

1. Le verre

1. 1. Définition

Plusieurs définitions ont été proposées pour un verre. On peut le considérer comme un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu. Lors de ce refroidissement, il acquiert les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin à longue distance et sans périodicité dans l'arrangement des atomes. Cette définition n'est pas générale car il existe des solides qui ne sont pas des verres comme par exemple les gels et répondent à cette définition. Ce qui a permis à Tammann(1939) [1] de postuler l'existence d'un état vitreux, et on peut définir le verre comme un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.

Ce phénomène de transition vitreuse est caractéristique des matériaux indépendamment de leur formulation chimique ou de leur mode de préparation. On notera que, quelle que soit la température, l'enthalpie du verre est toujours supérieure à celle du cristal. L'état vitreux est donc un état métastable de la matière et seules des barrières cinétiques empêchent l'évolution du matériau vers un état stable.

1. 2. Formation d'un verre

Le procédé consiste à faire une fusion complète d'un mélange de composés, généralement cristallins, suivi d'un refroidissement assez rapide pour éviter la cristallisation.

La plupart des composés minéraux donnent par fusion, des liquides qui ont une viscosité faible (quelques centpoises). Ces liquides cristallisent en fondant. Tandis que d'autres ont une viscosité élevée de l'ordre de 10^5 à 10^7 poises. Ces derniers, au cours du refroidissement de leurs liquides fondus peuvent éviter la cristallisation à une température située au dessus du point de fusion. La Viscosité augmente progressivement au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à solidification du liquide. Lorsqu'un liquide se fige sans cristallisation, on dit qu'il forme un verre, c'est-à-dire qu'il a vitrifié ou il est à l'état vitreux.

1. 3. L'état vitreux

Lorsqu'on refroidit un liquide, en général, son volume diminue. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion T_f , une cristallisation avec diminution du volume. Si la température diminue encore, le volume diminue mais avec un coefficient de dilatation plus faible ; en d'autres termes, le coefficient de dilatation du cristal est plus faible que celui du liquide (figure 1.1a).

La figure 1. 1 permet de comprendre la formation d'un verre [2]. Partant de la phase liquide à haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante.

Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g –plus exactement la température fictive- est définie comme l'intersection des courbes $V(T)$ extrapolées à partir du liquide et du verre solide. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1. 1b).

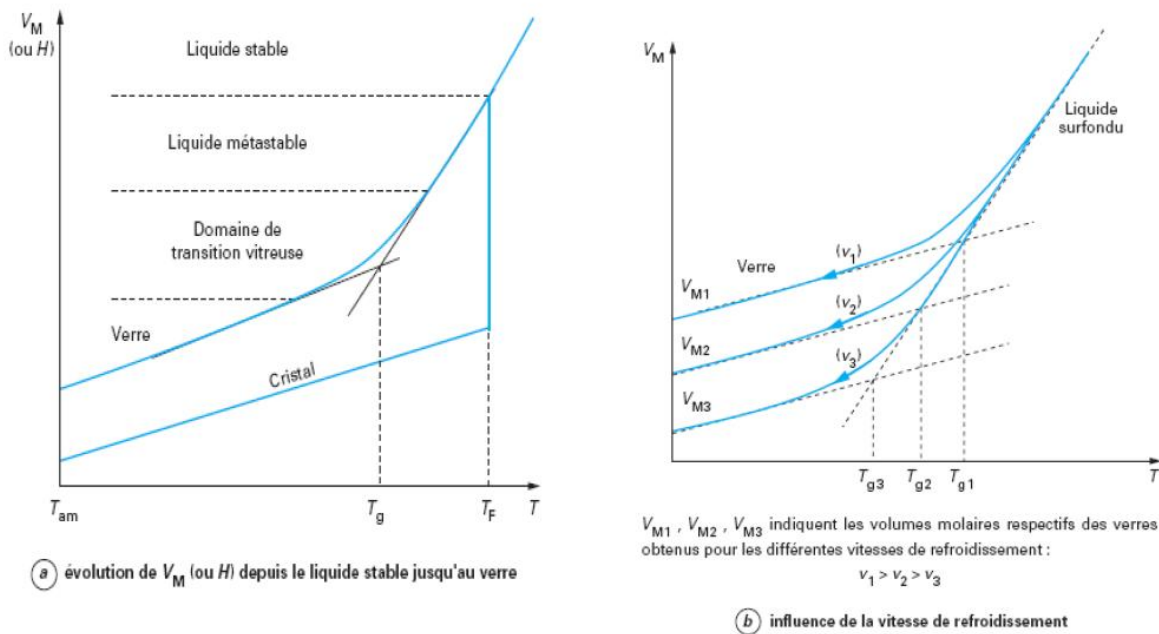


Figure 1.1. Phénomène de transition vitreuse

1. 4. Structure du verre

Différentes hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation ont été élaborées.

❖ Structure selon V. M. Goldschmidt

D'après ses recherches et études sur les cristaux, Goldschmidt postule qu'il existe des verres oxydes mono composants en calculant la valeur du rapport des rayons cationiques et anioniques au rapport :

$$R_g = \frac{R_c}{R_a} \quad (1)$$

- Si les valeurs de R_g sont élevées (supérieures à 0,30), la vitrification est difficile.
- Si les valeurs de R_g sont faibles la vitrification est facile, et on obtient des verres.

❖ Structure selon Zachariasen

L'hypothèse de Zachariasen [4] repose sur le constat : la différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition doit être faible. Considérons par exemple, le tétraèdre $[\text{SiO}_4]$ dans les silicates. Dans le cristal ces tétraèdres sont ordonnés régulièrement (figure 1. 2a), tandis que dans le verre ils forment un réseau désordonné (figure 1. 2b). Après ce constat, Zachariasen a posé les quatre conditions suivantes de formation des verres d'oxydes :

- a) la coordinence du cation doit être petite ;
- b) un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations ;
- c) les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces ;
- d) trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de type R_2O_3 , RO_2 , et R_2O_5 , ce qui, par exemple, est confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 .

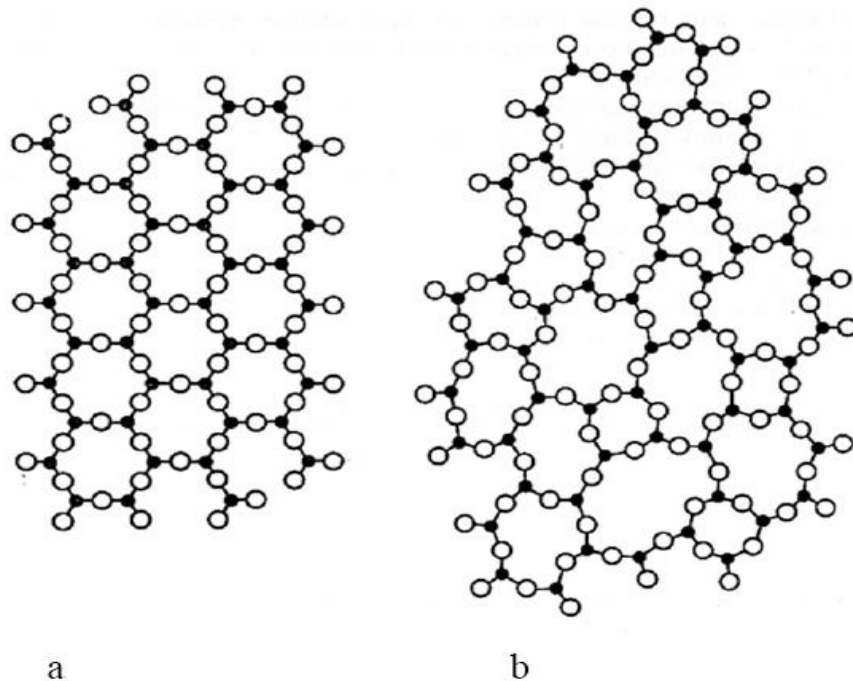


Figure 1.2 : Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (● : Si, ○ : Oxygène).

❖ Structure selon M. Poulain

M. Poulain a posé en 1989 un nouveau modèle de structure des verres multi composants halogénés [5]. Il postule que le verre est un empilement compact mixte anionique et cationique. Les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient en raison des répulsions électrostatiques. D'autres parts ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. M. Poulain propose le critère suivant :

$$2.5 < \frac{F_c}{F_a} < 10 \quad (2)$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tab 1. 1)

La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

Tab 1. 1. Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F_c/F_a	9.6	6	6.1	4.8

1. 5. Types de verre

1. 5. 1. Verres naturels

Sont des verres possédants une composition voisine de celle des verres industriels courants. On les trouve dans les roches éruptives en proportion plus ou moins élevées. Ils sont à base de silice SiO₂, et de Na₂O et CaO.

1. 5. 2. Verres synthétiques

1. 5. 2. 1. Verres d'oxydes

La grande majorité des verres comprend l'oxygène comme anion, lequel agit comme agent pontant dans les liaisons. La coordinence établie dépend du rapport des rayons cation : ion oxygène.

Le verre de silice occupe, par sa composition et ses applications techniques, une position remarquable parmi les verres d'oxydes.

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5 μm , leur T_g supérieure à 1000°C. Ils présentent aussi une grande stabilité thermique et sont très résistants à la corrosion.

Les principaux oxydes formateurs de verres sont SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 et P_2O_5 [6]. Ils peuvent vitrifier seuls.

L'anhydride phosphorique P_2O_5 comme les trois autres oxydes, est un formateur de réseau vitreux dont les tétraèdres PO_4 constituent la base de l'ossature du réseau. A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il est associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement [7, 8].

Les verres d'oxydes lourds tels que GeO_2 [9], As_2O_3 [10], Sb_2O_3 [11], TeO_2 [12], ont aussi des propriétés remarquables. Ils possèdent des indices de réfraction élevés et une large transmission dans l'infrarouge jusqu'à 6-7 μm [11]. Ils sont utilisés comme guide d'ondes pour la transmission des signaux. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, ces oxydes sont utilisés comme matrice laser ou comme amplificateur optique.

1. 5. 2. 2. Verres de chalcogénures

La vitrification de As_2S et GeS_2 est connue depuis fort longtemps et les études générales ou approfondies de Pearson [13], Hilton [14], Plumet [15], contiennent de nombreux autres résultats. Quelques-uns de ces verres ont un intérêt industriel à cause de leurs propriétés optiques ou électriques spéciales.

On a obtenu de nombreux verres dont la structure est à coordinence 3, par exemple les verres d' As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , et constitués, comme B_2O_3 , de lamelles ondulées. Les verres qui dérivent de GeS_2 ou de GeSe_2 de coordinence 4 ont une structure à base de tétraèdres

désordonnés. D'une manière générale, on peut dire que la tendance à la vitrification diminue lorsque la masse atomique de l'anion augmente, car le caractère métallique de la liaison croît. Douglas a pu obtenir un verre avec un mélange ZnS-BaS de rapport molaire 1/1, mais non avec CaS dont la température de liquidus est trop élevée et non plus avec Na₂S qui abaisse trop la viscosité.

Il existe cependant des verres de chalcogénures qui ne sont constitués que d'un seul élément. Le sélénium pur vitreux est connu depuis longtemps. La raison de la vitrification réside dans le fait que la longueur de chaînes de Se augmente continuellement lorsque la température baisse, ce qui fait croître la viscosité de plus en plus jusqu'à ce que T_g soit atteinte à 31°C.

1. 5. 2. 3. Verres de fluorures

Dés 1926, Goldschmidt a fait le rapprochement du point de vue structural entre les variétés cristallines de SiO₂ et de BeF₂ pour lesquelles les rayons des cations et des anions concordent largement ; La différence essentielle est que, pour BeF₂, les valences sont moitié de celles de la silice. On peut donc considérer BeF₂ comme un modèle à liaisons moins fortes de SiO₂. Il existe à côté des composés purs, de nombreux autres composés cristallins analogues, mais aussi, d'après Goldschmidt, le verre modèle BeF₂ qui, comparé au verre de silice, présente une structure moins rigide avec $\log \eta < 2$ à la température du point de transformation du verre de silice.

La découverte récente des verres de fluorozirconates [16], a ouvert la voie à de très nombreuses études centrés sur les propriétés optiques de ces nouveaux matériaux [17, 18, 19, 20].

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires ZrF₄-BaF₂ [16] auxquels on a incorporé des fluorures MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). ZrF₄ agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF₆, ZrF₇, ZrF₈. L'ion Ba²⁺ brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas BaF₂ joue le rôle de modificateur. Pour ces verres le rapport anion/cation est deux fois supérieur à celui des verres oxydes. Les températures caractéristiques pour un verre standard, sont : T_g = 320°C, T_p = 450°C, T_f = 550°C.

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN (53ZrF₄-20BaF₂-4LaF₃-3AlF₃-20NaF) [21], remarquable par sa faible vitesse de refroidissement et sa bonne stabilité thermique, et présentant une large transmission dans l'infrarouge, utilisés pour le fibrage optique [22].

2. Synthèse des verres

2. 1. Introduction

Beaucoup de critères et conditions sont à considérer avant de procéder à l'élaboration d'un verre : le type de verre voulu, la qualité des produits de départ, le creuset approprié, les échanges qui peuvent se produire avec l'atmosphère pendant la fusion des constituants avant l'obtention du verre.

Les verres fluorés présentent des limites à l'utilisation :

- ils sont sensibles à la corrosion par l'eau qui provoque la dégradation de leurs propriétés optiques.
- la présence de métaux de transition et de terre rares, empêche d'atteindre de très faibles atténuations optiques dans l'infrarouge moyen.

2.2. Produits de départ

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de nos verres proviennent, pour l'essentiel, des fournisseurs habituels des laboratoires de recherche : PROLABO, MERCK-BDH, FLUKA. On a été amené à utiliser des produits d'usage industriel dans le cas des composés onéreux tels que le bi fluorure d'ammonium et le fluorure de zinc.

Les produits utilisés pour la synthèse des verres fluorés et sulfophosphatés sont : HfO_2 , Y_2O_3 , SrF_2 , BaF_2 , NaF , CaF_2 , CdF_2 , LaF_3 , AlF_3 , ZnF_2 , PbF_2 , NaPO_3 , KHSO_4 , NaCl , NaBr , KCl , KBr , ZnCl_2 , PbCl_2 , CdCl_2 , CH_3COOLi .

Le tableau 1. 3 récapitule la nature et l'origine des principaux produits utilisés.

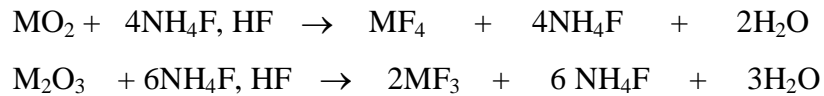
Tableau 1. 3 Origine et qualité des produits de départ utilisés

Produit	Fournisseurs	qualité
HfO ₂	CEZUS	Qualité optique
Y ₂ O ₃	RHONE POULENC	99,9%
La ₂ O ₃	Prolabo	Rectapur
NaBr	Prolabo	99%
SrF ₂	STEM Chemicals	99%
KCl	Prolabo	R.P Normapur
BaF ₂	ACROS	99%
NaF	Prolabo	R.P Normapur
NaCl	Prolabo	99.5%
CdF ₂	Fulka AG	>95%
CdCl ₂	Prolabo	Rectapur
AlF ₃	Central Glass	suprapur
CH ₃ COOLi	JANSSEN CHIMICA	99.5%
ZnF ₂	JANSSEN CHIMICA	99.5%
KHSO ₄	Prolabo	GPR Rectapur
PbF ₂	Merck	Optipur
CaF ₂	Merck	97%
ZnCl ₂	AVOCADO	98%
NH ₄ F, HF	Prolabo	
NaPO ₃	Prolabo	Rectapur

2. 3. Mode opératoire

Les verres fluorés sont préparés à partir de fluorures et d'oxydes, ces derniers étant fluorés par du bi fluorure d'ammonium. Partant de quantités calculées, on ajoute un excès d'agent fluorant, NH₄F, HF [23]. Le bi fluorure d'ammonium est utilisé en excès pour assurer une fluoration totale des oxydes [24]. En pratique, on prend environ une fois et demie la masse

des oxydes. Le mélange est alors introduit dans un creuset de platine et porté à une température voisine de 300°C. La transformation des oxydes en fluorures se fait selon le schéma réactionnel suivant :



Après la fluoration, le mélange est porté à une température voisine de 500°C pour éliminer l'excès de NH_4F , HF puis chauffé jusqu'à la fusion totale des poudres. Le mélange doit être porté jusqu'à une température permettant l'homogénéisation du bain.

Finalement, le liquide préalablement 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. Les verres possédants une forte tendance à la cristallisation sont trempés entre deux pièces métalliques.

Un recuit thermique de l'échantillon vitreux est réalisé pendant plusieurs heures. Il est suivi d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante. Ceci permet d'éliminer toutes les contraintes mécaniques résultant de la coulée. Après recuit, les échantillons sont taillés et polis afin de procéder aux différentes caractérisations physiques.

Le même procédé est suivi pour la synthèse de verres de KHSO_4 et NaPO_3 , mais on utilise plutôt un creuset en silice car il n'ya pas de fluoration. Remarquons que ces verres sont très sensibles à l'humidité.

2. 4. Préparation des échantillons vitreux.

Les échantillons doivent être préparés spécifiquement pour les mesures physiques. Des masses de 1 à 5g sont préparées selon la caractérisation qu'on voudrait effectuer, exploration ou caractérisation du verre.

Il faut que les échantillons aient subi un recuit assez long pour que les contraintes internes dues à la coulée aient été évacuées. En effet, ces contraintes internes peuvent fausser les mesures.

Les échantillons sont taillés et polis jusqu'au grain 4000, leurs faces doivent être parallèles et leur épaisseur de l'ordre du mm ou plus.

Pour les verres de KHSO_4 et NaPO_3 on utilise de l'éthanol lors du polissage parce que ces verres sont sensibles à l'eau.

3. Mesures physiques

3. 1. Mesures thermiques

3. 1. 1 Analyse thermique différentielle

Le verre est défini comme un liquide surfondu figé. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température donnée appelée température de transition vitreuse T_g . La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci, le verre est mou. La mobilité ionique est alors non négligeable. De ce fait, les différents constituants du verre pourront migrer dans la phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable : les 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 laquelle s'opère cette transformation est notée T_f .

L'analyse calorimétrique différentielle(D.S.C) d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau. La figure 1.3 présente une courbe D.S.C typique d'un verre avec :

T_g : température de transition vitreuse

T_x : température de début de cristallisation

T_p : température au sommet de l'exotherme de cristallisation

T_f : température de fusion

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 et la tangente au point d'inflexion de la courbe.

Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un D.S.C. S220 SEIKO INSTRUMENTS. La loi de chauffe régissant la montée en température du four d'analyse est de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

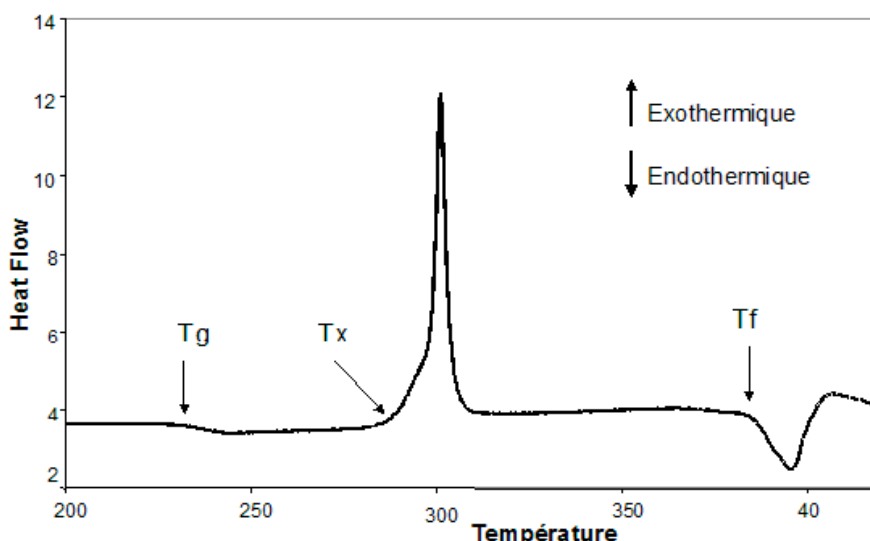


Figure 1. 3. Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

3.1.2. Dilatométrie

La dilatation thermique des matériaux est une conséquence directe de l'allongement des liaisons interatomiques provoqué par l'augmentation de l'agitation thermique avec la température. Dans le cas particulier des verres, l'étude de la dilatation thermique est intéressante pour deux raisons principales. Tout d'abord pour l'élaboration des fibres optiques, il est nécessaire d'accorder les verres de cœur et de gaine pour que leurs dilatations soient les plus proches possibles. En effet, si ces verres se dilatent trop différemment, des contraintes mécaniques importantes vont apparaître à l'interface cœur/gaine et engendrer des fissures voire des ruptures à cette interface. D'autre part, l'étude de la dilatation au voisinage de la transition vitreuse permet d'étudier le phénomène de relaxation structurale du verre. On observe, juste avant la Tg, une diminution apparente de la dilatation qui correspond à une relaxation structurale du verre qui conduit à une compensation de la dilatation. Il est donc important de bien connaître la dilatation des verres, autant pour la recherche fondamentale que pour sa mise en œuvre industrielle. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire α . Expérimentalement, la détermination de α repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T} \quad (3)$$

Avec

L : longueur de l'échantillon à la température T

L_0 : longueur de l'échantillon à la température ambiante

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La connaissance de ce paramètre physique se révèle importante. En effet, il détermine d'une part la résistance du verre aux 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. Il faut noter que plus le coefficient de dilatation d'un verre est faible, plus sa résistance aux chocs thermiques est grande.

Les mesures de α ont été réalisées à l'aide d'un appareil SEIKO TMA SS/120. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de 2K/min. La figure 1.4 montre l'allure générale de l'élongation d'un verre fluoré en fonction de la température.

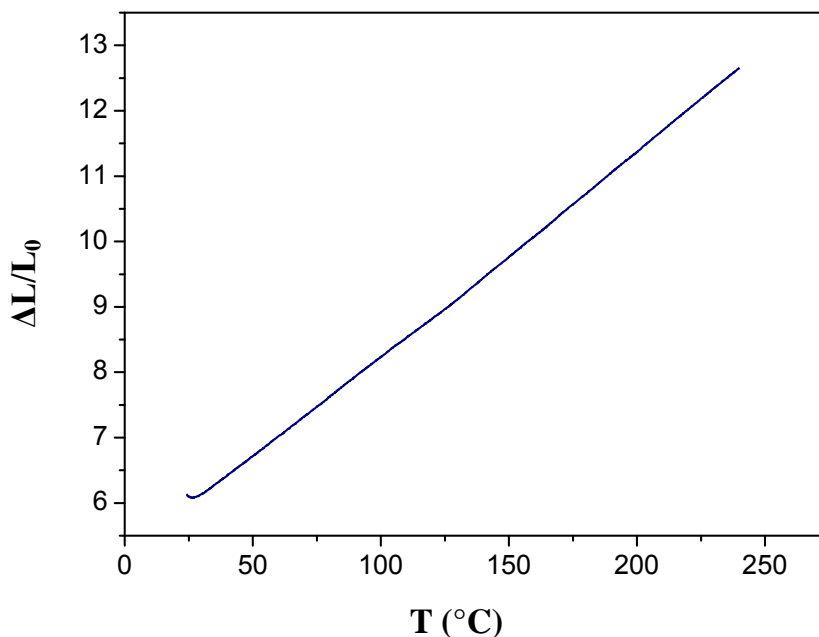


Figure 1. 4. Courbe de TMA d'un verre fluoré

3. 1. 3. Viscosité

La propriété probablement la plus importante pour la fabrication et le travail des verres est la viscosité, car de nombreux processus en dépendent.

La viscosité n'est pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend aussi étroitement de la nature et de la structure du verre fondu.

La viscosité η est exprimée en Pascal. Seconde (Pa.S) ou en poise (1Pa.S=10 poises). Par définition, η représente la force nécessaire pour déplacer à une certaine vitesse deux plans parallèles distants d'un écart connu. La viscosité est exactement de 1 Pa.S si ces deux plans ont chacun une surface de 1 m², sont distants de 1 m et nécessitent pour leur déplacement une force de 1N. Donc la viscosité est un paramètre physique caractérisant les solides pâteux et les liquides. Elle est très importante dans la technologie du verre, en particulier si l'on étudie la nucléation, la cristallisation ou la dévitrification. Lorsqu'il est solide, à température ambiante, un verre a une viscosité infinie. Lorsqu'on chauffe, la viscosité diminue brutalement au voisinage de Tg. En effet, à partir de cette température, le verre devient progressivement liquide. La variation de viscosité peut alors être modélisée par une loi de type Arrhenius :

$$\ln \eta = \frac{E_{\eta}}{RT} \quad (4)$$

Avec :

η : viscosité en poise

E_{η} : énergie d'activation de viscosité en KJ/mol

T : température en Kelvin

R : constante des gaz parfait

Les verres ayant une faible valeur d' E_{η} sont dit "doux", ceux ayant une valeur d' E_{η} élevée sont dit "secs".

Pour mesurer la viscosité, on utilise la méthode du viscosimètre à plaques parallèles [25]. L'échantillon utilisé pour la mesure de viscosité doit être cylindrique à faces strictement parallèles et ne doit pas être trop grand car il se dilate et il se ramollit pendant la mesure, or il ne faut pas qu'il se coince dans la tête de mesure, on prend un échantillon de diamètre et de hauteur inférieur à 1cm.

On applique un poids sur l'échantillon par l'intermédiaire de la canne de mesure : un plateau situé sur l'axe de la canne permet de recevoir des masses calibrées prévues à cet effet. L'échantillon est placé entre deux plaques de silice pour permettre une répartition homogène de la charge, on prend soin de recouvrir l'échantillon de talc pour qu'il n'adhère pas à ces plaques. La mesure se fait de la température ambiante à une température $T = T_g + 80^\circ\text{C}$, la vitesse de chauffe est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, la charge utilisée est de 200g.

3. 2. Mesures mécaniques

3. 2. 1. Masse volumique

Bien que la masse volumique du verre n'ait pas une grande importance pratique pour les applications. On a besoin de cette valeur pour déterminer d'autres propriétés et l'on peut, à partir de mesures de la masse volumique, contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre.

Par définition la masse volumique ρ est la masse par unité de volume. L'unité de base officielle SI (système international d'unités) est le Kg/m^3 , néanmoins, la plupart des valeurs sont exprimées dans une unité dérivée, le g/cm^3 .

De nombreuses méthodes sont utilisées pour la mesure de la masse volumique. La méthode du pycnomètre est la plus utilisée actuellement qui permet en travaillant soigneusement d'atteindre la quatrième décimale.

Dans notre cas on a utilisé le pycnomètre à Hélium, ACCUPYC 1330 (Micrometrics à déplacement d'hélium). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1cc, 3,5cc, 10cc). Sous température ambiante le gaz est introduit sous pression. L'échantillon pesé est introduit avec la bille dans la cellule de mesure. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon.

3.2.2. Modules élastiques

Un corps solide se déforme sous l'action d'une force de déformation. Si en supprimant cette force, la déformation disparaît, le corps est dit : élastique ou fragile.

La loi de Hooke [26] exprime que la déformation D est proportionnelle à la contrainte σ appliquée :

$$\sigma = M D \quad (5)$$

La constante de proportionnalité M est appelée le module élastique. Selon le type de déformation, il ya différents modules(E, G, K ou μ)

❖ Module d'Young E

Sous une contrainte de traction, il apparait un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E(ou module d'Young), ce module définit la résistance du matériau avant la rupture.

❖ Module de cisaillement G et K

Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement caractérisé par le module de cisaillement G appelé aussi de glissement ou de torsion.

Dans le cas d'une pression exercée sur toutes les faces on utilise le module de compression K.

❖ Coefficient de Poisson μ

Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Si on prend l'allongement relatif $\Delta d/l$ et la contraction transversale relative $\Delta d/d$ on définit alors le coefficient du poisson μ par le rapport :

$$\frac{\left(\frac{\Delta d}{l}\right)}{\left(\frac{\Delta d}{d}\right)} = \mu \quad (6)$$

La mesure des modules d'élasticités E, G, K et du coefficient de poisson μ est effectuée par échographie ultrasonore.

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T de l'onde ultrasonore générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique. Ce dernier qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmet une impulsion mécanique par l'intermédiaire d'un gel. L'onde se propage dans le

verre est réfléchi sur la face opposée de l'échantillon. La vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau [27].

L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales (figure I.5)

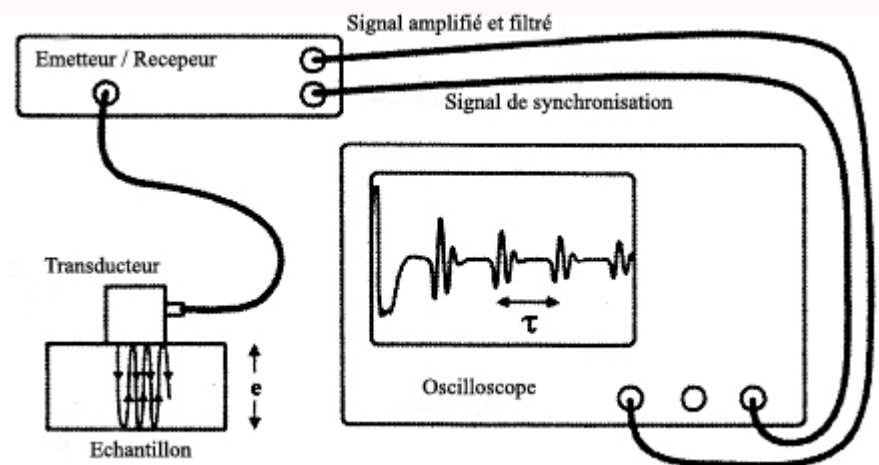


Figure 1.5 Montage expérimental utilisé pour la détermination des modules élastiques

3. 2. 3. Micro dureté Vickers

La dureté caractérise la résistance d'un matériau à la pénétration [28]. Si on applique à un verre une forte charge, ce qu'on réalise par pression avec une pointe fine, 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.

Il subsiste, après l'essai, une empreinte dont la largeur permet de déterminer la dureté. Expérimentalement, on mesure la longueur des diagonales de l'empreinte pyramidale obtenue (figure 1.6). La micro dureté Vickers H_v de chaque échantillon est donnée par :

$$H_v = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

Avec:

F : charge appliqué (N)

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

d : valeur moyenne de la diagonale

α : angle au sommet de la pénétration (136°)

Pour un même échantillon, les valeurs de dureté présentent toujours une certaine dispersion. Il est donc indispensable de faire plusieurs mesures et d'en prendre la moyenne.

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un microduremètre MATSUZAWA MXT 70. On applique une charge de 50 à 100g pendant 10 secondes, l'incertitude sur les valeurs de H_V est $\Delta H_V = 1\%$.

Le tableau 1. 4 rassemble les valeurs de H_V de quelques verres.

Tableau 1. 4 Valeurs de H_V de quelques verres

Nature du verre	H_V (Kg /mm^2)
Verres silicatés	500-700
Verres boratés	300-500
Verres fluorés	250-350
Verres chalcogénés	130-200

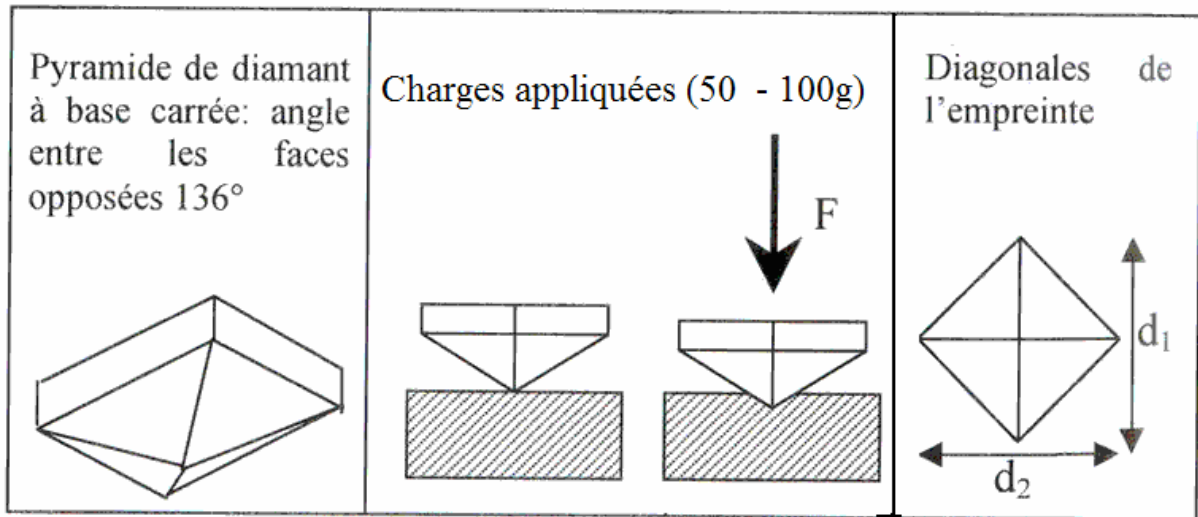


Figure 1.6 Empreinte pyramidale sur la surface d'un verre

3.3. Mesures optiques

3.3.1 Indice de réfraction linéaire

Si un rayon lumineux passe de l'air, avec une vitesse c dans un verre, sa vitesse de propagation se réduit à v , à la suite des interactions qui s'effectuent entre le rayonnement lumineux et les ions qui composent le verre, donc lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différent, elle est réfractée. Cette réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière dans ces deux milieux. On définit alors l'indice de réfraction n d'un milieu par le rapport :

$$n = \frac{c}{v} \quad (8)$$

Avec :

c : vitesse de la lumière dans le vide (l'air)

v : vitesse de la lumière dans le milieu d'indice n (verre)

Ce phénomène peut être décrit par la loi de la réfraction :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (9)$$

Dans cette équation, θ_1 et θ_2 désignent l'angle du rayon lumineux avec la normale, respectivement dans l'air et dans le verre, et n représente l'indice de réfraction du verre (figure 1.7).

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre.

Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ . Ce phénomène s'appelle la dispersion.

Lorsque la longueur d'onde λ augmente, la valeur de l'indice de réfraction n diminue.

L'indice de réfraction a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie D du sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$). Seules les compositions permettant d'obtenir des échantillons convenables présentant au moins deux faces perpendiculaires susceptibles d'être polies sont retenues pour les mesures de l'indice de réfraction. L'incertitude sur la mesure est inférieure à 0,005.

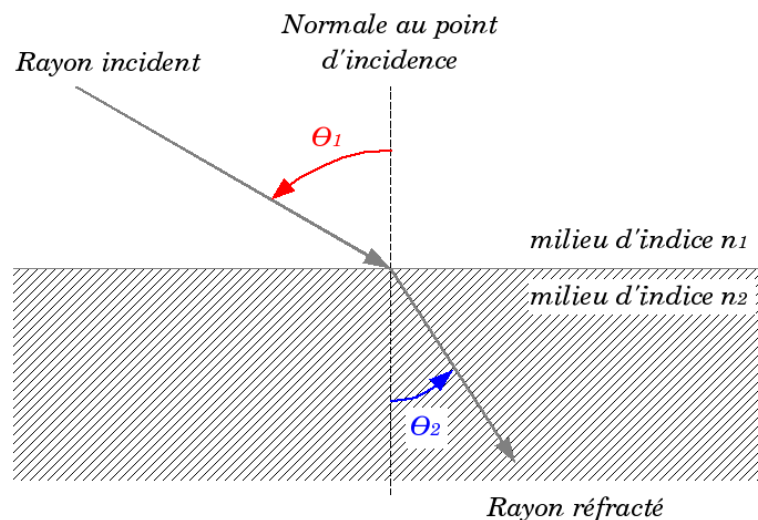


Figure 1. 7 Réfraction de la lumière

3.3.2 Transmission optique

On peut considérer en général la transmission de la lumière comme la propriété la plus connue.

Une substance quelconque est gênée pour transmettre la lumière à cause de l'interaction entre cette substance et l'énergie lumineuse, ce qui peut se produire dans le cas des matériaux qui possèdent des électrons libres comme les métaux qui sont complètement opaques à la lumière.

❖ Transmission dans l'UV-Visible

L'absorption de la lumière dans l'UV-Visible est conditionnée par son interaction avec les ions du verre. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé.

L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse.

Pour de plus petites longueurs d'ondes, l'énergie de la radiation sera plus importante et on aura absorption par transition entre ces deux bandes donc le verre n'est alors plus transparent.

Nos spectres de transmission dans l'UV-Visible ont été enregistrés, à l'aide d'un Spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 opérant entre 200 et 3000 nm.

❖ Transmission dans l'infrarouge

Si un verre classique est exempt d'ions colorés, il est optiquement transparent jusqu'aux environs de 2,5 μm pour une épaisseur courante de quelques millimètres. Il apparaît des bandes significatives, dont la position et l'intensité exactes dépendent de la composition. La position des bandes est déterminée, entre autres, par les masses en vibration et les bandes se situent à des longueurs d'ondes d'autant plus grandes que les masses sont plus importantes.

En introduisant des ions plus lourds, on arrive à obtenir des verres qui sont transparents dans l'infrarouge à de plus grandes longueurs d'onde.

Les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La limite de transmission est limitée par l'absorption multi phonon. Ce processus génère plusieurs photons de longueur d'onde correspondant à la fréquence de vibration fondamentale, suivant la relation :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (10)$$

Avec :

c : vitesse de la lumière dans le vide

μ : masse réduite des deux atomes reliés

k : constante de la force de la liaison proportionnelle à l'énergie de liaison

Pour augmenter la transparence du matériau, il faut diminuer l'énergie de phonon en augmentant la masse réduite de la liaison. Par conséquent, la longueur d'onde de coupure est décalée vers les grandes longueurs d'ondes. Il faut donc synthétiser des verres dont les cations vitrificateurs sont lourds et peu chargés.

Les mesures en IR ont été réalisées à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre BRUKER VECTOR 22 entre 4000 et 400 cm^{-1} sur des échantillons à faces parallèles, de 0,8 à 6 mm d'épaisseur, et aussi sur des échantillons en poudre mélangés avec KBr.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] G. Tammann "Der Glaszustand", Voss (Leipzig), (1933)
- [2] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Masson (Paris), (1982)
- [3] J. Portier, Les matériaux non cristallin, pages WEB
- [4] W. H Zachariasen, J. Chem. Soc. 54(1932) 3841
- [5] M. Poulain, Glass systems and structures, A Comyns ed, Wiley & Sons (1989) 11-48
- [6] A. R. West, Solid state chemistry and its Application (Eds: John Wiley & Sons Ltd), New York (1987)
- [7] L. Wen, G. Jijiau, "New phosphate glass for precision molding" Am. Ceram. Soc. Bull. 80, 3 (2001) 62.
- [8] Abdelouahab El Kadrani, Thèse de l'université de Bordeaux (2003)
- [9] K. Nassau, D. L. Chadwick, J. Amer. Chem. Soc, 66 5(1983) 332
- [10] M. Imakoa, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, 212(1980) 67
- [11] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeaux 1, (1984)
- [12] C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, 23(1986) 231
- [13] A. D. Pearson, Sulphide, selenide and Telluride glasses, (Ed): Modern aspects of the vitreous state. Vol. 1-3. London: Butterworth's 1960-1964.
- [14] A. R. Hilton: Chemical composition and glass formation in chalcogenide systems. Phys. Chem. Glasses 9(1968) 148-152
- [15] E. R. Plumat: New Sulphide and selenide glasses: Preparation, structure, and properties. J. Amer. Ceram. Soc. 51(1968) 499-507
- [16] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, Mat. Res. Bull. 10 (1975) 243.
- [17] M. Poulain, J. Lucas, Verres Réfract. 32, 4 (1978) 505.
- [18] M. G. Drexhage, B. Bendow, C. T. Moynihan, Laser Focus, 16 (1980) 62.
- [19] S. Mitacki, T. Manabe, Jap. J. Appl. Phys. L 19 (1980) 313.
- [20] M. Poulain, J. Non-cryst. Solids 1983(sous presse).
- [21] K. Ohsawa & T. Shibata, "Preparation and characterization of Zirconium fluoride - Barium fluoride- Lanthanum fluoride - Sodium fluoride - Aluminium fluoride glass optical fibers", J. Lightwave Technol., LT-2(5) (1984) 602-606.
- [22] G. Mazé, V. Cardin and M. Poulain, Proc. Spie 618 (1988) 58.

- [23] M. Poulain, in "Fluoride glass Fiber Optics", Fluoride Glass composition and Processing, ed. I. Aggarwal and G. Lu, Acad. Press, Boston (1991)
- [24] M. Poulain, G. Mazé, "Chemistry of fluoride glasses", Chemtronics 3 (1988) 77-85.
- [25] E. H. Fontana, Am. Ceram. Soc. Bull. 49(1970) 594.
- [26] H. Scholze, " Le verre nature, structure et propriétés ", Institut du verre (Paris), (1974) 245.
- [27] S. Deriano, Thèse de l'université de Rennes1 (2003) 44.
- [28] H. Scholze, " Le verre nature, structure et propriétés ", Institut du verre (Paris), (1980) 243.