

Projet inter-équipes GDR Verres :

Structure et comportement mécanique de verres autour du domaine de transition vitreuse.

Contact :

Yann Gueguen, Dr,
Maître de Conférence,
LARMAUR, ERL CNRS 6274
✉ : Bat. 10B, Campus de Beaulieu
35042 Rennes Cedex,
☎ : +33 (0) 2.23.23.58.06
☎ : +33 (0) 2.23.23.61.11
✉ : yann.gueguen@univ-rennes1.fr

Intervenants :

- Yann Gueguen (MCF), Tanguy Rouxel (PR), LARMAUR ERL CNRS 6274, Rennes ;
- Daniel R. Neuville (DR CNRS), IPGP-CNRS, Paris ;
- Pierre Florian (IR), CEMHTI UPR 3079, Orléans.

Descriptif du projet

Ce projet vise à mieux comprendre le comportement des verres autour du domaine de transition vitreuse, et plus particulièrement à travers leur comportement mécanique.

Certains verres subissent un important changement de propriétés mécaniques à l'approche de la température de transition vitreuse (T_g), et notamment une forte variation des modules d'élasticité, sans qu'on soit, pour le moment, capable d'identifier les modifications structurales responsables de ces variations. D'autres verres peuvent subir des changements continus et réguliers jusqu'à la T_g . Certains verres, comme les verres oxyazotés possèdent des énergies apparentes d'activation d'écoulement visqueux très élevées (jusqu'à 2200 kJ.mol^{-1} pour des verres Ca-Si-O-N) à la T_g , et subissent donc une importante variation de viscosité aux abords de la T_g . Cependant, les analyses structurales à température ambiante et toute la connaissance qu'on peut avoir de l'ordre à courte distance ou même la connectivité moyenne de ces verres, ne permettent pas d'analyser ces variations de viscosité brutales, cette "fragilité cinétique".

Pour mieux comprendre la fragilité cinétique de certains verres, nous souhaitons associer des mesures en spectroscopie Raman à haute température, de la RMN à haute température, des mesures de viscosité autour de la T_g , ainsi que des mesures de modules d'élasticité en température.

La spectroscopie Raman et la RMN à température ambiante ne fournissent pas les informations nécessaires pour comprendre l'évolution de la viscosité autour de la T_g , puisque les verres les plus fragiles cinétiquement sont ceux susceptibles de subir les variations structurales les plus brutales, dans l'ordre à courte ou à moyenne distance. Seules des analyses en température permettent d'associer l'évolution de la viscosité à la structure des verres. La spectroscopie Raman nous renseignera sur l'évolution de l'ordre à moyenne distance en température, particulièrement

l'organisation des tétraèdres Q^n (tétraèdres SiO_4^{4-} ou Si-O-N n fois pontés) et la connectivité du réseau (le nombre de liaisons pontantes " n " par unité Q). La RMN en température fournira des informations sur la coordination des éléments sondés et son évolution en température. Les mesures de viscosités ne sont également pas suffisantes pour comprendre la globalité du comportement visqueux des verres. Une mesure de viscosité ne fournit qu'une énergie d'activation apparente (l'enthalpie d'activation). En couplant des mesures de viscosité à des mesures de modules d'élasticité, notamment de modules d'élasticité en cisaillement, une approche thermodynamique permet de remonter à l'enthalpie libre d'activation de l'écoulement (ΔG_a). Ce dernier paramètre indique l'énergie de barrière associée au processus d'écoulement, qui est le seul terme (contrairement à l'énergie apparente) qui peut être comparé à des énergies de liaisons, des énergies de dissociation... On peut également accéder à une entropie d'activation associée au processus d'écoulement, qui peut être corrélée à la déstructuration du réseau. Les mesures de modules d'élasticité permettent également d'accéder au coefficient de Poisson en température, qui renseigne sur la dimensionnalité et donc la connectivité du réseau.

Les analyses structurales et les mesures de viscosité et d'élasticité en température sont donc parfaitement complémentaires et seront de riches sources d'informations sur le comportement des verres autour de la transition vitreuse.

Les systèmes de verres visés seront d'abord des verres binaires (alcalinosilicate) puis des verres connus des équipes intervenant dans le projet (oxyazotés, alumino-silicates...).

Outils :

- Synthèse de verre (LARMAUR, IPGP, CEMHTI) ;
- Mesures de viscosité : fluage uniaxial (LARMAUR, IPGP), micro-indentation à chaud (LARMAUR) ;
- Spectroscopie Raman à haute température (IPGP) ;
- Résonance Magnétique Nucléaire à hautes températures (CEMHTI).

Demande de moyens :

La demande de moyen auprès du GDR, vise à couvrir les frais de mission des différents intervenants lors de leur déplacement entre les différents laboratoire. Les intervenants du projet dispose des équipements nécessaires au projet, la RMN en température pouvant se faire dans le cadre du TGIR.

A ce titre nous demandons 1 600 € pour les frais de mission.