

INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA SENSIBILITÉ D'ÉMULSIONS AgBr PRIMITIVES (*)

par Y. RENOTTE

ABSTRACT

The temperature dependence of sensitivity was studied in unsensitized and undyed emulsions containing octahedral or cubic silver bromide grains of uniform size (0.4 or 0.8 μm) in a relatively inactive-gelatin layer.

The samples were heated up to 200°C before exposure at room temperature. It was shown that the surface sensitivity increased up to 75°C but decreased over 120°C. In the same range of temperatures the internal sensitivity increased slowly and the deep one decreased.

The significant experimental results can be summarized as follows : the sensitivity is thermally affected by changes in temperature storage before exposure and increasing temperature can result in a shifting of sensitivity from the interior to the surface of the grains.

INTRODUCTION

De nombreux paramètres sont susceptibles de modifier plus ou moins considérablement les caractéristiques sensitométriques d'une émulsion photographique donnée [1]; parmi ceux-ci, la température joue un rôle prépondérant. Néanmoins, les informations relatives aux effets des hautes températures sur les émulsions photosensibles, sont peu nombreuses et le plus souvent contradictoires. Le comportement des émulsions photographiques a surtout été étudié aux basses et très basses températures [2] à [5]. Diminuer la température d'une émulsion permet de ralentir ou d'arrêter la migration ionique, et de séparer les phases ionique et électronique lors de la formation de l'image latente [6]. L'abaissement de sensibilité, faible entre + 20°C et - 70°C, devient considérable entre - 70°C et - 180°C; à cette dernière température, l'émulsion conserve encore cependant quelques pour cent de sa sensibilité [5],[7],[8]. Les applications des effets de la basse température aux recherches sur l'image latente et dans le domaine pratique, sont nombreuses : effets Herschel et Debot [2] à [4],[9], solarisation [3],[7], écarts de réciprocité [7],[10], effet latensificateur [3], etc ...

En ce qui concerne les hautes températures, on a surtout étudié leur influence sur les conditions de coulée [11], la sensibilisation des émulsions [12] et la cinétique du développement [13].

Quelques auteurs se sont attachés à l'étude des effets de la haute température sur la sensibilité d'émulsions commerciales, rarement d'émulsions primitives [7], [14] à [18].

Présenté par H. Sauvenier le 17 juin 1982.

(*) Travail exécuté sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

L'accroissement de la température entraîne que :

- la sensibilité générale augmente;
- l'augmentation varie avec l'émulsion et la longueur d'onde;
- pour chaque radiation et pour une émulsion donnée, il semble qu'il existe une température optimale, plus ou moins marquée;
- la sensibilité chromatique est plus fortement exaltée que la sensibilité naturelle;
- le contraste augmente, surtout aux grandes longueurs d'onde;
- l'augmentation de sensibilité est pratiquement limitée par la tendance au voile.

Les recherches sur le mécanisme de formation de l'image latente dont l'hypothèse de P. CÜRER sur la dispersion variable des germes [19], ainsi que des nécessités pratiques nouvelles, ont amené quelques chercheurs à essayer d'agir sur la distribution et sur la grosseur des germes en soumettant des plaques à des températures de plus en plus élevées [7],[12],[20] à [24]. On est cependant limité par la dégradation thermique de la gélatine [24],[25].

Quelques approches du problème furent développées dans divers laboratoires sans toutefois constituer une étude complète de la question. De ces travaux, il ressort deux points unanimement reconnus : la sensibilité des émulsions thermiquement traitées augmente assez souvent avec la température (sans qu'il s'agisse pourtant d'une règle générale) mais le voile augmente lui-aussi très rapidement.

L'absence de résultats généraux et cohérents ainsi que leur intérêt théorique et pratique nous ont incité à entreprendre une étude systématique des *caractères sensitométriques d'une émulsion primitive soumise à différents traitements thermiques intervenant avant, pendant ou après l'exposition*, le domaine des températures s'étendant de la température ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) à $\sim 300^{\circ}\text{C}$; les gélatines utilisées ne résistent pas à des températures supérieures. Nous avons en outre élargi nos investigations à l'étude des images latentes superficielle et interne. Dans ces conditions, nous espérons obtenir des conclusions plus générales à propos de l'influence des hautes températures sur la sensibilité des émulsions aussi bien en développement superficiel qu'en développement interne et même interne profond.

OBJET

Un tel travail ne peut être entrepris qu'en sériant les problèmes. Nous avons examiné successivement l'action du traitement thermique intervenant avant, pendant et après l'exposition des échantillons. Le premier cas faisant l'objet du présent travail, les autres seront envisagés ultérieurement.

Chaque étude comporte trois groupes d'expériences : développements total, superficiel et interne. L'action du traitement thermique dépendant essentiellement de deux facteurs, à savoir sa durée et la température sous laquelle il est appliqué, nous avons envisagé séparément l'influence :

- de l'augmentation de la température pour une durée de traitement fixée;
- de l'augmentation de la durée du traitement thermique à diverses températures.

Nous avons aussi examiné l'influence des facteurs précités sur le voile des émulsions considérées.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

On a expérimenté sur l'émulsion AgBr primitive PO.1. Il s'agit d'une émulsion préparée en présence de gélatine inerte, sans sensibilisation spectrale ni chimique, à grains fins octaédriques de dimensions très homogènes et de diamètre moyen $0,4 \mu\text{m}$, coulée à raison de 8 g de AgBr par m^2 , à $\text{pH} = 7$ et $\text{pAg} = 7$.

Le développement normal est fait à l'aide du révélateur au métol-hydroquinone agissant pendant 5 mn à 20°C . Le développement superficiel est fait à l'aide du révélateur au glycin sans sulfite agissant pendant 5 mn à 20°C . Le développement interne total est effectué après oxydation de l'image latente superficielle par l'acide chromique en solution à $0,25 \%$ pendant 5 mn , suivie d'un rinçage à l'eau; le révélateur est le révélateur normal ci-avant additionné de 5 g/l de thiosulfate de sodium, quantité donnant le développement interne optimum pour l'émulsion PO.1. Dans plusieurs cas, on a procédé à l'étude de l'image interne après oxydation de l'image latente totale par des solutions chromiques de concentrations croissantes à partir de $0,25 \%$ jusqu'à oxydation complète.

Dans cette première série de travaux, les échantillons sont soumis à l'action de la chaleur sous des températures fixées pendant des durées déterminées *avant* d'être exposés. Le traitement thermique est réalisé dans une étuve sèche thermostatique à températures réglables entre 20° et 400°C . Cette étuve, pourvue d'une triple paroi avec calorifuge renforcé entre les parois extérieures, et circulation d'air chaud entre les parois intérieures, est munie d'un réglage automatique de la température réalisé par un thermomètre à résistance avec régulateur électronique; la précision du thermostat à 250°C est de l'ordre de 2°C . Pour améliorer l'uniformité de température dans l'enceinte chauffée et provoquer un renouvellement constant de l'air chaud, on a adapté à l'étuve un ventilateur centrifuge à volutes assurant une circulation forcée avec balayage horizontal. Ce dispositif permet de réduire fortement le gradient de température qui s'établit inévitablement dans l'enceinte chauffée. La partie centrale de l'étuve en est la région où la température est la plus uniforme; les dimensions de cette zone dépendent de celles de la chambre chaude, d'où l'intérêt d'utiliser une enceinte de grandes dimensions. L'étuve est munie d'un thermostat de sécurité destiné à éviter toute augmentation accidentelle de la température dans l'enceinte.

Après une dizaine de minutes de fonctionnement, l'étuve atteint la température de travail sélectionnée; toutefois, nous avons généralement attendu une demi-heure avant d'y introduire les échantillons. Dans ces conditions, la stabilité de la température au milieu de l'enceinte chauffée est satisfaisante; elle y subit une oscillation dont l'amplitude n'excède pas quelques degrés Celsius et dont la période est de l'ordre d'une vingtaine de minutes. La figure 1 reproduit une période de l'oscillation enregistrée lorsque la température sélectionnée est 150°C .

MANIPULATIONS

Dans tous les cas, nous avons effectué les opérations suivantes dans un ordre spécifié lors de chaque série d'expériences

- (E) : exposition;
- (F) : traitement thermique effectué à une température fixée et pendant une durée déterminée;

- (R) : refroidissement d'une durée de deux heures à l'abri de la lumière et dans une enceinte à $\pm 20^{\circ}\text{C}$;
- (D) : développement total, superficiel ou interne.

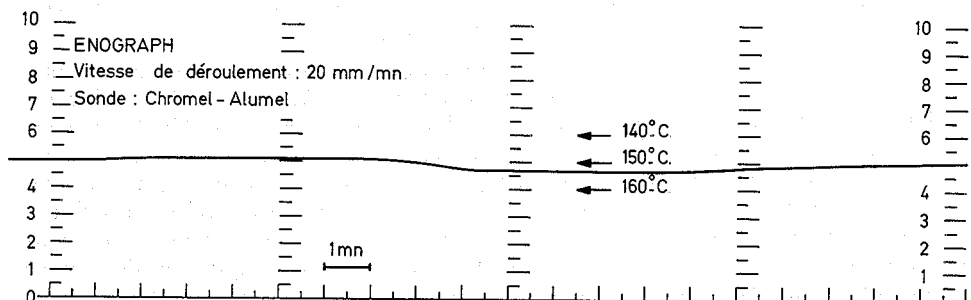


Fig. 1. — Enregistrement des variations de la température à l'intérieur de la chambre chaude, en fonction du temps. La température sélectionnée est 150°C ; elle subit de part et d'autre de cette valeur une oscillation dont la période est de l'ordre de 20 mn et l'amplitude de 2 à 3°C .

L'exposition est réalisée à l'aide d'une lampe stabilisée de 100 W à filament de tungstène [26], placée à 1 m de l'échantillon. La durée de l'exposition est de 10 s (sauf mention explicite), elle est effectuée derrière un gradin de densités d'échelon 0,15.

Des précautions ont été prises en vue d'obtenir une température uniforme à 2° ou 3°C près, d'un bout à l'autre du traitement des échantillons et pour soustraire ceux-ci à l'action de tout rayonnement parasite.

Les conditions optimales de fonctionnement de l'étuve ayant été prédéterminées et rigoureusement vérifiées, les précautions prises lors des diverses manipulations nous permettent de considérer que les échantillons traités n'ont subi que l'influence de la chaleur.

Dans tous les cas, un échantillon témoin noté (T), non traité thermiquement, fut exposé et développé avec les échantillons préchauffés.

Pour obtenir des résultats largement reproductibles en dépit des conditions expérimentales difficiles, nous avons été amenés à fixer un certain nombre de paramètres, notamment la durée d'exposition et les trois types de révélateurs (indiqués ci-avant). Néanmoins, l'étude reste encore assez systématique pour que ses conclusions puissent être considérées comme raisonnablement justifiées.

Notons encore qu'à 350°C , la gélatine résiste à des traitements de très courte durée; à 150°C , aucune dégradation n'est observée même après deux heures de chauffage. Au-dessus de 350°C , la gélatine jaunit, ramollit et se décolle après quelques secondes, et des craquelures se forment au refroidissement.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les essais ont mis en évidence des variations notables dans le comportement sensitométrique des émulsions soumises aux traitements thermiques. Afin de faciliter l'analyse des résultats, nous avons séparé les deux facteurs pouvant jouer un rôle important et nous avons considéré :

- d'une part, les échantillons traités à une température fixée, pendant des durées différentes;
- d'autre part, les échantillons traités pendant une durée fixée, à des températures différentes.

La courbe de noircissement de l'émulsion PO.1 ayant subi un traitement thermique, présente un voile général dont la densité peut varier de quelques centièmes à plusieurs unités selon le type de traitement appliqué à l'échantillon. Nous avons observé qu'entre 200° et 300°C, le voile devient rapidement très important, ce qui limite considérablement les temps de passage dans l'étuve pour cette gamme de température.

Nous avons fixé uniformément la durée du refroidissement à deux heures (sauf mention explicite). De nombreux essais nous ont permis de conclure que la durée du refroidissement ne modifie quasiment pas la sensibilité des échantillons traités pour autant que ceux-ci ne présentent que peu de voile. Toutes conditions de traitement et d'exposition égales, nous avons laissé refroidir des échantillons pendant des durées allant d'une heure à 60 heures; ils présentent tous quasiment la même courbe de noircissement. La durée du refroidissement peut néanmoins modifier considérablement la densité du voile; ce point sera examiné ultérieurement.

Influence d'un traitement thermique intervenant avant l'exposition

Les opérations sont réalisées dans l'ordre : (F) + (R) + (E) + (D).

a. Le traitement thermique est réalisé à température fixée

Les figures 2 à 4 correspondent à des échantillons soumis à divers traitements dont la durée et la température sont spécifiées pour chaque figure; le développement est respectivement du type total, superficiel et interne. Les courbes notées (T) correspondent aux échantillons témoins.

Il importe de noter que dans les figures précédentes, tout comme dans celles qui suivent, on a indiqué, sous le label traitement thermique la température à laquelle est maintenue l'étuve et la durée du séjour de chacun des échantillons dans cette étuve. Il va de soi que les échantillons ne peuvent atteindre cette température dès leur introduction dans l'étuve. La présente remarque aura d'autant plus d'importance que le séjour dans l'enceinte chauffée sera de courte durée.

Toutes conditions d'exposition égales, nous observons dans tous les cas un gain de sensibilité superficielle (se traduisant par un accroissement effectif de densité pour une lumination donnée) croissant avec la durée du séjour dans l'étuve; le gain cesse de croître après 12 mn et est moindre que dans le cas du développement total. Pour une température fixée, les gains obtenus en développements total et interne sont du même ordre de grandeur à durée de traitement égale. Les tableaux 1 à 3 précisent quelques peu ces résultats :

- θ : durée du séjour de chacun des échantillons dans l'étuve;
- t (°C) : température de l'enceinte chauffée;
- D : densité due à l'exposition;
- G : gain arithmétique de sensibilité pour diverses valeurs de D;
- γ : coefficient de contraste;
- V : densité du voile.

TABLEAU 1

Émulsions PO.1 — développement total.

G	θ	t	D	1mn	2mn	4mn	6mn	15mn	Témoin
100° C	0,2	2		1,00	1,00	1,00	1,03	1,15	—
				1,00	1,00	1,03	1,07	1,15	—
	γ	V	2,5	2,5	2,5	2,6	2,7	2,5	0,06
150° C	0,2	2		1,26	1,41	1,74	2,18	3,80	—
				1,17	1,29	1,70	1,91	2,57	—
	γ	V	2,3	2,2	2,2	2,2	2,1	2,3	0,06
200° C	0,2	2		1,23	1,32	1,78	2,22	—	—
				1,24	1,32	1,74	2,19	—	—
	γ	V	2,6	2,6	2,6	2,6	—	2,6	0,06
300° C	0,2	2		1,52	2,40	—	—	—	—
				1,87	3,00	—	—	—	—
	γ	V	2,4	2,7	—	—	—	2,3	0,06

TABLEAU 2

Émulsion PO.1 — développement superficiel.

G	θ	t	D	4mn	8mn	12mn	Témoin
150° C	0,2	1		1,41	1,99	1,99	—
				1,19	1,42	1,63	—
	γ	V	1,1	1,0	1,0	1,1	0,06

TABLEAU 3
Émulsion PO.1 — développement interne.

G	θ	t	D	5mn	10mn	20mn	30mn	60mn	Témoin	
100° C				0,2	1,08	1,13	1,24	1,42	1,63	—
				1	1,08	1,18	1,32	1,50	1,76	—
				2	1,08	1,15	1,29	1,55	1,91	—
				γ	1,7	1,7	1,7	1,8	1,8	1,7
				V	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
125° C				0,2	1,86	2,82	4,26	5,25	6,17	—
				1	1,52	2,19	3,23	3,94	4,69	—
				2	1,26	2,05	2,64	3,23	3,94	—
				γ	1,6	1,5	1,5	1,5	1,4	1,7
				V	0,06	0,08	0,09	0,10	0,12	0,06
150° C				0,2	2,00	5,84	8,32	8,32	—	—
				1	1,59	2,76	3,72	5,25	—	—
				2	1,32	2,00	2,58	3,55	—	—
				γ	1,6	1,5	1,4	1,4	—	1,7
				V	0,06	0,07	0,13	0,20	—	0,06

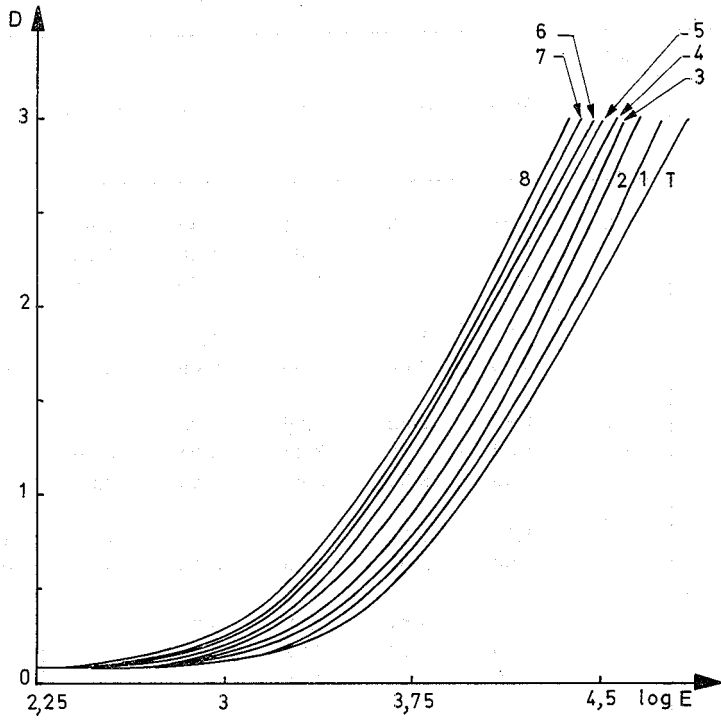
Fig. 2. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
- Traitement thermique (cf. figures (*)).
- Refroidissement : 2 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 10 s.
- Développement total.
- A — Traitement thermique :
 - température : 100°C
 - durée : 1-15 mn; 2-20 mn; 3-25 mn; 4-30 mn; 5-60 mn; 6-90 mn; 7-105 mn; 8-120 mn.
- B — Traitement thermique :
 - température : 150°C
 - durée : 1-1 mn; 2-2 mn; 3-3 mn; 4-4 mn; 5-5 mn; 6-8 mn; 7-15 mn; 8-20 mn.
- C — Traitement thermique :
 - température : 200°C
 - durée : 1-1 mn; 2-2 mn; 3-4 mn; 4-6 mn; 5-8 mn.
- D — Traitement thermique :
 - température : 300°C
 - durée : 1-1 mn; 2-2 mn.

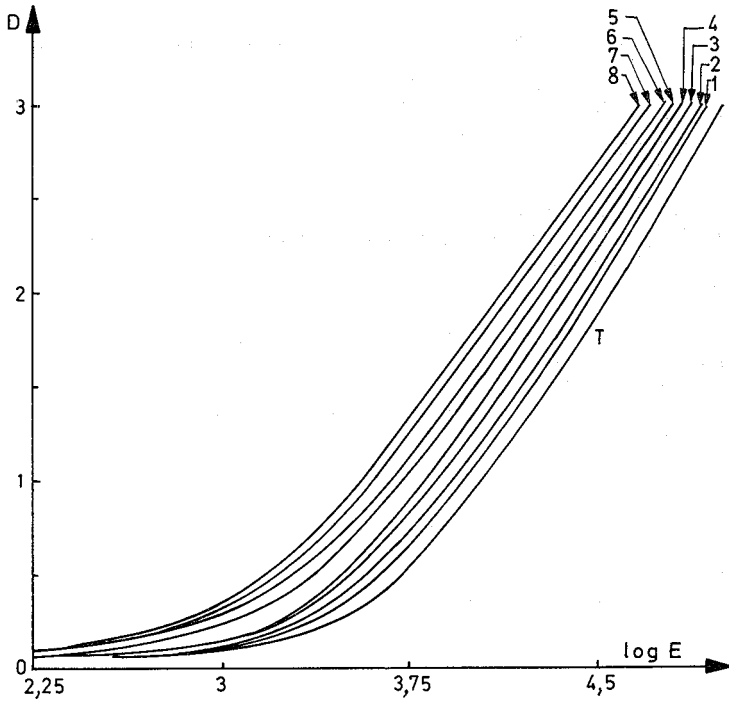
(*) Sur cette figure et sur les suivantes, on a spécifié, pour chaque série d'échantillons

- la température à laquelle est maintenue l'étuve,
- la durée du séjour de chacun des échantillons dans l'étuve.

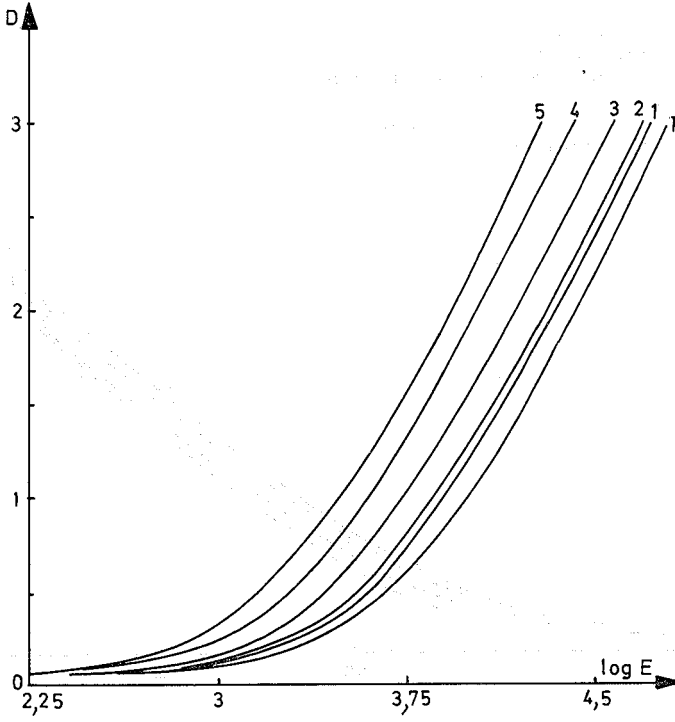
A



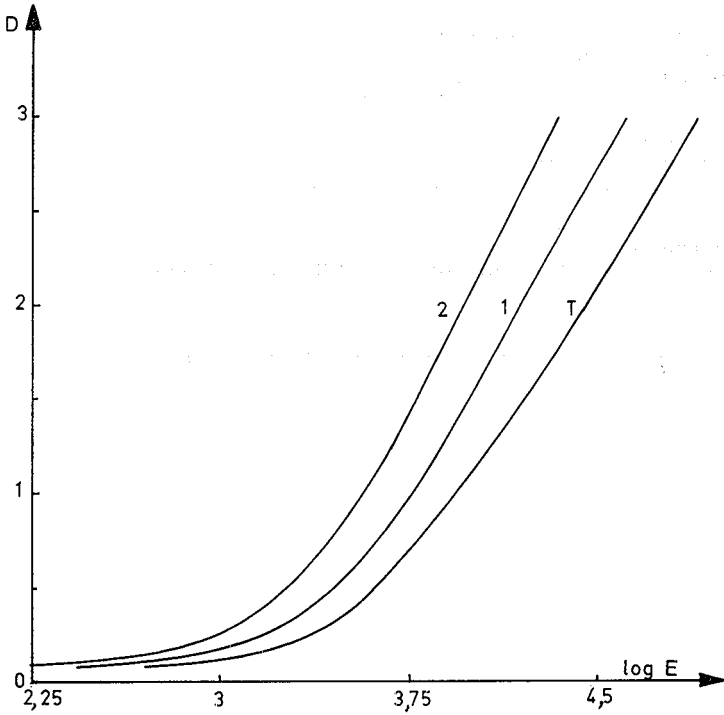
B



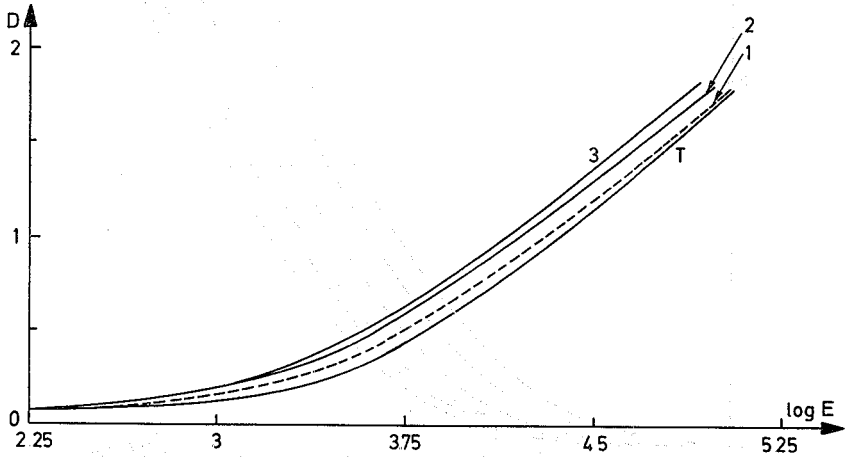
C



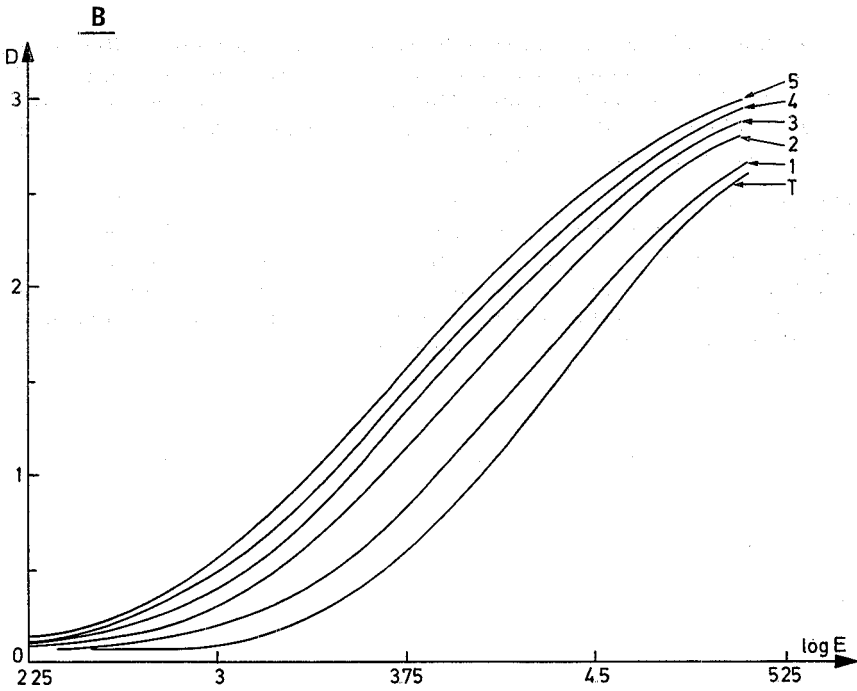
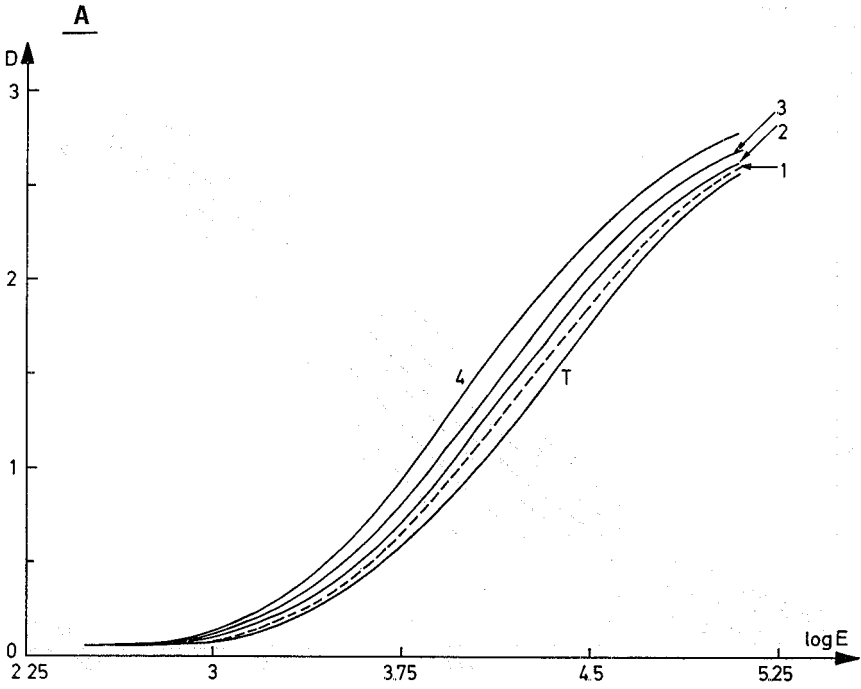
D

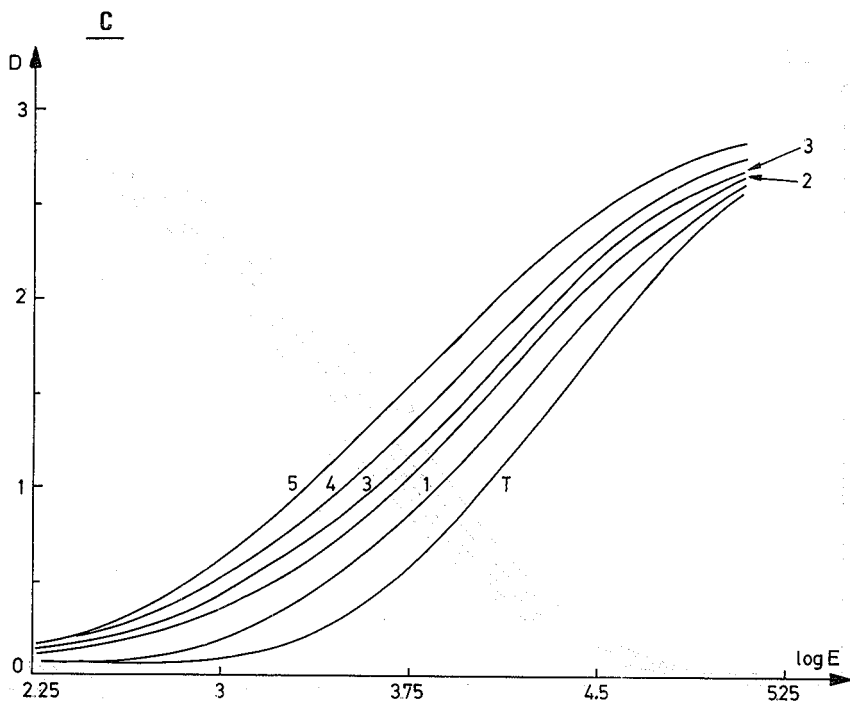


- Fig. 3. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.
- T : témoin.
 - Traitement thermique :
 - température : 150°C
 - durée : 1-4 mn; 2-8 mn; 3-12 et 16 mn.
 - Refroidissement : 2 h.
 - Exposition : 100 W — 1 m — 10 s.
 - Développement superficiel.



- Fig. 4. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.
- T : témoin.
 - Traitement thermique (cf. figures).
 - Refroidissement : 2 h.
 - Exposition : 100 W — 1 m — 10 s.
 - Développement interne après CrO_3 à 0,25 %.
- A — Traitement thermique
 — température : 100°C
 — durée : 1-10 mn; 2-20 mn; 3-30 mn; 4-60 mn.
- B — Traitement thermique :
 — température : 125°C
 — durée : 1-5 mn; 2-10 mn; 3-20 mn; 4-30 mn; 5-60 mn.
- C — Traitement thermique :
 — température : 150°C
 — durée : 1-4 mn; 2-8 mn; 3-10 mn; 4-20 mn; 5-30 mn.



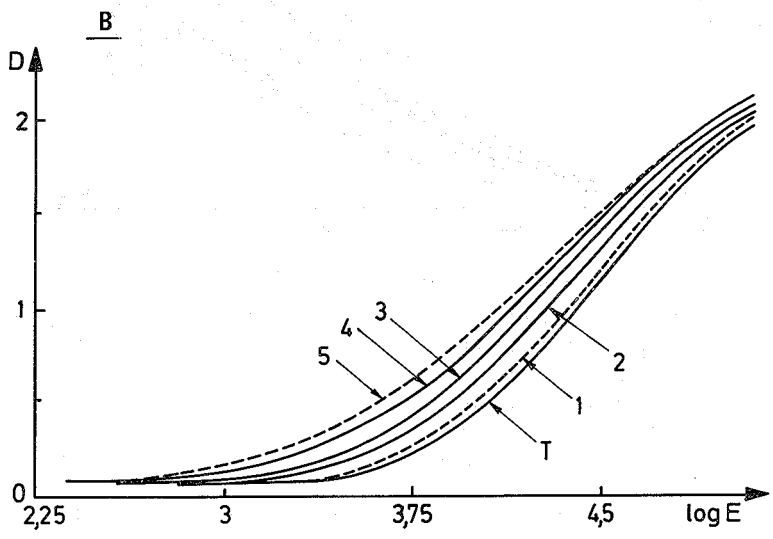
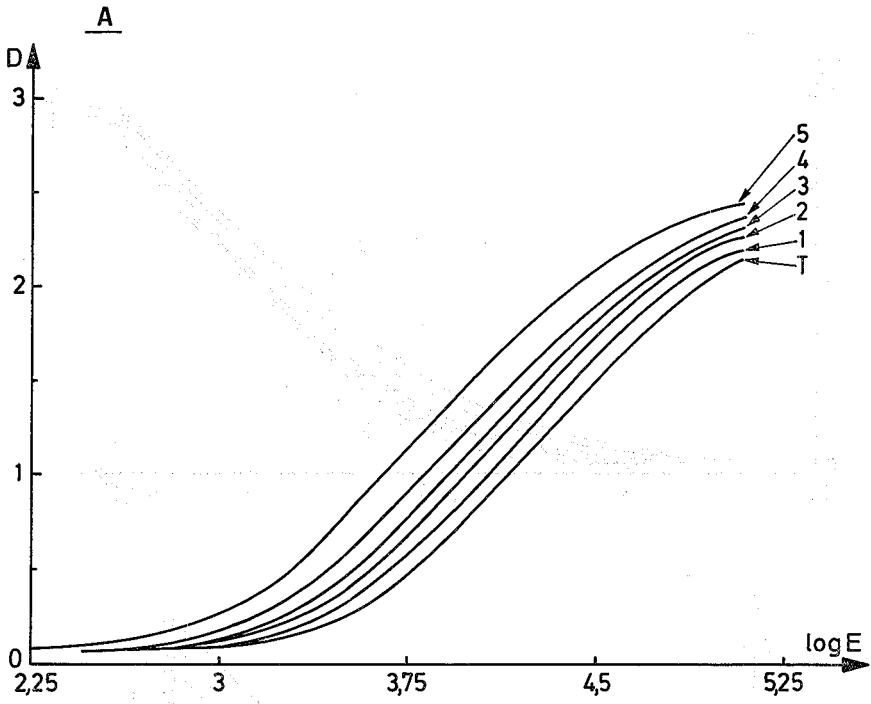


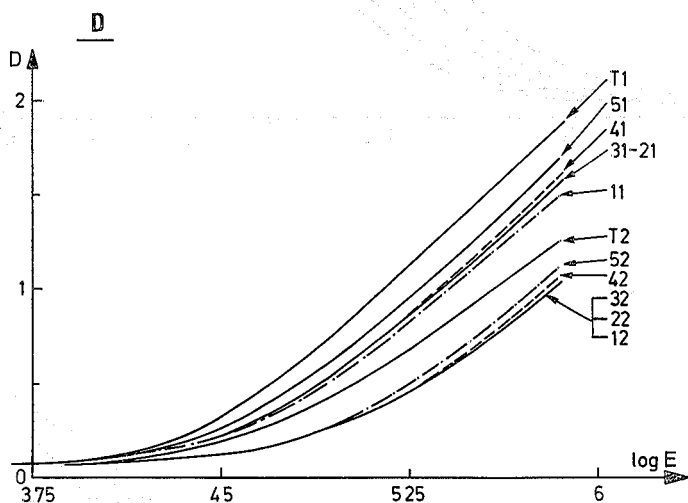
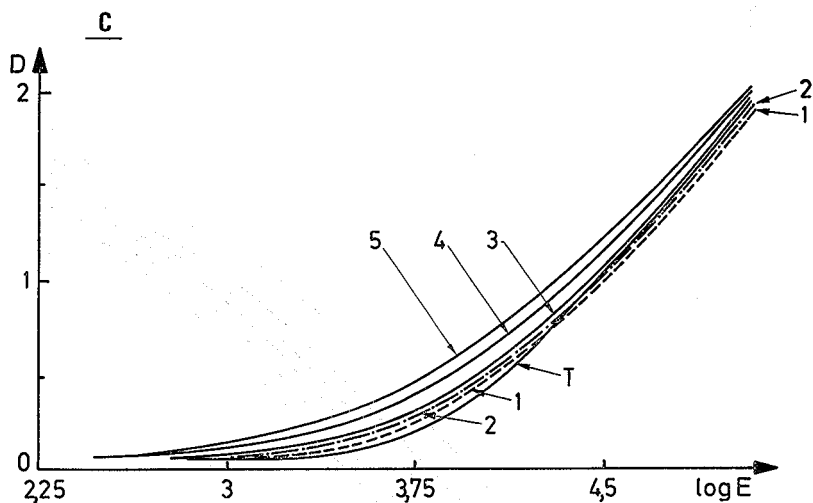
Sur la figure 5, les courbes notées (T), ou (T_i), sont celles qui résultent de l'exposition seule et d'un développement interne après l'action de l'oxydant à 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 et 4,0 %. Les courbes numérotées de (1) à (5) correspondent à des échantillons ayant séjourné pendant cinq durées (5, 10, 20, 30 et 60 minutes) dans l'étuve maintenue à la température de 125°C.

Quelle que soit l'importance du traitement oxydant, la sensibilité interne de l'émulsion est modifiée par le traitement thermique. Jusqu'à CrO_3 - 2 %, on enregistre un gain en sensibilité croissant avec la durée du traitement mais dont l'importance diminue à mesure que l'image interne résiduelle diminue. Pour CrO_3 - 3 % et plus, on observe une perte de sensibilité d'autant moins importante que la durée du traitement thermique est plus longue.

Fig. 5. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.

- T ou T_i : témoin.
- Traitement thermique :
 - température : 125°C
 - durée : 1-5 mn; 2-10 mn; 3-20 mn; 4-30 mn; 5-60 mn.
- Refroidissement : 2 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 10 s.
- Développement interne après :
 - A — CrO_3 à 0,5 %; B — CrO_3 à 1 %; C — CrO_3 à 2 %;
 - D — CrO_3 à 3 % ($i = 1$) et CrO_3 à 4 % ($i = 2$).





b. *Le traitement thermique est réalisé à durée fixée*

Les figures 6 et 7 montrent les courbes de noircissement d'échantillons traités sous diverses températures, pendant des durées déterminées. Elles concernent respectivement l'image totale et l'image interne.

Toutes conditions d'exposition égales, nous observons dans tous les cas un gain de sensibilité d'autant plus important que la température est élevée. Notons toutefois que, pour une durée de traitement fixée, le gain obtenu en développement total est souvent plus important que celui observé en développement interne à température égale. Rappelons que le voile devient rapidement très important entre 200° et 300°C, ce qui limite fortement les temps de passage dans l'étuve pour ce domaine de températures.

Les tableaux 1 et 3 précisent quelque peu les résultats précédents.

Fig. 6. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
- Traitement thermique :
 - durée : 1-4 mn; 2-6 mn; 3-15 mn.
 - température : 100°C ($i = 1$); 150°C ($i = 2$); 200°C ($i = 3$).
- Refroidissement : 2 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 10 s.
- Développement total.

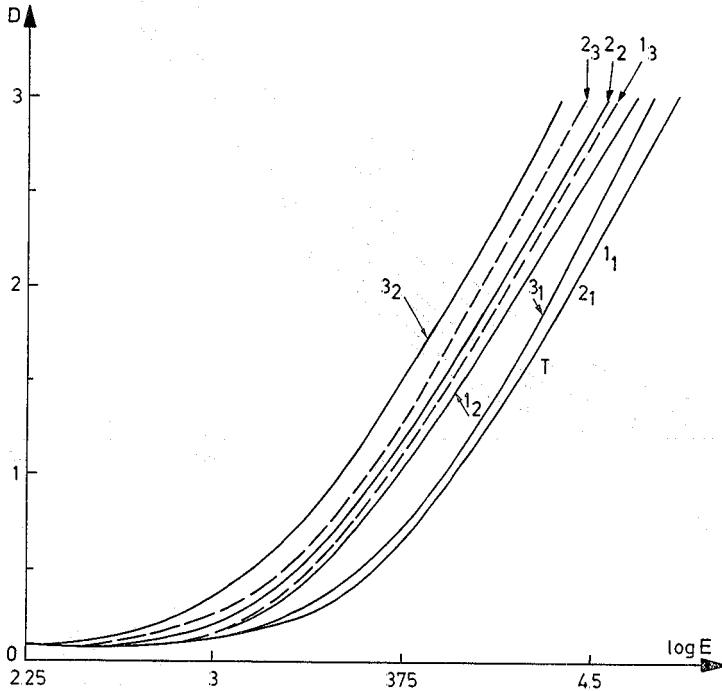
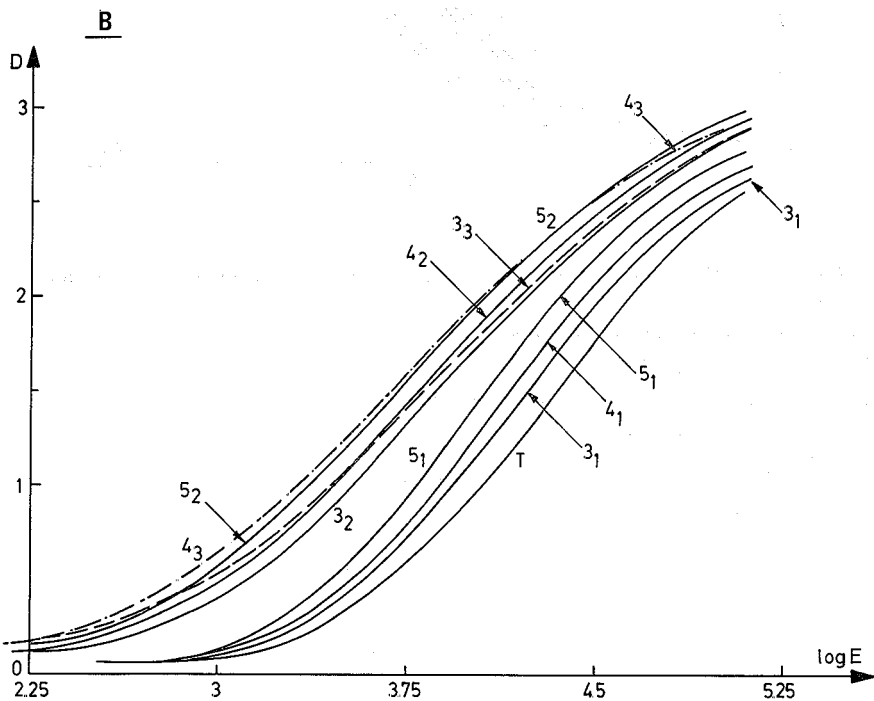
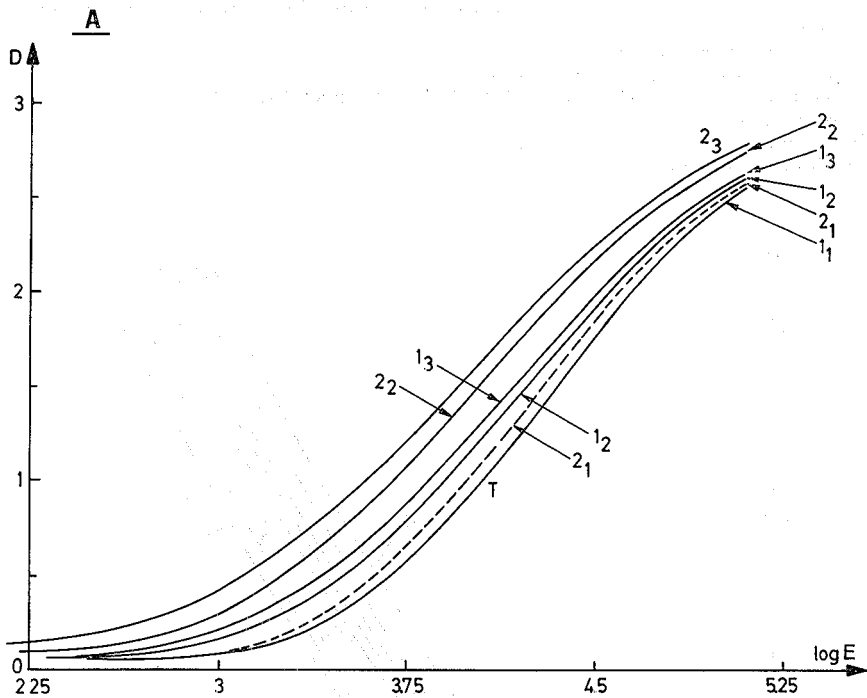


Fig. 7. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
 - Traitement thermique (cf. figures).
 - Refroidissement : 2 h.
 - Exposition : 100 W — 1 m — 10 s.
 - Développement interne après CrO_3 à 0,25 %.
- A — Traitement thermique :
 - durée : 1-5 mn; 2-10 mn.
 - température : 100°C ($i = 1$); 125°C ($i = 2$); 150°C ($i = 3$).
- B — Traitement thermique :
 - durée : 3-20 mn; 4-30 mn; 5-60 mn.
 - température : 100°C ($i = 1$); 125°C ($i = 2$); 150°C ($i = 3$).



c. Influence d'un traitement thermique lors d'une exposition intense mais de très courte durée

Il nous a paru intéressant de reprendre quelques-unes des manipulations précédentes, l'exposition étant faite à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression, avec une durée de 10^{-4} s. Une telle exposition est susceptible de former une image riche en sous-germes [27]

La figure 8 correspond à des échantillons soumis à des traitements thermiques dont la durée et la température sont spécifiées sur chaque figure, avant d'être exposés; le développement est du type superficiel (A) et du type interne (B). Cette figure peut être comparée aux figures 3 et 4. Des indications adjointes aux figures précisent les résultats :

- D : densité due à l'exposition;
- G_M : valeur maximale du gain arithmétique de sensibilité pour diverses valeurs de D;
- θ : durée du traitement thermique à partir de laquelle on atteint G_M ;
- V : densité du voile.

Toutes conditions d'exposition égales, on observe comme précédemment un gain général de sensibilité croissant avec la durée du séjour dans l'étuve. Toutefois, ces gains sont moins importants que ceux mesurés pour une exposition de 10 s (surtout en développement interne).

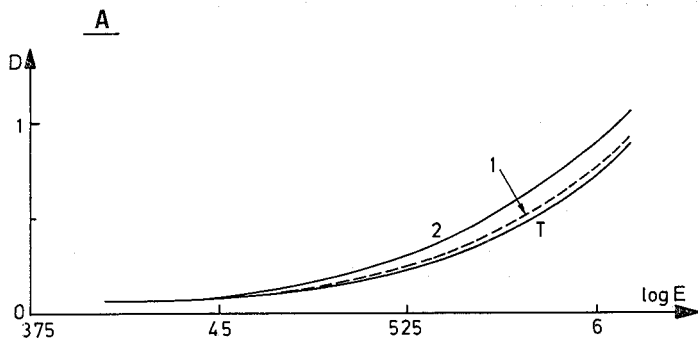


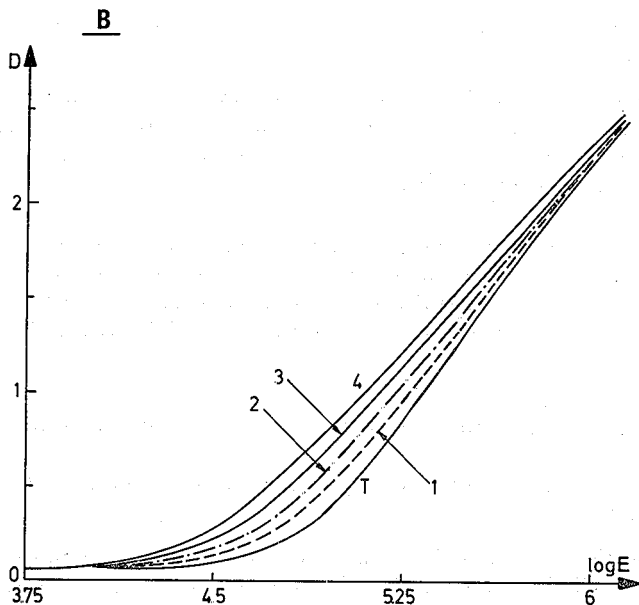
Fig. 8. — Émulsion PO.1 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
- Traitement thermique (cf. figures).
- Refroidissement : 2 h.
- Exposition : 10^{-4} s.
- A : développement superficiel.
- B : développement interne après CrO_3 à 0,25 %.

- A — Traitement thermique :
 - température : 150°C
 - durée : 1-5 mn; 2-15 mn.

D	G_M	θ
0,2	1,51	} 15 mn
1,0	1,49	

$$V \leq 0,10 \text{ pour } \theta \leq 15 \text{ mn}$$



B — Traitement thermique :

— température : 125°C

— durée : 1-10 mn; 2-20 mn; 3-30 mn; 4-60 mn.

D	G _M	θ
0,2	2,29	} 60 mn
2,0	1,26	

$$V \leq 0,14 \text{ pour } \theta \leq 60 \text{ mn}$$

d. Note complémentaire

Quelques essais furent réalisés sur des émulsions à grains cubiques relativement homogènes en dimension. Il s'agit des émulsions :

- PC 1 : émulsion primitive à grains cubiques de diamètre moyen 0,4 μm, coulée à raison de 10 g de AgBr par m², à pH = 8,7 et pAg = 8,16;
- PC 2 : émulsion primitive à grains cubiques de diamètre moyen 0,8 μm, coulée à raison de 11 g de AgBr par m², à pH = 9,2 et pAg = 8,16;
- PC 3 : mélange de PC 1 et PC 2 dans la proportion de 1 : 1, coulée à raison de 10 g de AgBr par m².

Les figures 9 à 11 reproduisent les courbes de noircissement relatives à des échantillons traités à trois températures (100°C, 150°C, 200°C) pendant 5 minutes; le développement est respectivement total (A), superficiel (B) et interne (C). En développements total et superficiel, le gain de sensibilité augmente avec la température; en développement interne, on observe le phénomène inverse.

Les émulsions à grains cubiques présentent des comportements analogues à ceux des émulsions à grains octaédriques excepté en développement interne. Ce comportement singulier ne doit cependant pas étonner outre mesure puisque les émulsions primitives à grains cubiques bien qu'elles n'aient pas été spécialement

sensibilisées, se comportent comme si elles avaient subi une certaine sensibilisation par réduction [28].

La figure 12 concerne l'émulsion commerciale Gevaert-Replica 23; en haut, développement total (A); au milieu, développement superficiel (B); en bas, développement interne (C). Par rapport aux émulsions expérimentales, on note les différences suivantes :

— en développements total et superficiel, la sensibilité augmente d'abord avec la température jusqu'à 100°C; elle diminue ensuite bien que la température continue à s'élever;

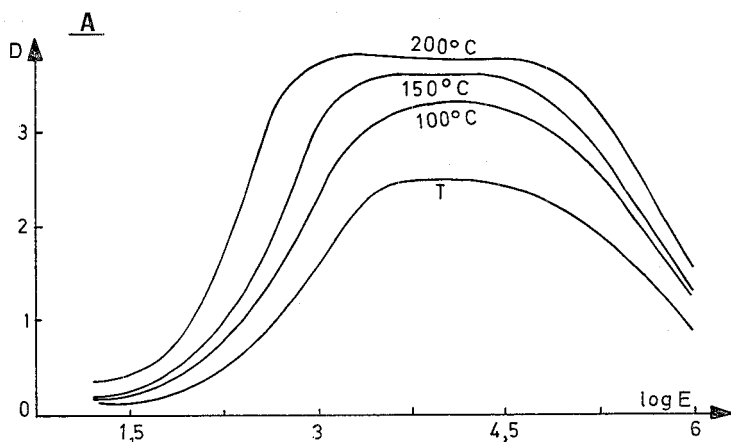
— en développement interne, la sensibilité augmente avec la température surtout aux faibles luminations.

G. KARADJOW et J. MALINOWSKI [22] ont obtenu des résultats analogues en expérimentant sur l'émulsion commerciale RF-31-ORWO, ce qui les a amenés à conclure que l'efficacité du processus photographique en fonction de la température du matériau exposé, passe par un maximum. R. RECHENMANN [6],[24], expérimentant sur des émulsions ionographiques Ilford G5 et C2, a obtenu des résultats beaucoup plus proches des nôtres (*).

Encore une fois, il serait intéressant de savoir pourquoi l'action de la chaleur est différente dans le cas des émulsions à grains cubiques et surtout commerciales. Il est probable que les conditions de préparation de ces émulsions introduisent des éléments susceptibles de modifier et de compliquer les processus d'action de la chaleur. Il en résulte que *si l'on veut approcher les mécanismes élémentaires des processus photographiques, il est nécessaire de sérier les problèmes en commençant par étudier les comportements d'émulsions simples, de caractère primitif, dont le contenu et le mode de préparation seront progressivement modifiés.*

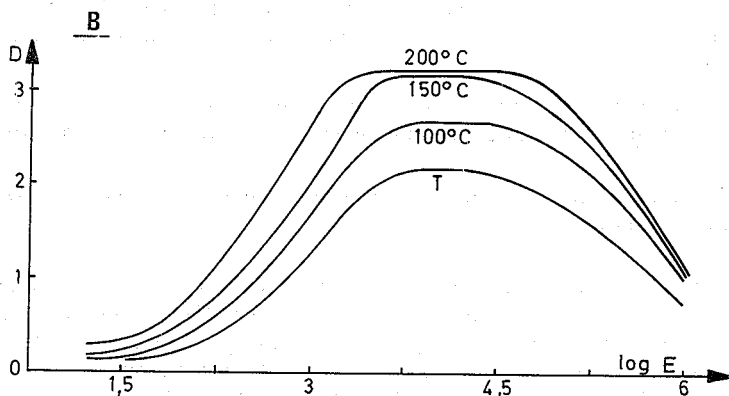
Fig. 9. — Émulsion PC.1 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
- Traitement thermique :
 - température (cf. figures)
 - durée : 5 mn.
- Refroidissement : 1 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 100 s.
- A : développement total.



(*) R. RECHENMANN a effectué les opérations suivantes :
 (F : 15 mn à 90°C) + (R) + (E) + (D : développement total);
 dans certains cas, il faisait varier la température de 20°C à 100°C.

B : développement superficiel.



C : développement interne après CrO_3 à 0,125 %.

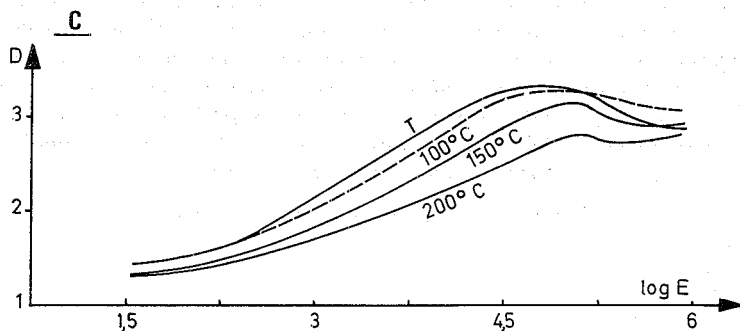
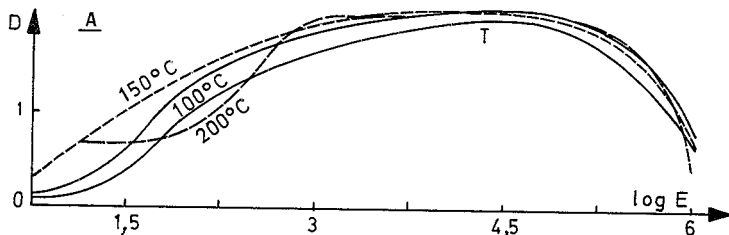
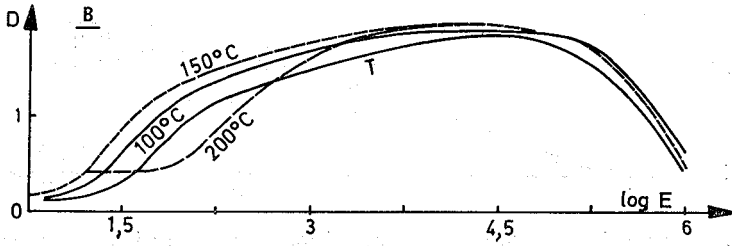


Fig. 10. — Émulsion PC.2 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
- Traitement thermique :
 - température (cf. figures)
 - durée : 5 mn.
- Refroidissement : 1 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 100 s.
- A : développement total.



B : développement superficiel.



C : développement interne après CrO_3 à 0,125 %.

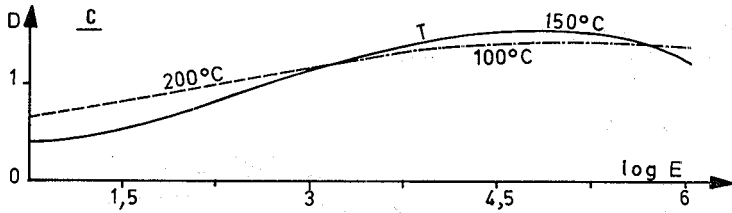
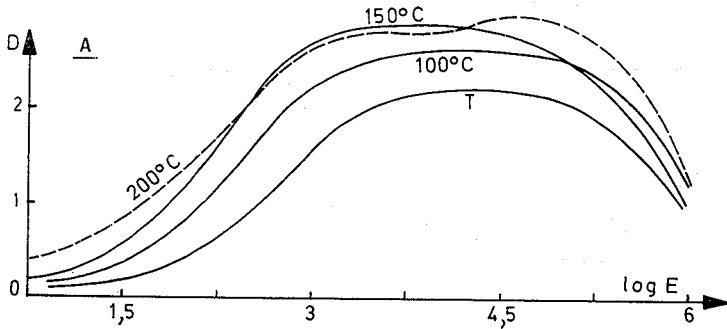
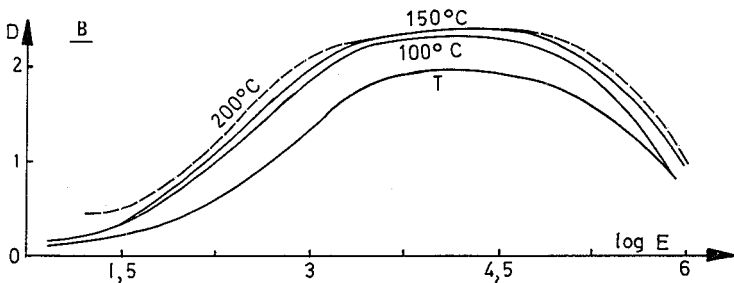


Fig. 11. — Émulsion PC 3 — Exposition après le traitement thermique.

- T : témoin.
- Traitement thermique :
 - température (cf. figures)
 - durée : 5 mn.
- Refroidissement : 1 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 100 s.
- A : développement total.



B : développement superficiel.



C : développement interne après CrO_3 à 0,125 %.

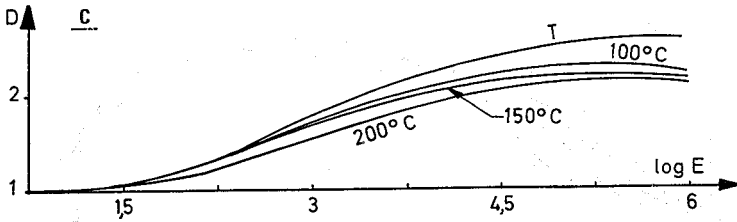
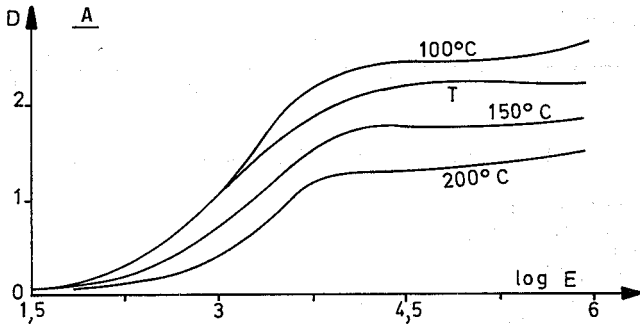
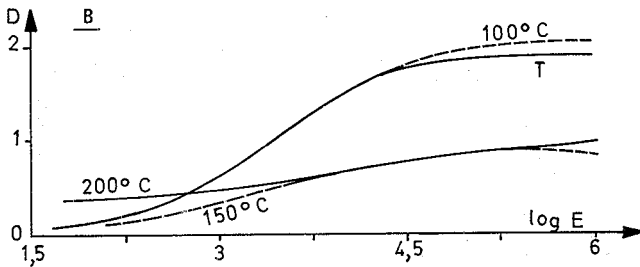


Fig. 12. — Émulsion Replica 23 — Exposition après le traitement thermique.

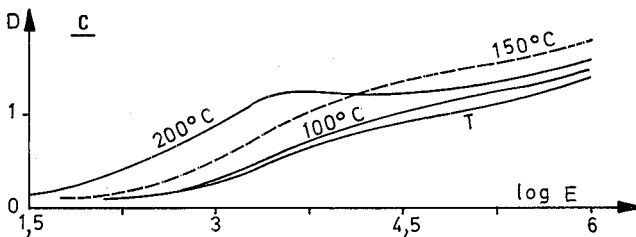
- T : témoin.
- Traitement thermique :
 - température (cf. figures)
 - durée : 5 mn.
- Refroidissement : 1 h.
- Exposition : 100 W — 1 m — 100 s.
- A : développement total.



B : développement superficiel.



C : développement interne après CrO_3 à 0,125 %.



CONCLUSIONS

Dans les conditions d'exposition et de traitement choisies :

— la sensibilité de l'émulsion primitive AgBr augmente avec la température et la durée du traitement thermique. Ce résultat reste valable quel que soit le mode de développement; toutefois, en développement superficiel, la sensibilité cesse rapidement de croître.

— à température élevée (de l'ordre de 200° à 300°C), de courtes durées de traitement (quelques minutes) engendrent déjà des gains de sensibilité importants; une légère augmentation de cette durée provoque rapidement l'apparition d'un voile de densité élevée.

— lors de longs séjours dans l'enceinte chaude (de l'ordre de l'heure), des températures relativement peu élevées (100° à 150°C) engendrent des gains de sensibilité importants; une légère augmentation de la température entraîne l'apparition d'un voile de densité élevée.

— en développement interne, l'importance du gain diminue à mesure que l'image interne résiduelle diminue; lorsque cette image devient très faible, on observe même une perte de sensibilité.

— toutes conditions de traitement égales (température et durée), les gains sont quasiment du même ordre en développements total et interne.

Notons que ces résultats s'accordent bien avec ceux obtenus dans nos laboratoires par H. THIRY [29]. Expérimentant sur des émulsions primitives et sensibilisées par des quantités croissantes de thiosulfate de sodium, il résume les effets d'un traitement thermique à 70°C et sous faible degré hygrométrique, comme suit :

— en développement total, les émulsions primitives se sensibilisent de façon notable; les émulsions sensibilisées au soufre se sensibilisent de la même façon mais un voile de densité voisine de 0,6 apparaît.

— en développement superficiel, une température de 70°C maintenue pendant 48 h représente un optimum mais le gain en sensibilité des émulsions primitives est moindre qu'en développement total; celui des émulsions sensibilisées diminue encore : l'effet thermique semble donc accroître le nombre de centres de sensibilité développables (les courbes ne permettent toutefois pas de conclure si des germes de sensibilité qui n'étaient en aucune façon développables le deviennent après traitement thermique — cas des densités maximales).

— en image interne, les émulsions primitives se sensibilisent également par effet thermique mais les émulsions sensibilisées au soufre présentent un voile important et souvent une baisse de sensibilité.

Ces remarques conduisent H. THIRY à penser que l'élévation de température réduit les centres de sensibilité internes ou en augmente la grosseur de telle sorte que, dans les deux cas, leur développabilité diminue; en tous cas, l'élévation de température augmente le nombre de germes spontanément développables.

Ces résultats sont à associer à d'autres étudiant les comportements d'émulsions AgBr primitives et sensibilisées, AgCl et mixtes AgBr-Cl, soumises à l'action thermique dans une étuve maintenue à 60°C et 85 % d'humidité relative [30].

Pour intéressants qu'ils puissent être, ces résultats ne concernent que des « essais ponctuels » réalisés dans des conditions strictes (généralement, une durée de traitement et une température, le plus souvent inférieure ou de l'ordre de 100°C).

Comme indiqué précédemment, cette situation nous a incité à élargir les conditions du traitement thermique, le présent travail présentant nos résultats dans le cas où le traitement thermique intervient avant l'exposition, agissant ainsi directement sur la sensibilité des échantillons traités.

En résumé, nous retiendrons que

l'émulsion AgBr primitive portée dans le four à une température croissante jusqu'à 75°C voit sa sensibilité superficielle augmenter; celle-ci se maintient constante jusqu'à 120°C et diminue au-delà. L'élévation thermique produit une augmentation plus limitée de la sensibilité interne et une régression de la sensibilité interne profonde. Tout se passe donc comme si le chauffage de l'émulsion primitive déplaçait sa sensibilité vers la surface des grains.

L'élévation de la température de l'émulsion primitive AgBr jusqu'à 100°C n'amène pas de voile appréciable même après quelques heures d'action de la température (la littérature mentionne l'apparition de voiles importants dans ces conditions mais les auteurs n'ont pas opéré sur des émulsions primitives). Au-delà de 100°C, l'émulsion AgBr primitive se voile d'autant plus rapidement que la température est plus élevée; à 300°C, un voile dense apparaît en quelques minutes. La détermination de la nature de ce voile fera l'objet d'une étude spécifique.

* * *

Les manipulations ayant permis l'élaboration de ce travail ont été réalisées avec la participation de M. Ch. WANTEN, agent technique IRSIA, sous la direction de Monsieur le Professeur A. HAUTOT.

Des essais préliminaires, surtout relatifs à la résistance des émulsions à l'action de la chaleur, avaient été effectués avec l'aide de M. P. WITHOF, agent technique IRSIA.

RÉFÉRENCES

- [1] P. GLAFKIDES, *Chimie et physique photographiques*, 3^e éd., Publications photo-cinéma, P. Montel, Paris (1967), pp. 41-46.
G. de VAUCOULEURS, *Manuel de photographie scientifique*, Éditions de la Revue d'Optique, Paris (1956), pp. 33-34.
- [2] C. E. K. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, Macmillan Co., 1st ed. (1945), pp. 171-172, 189-192; 2d ed. (1954), pp. 232-237, 330-331, 349, 480-481.
P. J. HILLSON and E. A. SUTHERNS, *Photographic Sensitivity at Low Temperature*, in : C. E. K. MEES and T. H. JAMES, *The Theory of the Photographic Process*, Macmillan Co., 3d ed. (1966), pp. 144-147, 271-273.
L. M. KELLOGG, *Photographic Sensitivity at Low Temperature*, in : T. H. JAMES, *The Theory of the Photographic Process*, Macmillan Co., 4th ed. (1977), pp. 145-148.
- [3] A. HAUTOT, *Inventaire des travaux menés dans le champs de la photographie scientifique, Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.*, Éditions Ceuterick, Louvain (1958), pp. 76-78, 127, 133-139.
A. HAUTOT et L. FALLA, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **22** (1951), 249.
- [4] L. FALLA, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **23** (1952), 48; (2), **26** (1955), 3, 81; (2), **23A** (1952), 46, 128, Colloque de Photographie Scientifique, Paris (1951).
J. PIETROPAOLI, Étude de la réponse d'une émulsion infra-rouge à basse température, Thèse de Doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy (1968), pp. 12-29.

- [⁵] J. H. WEBB and C. H. EVANS, *J. Opt. Soc. Am.*, **28** (1938), 249; **30** (1940), 445.
W. F. BERG and K. MENDELSSOHN, *Proc. Roy. Soc.*, A. **168** (1938), 168.
W. F. BERG, *Trans. Faraday Soc.*, **35** (1939), 445.
W. MEIDINGER, *Physik. Z.*, **40** (1939), 73; *Sci. Ind. Phot.*, (2), **14** (1943), 64.
C. H. EVANS, *J. Opt. Soc. Am.*, **32** (1942), 214.
M. BILTZ, *J. Opt. Soc. Am.*, **39** (1949), 994; *Sci. Ind. Phot.*, (2), **21** (1950), 131.
G. C. FARNELL, P. C. BURTON and R. HALLAMA, *Phil. Mag.*, **41** (1950), 157, 545;
Sci. Ind. Phot., (2), **21** (1950), 288; (2), **22** (1951), 12.
K. S. BOGOMOLOV, I. F. RASORENOVA, I. A. ROUDITSKAYA and A. A. SIROTINSKAYA,
Photographie Corpusculaire II (P. DEMERS), Presses Universitaires de Montréal
(1959), pp. 124-127.
V. A. BELYAKOV, L. G. KOZOLVA, V. A. SVIRIDOV and K. D. TOLSTOV, *Zh. Nauchn.
i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.*, **4** (1959), 427.
T. H. JAMES, W. VANSELOW and R. F. QUIRK, *Phot. Sci. Eng.*, **5** (1961), 216, 219.
W. VANSELOW and T. H. JAMES, *Phot. Sci. Eng.*, **6** (1962), 104.
W. WEST, *Phot. Sci. Eng.*, **6** (1962), 92.
P. G. POWELL and G. C. FARNELL, *J. Phot. Sci.*, **10** (1962), 340.
F. TRAUTWEILLER, *Phot. Sci. Eng.*, **9** (1965), 20.
T. H. JAMES and W. VANSELOW, *Phot. Sci. Eng.*, **9** (1965), 196.
J. F. HAMILTON, *Phot. Sci. Eng.*, **14** (1970), 122.
D. R. HOLLARS, *Sci. Tech. Aerospace Rept.*, **8** (1970), 3722.
L. B. GILLIAM and D. R. HOLLARS, *Sci. Tech. Aerospace Rept.*, **9** (1971), 2924.
G. BÜRGE, *Phot. Sci. Eng.*, **23** (1979), 11.
- [⁶] R. RECHENMANN, L'image latente corpusculaire à haute température, *Photographie
corpusculaire II* (P. DEMERS), Presses Universitaires de Montréal (1959), pp. 233-236.
W. F. BERG, *Phot. Korr.*, **107** (1971), 194; International Congress of Photographic
Science, Moscou (1970), Section A, pp. 28-42.
- [⁷] P. GLAFKIDES, *id. réf.* (1), p. 537.
S. J. W. PLATZER, *Phot. Sci. Eng.*, **22** (1978), 255.
- [⁸] H. FRIESER, A. GRAF et D. ESCHRICH, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **33** (1962), 10.
P. G. POWELL et G. C. FARNELL, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **35** (1964), 8.
A. W. JOHNSON, C. J. D. HEBERT, J. HEBERT and J. L. G. LAMARCHE, *Can. J. Phys.*,
49 (1971), 2524.
S. S. COLLIER, *Phot. Sci. Eng.*, **22** (1978), 10.
L. F. COSTA and D. C. HARRINGTON, *Phot. Sci. Eng.*, **23** (1979), 283.
- [⁹] T. H. JAMES, W. VANSELOW, R. F. QUIRK and F. GRUM, *Phot. Sci. Eng.*, **7** (1963),
226.
L. CORDONE, S. L. FORNILI, S. MICCIANO and M. U. PALMA, *Phys. Rev. Letters*, **26**
(1971), 135.
S. TAKADA, *Phot. Sci. Eng.*, **21** (1977), 139.
- [¹⁰] C. E. K. MEES and T. H. JAMES, *The Theory of the Photographic Process*, Macmillan
Co., 3d ed. (1966), pp. 140-141, 146, 151.
J. H. WEBB, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **6** (1935), 41, 81.
M. BILTZ, *J. Opt. Soc. Am.*, **42** (1952), 898; *Sci. Ind. Phot.*, (2), **24** (1953), 187.
G. C. FARNELL, *J. Opt. Soc. Am.*, **47** (1957), 843.
I. A. FOMINA, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.*, **4** (1959), 94.
T. H. JAMES, *Phot. Sci. Eng.*, **14** (1970), 84; **18** (1974), 100; *J. Phot. Sci.*, **20** (1972),
182.
- [¹¹] B. L. J. BYERLEY and H. HIRSCH, *J. Phot. Sci.*, **18** (1970), 53.
N. A. RUMBAUT and H. L. PEETERS, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **79** (1970), 45.
T. N. KARNAUKH, Zh. L. BROUN and K. V. CHIBISOV, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr.
i Kinematogr.*, **16** (1971), 18.
M. A. SANDHU, D. J. SAVAGE and T. W. MARTIN, *Phot. Sci. Eng.*, **23** (1979), 159.
- [¹²] A. HAUTOT, *id. réf.* (3), p. 178.
H. SAUVENIER, Recherches concernant l'influence des conditions de préparation sur
les caractéristiques sensitométriques des émulsions ammoniacales au bromure et au
bromo-iodure d'argent et sur la formation de l'image latente dans ces émulsions,
Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Liège, Éditions Desoer, Liège (1949), pp. 16-17, 67-68.

- Zh. L. BROUN, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.*, **7** (1962), 354.
 A. V. BORIN, S. A. IVLEVA and I. A. POBEDONOSTSEVA, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.*, **11** (1966), 416.
 V. O. IVANOV and F. F. FAZUL'ZYZANOVA, *Tr. Leningr. Inst. Kinoinzhenеров*, **12** (1967), 111.
 N. N. KOROTAEV and P. V. MEIKLYAR, International Congress of Photographic Science, Moscow (1970), Section A, pp. 102-105.
 C. R. BERRY, *Phot. Sci. Eng.*, **19** (1975), 93.
- [13] A. H. S. CRAEYBECKX, *Manuel de photographie Gevaert*, Photo-Produits Gevaert S. A., Mortsel-Antwerpen, 11^e éd. (1956), pp. 112-114.
 C. E. K. MEES and T. H. JAMES, *id. réf.* (10), pp. 356-357, 360, 370-372.
 P. GLAFKIDES, *id. réf.* (1), pp. 110-111.
 D. R. WHITE, *J. Soc. Mot. Pict. Engrs*, **19** (1932), 340; *Sci. Ind. Phot.*, (2), **3** (1932), 450.
 R. PINOIR, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **14** (1943), 241.
 T. H. JAMES, *Phot. Sci. Tech.*, **2** (1955), 81; *Sci. Ind. Phot.*, (2), **26** (1955), 325.
 R. K. BLAKE and B. MEERKAMPER, *J. Phot. Sci.*, **9** (1961), 14.
 T. H. JAMES and W. VANSELOW, *Phot. Sci. Eng.*, **5** (1961), 21.
 T. H. JAMES and L. J. FORTMILLER, *Phot. Sci. Eng.*, **5** (1961), 297.
 D. A. NEPELA, *Phot. Sci. Eng.*, **5** (1961), 305.
 W. E. NIXON and J. W. MITCHELL, *Phot. Sci. Eng.*, **22** (1978), 111.
- [14] C. E. K. MEES and T. H. JAMES, *id. réf.* (10), p. 193.
- [15] J. H. WEBB, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **6** (1935), 41, 81; *J. Opt. Soc. Am.*, **32** (1942), 299; **40** (1950), 3.
 F. TRAUTWEILLER, *J. Phot. Sci.*, **11** (1963), 210.
 R. RECHENMANN, *id. réf.* (6).
 W. C. MILLER, *Am. Astron. Soc., Phot. Bull.*, (2) (1970), 15.
 T. A. BABCOCK, W. C. LEWIS and T. H. JAMES, *Phot. Sci. Eng.*, **15** (1971), 75, 209, 297.
 T. A. BABCOCK, W. C. LEWIS, P. A. MC CUE and T. H. JAMES, *Phot. Sci. Eng.*, **16** (1972), 104; *Scientific Publications*, Eastman Kodak Laboratories, Section IV (1972), 15.
 T. A. BABCOCK, B. P. MICHIRINA, P. A. MC CUE and T. H. JAMES, *Phot. Sci. Eng.*, **17** (1973), 373.
- [16] M. ROULEAU, Sensitométrie photographique, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, n° 301, Paris (1955), p. 26.
- [17] P. DEMERS, *Ionographie*, Presses Universitaires de Montréal (1958), pp. 211-212.
- [18] G. de VAUCOULEURS, *id. réf.* (1), pp. 169-170.
- [19] P. CÜER, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **18** (1947), 321, 353; (2), **21** (1950), 161; 2^e Colloq. Int., Phot. Corp., Montréal (1958), *Photographie corpusculaire II*, Presses Universitaires de Montréal (1959), pp. 9-18.
- [20] R. J. STUDLEY and C. B. KRUMM, *An Analysis of the Effects of Temperature on Silver Halide Films*, S.P.S.E. Symposium, Washington (1969), pp. 1-2.
- [21] J. N. DYER and H. H. HECKMAN, *Nucl. Instrum. Methods*, **50** (1967), 292.
- [22] G. KARADJOW and J. MALINOWSKI, *Bull. Inst. Chim. Phys. (Sofia)*, **6** (1967), 119; *Phot. Korr.*, **107** (1971), 98.
- [23] A. R. SQUILLANTE and R. A. JONES, *Image Tech.*, **13** (1971), 21.
 T. A. BABCOCK, W. C. LEWIS and T. H. JAMES, *Phot. Sci. Eng.*, **15** (1971), 297.
- [24] R. RECHENMANN, Étude de l'action des températures comprises entre 20° et 110°C sur la sensibilité des émulsions ionographiques aux différents rayonnements, Thèse de Doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg (1961), *Ann. Phys. (Paris)*, (13), **6** (1961), pp. 1019-1020, 1033-1042.
 C. BENAUT et R. RECHENMANN, *Nuovo Cimento*, **17** (1960), 264.
 R. RECHENMANN, *Progress in Processing the Corpuscular Latent Image*, Proc. 7th Int. Colloq. Phot. Corp. and Visual Solid Detection, Barcelona (1970).
- [25] G. I. BOURDYGINA, I. M. FRIDMAN, P. V. KOZLOV and V. A. KARGIN, International Congress of Photographic Science, Moscow (1970), Section B, pp. 246-249.

M. D. STERMAN, M. A. FAUST, D. J. GENOVA, H. G. CURME and M. F. JOHNSON,
J. Phot. Sci., **19** (1971), 183.

[26] A. HAUTOT, H. SAUVENIER et R. DEBOT, *Sci. Ind. Phot.*, (2), **18** (1947), 228.

[27] Y. RENOTTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **40** (1971), 313, 605; **41** (1972), 342; **45** (1976), 222.

[28] Y. RENOTTE, Contribution à l'étude de processus photographiques fondamentaux. Thèse de Doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Liège (1973), pp. 21-25, 103-105.

[29] H. THIRY, Effets thermiques sur des émulsions primitives et sur des émulsions sensibilisées, *Rapport I.R.S.I.A.*, n° 266, Liège (1979) (non publié).

[30] H. THIRY, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **49** (1980), 51.

Errata :

— in Y. RENOTTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **48**, 9-10 (1979), p. 337, l. 9 : ... de sensibilité des émulsions subit une oxydation résiduelle importante (cf. figure 12. A) ...

— in Y. RENOTTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **48**, 11-12 (1979), p. 464, Fig. 2.A : la courbe supérieure concerne l'émulsion E2, la courbe inférieure, l'émulsion E1.

p. 465, l. 13 : ... au chlorobromure d'argent [6] mais ...

p. 478, l. 16 : ... plus importantes que les images internes des figures 6, ce qui ...

l. 11 : ... sont semblables à celles produites aux figures 6.

— in Y. RENOTTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **50**, 1-2 (1981), p. 68, l. 13 : ... légèrement lorsque le pH augmente (émulsion A3). On observe ...

*Université de Liège
Laboratoire de Physique Générale
Sart Tilman
B-4000 Liège (Belgique)*