre APCYMg 05 par les méthodes non isothermes.

| α (Kmin ⁻¹) | T _p (K) | 10 ³ /T _p (K ⁻¹) | Ln α | Ln(α /T _p ²) |
|--------------------------------|--------------------|--|-------------|---|
| 2 | 705 | 1.418 | 0.693 | -12.423 |
| 4 | 717 | 1.394 | 1.386 | -11.763 |
| 6 | 723 | 1.383 | 1.791 | -11.375 |
| 8 | 728 | 1.373 | 2.079 | -11.101 |
| 10 | 732 | 1.366 | 2.302 | -10.888 |
| 20 | 744 | 1.344 | 2.995 | -10.228 |

Tableau III. VII – Données numériques pour la détermination de l'énergie d'activation du verre APCYMg 10 par les méthodes non isothermes.

| α (Kmin ⁻¹) | T _p (K) | 10 ³ /T _p (K ⁻¹) | Ln α | Ln (α /T _p ²) |
|--------------------------------|--------------------|--|-------------|--|
| 2 | 712 | 1.404 | 0.693 | -12.443 |
| 4 | 724 | 1.381 | 1.386 | -11.783 |
| 6 | 733 | 1.364 | 1.791 | -11.402 |
| 8 | 740 | 1.351 | 2.079 | -11.133 |
| 10 | 743 | 1.345 | 2.302 | -10.918 |
| 20 | 762 | 1.312 | 2.995 | -10.276 |

Tableau III. VIII – Données numériques pour la détermination de l'énergie d'activation du verre APCYMg 15 par les méthodes non isothermes.

| α (Kmin ⁻¹) | T _p (K) | 10 ³ /T _p (K ⁻¹) | Ln α | Ln(α /T _p ²) |
|-----------------------------------|-----------------------|---|-------------|---|
| 2 | 705 | 1.418 | 0.693 | -12.423 |
| 4 | 716 | 1.396 | 1.386 | -11.761 |
| 6 | 720 | 1.388 | 1.791 | -11.366 |
| 8 | 724 | 1.381 | 2.079 | -11.090 |
| 10 | 728 | 1.373 | 2.302 | -10.878 |
| 20 | 736 | 1.358 | 2.995 | -10.206 |

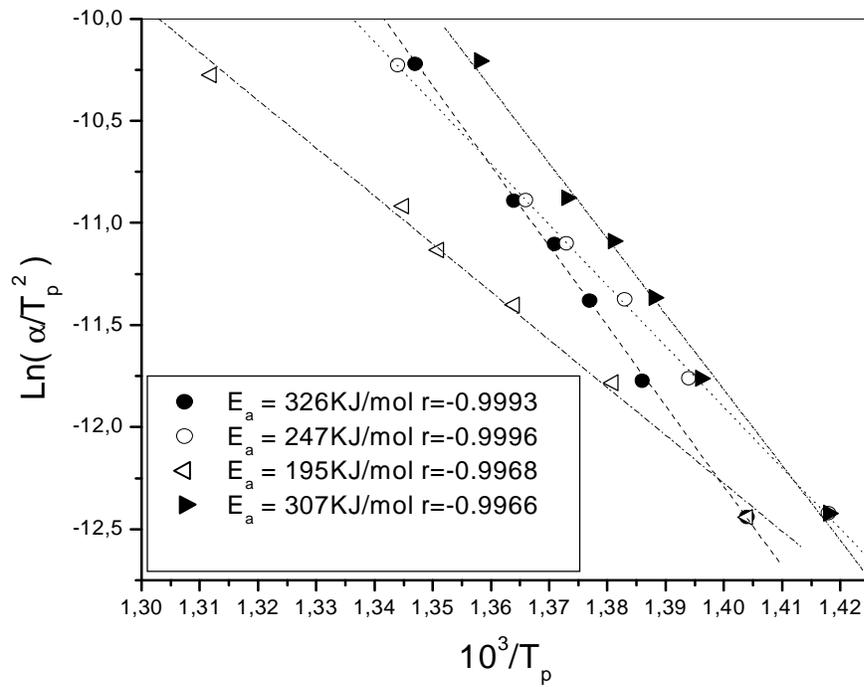


Figure III. 3 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de cristallisation selon la méthode de Kissinger.

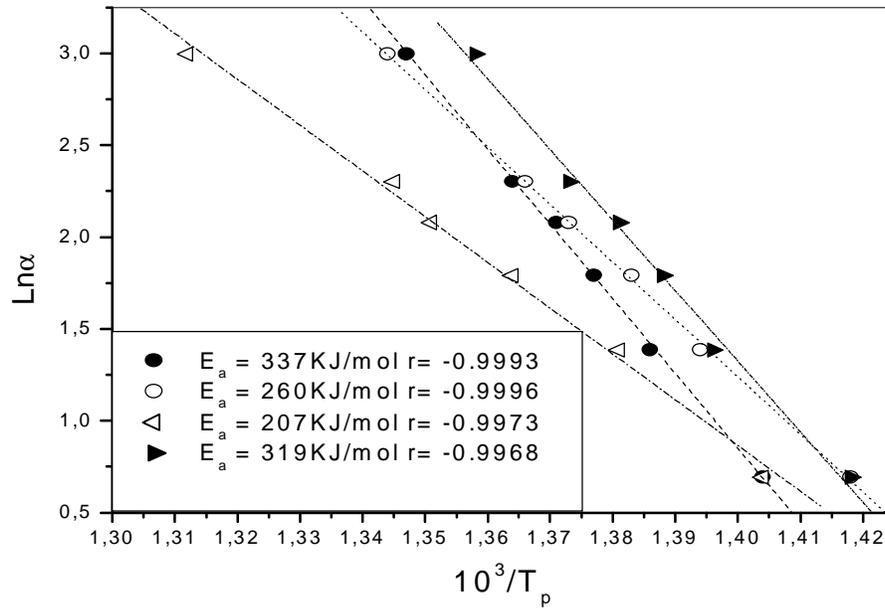


Figure III. 4 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de cristallisation selon la méthode de Ozawa.

Tableau III. IX – Valeurs des énergies d’activation déterminées par les méthodes de Kissinger et Ozawa.

| Compositions | E_a (kJ/ mol) | |
|---|-----------------|-------|
| | Kissinger | Ozawa |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -30CdF ₂ -00MgF ₂ -10YF ₃ | 326 | 337 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -25CdF ₂ -05MgF ₂ -10YF ₃ | 247 | 260 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -20CdF ₂ -10MgF ₂ -10YF ₃ | 195 | 207 |
| 30AlF ₃ -30PbF ₂ -15CdF ₂ -15MgF ₂ -10YF ₃ | 307 | 319 |

IV. 3. Discussion

La valeur de l’énergie d’activation constitue le second paramètre cinétique majeur. Bien qu’il soit difficile de lui assigner une signification physique absolue, il est généralement admis que cette énergie d’activation est la même que celle qui régit l’évolution de la viscosité avec la température.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en accord. Les valeurs des énergies d’activation E_a calculée par la méthode de Ozawa sont légèrement supérieures pour l’ensemble des verres étudiés.

Les valeurs de l’énergie d’activation E_a obtenues sont situées dans la fourchette 195-326 KJ/mol, ces valeurs semblent refléter une tendance à la dévitrification comparable à celle du verre standard ZBLAN [15] (197KJ/mol) et inférieure à celle du verre ZBLA [59] (397KJ/mol). De nombreuses études ont montré que plus l’énergie d’activation apparente d’un verre est faible, plus il est stable [58].

L’écart entre les deux valeurs n’est peut être pas seulement dû aux approximations théoriques et aux incertitudes expérimentales. En effet, on sait que l’évolution de la viscosité ne suit pas une loi d’Arrhenius et donc que son énergie d’activation varie suivant la température, atteignant des valeurs élevées au voisinage de T_g et des valeurs faibles vers le liquidus. Or, dans la méthode non isotherme, la cristallisation survient à des températures plus élevées ; il est donc logique que la valeur de l’énergie d’activation apparente soit abaissée.

Donc l’incorporation de Mg dans la matrice de base conduit à une diminution de l’énergie d’activation et donc à l’augmentation de la stabilité du verre à un certains

pourcentage du fluorure de magnésium et remonte rapidement France ; ce dernier point est intéressant car la différence observée de 195KJ/mol à 307KJ/mol exprime un accroissement de la stabilité du verre qui correspond aux observations expérimentales, ces résultats sont représentés graphiquement dans la figure IV. 5.

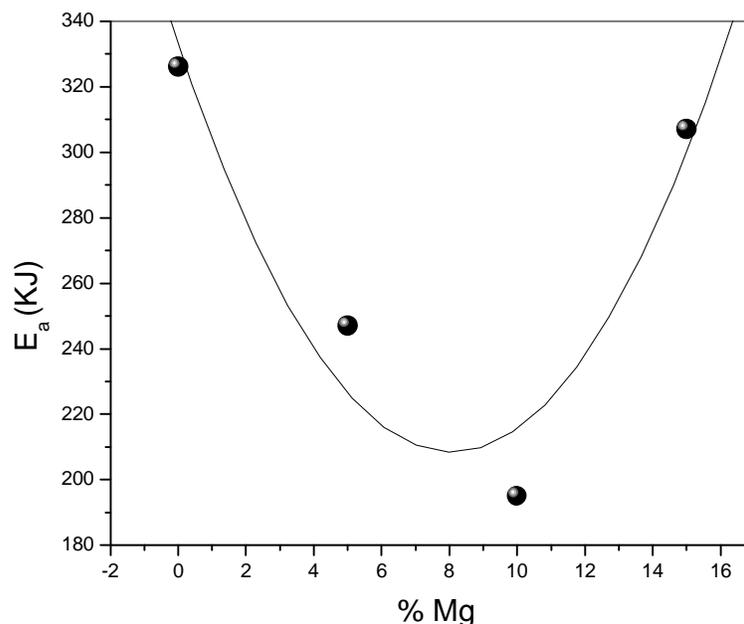


Figure III. 5 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du % MgF_2

V. CONCLUSION

La dévitrification de quatre verres de fluoroaluminates de formulation complexe a été étudiée en utilisant des procédures non isothermes. On a ainsi pu déterminer la valeur de l'exposant d'Avrami n et celle de l'énergie d'activation apparente E_a à la cristallisation. Les valeurs de n inférieures à 3 et celles de E_a sont cohérentes avec l'assez bonne résistance de ces verres à la recristallisation lors de l'étape de coulée et de solidification. Ils apparaissent donc propices à des essais d'élaboration de préformes et de fibres optiques.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, on a optimisé et caractérisé des compositions vitreuses ainsi de nouvelles matrices. Pour atteindre ces objectifs, notre étude a été consacrée à l'obtention de verres à base de fluorures d'aluminium et d'yttrium assez stables vis-à-vis de la dévitrification et de très haute qualité optique pour permettre la fabrication des préformes, puis des fibres optiques. Les caractéristiques fondamentales de ces verres en font des matériaux de choix pour des fibres destinées à la thermométrie et au couplage aux lasers de puissance CO.

En préambule à cette étude nous avons commencé par une étude fondamentale du système ternaire AlF_3 - MF_2 - YF_3 avec $M = Mg, Ca, Ba, Sr, Cd, Pb$ et Zn . Nous avons aussi amélioré la stabilité du verre par une démarche, qui a été de sélectionner des fluorures possédant une certaine aptitude vitrificatrice ou stabilisatrice, en l'occurrence PbF_2 , CdF_2 ..., et de les introduire dans un verre déjà assez stable. Des résultats concluants ont été obtenus par optimisation des rapports entre les constituants de la matrice, mais également, par des explorations systématiques avec les fluorures les plus variés. De nombreuses compositions correspondant à des verres stables ont été isolées.

L'incorporation de magnésium a permis de synthétiser de nouveaux verres présentant une stabilité accrue. Cette substitution a une influence sensible sur les propriétés physiques et optiques. Cette influence peut être positive, une diminution de la vitesse de cristallisation.

Un étude exhaustive des systèmes dérivés des précédents et riches en alcalins terreux ont été explorés.

Les propriétés physiques de ces verres ont été étudiées. L'influence de certains paramètres de composition a été précisée et on donne les caractéristiques physiques des principaux verres standards. L'étude de la résistance chimique a été effectuée à différente température.

L'étude de la dévitrification, paramètre critique pour le fibrage, a été menée à l'aide de la méthode non isotherme. La valeur de l'énergie d'activation et celle de l'exposant d'Avrami ont été calculées. Tous ces résultats nous ont servi à comparer les différents types de verres et préciser leurs potentialités d'utilisation.

La qualité des matériaux étudiés durant cette thèse apparaît suffisants pour donner lieu à de futurs développements. Ainsi dans le cadre de la réalisation de fibres optiques, la liste des composés d'additions testés dans ce travail, sera utile pour la constitution de couples verre de cœur verre de gaine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids, 184 (1995)103.
- [2]- M. Poulain & M. Poulain , Mater.Sci. Forum, 32-33 (1988) 137.
- [3]- S.Shibata, M. Horiguchi, K . Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamori & T. Manabe, Electron. Lett., 17 (1981) 775.
- [4]- T. Kanamori & S. Shigeki, Jpn . Appl. Phys., 25 (1986) L468.
- [5]- S. F. Carter, M. W. Moore, D. Szebesta, J. R. Williams, D. Ranson & P. W. France, Electron. Lett., 24 (1988) 28.
- [6]- W. C. Miniscalco, L. j. Andrews, B. A. Thomppson, R. S. Quimby, L. J. B. Vacha & M. G. Drexhage, Electron. Lett., 24 (1988) 28.
- [7]- Y. Ohishi, T. Kanaori & S. Takahashi, Jpn. Appl. Phys., 30 (7b) (1991) L1282.
- [8]- K. H. SUN and M. L. HUGGINS, Fluoride de Glasses, U. S. Patent n° 2.511.224 (15/12/1944) étendu en France le 14/12/1945 sous le titre Verres d'Optique aux Fluorures, n° 919.006.
- [9]- M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas and P. Brun, Mater. Res. Bull., 10 (1975) 243.
- [10]- M. Poulain, M. Chanthanasinh and J. Lucas, Mater. Res. Bull., 12 (1977) 151.
- [11]- w. C. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glasses, J. Am. Chem. Soc., 545 (1932) 3480.
- [12]- K. H. Sun and T. E. Caller, Fluoride Glasses, U. S. Patent n° 2.466.506 (06/04/1946).
- [13]- A. Lecoq, M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids, 41 (1980) 209.
- [14]- S. Mitachi, P. Tick, Mat. Sci. Forum., 32-33 (1988) 197.
- [15]- A. Lecoq, M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids, 44 (1981) 209.
- [16]- K. Ohsawa, T. Shibata, J. Lightwavetech., LT-25 (1984) 602.
- [17]- S. Takahashi, S. Shibata, T. Kanamori, S. Mitachi and T. Manabe, Phys. Fiber. Optics., 2 (1981) 74.
- [18]- M. Poulain, Nature., 293 (1981)279.
- [19]- C. M. Baldwin and J. D. Mackenzie, J. Amer. Ceram. Soc., 62 (1979) 537.
- [20]- J. Portier, B. Tanguy, B. Tsobgny, J. J. Videau, C. R. Acad. Sci., 307 (1988) 489.
- [21]- J. Portier, B. Tanguy, B. Tsobgny, J. J. Videau, C. R. Acad. Sci., 366 (1988) 1221.
- [22]- M. Poulain and J. Lucas, Verres Réfractaires., 32 (1978) 505.

- [23]- J. P. Miranday, C. Jacobani, R. Depape –French Pat 239681 (1979) et U. S. Pat 4.328.318.
- [24]- G. Fonteneau, F. Lahaie, J. Lucas, Mater. Res. Bull., 15 (1983) 749.
- [25]- M. Matecki, M. Poulain, M. Poulain, Mater. Res. Bull., 16 (1981) 749.
- [26]- C. Benhamidèche, A. Boutarfaia, O. Rastoix and M. Poulain, First international Symposium Non crystalline Solids in Brazil 20-23 Août 2001.
- [27]- J. J. Videau, B. Dubois, J. Portier C. R. Acad. Sci., 297 Série II (1983) 483.
- [28]- N. Awiault, J. Guéry, A. M. Mercier, C. Jaccoboni, R. Depape, Mater. Res. Bull., 20 (1985) 309
- [29]- A. Soufaine and M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids., 161 (1983) 206.
- [30]- M. Saad and M. Poulain, Mater. Sci. Forum., 19-20 (1987) 11.
- [31]- A. J. Bruce, Halide Glasses for Infrared Fibers, Applied Sciences 123 R. M. Almeida (Martinus. Nijhoff, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1987) 149.
- [32]- A. G. Clare and J. M. Parker, Physics. Chem. Glasses., 30 (1989) 205.
- [33]- L. G. Van Uitert, J. Appli. Phys., 50 (1979) 8052.
- [34]- R. S. Rove, G. Rosmen and C. G. Byne, Proc. 9 th Int. Synp. On Non-Oxide glasses, Hangzhou, China, May (1994) 108
- [35]- P. Baniel and A. Koder, Mater. Sci. Forum., 19-20 (1987) 33.
- [36]-M. Poulain, M. Poulain and M. Matecki, Mat. Res. Bull., 16 (1981)555.
- [37]-D. Tregcoat, Halide Glasses for Infrared Fiberoptics, Applied Sciences 123 R. M. Ameila (Martinus Nijhoff, Dordrecht / Boston / Lancaster, 1987) 331.
- [38]- D. Tréogat, Thèse de l'université de Rennes 1, (1985).
- [39]- A. Soufiane, Thèse de doctorat de l'université de Rennes 1, (1992).
- [40]- C. T. Moynihan, S. R. Loehr, Mat. Sci. Forum, 32-33 (1988) 243.
- [41]- A. B. Seddon, in critical. Reports on Applied chemistry, V. 27, "Fluoride glasses" PP 156, Edited by Alan. E. comyns, Published on behalf of the society of chemical. Industry by J. Willey & Sons.
- [42]- H. Scholze, le verre, nature, structure et propriétés, Institut du verre (Paris, 1980).
- [43]- M. Avrami, J. Phys. Chem. 7 (1939) 1103.
- [44]- M. Avrami, J. Phys. Chem. 8 (1940) 212.
- [45]- M. Avrami, J. Phys. Chem. 9 (1941) 177.
- [46]- H. Yinnon and D. R. Uhlman, J. Non-Cryst Solids 54 (1983) 253.
- [47]- T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 188.
- [48]- T. Ozawa, Polymer. 12 (1971) 150.

- [49]- H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand. 57 (1956) 217.
- [50]- H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
- [51]- H. E. Kissinger, Analytical. Chem. 12 (1960) 252.
- [52]- T. Kemeny and J. Sestak, Thermochemica Acta 110 (1987) 113.
- [53]- T. Kemeny et L. Granasay, J. Non-Cryst. Solids 68 (1983) 193
- [54]- M. Abramovitz and I. E. Stegun, Handboko of Mathematical Functions (Dover, N. Y., 1972).
- [55]- C. D. Doyle, J. Appl. Poly. Sci. 6 (1962) 639.
- [56]- D. R. Mac Farlane, M. Poulain et M. Matecki, J. Non-Cryst. Solids 64 (1984)351
- [57]- J. A. Augus et J. D. Bennett, J. Therm. Anal 13 (1978) 283.
- [58]- C. T. Moynihan, D. L. Gavin, K. H. Chang, A. T. Bruce, M. G. Drexhage, O. H. El Bayoumi, Glastech. Ber., 56K, (1983) 862.
- [59]- F. Smektala, Thèse de doctorat, université de Rennes I (1991).
- [60]- A. Lecoq & M. Poulain, *Verres réfract.*, 34 (1980) 333.
- [61]- R. Lebullenger, Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes 1, (1994).
- [62]- C. Benhamidéche, A. Boutarfaia, M. Poulain, J. Alloys. Compounds., 366 (2004) 233.