

Résumé

Cette thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux systèmes vitreux de fluorohafnates de strontium et de phosphosulfates.

Les premiers systèmes vitreux sont basés sur l'association de HfF_4 et 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 fluorozirconates de strontium. Les valeurs de coefficients de dilatation thermique linéaire sont un peu plus faibles. L'étude des propriétés optiques de ces verres présente une limite de transmission UV entre 200 et 300 nm et une transmission de 7,8 -8 μm dans l'infrarouge. Ces caractéristiques ouvrent des perspectives d'application dans le domaine des fibres optique.

Des seconds systèmes vitreux basés sur KHSO_4 et NaPO_3 ont été identifiés et caractérisés. 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'augmentent. Ces verres ont un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible inférieur à 1,5. Les valeurs des modules élastiques ($E=34\text{GPa}$, $G=13\text{GPa}$, $K=28\text{GPa}$ et $\mu=0,30$) sont très inférieures à celles des verres fluorés et des verres de silice.

L'étude de la dévitrification des verres de phosphosulfates, nous a permis de déterminer les principaux paramètres de la dévitrification. Les valeurs moyennes de n déterminées par les deux méthodes, isotherme et pseudo-isotherme, révèlent un taux de nucléation décroissant. L'énergie d'activation 133KJ/ mol est assez basse comparée par exemple au ZBLAN 200KJ/mol. Cette faible énergie laisse entrevoir une stabilité de ces verres, envers la dévitrification.

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 $60\text{NaPO}_3\text{-}30\text{KHSO}_3\text{-}10\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$.

Mots clés : Transition vitreuse, Fluorohafnates, Phosphosulfates, Dévitrification, Viscosité, énergie d'activation, DSC, Echographie ultrasonore, TMA.