

Une approche à l'échelle moléculaire des relations structure-propriété dans les verres : le rôle des "éléments caméléon"

Georges CALAS, Laurence GALOISY, Laurent CORMIER, Olivier DARGAUD, Boris BERGERON, Guillaume FERLAT et Gérald LELONG

Institut de Minéralogie et de Physique des milieux condensés, Universités de Paris 6§7 et IPGP, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris,

Les approches à l'échelle moléculaire des solides amorphes, verres ou gels, permettant à la fois une rationalisation de l'organisation structurale de ces milieux et donnent également des outils qui permettent de prédire leurs propriétés. Il est intéressant de constater que certains éléments comme le zirconium sont utilisés pour développer des propriétés aussi différentes que la stabilité des verres lors de l'altération en milieu aqueux ou le développement de nano phases spécifiques lors des processus de nucléation cristalline.

La présence de Zr permet de diminuer la vitesse initiale d'altération des verres en milieu aqueux, paramètre important pour contrôler par exemple la stabilité des verres nucléaires. Dans ces verres, Zr se trouve dans des sites octaédriques réguliers, possédant ainsi un rôle réticulant. Cette géométrie particulière, rarement rencontrée dans un environnement cristallin, nécessite la présence de cations tels que Ca ou Na qui agissent comme compensateurs de charge. Lors de l'altération du verre dans un milieu saturé en silice, Zr conserve dans le gel d'altération la coordinance et le rôle réticulant observés dans le verre, participant ainsi à un gel d'altération possédant une faible nano-porosité et un rôle protecteur lors des stades initiaux de l'altération. Au contraire, lors d'une altération en milieu ouvert, on observe un changement de coordinance de 6 à 7 du Zr, en relation avec la formation d'un gel constitué par la coexistence de silice et zircon hydraté qui n'assure plus de rôle protecteur.

Dans les vitrocéramiques, au contraire, Zr est utilisé pour faciliter la nucléation de nano-phases, servant à la formation des phases qui donnent aux vitrocéramiques leur fonctionnalité. Dans ce cas, les verres contiennent des cations, Mg ou Li, qui ont une force de champ élevée, augmentant ainsi le désordre local dans le réseau vitreux : le Zr se trouve ainsi dans un environnement particulier qui explique son instabilité structurale lors des traitements thermiques. L'apparition précoce des modifications structurales à l'échelle moléculaire ainsi que la structure locale autour du Zr montrent une organisation originale des nano particules de zircon tétragonale.

De nombreux éléments montrent des propriétés structurales (coordinance, relation entre sites...) qui varient en fonction de la composition chimique ou des forçages extérieurs (irradiation, haute température...): Fe³⁺, B, Ge... La variation de l'environnement de ces "éléments caméléon" va influencer les propriétés des verres. Ces variations structurales illustrent également l'application des règles cristallochimiques dans les milieux vitreux, et notamment la dépendance entre environnement local et état chimique des différents constituants du verre.