

# Conception chimique de verres à propriétés mécaniques spécifiques

Tanguy Rouxel

Laboratoire de Recherche en Mécanique Appliquée de l'Université de Rennes (LARMAUR), FRE-CNRS 2717, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex

Les verres sont des matériaux fragiles. Cependant, la quantité aussi bien que la diversité des verres disponibles ne cessent de croître. A chaque période de la vie du verre des propriétés mécaniques spécifiques sont recherchées. Ces propriétés doivent permettre l'élaboration et la mise en forme par des procédés industriels et garantir une bonne tenue en service.

Sous l'appellation "Verre" sont rassemblés des matériaux très différents qui ont en commun une organisation atomique dépourvue d'ordre à longue distance, avec un module d'Young ( $E$ ) et un coefficient de Poisson ( $\nu$ ) s'étalant respectivement de 5 à 180 GPa et de 0,1 à 0,4 pour les verres inorganiques. A côté du rôle essentiel que jouent les propriétés élastiques pour le choix d'un matériau en construction et le calcul de structure, nous montrons dans cet exposé que les caractéristiques élastiques macroscopiques ( $E, \nu$ ) permettent de sonder les ordres à courte et moyenne distances existant dans la plupart des verres. En particulier, une excellente corrélation existe entre  $\nu$ , la densité d'empilements ( $C_g$ ) et la dimensionalité du réseau vitreux.  $\nu > 0,25$  indique que le verre est principalement constitué de chaînes et de feuillets (chalcogénures, verres silicatés riches en cations compensateurs et modificateurs de réseau), avec  $C_g > 0,56$ , le maximum étant atteint pour les verres métalliques ( $\nu \sim 0,4$  et  $C_g > 0,7$ ). Au contraire,  $\nu < 0,25$  correspond à une grande réticulation et une organisation tri-dimensionnelle s'accompagnant d'une faible compacité. En outre, la dépendance des modules d'élasticité avec la température apporte un éclairage original sur la "fragilité" (au sens de C.A. Angell) des verres et sur le degré de coopérativité des mouvements des atomes à l'origine de la déformation.

## INTRODUCTION.

Les différentes familles de verres. – La recherche de verres à hauts modules d'élasticité est un sujet relativement ancien, mais qui revêt une grande importance dans le contexte actuel, avec la quête de nouveaux matériaux, légers, durables et plus rigides que les matériaux employés actuellement. Ceci concerne par exemple les disques durs des ordinateurs, réalisés en alliage Al-Mg dans le passé, aujourd'hui en verre à haut module de Young ( $E$ ), ceci afin d'accroître la vitesse de rotation ainsi que la densité d'informations stockées tout en améliorant la robustesse. Un gain sur les modules d'élasticité permet aussi de réduire d'environ la masse des vitrages (à densité de verre constante), entraînant des économies d'énergie substantielles dans le domaine des transports.

Les modules élastiques donnent une vision globale, souvent macroscopique (continuum), de la rigidité du matériau. Ils dépendent directement des énergies de liaison et de la connectivité, et varient donc beaucoup avec la composition des verres. Par exemple  $E$  varie de 10 GPa pour un verre de sélénium à 165 GPa pour un verre YSiAlON et 365 GPa pour un verre métallique  $W_{46}Ru_{37}B_{17}$ . On peut modifier les propriétés mécaniques des verres d'oxydes en jouant sur la nature et la teneur des cations. On peut obtenir des résultats beaucoup plus significatifs par des substitutions anioniques.

Dans cet exposé, l'accent est mis sur des familles de verres aux comportements extrêmes: les verres à haute performance mécanique, verres métalliques massifs, verres de terres rares,

silico-aluminates, et verres oxyazotés et oxycarbonés d'une part, et les verres de chalcogénures, très fragiles et offrant une opportunité unique d'étudier le comportement viscoélastique du verre à l'ambiante d'autre part. Il apparaît clairement qu'à mesure que le verre devient plus réfractaire, sa rigidité augmente. On notera cependant que les verres les plus réfractaires (verres oxycarbures de silicium) ne possèdent pas les modules les plus élevés en raison de leur faible densité d'empilement atomique (0,41 contre 0,45 pour les verres oxynitrures), ainsi que cela sera expliqué plus loin. A l'inverse, dans le cas des verres métalliques, la densité d'empilement élevée contrebalance la faiblesse des énergies de liaison.

La glace est un minéral, mais l'eau solide peut aussi se présenter sous une forme vitreuse. La  $T_g$  du verre d'eau est voisine de 136 K et  $E$  est dans l'intervalle 8 – 11 GPa suivant qu'il s'agit de la variété à faible ( $\rho=0,93 \text{ g/cm}^3$ ) ou à grande densité ( $\rho=1,17 \text{ g/cm}^3$ ). Les verres de chalcogénures, qui associent des éléments de la 16<sup>ème</sup> colonne du tableau de Mendéléïev (groupe VIB) avec des éléments métalliques ou semiconducteurs des colonnes 13-15, sont constitués simultanément de liaisons covalentes entre atomes chalcogènes formant les chaînes (S, Se, Te) et avec les atomes de coordinence supérieure (As(3), Sb(3), Ge(4)) construisant le réseau tri-dimensionnel, et de liaisons de Van der Waals entre les molécules, les chaînes et/ou les feuilletts. Bien que les énergies des liaisons covalentes soient relativement élevées (200 à 400 kJ/mol) et avoisinent les valeurs correspondant aux liaisons Si-N ou Si-C conduisant à des matériaux très réfractaires, les liaisons de Van der Waals sont largement responsables des faibles performances mécaniques de ces verres:  $E < 25 \text{ GPa}$  ( $T_g < 620 \text{ K}$ ). De manière générale, pour améliorer la transparence dans l'infrarouge, il faut diminuer l'énergie de vibration de phonons et donc rechercher des compositions riches en éléments lourds, chalcogènes (ou halogènes), généralement en faible coordinence (2 pour les chalcogènes), et ceci se fait au détriment de la réticulation du réseau et donc des propriétés mécaniques. Lorsque l'énergie de liaison entre un cation et un anion d'oxygène est suffisamment élevée, typiquement supérieure à 500 kJ/mol, cet élément est considéré comme formateur du réseau vitreux. De tels éléments (P, Al, Ge, Zr, Si, B) ont donné leurs noms à différentes familles de verres d'oxydes dont la transition vitreuse s'étend de 600 à 1300 K et le module d'Young de 30 à 100 GPa, les valeurs les plus élevées étant attribuées aux aluminates. Les verres boratés ou phosphatés se dégradent au contact de l'eau. En association avec d'autres oxydes on peut néanmoins obtenir des propriétés chimiques (verres phosphatés biocompatibles), thermiques (verres borosilicatés résistants aux chocs thermiques) optiques ou électroniques intéressantes. Les germanates sont transparents dans l'infrarouge (2-6  $\mu\text{m}$ ) et offrent une bonne durabilité chimique.

Les différentes échelles d'étude. – Pour tenter de comprendre les propriétés des verres connus ou mieux encore de prédire celles des verres qui n'ont pas encore été élaborés, il est nécessaire d'étudier les arrangements atomiques qui constituent le réseau vitreux. Les propriétés mécaniques ne sont pas déterminées par les seules énergies des liaisons interatomiques, mais dépendent de la coordinence, du degré d'interconnexion (ou de polymérisation), et de la topologie des empilements (anneaux, chaînes, feuilletts) à une échelle supramoléculaire où de petits domaines ont pu être observés. Une approche multi-échelles s'impose. De prime abord, les trois échelles distinctes auxquelles il faut s'intéresser pour tenter de reconstruire par des méthodes de changement d'échelle à élaborer ou à importer d'autres champs disciplinaires (on peut naturellement penser au cas des matériaux polycristallins ou à la mécanique des structures cellulaires ou en treillis) sont les échelles 1) atomique, sur 1,5 à 2,5 Å, 2) moléculaires, sur 2,5 à 4,5 Å, 3) de « réseau », sur quelques nanomètres et 4) du continuum, au-dessus d'une centaine de nanomètres. Les échelles 1) et 2) sont le lieu de l'ordre à courte distance existant dans les verres (à l'exception des verres métalliques peut-être) qui peut être sondé par résonance magnétique nucléaire, spectroscopie de diffusion Raman, diffusion des neutrons ou microscopie en champ proche par exemple.

L'échelle de réseau est celle où l'organisation des atomes ou des molécules constituant le verre apparaît essentiellement désordonnée, tout en présentant une forme de symétrie, matérialisée par l'existence de chaînes (verre de sélénium pur par exemple, constitué de chaînes  $(-Se-)_n$ ), de feuillets (verre  $Si_2Na_2O_3$ , constitué de groupements  $(SiO_{5/2}-Na^+)$ ) ou encore de nanodomains conférant au verre le caractère d'un matériau nanostructuré. Cette échelle, partiellement accessible expérimentalement, par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) ou par diffusion Raman basses fréquences, est encore mal connue. A l'échelle 4), où s'expriment les équations standards de la mécanique, s'ajoute l'échelle de l'objet ou de la structure fonctionnelle. Le passage entre ces deux échelles macroscopique pose encore des difficultés technologiques majeurs pour les matériaux fragiles.

## DISCUSSION

A l'échelle de la liaison. – Dans la perspective d'accroître la densité volumique d'énergie des verres d'oxydes, on peut avoir recours à des substitutions cationiques en recherchant le meilleur compromis entre éléments formateurs de réseau, à énergie de liaison élevée, mais qui s'opposent à l'obtention d'une grande densité d'empilement (la silice vitreuse est un cas modèle de matériau exclusivement constitué de cations formateurs à réseau fortement lacunaire), et éléments modificateurs, susceptibles d'accroître la densité au détriment de la rigidité. Plus un élément est électronégatif (plus la liaison est ionique au sens de Pauling) et plus il a tendance à participer au réseau vitreux comme formateur, ce qui se fait au détriment des sites interstitiels dont le remplissage conditionne la valeur des modules d'élasticité. Finalement, les meilleurs résultats sont obtenus avec Hf, Be, Zr, Ti, Li et Th, c'est-à-dire (à l'exception du lithium) pour des électronégativités situées dans l'intervalle 1,25-1,75, correspondants à des éléments intermédiaires pouvant occuper des sites formateurs ou interstitiels. Suivant cette démarche, les modules d'élasticité les plus élevés ( $E=145$  GPa) furent obtenus avec des aluminates de magnésium contenant plus de 25 %mol. de BeO (oxyde éminemment toxique), pour la fabrication de fibres de renforcement. Les verres aluminosilicatés sont utilisés lorsqu'une grande résistance est recherchée (cas des verres E (avec bore) et R (sans bore) produit par la compagnie de Saint-Gobain et présentant une résistance pouvant atteindre respectivement 3,2 et 4,2 GPa sur fibres vierges, ou des fibres S2 (avec du magnésium) commercialisées par le groupe Owens-Corning). Des valeurs relativement de modules d'élasticité plus élevées ( $E = 110-135$  GPa) sont obtenues en ajoutant des terres rares. Les aluminosilicates de terres rares sont relativement aisés à synthétiser bien qu'ils ne contiennent pas d'éléments modificateurs de réseau, ou assimilés comme tels. Ceci suggère un rôle particulier pour les cations trivalents de la famille des lanthanides. Ces cations, en raison de leurs tailles ( $r_{RE}/r_{Oxygène} > 0,732$ ) et de leur forte ionicité ( $> 70\%$ ), occupent préférentiellement des sites octaédriques ( $n=6$ ). En conséquence, les liaisons RE-O, bien que relativement fortes ( $U_o \sim 200$  kJ/mol), sont les maillons faibles du réseau vitreux. Corrélativement, ce sont les cations de terres rares les plus petits (Sc, Lu, Yb, Y) qui donnent les modules d'élasticité les plus élevés (les champs de force les plus intenses).

On peut obtenir des résultats plus spectaculaires en effectuant des substitutions anioniques, en remplaçant l'oxygène divalent par de l'azote trivalent ou même par du carbone tétravalent. La réticulation du réseau augmente et, à l'instar de ce qui est observé dans les polymères, une augmentation de la rigidité est attendue. Cette augmentation est bien illustrée par les verres oxynitrurés, qui fournissent le verre inorganique et non-métallique possédant le plus haut module d'Young,  $E=183$  GPa, pour la composition  $Y_{0,146}Si_{0,232}Al_{0,034}O_{0,31}N_{0,29}$ . Par contre, la substitution de l'oxygène par du carbone n'entraîne pas le gain de rigidité escompté. Ceci s'explique par la différence de compacité (au sens de la densité d'empilements atomiques) des verres. La compacité et l'énergie de liaison sont les deux facteurs gouvernant

les valeurs des modules d'élasticité tandis que l'énergie de liaison semble très largement conditionner les valeurs des températures de transition vitreuse. Ceci explique que les verres riches en silice et les oxycarbures soient réfractaires mais présentent des modules d'élasticité comparables de ceux des verres métalliques, beaucoup moins réfractaires mais beaucoup plus compactes.

A l'échelle moléculaire – C'est à cette échelle que se jouent la compacité du réseau vitreux ainsi que sa dimensionalité (i.e. la formation d'un ordre à moyenne distance se manifestant par la formation de chaînes (D1), de feuillettes (D2) ou d'une réticulation tridimensionnelle (D3)).

Le coefficient de Poisson joue ici un rôle particulièrement intéressant. En effet, la seule connaissance de  $\nu$  semble permettre d'évaluer  $C_g$  et d'estimer la dimensionalité du réseau vitreux. Bien que les valeurs de  $C_g$  calculées souffrent d'une grande imprécision, principalement en raison de l'absence de données précises sur les valeurs des rayons atomiques (lorsque cela a un sens) des atomes dans leur environnement réel, il est possible de rassembler l'ensemble des données des différentes familles de verres, couvrant un large spectre de valeurs de  $\nu$  et différents types de liaisons interatomiques, sur une même courbe de tendance, du verre SiOC ( $\nu$  (0,11) et  $C_g$  (0,414)), au verre PdCuNi ( $\nu$ (0,4)  $C_g$  (0,868)). Cette corrélation est très intéressante car la valeur de  $C_g$  conditionne largement le mécanisme de déformation sous charge concentrée (cas d'une indentation Vickers) ou sous haute pression. Ainsi, lorsque  $C_g < 0,45$ , soit  $\nu < 0,17$ , la déformation permanente résultant de ce type de sollicitation s'explique par la densification du verre. A l'opposée, la déformation sous indenteur des verres métalliques ( $C_g > 0,7$ ) fait apparaître des bandes de cisaillement reflétant un mécanisme de déformation plastique avec localisation et peu ou pas de changement de volume. Par ailleurs,  $\nu$  apparaît aussi comme un indicateur de la dimensionalité du réseau vitreux. Ainsi, plus le verre est réticulé, plus sa dimensionalité est élevée, et plus son coefficient de Poisson est petit. Remarquons que bien que le fuseau qui encadre les points expérimentaux soit relativement large, quelle que soit la série de verres considérée,  $\nu$  décroît sensiblement linéairement avec  $\langle n \rangle$  ou  $n_{op}$ . Ainsi, un verre avec  $\nu < 0,17$  est fortement tridimensionnel, tandis que pour  $\nu > 0,27$ , le réseau est principalement constitué de chaînes. Remarquons que lorsque le désordre chimique à courte distance augmente ( $\langle n \rangle$  ou  $n_{op}$  deviennent petits),  $\nu$  tend vers 0,5, valeur correspondant généralement aux liquides, lesquels se déforment élastiquement sans variation de volume. Bien qu'il ne soit pas possible de discuter l'ordre des verres métalliques en termes de coordinance moyenne, les valeurs de  $\nu$  de ces verres semble indiquer un désordre chimique important. A l'opposée, les valeurs de  $\nu$  ( $\approx 0,11$ ) des verres SiOC traduisent une forte structuration à courte et moyenne distances.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les modules d'élasticités des verres, qui sont des grandeurs accessibles à l'échelle macroscopique, permettent également de sonder l'architecture du réseau atomique aux échelles nano- micro- et mésoscopiques. Une étude comparative de verres de différentes familles, présentant des liaisons interatomiques de différentes natures (ionique, métallique, covalente...) a révélé les tendances suivantes:

1) Il existe une relation directe entre le module de compressibilité et la densité volumique d'énergie (pas entre les modules et la température de transition vitreuse).

2) Le coefficient de Poisson renseigne directement sur la compacité et sur la dimensionalité du réseau vitreux. La compacité est d'autant plus grande que  $\nu$  est élevé. Les valeurs de  $\nu$  s'échelonnent ainsi de  $\sim 0,1$  pour un verre  $\Sigma_1\text{OX}$  présentant une grande quantité de volume

libre (on parle aussi de réseau lacunaire)  $\approx 0,4$  pour les verres métalliques massifs à base de palladium ou de zirconium. La dimensionnalité du réseau (structures en chaînes, feuillets etc.), corrélée au nombre de coordination moyen ou au nombre d'atomes d'oxygène pontants, est inversement proportionnelle à  $n$ . Ainsi, pour les verres de chalcogénures, qui présentent des organisations structurales proches de celles des verres polymériques,  $\nu > 0,25$ , tandis que  $\nu < 0,2$  pour les verres riches en silice présentant une organisation tri-dimensionnelle.