

Conclusion générale

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de cette thèse ont permis d'étudier, dans une première étape, des verres de fluorohafnate, basés sur l'association $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2$. Différentes compositions ont été élaborées, puis caractérisées. Ces verres présentent des températures caractéristiques et un indice de réfraction voisins de ceux de leurs homologues de fluorozirconate de strontium. Par contre, les valeurs de coefficients de dilatation thermique linéaire sont un peu plus faibles. Ces caractéristiques ouvrent des perspectives d'application dans le domaine des fibres optiques. L'étude des propriétés optiques des verres de fluorohafnates a révélé qu'ils présentent une limite de transmission UV entre 200 et 300 nm et qu'ils transmettent jusqu'à $7,8 - 8 \mu\text{m}$ dans l'infrarouge.

Dans une deuxième étape, de nouveaux systèmes vitreux à base de KHSO_4 et NaPO_3 ont été identifiés et caractérisés. La préparation aisée de ces verres a permis d'obtenir des échantillons massifs et stables à plus de 50% molaire de KHSO_4 .

Les propriétés thermiques, mécaniques et optiques de ces verres ont été étudiées. L'incorporation de l'acétate de lithium et de sels d'halogénures d'alcalins à la matrice de base, entraîne une variation souvent linéaire des différentes propriétés physiques.

L'étude des propriétés thermiques a montré que la substitution de NaPO_3 par $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$, NaCl et NaBr diminue la T_g , tandis que KCl et KBr l'augmente. Par contre la substitution de KHSO_4 par les différents substituants augmente la T_g . Ces verres ont un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible inférieur à 1,5. L'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence :

- une masse volumique faible qui diminue lorsqu'on substitue NaPO_3 par les différents substituants.
- des valeurs des modules élastiques ($E = 34\text{GPa}$, $G = 13\text{GPa}$, $K = 28\text{GPa}$ et $\mu = 0,30$), qui sont très inférieures à celles des verres fluorés et des verres de silice.
- une dureté très faible.

Ces résultats nous permettent de confirmer que ces verres sont assez mous. Par ailleurs Ils montrent une grande sensibilité à l'humidité. Ce caractère hygroscopique rend difficile l'étude de leur caractérisation.

L'étude de la dévitrification des verres de phosphosulfate, nous a permis de déterminer les principaux paramètres de la dévitrification. La valeur du coefficient d'avrami n , est corrélée au mécanisme de croissance cristalline. Si nous admettons que la croissance est tridimensionnelle, ce qui est le cas général, les valeurs moyennes de n déterminées par les deux méthodes, isotherme et pseudo-isotherme, révèlent un taux de nucléation décroissant. L'énergie d'activation de nos verres, 133 KJ/mol est assez basse, comparée par exemple au ZBLAN 200 KJ/mol et au BIGAZYr 160 KJ/mol. Cette faible énergie laisse entrevoir une stabilité de ces verres, envers la dévitrification.

L'étude de la viscosité du système $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$, a montré que la viscosité diminue lorsque la température et la teneur en acétate augmentent. Les valeurs de l'énergie d'activation de viscosité E_η sont proches de celles de l'énergie d'activation à la transition vitreuse E_a pour le verre 60N30K10C et s'écartent pour les autres verres. L'écart augmente avec la teneur de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$.