

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 81 05386**

---

⑤ Procédé de production de verre transparent aux rayons infrarouges et ce verre.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 03 C 3/18.

② Date de dépôt..... 18 mars 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 19 mars 1980, n° 06/131 605.*

④ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

---

⑦ Déposant : Société dite : HUGHES AIRCRAFT COMPANY, résidant aux EUA.

⑦ Invention de : Morton Robinson, Ricardo Pastor et Morris Braunstein.

⑦ Titulaire : *Idem* ⑦

⑦ Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'invention concerne d'une manière générale la préparation de verre au fluorozirconate, et plus particulièrement la préparation de verres aux  $ZrF_4$ - $ThF_4$ - $BaF_2$ .

L'invention concerne un procédé perfectionné de production de verres au fluorozirconate destinés à de nombreuses applications exigeant une excellente transparence optique aux rayons de la bande du spectre comprise entre l'ultraviolet et l'infrarouge. L'invention concerne un procédé pour préparer de façon optimale des verres aux fluorures, ne présentant aucun des inconvénients des verres aux fluorures de l'art antérieur.

Les verres au fluorozirconate à plusieurs composants, qui constituent un type de matériau relativement nouveau, ont été décrits pour la première fois par N. M. Chanthanasinh, dans sa synthèse de doctorat pour l'université de Rennes (France) en Juillet 1976, puis, par la suite, par Poulain et collaborateurs dans la revue Mat. Res. Bull. 12, 151 (1977). Les deux descriptions portent sur un système à tétrafluorure de zirconium - tétrafluorure de thorium -fluorure de baryum ( $ZrF_4$ - $ThF_4$ - $BaF_2$ ).

La technique de préparation généralement utilisée par ces pionniers consiste à faire réagir sous argon des composants hautement purifiés, à des températures de 800 à 900°C. Les matériaux de départ sont placés dans un creuset de nickel, fermé hermétiquement, et le verre est formé par coulée du mélange ayant totalement réagi dans un moule placé dans une boîte à gants remplie d'azote.

Le domaine vitreux pour  $ZrF_4$ - $ThF_4$ - $BaF_2$  est décrit comme étant l'aire d'un triangle délimitée, sur le diagramme ternaire, par les points suivants : 63 moles % de  $ZrF_4$  ; 15 moles % de  $ThF_4$  et 38 moles % de  $BaF_2$ . Les verres aux fluorures préparés selon ces concepts sont inacceptables pour certaines utilisations prévues, en raison de leurs caractéristiques d'absorption et de résistance physique.

Il ne semble pas que d'autres travaux ayant trait à cette technique aient été décrits jusqu'à présent.

L'invention a pour objet un verre au fluorozirconate amélioré, transparent de façon continue de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge.

Pour répondre à cet objectif tout en éliminant la plupart, voire la totalité, des inconvénients de l'art antérieur en conservant cependant les avantages de l'art antérieur, le verre amélioré au fluorozirconate selon l'invention est constitué de tétrafluorure de zirconium, de tétrafluorure de thorium et de fluorure de baryum ne possédant pratiquement pas d'ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) ou oxyde ( $\text{O}^-$ ).

Ces verres sont préparés par un procédé qui commence par un préconditionnement des matières réagissant dans une atmosphère réactive, et qui se termine par la coulée de la matière vitreuse sous atmosphère réactive.

En particulier, le tétrafluorure de zirconium, le tétrafluorure de thorium et le fluorure de baryum sont traités chacun dans l'atmosphère réactive HF afin qu'en soient éliminées toutes les impuretés constituées par un oxyde et/ou un hydroxyle, avant leur utilisation pour former un mélange réactionnel dans les proportions molaires souhaitées.

Les matériaux de départ, préalablement conditionnés, sont ensuite mélangés totalement pour constituer une poudre ayant une composition située dans le domaine vitreux du système considéré.

La température du mélange est élevée, en présence d'une atmosphère réactive, à une valeur suffisante pour provoquer la fusion du mélange. On laisse reposer de 2 à 6 heures la masse fondue ainsi obtenue, avec purge de l'atmosphère réactive. Cette masse est ensuite moulée sur place ou coulée dans un moule, et recuite, puis on la fait refroidir rapidement pour former un verre vitreux.

L'invention a donc pour objet un procédé perfectionné de préparation de verres au fluorozirconate, donnant des produits hautement transparents dans la bande infrarouge du spectre.

L'invention concerne également un verre au fluorozirconate pouvant être utilisé dans des fenêtres de laser et dans des éléments optiques à fibres.

L'invention concerne en outre un verre au fluorozirconate ayant une structure extrêmement résistante, qui est extrêmement dur et insoluble dans l'eau et qui présente une résistance élevée à la rupture, une limite  
5 d'élasticité élevée et une bonne résistance à l'érosion.

L'invention sera décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemple nullement limitatif et sur lesquels :

la figure 1 est un diagramme ternaire d'un  
10 système tétrafluorure de zirconium-tétrafluorure de thorium-fluorure de baryum ;

la figure 2 montre le spectre de transmission de verres au fluorozirconate ; et

la figure 3 est un graphique permettant de  
15 comparer les coefficients d'absorption de verres de l'art antérieur et du verre selon l'invention, ainsi que celui d'un saphir industriel de qualité pour rayons ultraviolets.

On a découvert que la transmission optique, la résistance mécanique, la densité, la dureté et l'utilité  
20 globale des verres aux fluorures constitués de mélanges complexes de  $ZrF_4$ ,  $ThF_4$  et  $BaF_2$ , peuvent être notablement améliorées par l'élimination des ions hydroxyle ( $OH^-$ ) et oxyde ( $O^{2-}$ ) entrant naturellement dans les compositions de ces verres. La suppression de tous les ions  $OH^-$  et  $O^{2-}$  de la  
25 composition de ces verres permet d'obtenir un verre simple constitué uniquement de  $ZrF_4-ThF_4-BaF_2$ , qui présente des caractéristiques physiques, mécaniques et optiques très différentes de tous les verres complexes au fluorozirconate connus jusqu'à présent.

30 Les verres selon l'invention sont formés à partir de matières qui réagissent entre elles et qui sont préconditionnées, avant d'être utilisées pour former les mélanges de réaction, afin d'avoir une plus grande pureté.

Après ce préconditionnement, les matières devant  
35 réagir sont mélangées dans des proportions molaires prédéterminées afin de former des compositions de poudre ou des mélanges réagissants, compris dans le domaine vitreux de  $ZrF_4-ThF_4-BaF_2$ . Ce domaine peut être considéré comme l'aire

d'un triangle formée sur le diagramme ternaire par les points suivants : 63 moles % de  $ZrF_4$ , 15 moles % de  $ThF_4$  et 38 moles % de  $BaF_2$ , comme montré sur la figure 1.

Les mélanges réactionnels sont ensuite placés dans des creusets de carbone vitreux ou de platine, puis le vide est fait par pompage, sous une température de  $300^\circ C$ , dans un four à résistance en graphite, température à laquelle une atmosphère réactionnelle (RA), constituée d'hélium (He) et d'un composé constituant une source d'halogène tel que du chlore, est introduite. On a utilisé un mélange d'hélium et de tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ ) comme atmosphère de réaction.

La température du mélange poudreux de réaction est ensuite portée à un niveau d'environ  $900^\circ C$  en présence de l'atmosphère de réaction, ce qui provoque la formation d'une masse fondue vitreuse, et la température est maintenue à ce niveau afin de favoriser une purification de la masse fondue par élimination des ions  $OH^-$  et  $O^-$ . Pour un mélange de  $ZrF_4 : BaF_2 : ThF_4$  présentant des rapports molaires de 0,58:0,33:0,09, on obtient une masse fondue à une température de  $800$  à  $900^\circ C$ . Cependant, des températures plus élevées peuvent être utilisées pour assurer une réaction plus efficace des impuretés indésirables avec les composés réactionnels du mélange gazeux.

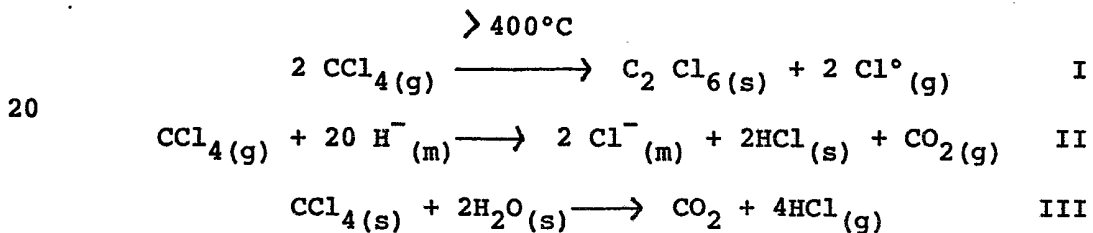
Après que la masse fondue a été plongée dans une atmosphère  $CCl_4/He$  pendant 3 à 6 heures sous une température de fusion constante, on peut produire, lors du refroidissement, un échantillon vitreux pratiquement parfait.

Cependant, si l'atmosphère de réaction est constituée de fluorure d'hydrogène (HF) et d'hélium, cet échantillon est constitué de deux phases, à savoir une phase principale incolore et transparente et une phase noire et opaque, en quantité relativement petite. Bien que le mécanisme de ce phénomène ne soit pas tout à fait compris, on l'attribue à un défaut de fluor dû apparemment à la dissociation du  $ZrF_4$ . On remédie à ce défaut en remplaçant ensuite l'atmosphère HF/He par un mélange gazeux de  $CCl_4$ . Le mélange gazeux de  $CCl_4$  et de He est appelé "mélange de

rectification", car il rectifie la réduction du centre de couleur (du composant  $ZrF_4$ ) qui se produit pendant la phase de traitement au HF/He et il produit apparemment la phase noire opaque indiquée ci-dessus.

5 On préfère utiliser un mélange  $CCl_4/He$  comme composé constituant une source de chlore naissant, dès le début du procédé, car ce mélange n'a pas pour effet de produire une phase déficiente en fluor dans le verre obtenu et il évite d'avoir à remplacer le mélange réactionnel HF/He.  
 10 On a montré que le  $CCl_4$  pyrolyse à des températures supérieures à  $400^\circ C$  pour former du chlore naissant qui tend à remplacer tout fluor pouvant provenir du composant  $ZrF_4$  par suite de la stabilité du  $ZrO_2$ . Cependant, d'autres composants du chlore peuvent être utilisés et ne sont pas exclus.

15 Le tétrachlorure de carbone constitue une excellente source d'atmosphère de réaction, en raison des schémas réactionnels suivants :



25 où m = fusion, s = solide et g = gaz.

Le schéma réactionnel I conduit à la formation de chlore naissant qui remplace le fluor afin d'éviter les défauts en fluor indiqués précédemment ; dans le schéma réactionnel II, les ions  $OH^-$  sont éliminés de la masse en fusion, et dans le schéma réactionnel III, l'humidité du milieu ambiant de la réaction est éliminée.

30 Le procédé se termine par la coulée de la masse en fusion, le recuit et le refroidissement de la matière coulée en présence du mélange de rectification. Au cours de  
 35 certains essais, on a utilisé comme moule le creuset contenant la masse fondue. Cependant, un moulage peut être réalisé par coulée de la masse fondue du creuset dans un moule en présence de l'atmosphère de réaction, par manipulation à distance des récipients dans une chambre de  
 40 réaction isolée de l'atmosphère ambiante.

Des verres au fluorure produits par le procédé décrit ci-dessus présentent une transmission continue de 0,2 micromètre, valeur communément appelée proche ultraviolet (UV) à 8,0 micromètres, valeur communément appelée proche infrarouge (IR). A la différence des meilleurs verres au fluorure de l'art antérieur, le verre selon l'invention ne présente pas de bandes d'absorption de la lumière centrées sur 2,9 micromètres (voir figure 2).

Les coefficients d'absorption des verres préparés par le procédé décrit ci-dessus peuvent être comparés à ceux présentés par le verre "Le Verre Fluoré" le mieux connu et par un saphir (figure 3). Comme montré sur la figure 3, sur laquelle le coefficient d'absorption est indiqué en ordonnées ( $\text{cm}^{-1}$ ) et la fréquence (nombre d'ondes) est indiquée en abscisses ( $10^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ), le verre au fluorozirconate selon l'invention (courbe A) présente des coefficients d'absorption sensiblement inférieurs à ceux des verres au fluorozirconate de l'art antérieur (courbe C), ces coefficients d'absorption descendant presque au niveau de ceux du saphir (courbe B). Les mesures utilisées pour tracer les courbes de la figure 3 sont effectuées au moyen d'un spectrophotomètre du type "Cary modèle 14R".

Les caractéristiques physiques d'un verre  $\text{ZrF}_4:\text{ThF}_4:\text{BaF}_2$  de rapports molaires 0,60:0,07:0,33, préparé conformément au procédé décrit ci-dessus, sont données dans le tableau suivant.

**TABLEAU**Caractéristiques physiques de verre

0,60 ZrF<sub>4</sub>:0,07 ThF<sub>4</sub>:0,33 BaF<sub>2</sub>  
 (préparé en atmosphère CCl<sub>4</sub>)

5	<u>Caractéristiques</u>	<u>Valeurs</u>
	Transparence optique	0,3 μm UV à 7 μm IR <sup>a</sup>
	Poids spécifique	4,8 g/cm <sup>3</sup>
	Température de transition vitreuse <sup>d</sup>	295°C
	Température de cristallisation <sup>d</sup>	390°C
10	Température de fusion <sup>d</sup>	485°C
	Indice de réfraction (n <sub>D</sub> )	1,53
	Dureté Knoop <sup>b</sup> (Kg-mm <sup>-2</sup> )	250
	Effets de l'humidité	insoluble dans l'eau
	Capacité thermique (C <sub>p</sub> ) à 45°C <sup>d</sup>	0,511 J/g-°C
15	Coefficient de dilatation linéaire <sup>d</sup>	
	30 à 60°C	4,3 x 10 <sup>-6</sup> /°C
	250 à 270°C	18,8 x 10 <sup>-6</sup> /°C
	Limite de rupture <sup>c</sup>	247,1 MPa
20	Coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'un laser HF (2,8 μm)	6 x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup>
	Coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'un laser DF (3,8 μm)	2 x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup>

25 <sup>a</sup> Le verre au fluorure de l'art antérieur présente une forte absorption à la longueur d'onde de 2,85 μm.

<sup>b</sup> Le fluorure de calcium monocristallin (CaF<sub>2</sub>) a une dureté de 155.

30 <sup>c</sup> Le CaF<sub>2</sub> forgé présente une limite de rupture de 98 MPa.

<sup>d</sup> Températures mesurées avec un analyseur thermique de la firme DuPont, modèle 1090.

35 Il convient de noter que des corps réactionnels ultra-purs sont nécessaires à ce procédé. A cet égard, on préconditionne les matières de départ de la manière suivante : du tétrafluorure de zirconium (ZrF<sub>4</sub>), d'une pureté de 99,5 %, provenant de la firme Cerac Company, Milwaukee, Wisc., Etats-Unis d'Amérique, est traité par HF sec à 400°C et sublimé une fois à 900°C dans un appareil de

sublimation en acier inoxydable ; du tétrafluorure de thorium est dérivé d'oxyde de thorium ( $\text{ThO}_2$ ) à 99,9 %. L'oxyde est d'abord mis en réaction avec une solution aqueuse de HF à 49 %, puis l'eau est éliminée par évaporation à environ 100°C jusqu'à ce que l'on obtienne une poudre sèche. On chauffe lentement cette poudre et on la soumet à du HF gazeux jusqu'à ce qu'une fusion se produise, puis on laisse refroidir. Du fluorure de baryum ( $\text{BaF}_2$ ), provenant de la firme EM Laboratories, Elmsford, New York, Etats-Unis d'Amérique, à une pureté de 99,9 %, est traité au HF sec à 1000°C avant d'être utilisé comme matière de départ.

Les verres au fluorozirconate selon l'invention conviennent à une utilisation comme fenêtres de laser et comme élément optique à fibres. Ces applications sont le résultat de l'excellente transparence optique présentée de 0,20 micromètre, dans le domaine ultraviolet, jusqu'à 8 micromètres, dans le domaine infrarouge, et de l'excellente résistance mécanique du verre. Par exemple, un calorimètre à laser à HF 2,8 micromètres et DF 3,8 micromètres ne présente des coefficients d'absorption que de  $6.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et  $2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, et on a filé, à la température très commode de 385°C, plusieurs mètres de fibre qui transmettent facilement la lumière laser He-He.

Des essais de moulage du verre montrent que le verre préparé selon l'invention peut être aisément moulé en donnant une bonne reproduction de la surface de moulage. Ceci implique une technique peu coûteuse pour le moulage d'éléments optiques de diverses formes telles que des dômes IR, des fenêtres de laser et des lentilles.

Les verres selon l'invention trouvent d'autres utilisations dans des isolateurs Faraday, des dômes à ondes sub-millimétriques, des lentilles et des guides d'ondes sub-millimétriques.

Sur le graphique de la figure 3, sur lequel on indique en ordonnées les pourcentages de transmission optique, en abscisse inférieure les nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) et en abscisse supérieure la longueur d'onde (en micromètres), la courbe A correspond au verre du type "I.E. Verre Fluoré"

(longueur de parcours de 3,6 mm), préparé sous atmosphère inerte ; la courbe B correspond à du verre préparé sous atmosphère HF (longueur de parcours de 2,5 mm) ; et la courbe C correspond à du verre préparé en atmosphère  $\text{CCl}_4$  (longueur de parcours de 7,5 mm).

5 Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées au procédé décrit et représenté sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de verres transparents aux rayons infrarouges, à partir des fluorures de zirconium, de thorium et de baryum, caractérisé en ce qu'il consiste à former une masse fondue vitreuse dans des proportions molaires prédéterminées de  $ZrF_4$ ,  $BaF_2$  et  $ThF_4$  ultra-purs, en présence d'une atmosphère réactionnelle constituée de HF et de He, et maintenir cette masse fondue dans ladite atmosphère afin de ramener à un niveau négligeable la concentration des ions  $OH^-$  et/ou  $O^-$  dans ladite masse fondue, puis à remplacer l'atmosphère réactionnelle par un mélange de rectification de  $CCl_4$  et He afin de rétablir la réduction du centre de couleur qui se produit pendant l'exposition de la masse fondue au mélange HF/He, puis à couler, recuire et refroidir la masse fondue pour former un verre vitreux en présence dudit mélange de rectification.

2. Verre au fluorozirconate, présentant une transparence continue à la lumière dans une bande du spectre s'étendant du proche ultraviolet au proche infrarouge, ce verre étant caractérisé en ce qu'il comprend des proportions molaires prédéterminées de  $ZrF_4$ ,  $ThF_4$  et  $BaF_2$  desquels sont pratiquement éliminées les impuretés constituées par les ions hydroxyde et oxyde qui produisent des bandes d'absorption ayant des longueurs d'ondes centrées sur 2,9 micromètres, ce verre étant coulé à partir d'une masse fondue en présence d'un mélange de He et de  $CCl_4$ .

3. Verre au fluorozirconate selon la revendication 2, caractérisé en ce que 0,58 mole de  $ZrF_4$ , 0,33 mole de  $BaF_2$  et 0,09 mole de  $ThF_4$  sont combinées à l'état fondu en présence d'une atmosphère de réaction constituée de HF et de He, puis coulées, recuites et refroidies pour donner un verre vitreux en présence d'un mélange de rectification de  $CCl_4$  dans du He.

4. Verre au fluorozirconate, caractérisé en ce qu'il est préparé par un procédé consistant à préconditionner des matières réactionnelles choisies dans le groupe comprenant  $ZrF_4$ ,  $BaF_2$  et  $ThF_4$ , de manière que les impuretés constituées d'ions hydroxyle et oxyde en soient éliminées, à

former un mélange de ces matières réactionnelles, en proportions molaires choisies qui forment des compositions situées dans le domaine vitreux de  $ZrF_4$ - $ThF_4$ - $BaF_2$ , à élever la température du mélange réactionnel pour former une masse  
5 fondue vitreuse en présence d'une atmosphère gazeuse réactionnelle constituée de HF et He, la masse fondue étant plongée dans cette atmosphère pendant une durée prolongée, puis à remplacer l'atmosphère réactionnelle par un mélange de rectification de  $CCl_4$  et de He afin de rétablir la réduction  
10 du centre de couleur qui se produit dans l'atmosphère réactionnelle, et à couler, recuire et refroidir rapidement et successivement la masse fondue pour former un verre vitreux en présence dudit mélange de rectification.

5. Procédé de production d'un verre transparent  
15 aux rayons infrarouges, à partir des fluorures de zirconium, de thorium et de baryum, caractérisé en ce qu'il consiste à préconditionner les fluorures en exposant successivement chacun d'eux à des atmosphères réactionnelles contenant du HF, à des températures élevées, afin que des impuretés  
20 indésirables  $OH^-$  et  $O^-$  en soient éliminées, à former une masse fondue vitreuse à partir d'un mélange desdits fluorures préconditionnés, dans des proportions molaires pré-déterminées, en présence d'une atmosphère réactionnelle contenant du He et des composés constituant une source de  
25 chlore, cette masse fondue étant obtenue par élévation de la température des fluorures à au moins  $800^\circ C$  et maintien d'une purge d'atmosphère réactionnelle à température constante pendant au moins 6 heures, et à couler, recuire et refroidir la masse fondue pour donner un verre vitreux en présence  
30 desdits composés constituant des sources de chlore et faisant partie de l'atmosphère He.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les composés constituant une source de chlore comprennent du  $CCl_4$ .

35 7. Verre au fluorozirconate préparé par le procédé de la revendication 6.

8. Verre au fluorozirconate comprenant des  $ZrF_4$ ,  $ThF_4$  et  $BaF_2$  et préparé par le procédé de la revendication 6.

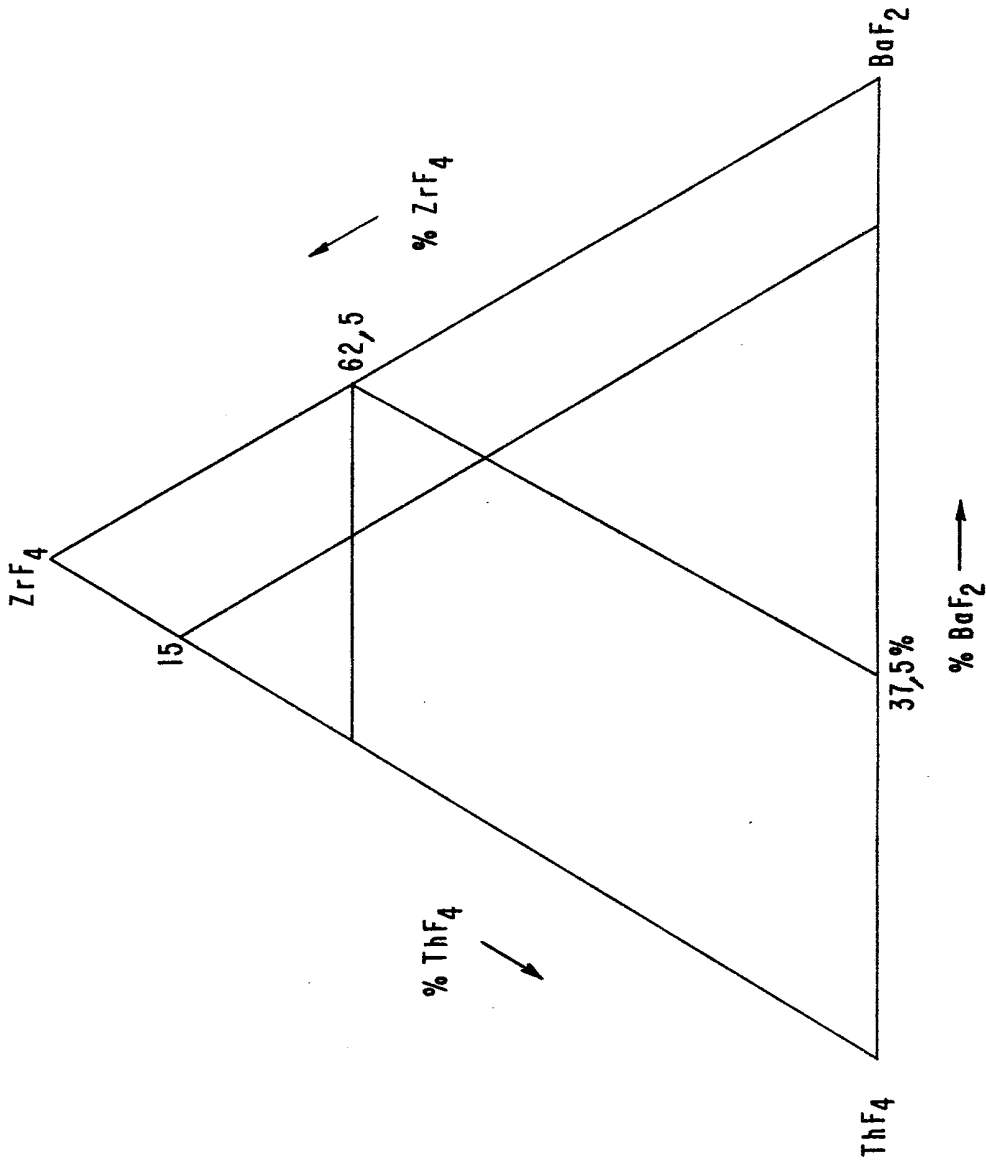


Fig. 1.

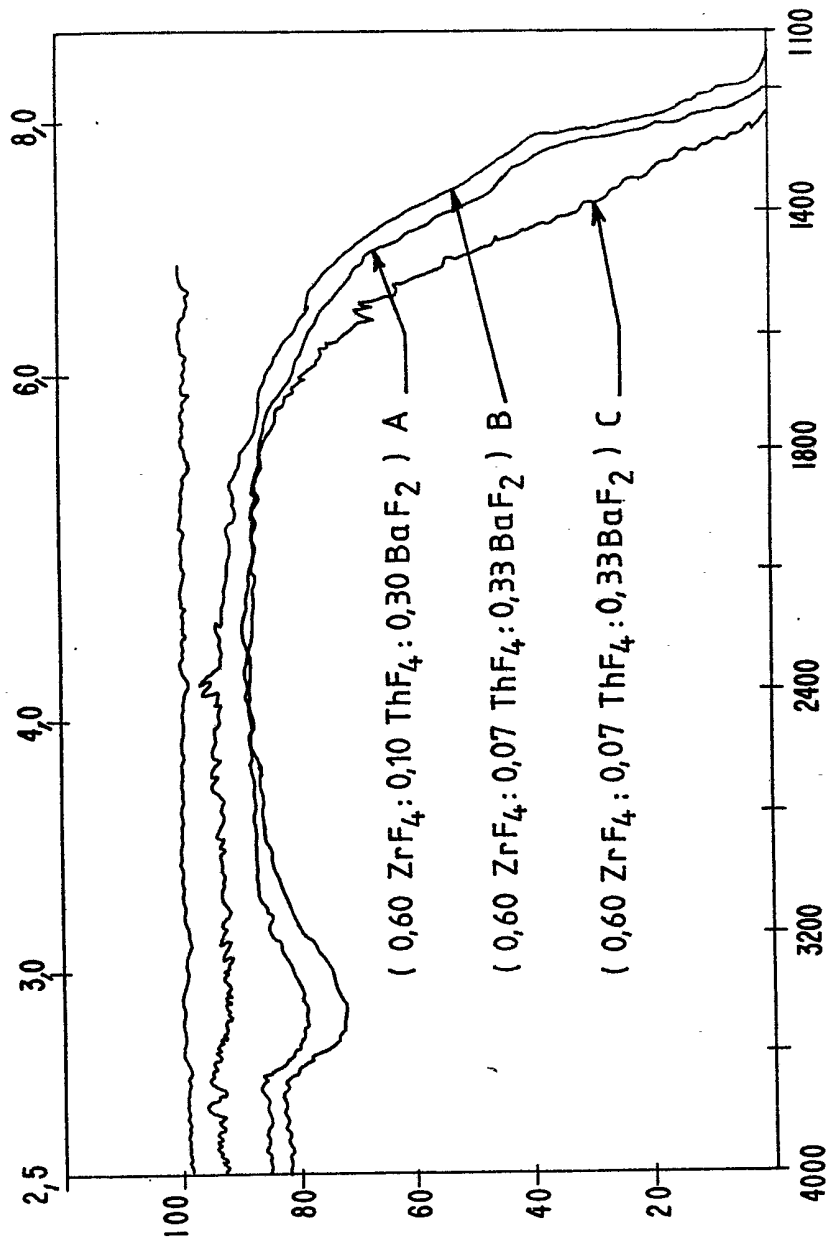


Fig. 2.

Fig. 3.

