

## **I. 1. Définition d'un verre.**

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution [1].

Un matériau cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide. L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus [2].

### **I. 2. Formation des verres.**

#### **I. 2. 1. Approche chimique.**

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. L'approche structurale est basée sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons. La vitrification peut avoir lieu si le rapport des rayons ioniques cation/anion est compris entre 0,2 et 0,4. Ce critère, issu de l'analyse cristallographique des silicates cristallins, conduit à penser que le cation est entouré par 3 ( $B_2O_3$ ) ou 4 anions ( $SiO_2$ ). Cette approche est nettement insuffisante. Zachariasen [3] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Les conditions de vitrification énoncées ont permis des avancées significatives dans la compréhension de la structure des verres d'oxydes. La structure des verres de silicates est un assemblage désordonné d'entités structurales élémentaires basées sur le tétraèdre ( $SiO_4$ ). Pour qu'un oxyde simple  $AxOy$  puisse donner naissance à un verre, il faut que soient réunies les conditions suivantes.

**1** - Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.

**2** - Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par leurs sommets et non par une arête ou une face.

**3** - La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

**4** - Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.

Si la composition comporte un autre oxyde et en particulier un oxyde alcalin  $M_2O$ , les oxygènes liés à deux cations A n'échangent pas de liaison avec un cation M.

Dans un verre, on pourra donc attribuer à chacun des oxydes une fonction particulière. Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

- ✓ Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (sous pression). Les entités structurales sont des motifs (exemple,  $\text{SiO}_4$ ) relativement réguliers avec, cependant, une faible distribution dans la longueur de liaison. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné. La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres. Pour cette raison, Zachariasen a appelé cet oxygène, oxygène « pontant ». Dans un verre existe un ordre à courte distance et un désordre à longue distance.
- ✓ Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalins  $\text{M}_2\text{O}$ , et les oxydes alcalino-terreux  $\text{MO}$ , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau.
- ✓ Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  pour les plus connus.

Pour expliquer la formation des verres, d'autres approches ont fait appel à l'analyse de la nature des liaisons entre les divers atomes. Les liaisons qui présentent un caractère trop covalent ou trop ionique sont peu aptes à l'obtention d'un verre. Un pourcentage d'ionocité ou de covalence ou même la présence conjointe de liaisons covalentes dans des chaînes et de liaisons de Van der Waals entre chaînes sont des éléments concourant à la formation d'un verre.

Au point de vue quantitatif, on citera la notion de force de liaison introduite par Sun [4]. La force de la liaison est exprimée par le rapport de l'énergie de dissociation de l'oxyde sur le nombre de liaisons échangées. Le calcul montre que les oxydes formateurs de réseau présentent des forces de liaison supérieures à 360 kJ/mol et que les modificateurs ont des forces de liaison inférieures à 200 kJ/mol. Cette classification est en bon accord avec les critères de Zachariasen. Elle permet d'évaluer quantitativement si une composition peut donner naissance à un verre. Bien que d'intérêt, toutes les approches ne permettent pas de rendre compte de la vitrification de tous les composés. La vitrification étant le résultat du

refroidissement d'un liquide, des approches cinétiques ont été proposées pour traduire la formation d'un verre.

### I.2.2 Approche cinétique.

De manière simple, on peut dire que le verre sera obtenu si, lors du refroidissement, des cristaux ne sont pas apparus. Thermodynamiquement, à partir d'un état métastable, un cristal stable apparaît si des germes se sont développés. Les deux étapes de germination et de croissance sont requises pour faire croître un cristal. Les courbes de vitesse de germination (ou vitesse de nucléation)  $I$  (nombre de germes par unité de volume et de temps) et de vitesse de croissance  $U$  sont théoriquement calculées en fonction de la température à partir de données thermodynamiques et des énergies d'activation de diffusion. Bien que ces vitesses ne soient pas exprimées dans les mêmes unités puisque la vitesse de croissance est une longueur par unité de temps, il est commode de les reporter sur un même graphe en fonction de la température. La Figure 1 représente deux cas extrêmes concernant l'emplacement des courbes sur l'espace température.

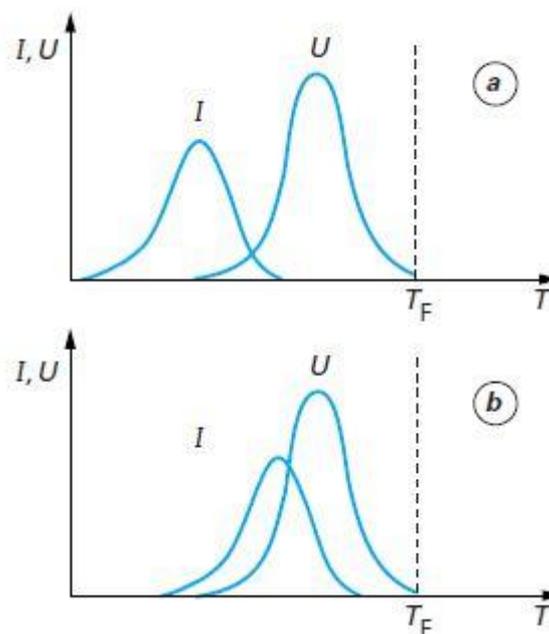


Figure 1. Vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température

Les vitesses de germination comme les vitesses de croissance sont maximales pour une température donnée. À très basse température, la diffusion atomique étant très faible, un

germe ne peut ni se former, ni croître. Le maximum de la vitesse de croissance est généralement localisé vers les hautes températures. À la température de fusion  $T_f$  la vitesse de croissance est nulle. Si les courbes de germination et croissance empiètent l'une sur l'autre (Figure 1b) dans un grand domaine de température, alors, tout germe formé croît de manière instantanée pour donner naissance à un cristal de taille conséquente. Au contraire, si les courbes sont nettement séparées (Figure 1a), au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle. Aucun cristal ne sera formé. Bien que qualitativement d'intérêt, cette approche ne traduit pas le fait que la formation du verre dépend de la vitesse de trempe, c'est-à-dire de la vitesse avec laquelle le matériau traverse les domaines de nucléation et de croissance [4].

### **I.3. Température de transition vitreuse.**

Les verres présentent le phénomène de transition vitreuse caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement d'un liquide.

La transition vitreuse est un phénomène thermodynamique qui peut être mis en exergue lors du refroidissement (ou du chauffage) d'un corps au voisinage inférieur de sa température de fusion (voir la Figure 2). On peut remarquer que lors du refroidissement lent d'un liquide vitrifiable jusqu'à sa température de fusion notée  $T_f$ , celui-ci se solidifie. La solidification a lieu à température constante dans le cas d'un corps pur ou d'un mélange eutectique comme c'est le cas sur la figure proposée. Dans le cas contraire, il se fait à température variable mais cela n'invalide pas les observations relatées ici. Au cours de la solidification, le volume spécifique (ou tout autre grandeur thermodynamique du système comme l'enthalpie) évolue fortement traduisant le passage de l'état liquide à celui du solide cristallin plus organisé et plus dense. La cristallisation implique des réarrangements locaux au sein du liquide, elle a donc une cinétique donnée. Un refroidissement suffisamment rapide permet d'empêcher la cristallisation. Dans ce cas, on conserve la structure du liquide qualifié de surfondu jusqu'à une température  $T_g$  de transition vitreuse. Durant ce refroidissement, le liquide est hors équilibre thermodynamique. À la transition vitreuse, la viscosité du liquide est tellement élevée que l'on obtient un matériau solide amorphe possédant une structure proche de celle du liquide. Un solide vitreux est ainsi moins dense que son homologue cristallisé : son volume spécifique est plus élevé. Cet état est dit métastable [5, 6].

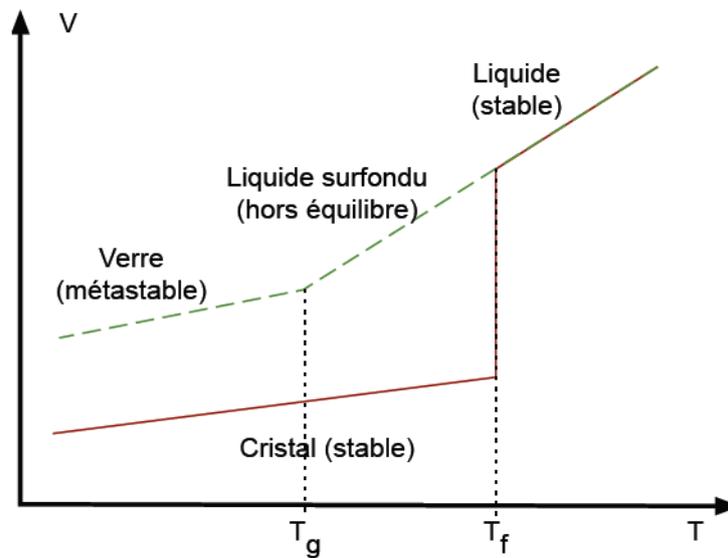


Figure 2. Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse. On représente l'évolution du volume spécifique  $V$  en fonction de la température  $T$  lors de la solidification d'un liquide (corps pur ou mélange eutectique) vitrifiable.

La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse  $v$  de 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 3).

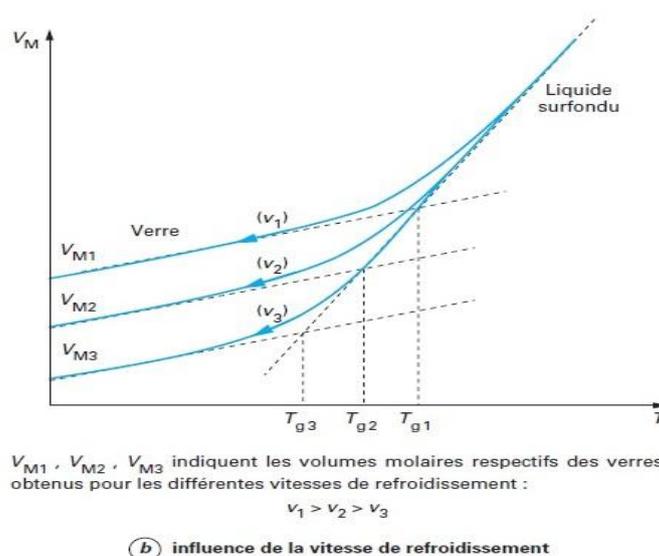


Figure 3. Influence de la vitesse de refroidissement.

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre.

À température ambiante (Figure 2), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille [4].

#### **I.4. Aspect structural de formation des verres.**

Différents systèmes chimiques exigent des taux de refroidissement spécifiques afin de former des verres. Ce fait a mené à plusieurs tentatives de produire une théorie atomique complète de formation de verre basée sur la nature des liaisons chimiques et la forme des unités structurales impliquées. Tandis qu'il peut sembler étrange de proposer des théories structurales pour une substance qui est définie en tant qu'elle n'ayant pas un ordre atomique périodique, on l'a avéré possible de reproduire le même verre à partir d'une composition nominale, impliquant un certain ordre suffisant pour contrôler les propriétés globales.

En 1926, Goldschmidt a présenté une théorie de formation de verre pour un système en général  $A_2O_3$  basé sur l'observation empirique que ces verres les plus aisément formés quand le rapport du rayon cation-oxygène était entre 0.2 et 0.4 [7]. Puisque les valeurs dans cette gamme tendent à produire des cations entourés par des atomes d'oxygène dans un arrangement tétraédrique, Goldschmidt a supposé que cette structure atomique était la plus favorable pour la formation de verre. Cependant, cette théorie s'est plus tard avérée inachevée, avec une variété de systèmes insuffisamment expliqués par elle.

Six ans après, Zachariasen et al [3] ont développé les théories de Goldschmidt et produire peut-être le papier le plus cité en science de verre. Zachariasen a noté que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu de l'emballage-fermé de l'arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres de l'oxygène trouvés dans les cristaux d'oxyde seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires. Celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (Figure 4).

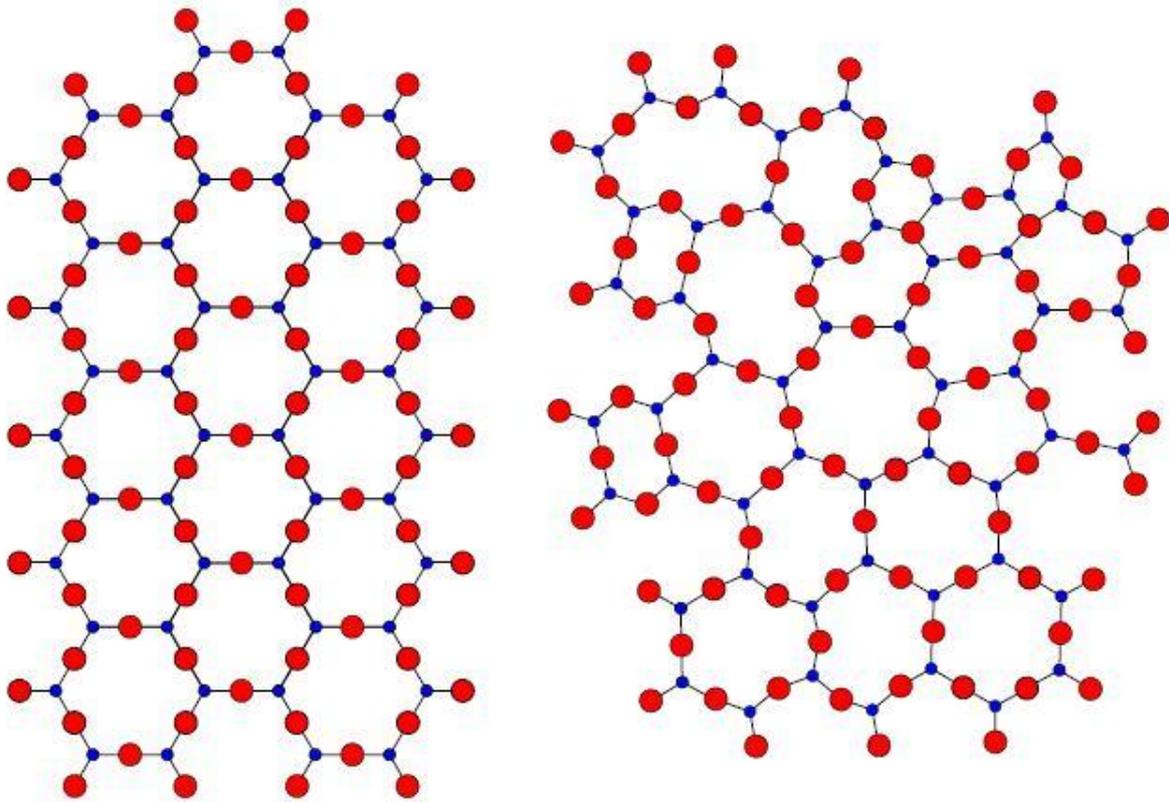


Figure 4. Représentation bidimensionnelle a) d'un composant  $A_2O_3$  b) la structure amorphe de la même substance.

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure :

- 1) aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
- 2) le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit (en général 3 ou 4).
- 3) les polyèdres de l'oxygène partagent seulement des coins, pas des bords ou des faces.

Une quatrième règle a été ajoutée pour s'assurer que le réseau serait tridimensionnel (bien que certains verres puissent exister en structures descriptibles dans peu de dimensions) :

- 4) au moins trois coins de chaque polyèdre de l'oxygène doivent être partagés.

### **I. 5. Familles de verre.**

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

### I.5. 1. Verres d'oxydes.

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ( $\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons ( $1120 \text{ cm}^{-1}$  pour la liaison Si-O [8]).

L'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires  $\text{BO}_3$ . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement. Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus  $\text{PO}_4$  dont l'une des quatre liaisons est double (P=O).

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ ) qui constitue le verre à vitre.  $\text{Na}_2\text{O}$  abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  augmente la dureté des verres.

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , par des oxydes « lourds » tels que  $\text{GeO}_2$  [9],  $\text{As}_2\text{O}_3$  [10],  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [11],  $\text{TeO}_2$  [12]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à  $6\text{-}7 \mu\text{m}$  [11]. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc.

Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

### **I.5. 2. Verres chalcogènes.**

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogénés. On les appelle verres d'halogénures. Dans les années soixante ces verres connurent un grand succès lorsqu'on y observa une transition entre deux états de faible et forte conduction électrique [13]. L'enthousiasme retomba lorsqu'il fut avéré que cette transition provenait d'un début de dévitrification, phénomène dont la reproductibilité était insuffisante pour une application aux mémoires d'ordinateur. Mais les recherches entreprises permirent d'étudier les mécanismes de conduction électronique dans les solides amorphes [14] et mirent en évidence la remarquable transparence de plusieurs familles de ces verres dans l'infrarouge par suite de la masse atomique élevée de leurs éléments constitutifs.

Actuellement les verres de halogénures sont exploitées pour fabriquer des éléments d'optique de cameras infrarouge et, sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO<sub>2</sub> et pour la spectroscopie infrarouge à distance.

### **I.5. 3. Verres métalliques.**

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide [15].

Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Ceux sont soit des alliages métal-métalloïdes (avec un rapport approximatif de 80/20) ou métal-métal. Parmi les exemples communs de ces verres, citons les verres Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> ou Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> souvent évoqués dans des recherches de base ou encore le verre Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> commercialisé sous forme de rubans [16]. Leur structure est de type compact désordonnée [17]. L'une des principales caractéristiques de ces verres est leur haute résistance à la corrosion due à l'absence de dislocations ou de joints de grains [18]. D'ailleurs leur utilisation comme revêtements anticorrosion a été possible par vitrification superficielle au laser. Les verres métalliques sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques, car ils

présentent peu de pertes par hystérésis et ont une grande perméabilité. On trouve des verres métalliques à base de fer dans les composants des transformateurs électriques et des systèmes de blindage.

#### **I.5. 4. Verres halogénés.**

Depuis leur découverte, Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques. En effet, ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice. Une brève description est faite sur la famille des verres de chlorures suivie d'une exploration plus détaillée des verres fluorés qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de notre travail de recherche.

#### **I.5. 5. Verres de chlorures.**

Le verre à un constituant à base d'halogénure  $ZnCl_2$  [19] est le plus connu des verres de chlorures ; il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice ; cependant des études [20] se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes ( $ZnCl_6$ ). Des études plus récentes [21] ont montré que la structure de  $ZnCl_2$  vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères  $Cl^-$  formant avec les ions  $Zn^{2+}$  des tétraèdres distordus ( $ZnCl_4^{2-}$ ). Ces derniers se partagent les sommets. Les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. D'autres verres de chlorures ont été synthétisés dans divers systèmes ternaires tels que  $ThCl_4-NaCl-KCl$ ,  $CdCl_2-BaCl_2-NaCl$ ,  $BiCl_3-KCl$ . Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins ils sont plus stables que si on les combine avec des fluorures pour donner des systèmes poly halogénés [22]. Ces systèmes constituent une nouvelle classe de verre [23].

#### **I.5. 6. Verres de fluorures.**

En 1974, M Poulain fait chauffer à  $950^\circ C$ , dans un tube en nickel, des fluorures de métaux peu connus : zirconium, baryum, sodium et lanthanides. Au lieu d'obtenir un composé cristallisé, il découvre une masse transparente qui ressemble à un liquide figé et qui s'avère être un verre [24].

Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 6-7 $\mu\text{m}$  (Figure 5). Leur faible énergie de phonons qui est d'environ 500 à 600 $\text{cm}^{-1}$  leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateurs optiques. Leur minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettrait d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de 0,05dB/Km à 2,5-3 $\mu\text{m}$ .

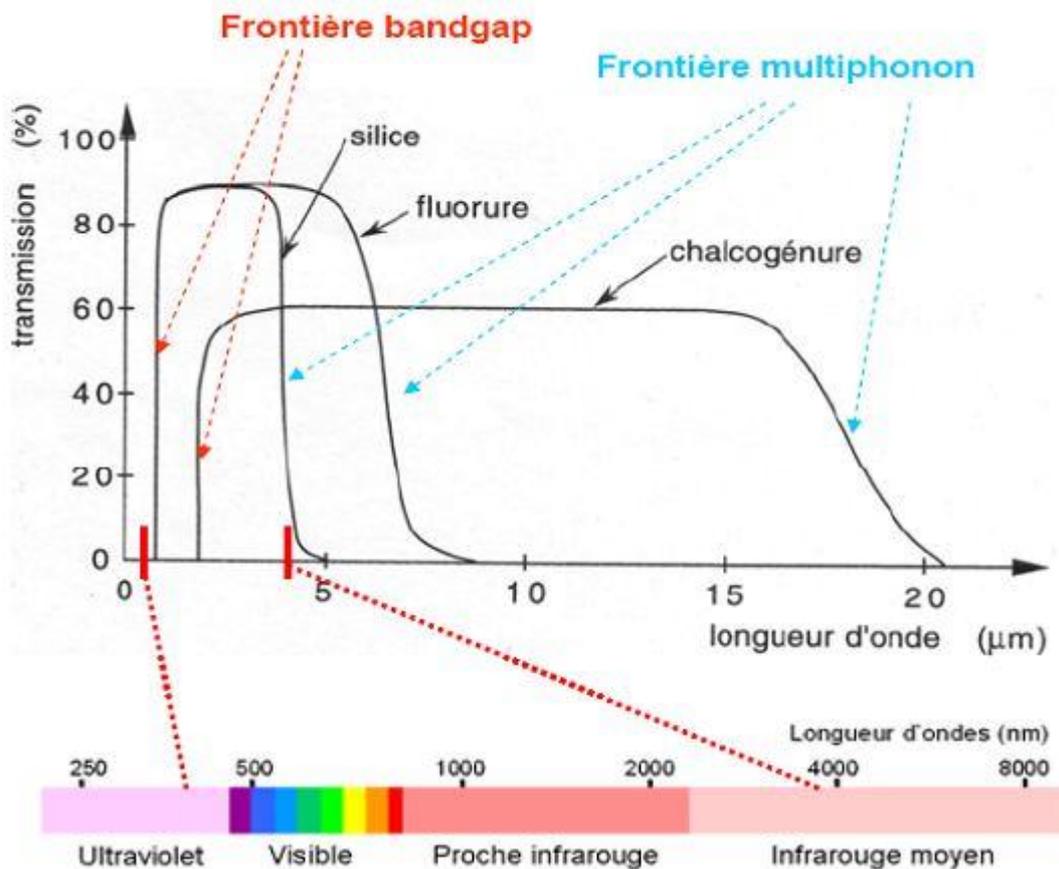


Figure 5. Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénure.

Les verres fluoroberyllates furent les premiers verres fluorés signalés par Heyne [25] ; ils sont formés de fluorure de béryllium  $\text{BeF}_2$ , des fluorures alcalins ou alcalino-terreux et de fluorure d'aluminium. Puis Sun [26] a élaboré de nouvelles compositions formées de fluorure d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux, par la suite, Wieker et collaborateurs

[27] ont décrit des systèmes vitreux à base de fluorures alcalins et de fluorures de zinc. Le fluorure de béryllium est un formateur de réseau isostructural affaibli de la silice, sa structure est formée d'unités tétraédriques ( $\text{BeF}_4$ ). En pratique, ce verre et les verres de fluoroberyllates n'ont jamais eu qu'un intérêt limité [28, 29]. Ils sont aujourd'hui délaissés en raison du coût et de la toxicité du béryllium.

Les verres fluorés se classent en plusieurs familles :

- Des verres à base de métaux lourds appelés HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) : Les travaux de Poulain et collaborateurs [30, 31] ont été des travaux pionniers pour faire émerger des systèmes vitreux intéressants de ce groupe. L'exemple type de ces systèmes est le verre ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$ ) [32] découvert en 1974 ; Les fluorures-aluminates rapportés par Sun et collaborateurs sont également une famille importante des verres HMFG. L'équipe de Poulain [33] a obtenue aussi des verres très stables dans le système  $\text{ThF}_4\text{-AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2$  ayant une bonne transmission dans l'infrarouge jusqu'à  $7\mu\text{m}$  et une bonne résistance chimique. D'autres formateurs comme le  $\text{GaF}_3$  et  $\text{InF}_3$  [34-37] furent utilisés pour avoir des verres fluorés du même groupe, des verres très intéressants pour leur large domaine de transmission (300nm dans l'UV et  $8\mu\text{m}$  dans l'infrarouge).
- Des verres à base de métaux de transition nommés TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses) : L'intérêt pratique de ces verres a été limité par les absorptions optiques relatives aux métaux de transition (Fe, Co, Ni), et par la tendance à la dévitrification de certains métaux (Zn, Mn). Parmi ses compositions, on trouve les verres PM(Z)G ( $\text{PbF}_2\text{-Mn(Zn)F}_2\text{-GaF}_3$ ) [38, 39], et les verres BYZIT ( $\text{BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-InF}_3\text{-ThF}_4$ ) [40]. Le verre fluoré PMG [69] possède une faible température de ramollissement ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), et comme tous les verres de cette famille, un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen (0,3-  $6\mu\text{m}$ ). Les éléments de transition 3d occupent des sites octaédriques et les propriétés magnétiques montrent des interactions antiferromagnétiques de super échange [23].

## **I.6. Rappels sur les propriétés mécaniques.**

Les propriétés mécaniques des verres sont des caractéristiques importantes notamment la dureté et la ténacité. Leur grande dureté est liée essentiellement aux fortes liaisons ioniques et/ou covalentes présentes dans le matériau. Ainsi, les tests de dureté, notamment l'indentation permettent de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux.

### **I. 6. 1. Dureté.**

La dureté est un paramètre permettant de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise :

- La dureté de Mohs
- La dureté Brinell
- La dureté Vickers
- La dureté Knoop
- La dureté Rockwell B et C

La mesure de dureté Vickers s'effectue avec une pointe en diamant de forme pyramidale normalisée de base carré et d'angle au sommet entre faces égal à  $136^\circ$ . Il en résulte une empreinte de forme carrée correspondant à la pénétration de l'indenteur dans le matériau (Figure 6).

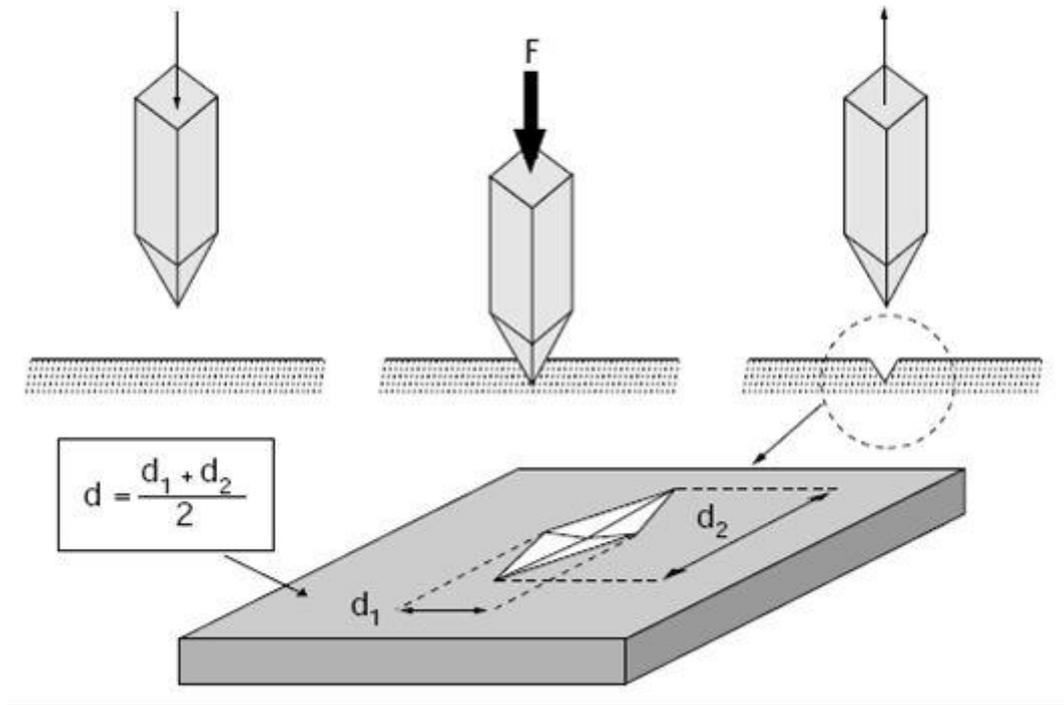


Figure 6. Procédure d'un essai de dureté Vickers

Le calcul de la dureté Vickers, exprimée en unité Hv équivalente à une pression, s'effectue de la manière suivante :

$$H = \frac{2F \sin(136/2) \times 0.102}{d^2}$$

Avec F la force appliquée en Newton

Ou encore :

$$H = \frac{1,08544 \times P}{d^2}$$

Avec P la masse appliquée en kg, d la longueur de la diagonale en mm. Dans le cas où les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  ne sont pas égales, la valeur de d utilisée est leur moyenne

arithmétique jusqu'à une différence maximum de 30 % entre les valeurs des deux diagonales [41].

Il est également possible d'exprimer la dureté Vickers en GPa par la formule suivante :

$$H = \frac{1,8544 \times F}{1000 \times d^2}$$

Avec H en GPa ;  $F = p \times g$  avec  $g = 9,81ms^{-1}$  ; d en mm ; (1000Hv = 9,81GPa)

## I. 6. 2. Ténacité.

### I. 6. 2. 1. Ténacité à partir d'essai d'indentation.

Lorsqu'un matériau fragile subit un test d'indentation, il a tendance à se fissurer sous la contrainte pour dissiper l'énergie emmagasinée. Il est en effet plus facile pour le matériau de se fissurer que de se déformer plastiquement. Pour voir apparaître ces fissures, il est nécessaire d'atteindre le stade de plastification du matériau. Il est donc possible de déterminer la ténacité du matériau qui représente sa résistance à la propagation d'une fissure à partir d'un essai d'indentation conduisant à la formation de fissures.

Il existe 5 grandes familles de fissures (Figure 7): Coniques, radiales, médianes, half-penny et latérales. Les fissures coniques sont générées par un indenteur conique ou sphérique. Elles se propagent en dessous de l'indentation avec un angle de cône dépendant de la charge appliquée.

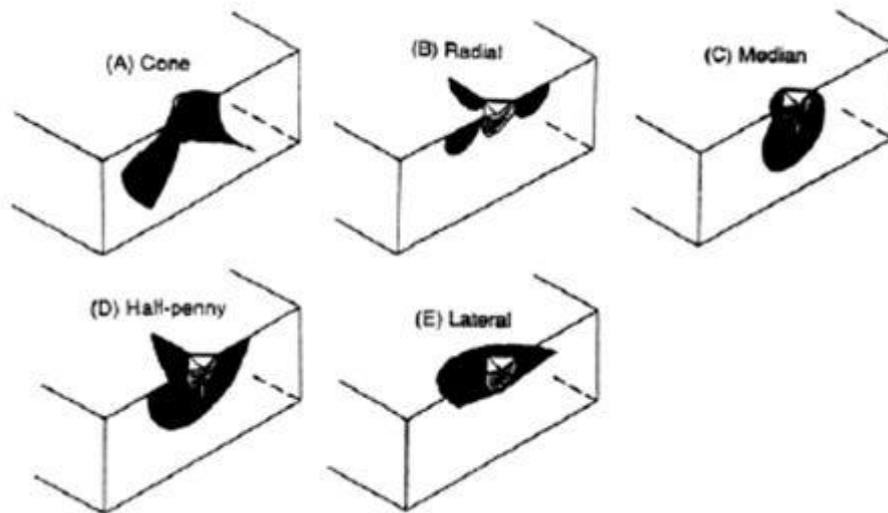


Figure 7. Schématisation des différentes familles de fissures.

Les quatre autres types de fissures peuvent être produits à partir d'un indenteur pyramidal. Les fissures radiales et half-penny débouchent à la surface du matériau. Les fissures radiales ou de Palmqvist sont isolées et créées sur chaque angle de l'empreinte. Les fissures half-penny ont une forme semi-circulaire, les fissures opposées se rejoignant sous l'empreinte. Les fissures médianes se propagent sous l'empreinte et contiennent la zone de déformation plastique du matériau. Enfin, les fissures latérales ne sont pas débouchantes pour de faibles charges, mais créent un écaillage en surface quand la charge devient importante.

Chicot et al. [42] présentent les conditions d'obtention des différents types de fissures. Ils estiment que le passage d'un mode de fissure de Palmqvist à un mode de fissuration médian est lié à la charge (Figure 8). Pour de faibles charges, le mode de fissuration est de type Palmqvist alors que pour des charges plus élevées, le mode de fissuration est médian. Ils indiquent également un mode de fissuration intermédiaire pour des charges intermédiaires.

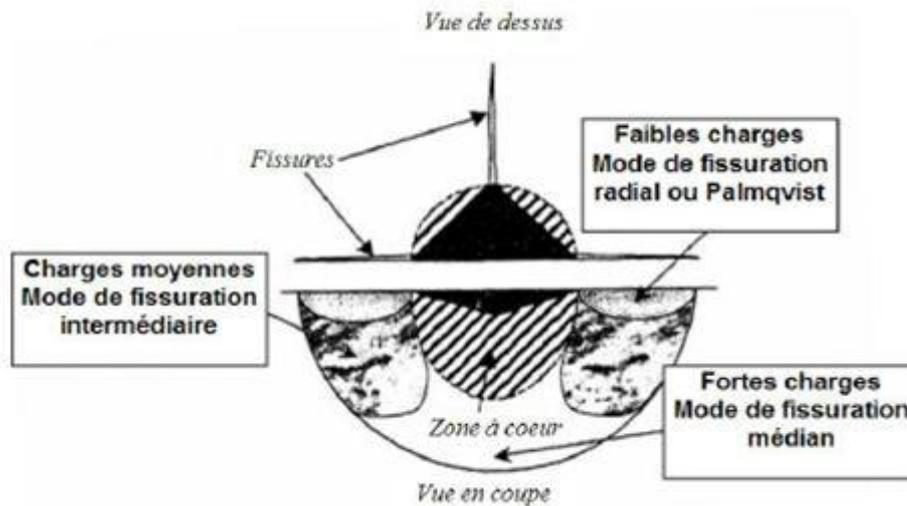


Figure 8. Schématisation des différents modes de fissuration en fonction de la charge

Différents modèles permettent de calculer la ténacité à partir de chaque mode de fissuration. Les premiers modèles de calcul de la ténacité à partir de fissures circulaires ont été réalisés sur des matériaux transparents à l'aide de la théorie de la mécanique linéaire de la rupture dans un matériau isotrope [43].

$$K_C = \frac{1-2\nu}{2\pi^{5/2}} \left( \frac{P \times H}{\xi} \right)^{1/2}$$

Avec  $\xi$  la profondeur maximale des fissures,  $\nu$  le coefficient de Poisson, P la charge et H la dureté.

Les travaux de Lawn et Fuller [44] sur des verres de silicium montrent que la profondeur des fissures est égale à la longueur des fissures en surface. Ils aboutissent à la formule suivante avec un indenteur Vickers pour un mode de fissuration médian :

$$K_C = 0.0515 \frac{P}{c^{3/2}}$$

Avec  $c$  la demi-longueur entre les deux fronts des fissures opposées (Figure 9)

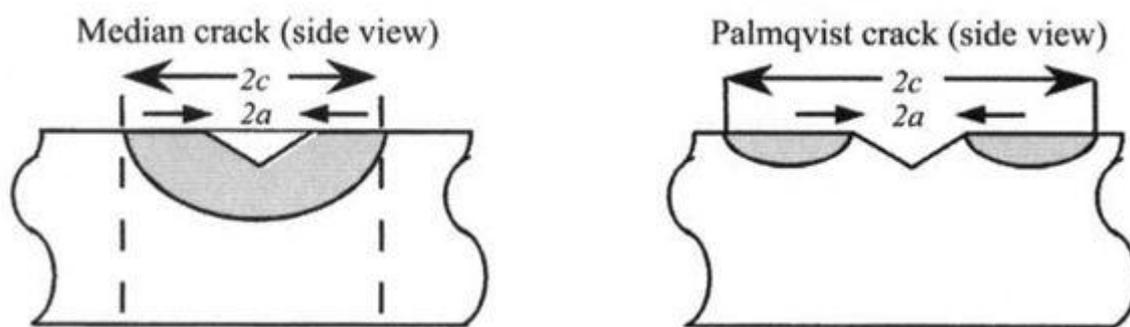


Figure 9. Schématisation des fissures médian et Palmqvist

C'est Evans [45] qui a été le premier à introduire le module d'Young dans l'équation de calcul de la ténacité. Lawn et al. [46] redéfinissent l'équation en calculant les contraintes engendrées par un indenteur Vickers et aboutissent à l'équation suivante :

$$K_C = 0.0139 \sqrt{\left(\frac{E}{H}\right)} \times \frac{P}{c^{3/2}}$$

Anstis et al. [47] reprennent ce modèle en généralisant l'équation par l'introduction d'une constante pouvant prendre différentes valeurs qui dépendent de la forme géométrique de l'indenteur :

$$K_C = k \sqrt{\left(\frac{E}{H}\right)} \times \frac{P}{c^{3/2}}$$

La constante k étant dépendant de la forme géométrique de l'indenteur.

Les différentes équations génériques du calcul de ténacité dont les indentations présentent des modes de fissurations de type half-penny ou Palmqvist (radial) sont données par Ponton et Rawlings [48]:

$$K_{ICHalf-penny} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)^q \times \frac{P}{c^{3/2}}$$

Avec:  $c = a + l$

$$K_{ICPalmqvist} = \beta \left(\frac{E}{H}\right)^r \times \frac{P}{al^{1/2}}$$

Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ , q et r présentent des valeurs spécifiques suivant chaque auteur. Malgré la grande variété des valeurs prises par ces coefficients, la relation d'Evans [49] et celle de Shetty [50] pour le mode de fissuration respectivement, médian et Palmqvist (Figure 9) sont les plus utilisées :

Médian

$$K_{IC} = 0.0824 \frac{P}{c^{3/2}}$$

Palmqvist :

$$K_{IC} = 0.0319 \frac{P}{cl^{1/2}}$$

Niihara et al. [51] constatent que la relation  $P/c^{3/2} = cste$  est vérifiée tant que le mode de fissuration reste le même. Lorsque le passage du mode de fissuration Palmqvist à médian apparaît, cette relation n'est plus vérifiée.

Alors pour une valeur de ténacité identique représentée par  $K_{IC}$ , si nous ne connaissons pas le mode de fissuration, la correspondance entre les deux modes de fissuration est le suivant :

$$\zeta = 1 = \frac{K_{ICPalmqvist}}{K_{ICmedian}} \Rightarrow 2,583 = (P/al^{1/2})(P/c^{3/2})$$

### I.7. Modules élastiques.

Quand un corps est soumis à l'action de forces extérieures, des contraintes s'établissent, par réaction, à l'intérieur de ce corps. Aux contraintes ( $\sigma$ ) sont associées des déformations ( $\varepsilon$ ). Jusqu'à un certain niveau de contrainte, qui varie avec le matériau considéré, déformation et contrainte sont proportionnelles. Le solide a alors un comportement élastique et suit la loi de Hooke. Ainsi pour une contrainte de traction, cette proportionnalité, dont la valeur dépend de l'intensité des liaisons atomiques, est le module d'Young (E) [52] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

De même, pour des contraintes de cisaillement et de pression isotrope (Figure 10), on définit respectivement le module de cisaillement (G) et de compression (K).

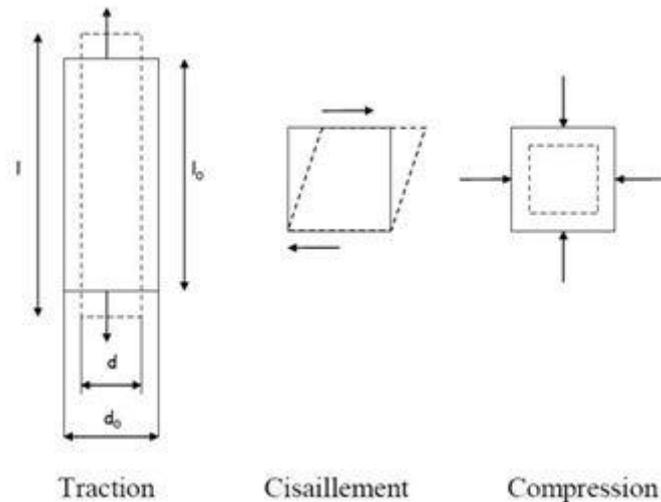


Figure 10. : Définition des contraintes

Si on considère la contrainte longitudinale, les faces latérales du solide étant libres, celui-ci subit, parallèlement à son élongation relative ( $\Delta l / l_0$ ), une contrainte relative ( $\Delta d / d_0$ ). Le rapport suivant est appelé coefficient de Poisson ( $\mu$ ) :

$$\mu = \frac{\Delta d / d_0}{\Delta l / l_0}$$

On montre que  $E$ ,  $K$ ,  $G$  et  $\mu$  sont liés par les formules suivantes [52], et ainsi deux de ces paramètres suffisent pour caractériser le comportement élastique d'un matériau isotrope, tel que le verre.

$$E = 2 (1 + \mu) G$$

$$E = 3 (1 - 2 \mu) K$$

La détermination de ces modules à partir d'essais mécaniques (traction, compression...) est particulièrement compliquée à mettre en œuvre. Une méthode, non destructive, basée sur la mesure des vitesses de propagation d'une onde ultrasonore dans un matériau a été privilégiée. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquences comprises entre 10 KHz et quelques centaines de MHz. La présence de liaisons élastiques au sein du matériau induit un retard temporel qui s'accroît avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde. Il existe deux types d'ondes : transversales et

longitudinales auxquelles sont associées deux vitesses de propagations,  $V_L$  et  $V_T$ . Les ondes longitudinales correspondent à un déplacement des particules élémentaires du matériau parallèlement à la direction de propagation de l'onde, alors que pour les ondes transversales, ce déplacement est perpendiculaire.

Les mesures des modules élastiques ont été réalisées par réflexion [53] grâce à des transducteurs piézoélectriques (émetteur et récepteur). Par l'intermédiaire d'un gel, le transducteur soumet une impulsion mécanique d'excitation au matériau. La réponse de ce dernier se visualise sur un oscilloscope par une série d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde dans le matériau (Figure 11). Grâce à la période  $\tau$  correspondant au temps mis par l'onde pour effectuer un trajet aller-retour, et à l'épaisseur de l'échantillon ( $e$ ), la vitesse de propagation de l'onde est calculée grâce à la formule suivante :

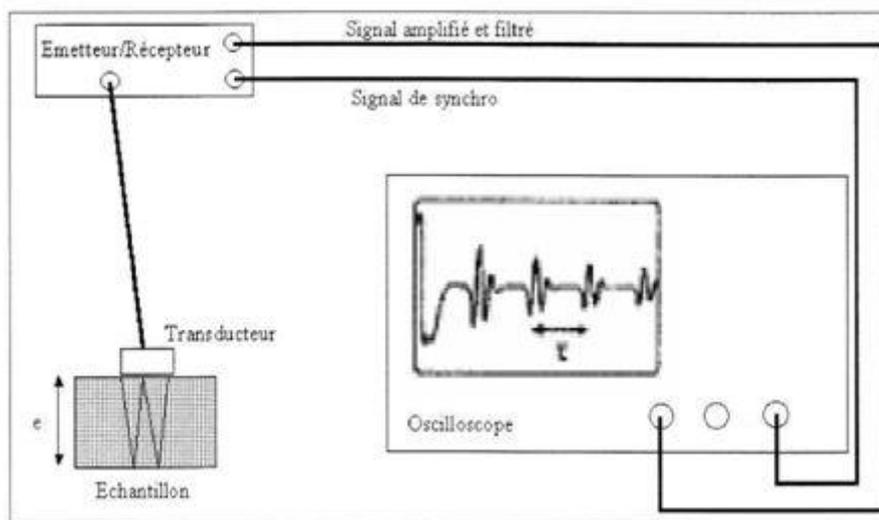


Figure 11. Technique ultrasonore par réflexion – Modules élastiques

$$V = 2 e / \tau$$

Ainsi, grâce à deux transducteurs différents, les valeurs des vitesses de propagations des ondes longitudinales et transversales sont obtenues et permettent de déterminer les modules élastiques  $E$  et  $G$  selon les relations suivantes :

$$E = \frac{d \times (3V_L^2 - 4V_T^2)}{(V_L / V_T)^2 - 1}$$

$$G = d \times V_T^2$$

Avec d : masse volumique du verre exprimée en  $\text{kg.m}^{-3}$

Le module de compression (K) est déterminé grâce au coefficient de Poisson ( $\mu$ ) et au module d'Young (E) :

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{et} \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

Pour obtenir des mesures reproductibles, l'échantillon doit être poli afin d'obtenir deux faces parallèles et des états de surface exempts de défauts.

## I. 8. Evaluation des propriétés physico-chimiques.

### I. 8. 1. Températures caractéristiques – DSC- (differential scanning calorimetry).

Les expériences d'analyse thermique différentielle ont été réalisées à l'aide d'un équipement ATD-ATG 2960 SDT, TA instruments<sup>®</sup>, permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Les différentes études ont été conduites à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température caractéristique notée  $T_g$  et correspond à la transition vitreuse. A mesure que la température croît, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. La température correspondant au maximum de l'exotherme sera notée  $T_p$ . On utilise souvent la température au pied du pic de recristallisation  $T_x$ . Elle est définie par le point d'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic et de la ligne de base. Lorsque le verre a cristallisé, on observe un pic de fusion à plus haute température  $T_f$  (Figure 12).

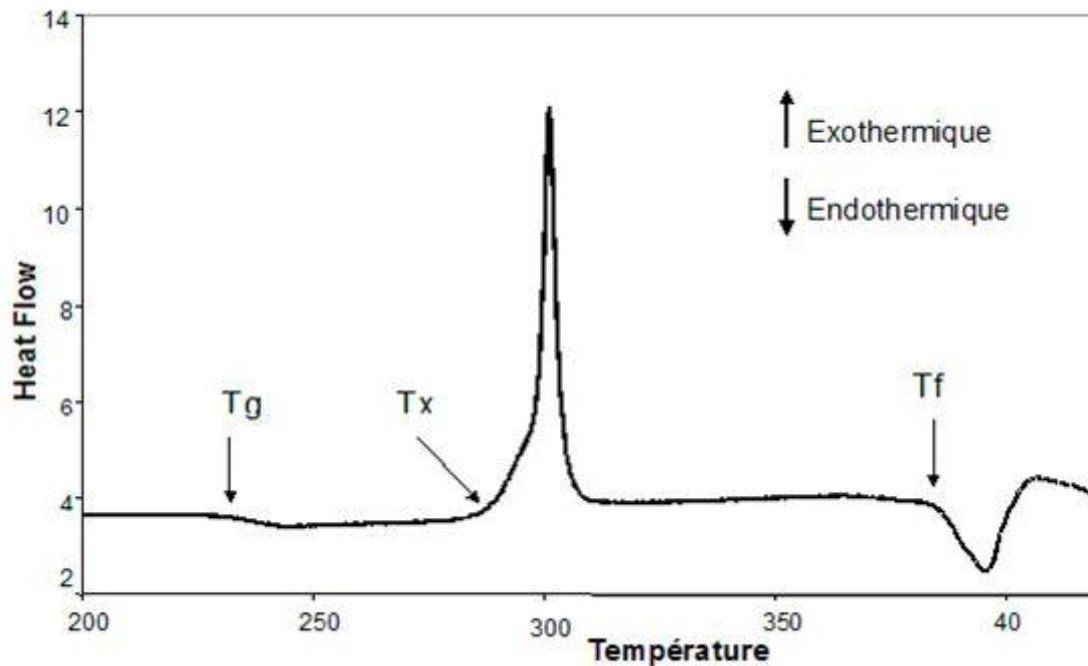


Figure 12. Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

La stabilité d'un verre vis-à-vis de la dévitrification s'estime à partir des températures caractéristiques. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques.

La différence  $\Delta T = T_x - T_g$ , entre les températures de début de cristallisation et de transition vitreuse : plus cet écart est grand plus le verre sera stable.

Le facteur  $H'$  qui est la valeur pondérée de  $\Delta T$  par  $T_g$  exprimée en kelvin.

$$H' = \frac{T_x - T_g}{T_g}$$

Un autre facteur de stabilité « S » a été proposé par Saad et Poulain, qui tient compte de la vitesse de cristallisation :

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

Dans cette relation S et T sont exprimés en Kelvins. Un pic de cristallisation large correspond à un temps de cristallisation lent et donc à une plus petite vitesse de cristallisation.

Plus ces facteurs seront élevés et plus le verre sera considéré stable vis-à-vis de la dévitrification.

### **I.8. 2. Coefficient d'expansion thermique (CTE).**

Lorsque la température d'un matériau augmente, l'amplitude de vibration des atomes, qui le compose, augmente. En général, cela entraîne une augmentation des distances entre atomes, il se produit alors une dilatation du matériau caractérisé par le coefficient d'expansion thermique, dont la formule est donnée ci-après [54]:

$$\text{CTE} = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T} \text{ exprimé en } \text{K}^{-1}$$

Avec  $L_0$  = longueur initiale de l'échantillon

$\Delta L$ ,  $\Delta T$  = variation respective de longueur et de température

Les coefficients de dilatation thermique sont mesurés avec un dilatomètre TMA 2940, TA Instruments<sup>®</sup>, avec une loi de chauffe de 5°C/min et une force appliquée de 0,1N. Un soin particulier est apporté à la préparation des échantillons. En effet, les faces en contact avec la canne en silice, permettant la mesure de l'élongation, et le support doivent être parallèles. La précision liée à la mesure du CTE est estimée à  $\pm 2.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

La Figure13 montre l'allure générale de l'élongation d'un verre de phosphate en fonction de la température.

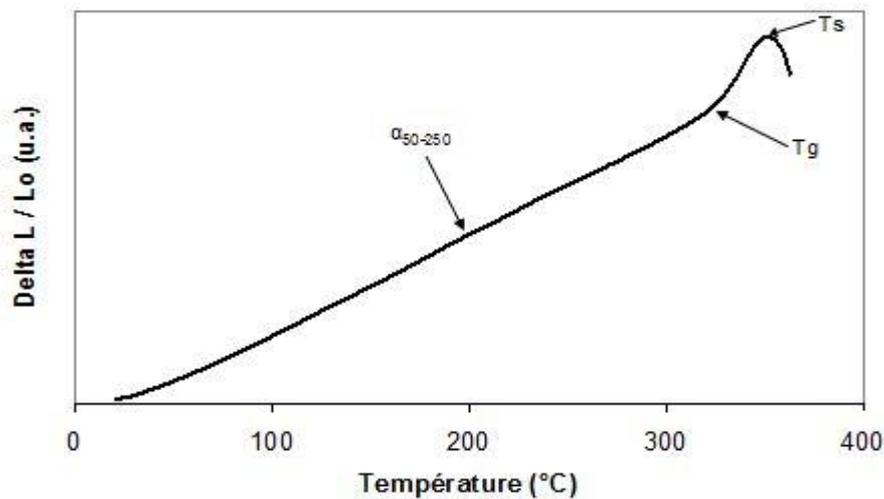


Figure13. Allure générale de l'élongation d'un verre de phosphate en fonction de la température

On remarque que l'élongation ne suit pas une loi linéaire en fonction de la température. Ainsi, dans notre cas, le coefficient d'expansion thermique, noté  $\alpha$ , est calculé pour un intervalle de température où l'élongation est linéaire à la température. Dans notre cas, il sera défini entre 50 et 250°C. Cette restriction est nécessaire afin de comparer rigoureusement l'influence de la composition sur le paramètre étudié. Il est également possible à partir de cette courbe de déterminer la température de ramollissement, notée  $T_s$ , qui se situe au maximum de la courbe dilatométrique comme indiquée sur la figure ci-dessus.

### I.9. Bibliographie.

1. J.Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*1982: Masson-Paris.
2. Guillemet, J.B.e.C., *LE VERRE Science et technologie*. EDP Sciences ed2005.
3. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. J.Am.Chem.Soc., 1932. 54: p. 3841-3851
4. PHALIPPOU, J., *Verres Aspects théoriques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales. p. 3.
5. Petit, S.G., 2009, 10, Editor Thèse de l'Université de Rennes 1.
6. Harper, C.A., *HANDBOOK OF CERAMICS, GLASSES, AND DIAMONDS*2001: McGRAW-HILL.

7. V. M. Goldschmidt, V.A., Skr,Oslo, 1926: p. 137-142.
8. Auzel, F., *Rare earths in fluoride glasses*. Mat. Sci. Forum, 1991. 67-68: p. 489-502.
9. K. Nassau, D.L.C., J. Amer. Chem.Soc., 1983. 66 5: p. 332.
10. M. Imakoa, H.H., Phys. Chem. Glasses., 1980. 67: p. 212.
11. Dubois, B., 1984, Université de Bordeaux I.
12. C. J. Prébende, J.C., B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, 1986. t23: p. 231.
13. S.R., O., *Reversible electrical switching phenomena in disordered structures*, Phys. Rev. Lett., 1968. 21: p. 1450–1453.
14. MOTT N.F., D.E.A., *Electronic processes in non crystalline materials* 1979, Oxford: Clarendon Press.
15. KLEMENT W., W.R.H., DUWEZ P., Nature, 1960. 187(869).
16. Weinberg, M.C., *An assessment of glass stability criteria*. Phys. Chem. Glasses., 1994. 35(3): p. 119-123.
17. Goldschmidt, V.M., *Geochemical distribution laws of the elements, VIII. Researches on the structure and properties of crystals*. I. Matemat. Naturv .klass., 1927. 8.
18. Poulain, M., *Glass formation in ionic systems*. Nature., 1981. 293(5830): p. 279-280.
19. Murphy, J.D.M.W.K., *Structure of glass forming halides*. J.Chem.Physic 1960. 33: p. 366-369.
20. J.A.E. Desa, A.C.W., J. Wong & R.N. Sinclair, *A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride*. J. Non. Cryst. Solids., 1982. 51(1): p. 57-86.
21. M. Matecki, M.P.M.P., *Cadmium halide glasses* J. Non. Cryst. Solids., 1983. 56(1-3): p. 81-86.
22. E.A.Davis, N.F.M., *Electronic processes in non crystalline materials* 1979, Oxford: Clarendon Press.
23. Yasmina, T., 2010, 29-30, Editor Université d'Annaba.
24. M. Poulain, M.p., J.Lucas, P. Brun, Mater. Res. Bull., 1975. 10: p. 243-246.
25. Heyne, G., *The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses*. Angew. Chem., 1933. 46: p. 473-477.
26. Sun, K.H., *Fluoride glass*. US Patent 1949. 2466509.
27. C. Wieker, W.W.E.T., *Fluoride glasses*. Silikat. Technik., (Sonderheft), 1966. 17(11): p. 341-343.

28. Gerth, W.V.K., *Glastechn.* Berlin, 1958. 31: p. 15.
29. Deganello, S., *J.AM.Ger.Soc*, 1972. 55: p. 584.
30. Lucas, M.P.J., *A new class of material: glasses fluoridated with zirconium tetrafluoride*. *Verres. Réfractaires.*, 1978. 32(4): p. 505-513.
31. M. Poulain, M.P.J.L., *Comparative study of fluoride glasses in ternary diagrams of zirconium fluoride-barium fluoride-MFn (M=Na, Ca, Ln, Th; n=1,2,3,4)*. *Revue de Chimie Minérale*, 1979. 16 (4): p. 267-276.
32. Shibata, K.O.T., *Preparation and characterization of zirconium fluoridebariumfluoride-lanthanum fluoride-sodium fluoride-aluminium fluoride glass optical fibers*. *J. Lightwave. Technol.*, 1984. LT-2 (5): p. 602-606.
33. M. Poulain, M.P.G.M., French Patent n°2478618, 18 Mars 1980.
34. J.P. Miranday, C.J.R.D.P., US Patent n°4328318, 27 Mars 1980.
35. Y. Messaddeq, A.D., M.A. Aegerter, A. Soufiane & M. Poulain, *New fluoroindate glass compositions*. *J. Mater. Res.*, 1993. 8(4): p. 885-889.
36. Poulain, A.S.M., *New fluorogallate glasses* *J. Non. Cryst. Solids.*, 1993. 161 (1- 3): p. 206-209.
37. C. Jacoboni, A.L.B.R.D.P., *Fluoride glasses of 3d transition metals* *Glass. Technol.*, 1983. 24(3): p. 164-167.
38. J.P. Miranday, C.J.R.D.P., *New glasses formed by transition-element fluorides*. *Revue de Chimie Minérale*, 1997. 16(4): p. 277-282.
39. J. P. Miranday, C.J.a.R.D.P., *J. Non-Cryst. Solids* 1981. 43(393).
40. Parker, A.J.J.M., *Preparation of infrared transmitting cadmium fluoride based mixed halide glasses*. *Phys. Chem. Glasses.*, 1991. 32(1): p. 1-12.
41. Dagdag, S., *Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels Par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension 2005*: Polytechnique de Toulouse
42. Chico, D., A. Pertuz, F. Roudet, M. H. Staia and J. Lesage, , *Materials Science and Technology* 2004. 20: p. 877-884.
43. Lawn, B.R.a.M.V.S., *Journal of Materials Science* 1975. 10: p. 113-122.
44. Lawn, B.R.a.E.R.F., *Journal of Materials Science* 1975. 10: p. 2016-2024.

45. Evans, A.G., «*Fracture toughness: the role of indentation techniques.* » in *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*. S. W. Freimann Philadelphia, 1979. S. W. Freimann Philadelphia: p. 112-135.
46. Lawn, B.R., A. G. Evans and D. B. Marshall, , *Journal of American Ceramic Society*, 1980. 63(9-10): p. 574-581.
47. Anstis, G.R., P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *Journal of the American Ceramic Society* 1981. 64(9): p. 533-538.
48. Ponton, C.B.a.E.D.R., *Materials Science and Technology* 1989. 5: p. 865-872.
49. Evans, A.G.a.E.A.C., *Journal of the American Ceramic Society* 1976. 59: p. 371-372.
50. Shetty, D.K., I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer, *Journal of Materials Science and Technology*, 1985. 20: p. 1873-1882.
51. Niihara, K., R. Morena and D. P. H. Hasselman, *Journal of Materials Science Letters*, 1982. 1: p. 13-16.
52. J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. EDP sciences, 2005: p. 44-47.
53. G.V. Blessing, *Dynamic elastic modulus measurements in materials*. ASTM STP 1045, Philadelphia, PA, USA, 1990: p. 1045.
54. Scholze, H., *Le verre, nature, structure et propriétés*. Ed. Institut du verre, 1980: p. 148-160.