

Laboratoire MATEIS (UMR 5510) de l'INSA de Lyon

Activités dans le domaine de la recherche verrière

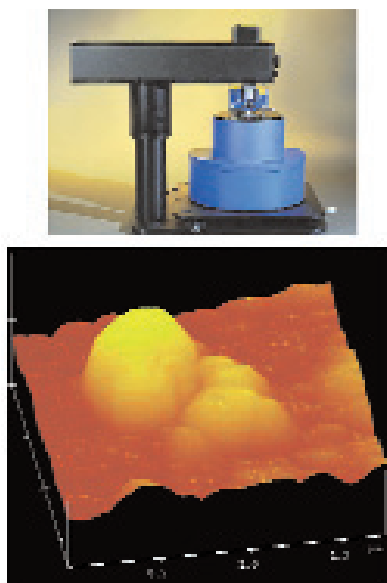
Le laboratoire MATEIS (Matériaux, Ingénierie et Science) (UMR CNRS 5510) a été créé au 1er janvier 2007. Il résulte de la fusion de deux anciens laboratoires de l'INSA de Lyon : le GEMPPM (Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux) (UMR 5510) et le LPCI (Laboratoire de physico-Chimie Industrielle). Ce nouveau laboratoire, dirigé par Joël Courbon, comprend 5 équipes et deux centres. Il s'intéresse de façon générale à

l'étude des relations entre la microstructure des matériaux et leurs propriétés, essentiellement les propriétés mécaniques. Toutes les classes de matériaux sont étudiées : céramiques, polymères, métaux.

L'une des équipes, PVMH (Polymères, Verres et Matériaux Hétérogènes), consacre, depuis de nombreuses années, une part de ses activités à l'étude des verres et, plus généralement, à l'étude de tous les matériaux amorphes (verres d'oxydes,

polymères, verres métalliques, verres organiques). Cette équipe, sous la responsabilité de Catherine Gauthier, comprend environ 10 enseignants-chercheurs ou chercheurs permanents, et environ 10 doctorants ou stagiaires post-doctorants. Elle a effectué et effectue des recherches dans différents domaines relevant de la problématique verrière. Citons notamment :

- la détermination du comportement mécanique des verres



Microscopie à balayage à effet tunnel

d'oxydes au voisinage de la transition vitreuse: approche expérimentale et modélisation
- l'élaboration et la caractérisation de revêtements minces destinés soit à améliorer la résistance à l'abrasion et à la fissuration des verres, soit à leur conférer un caractère hydrophobe

- plus récemment, des études portant sur des nouveaux verres métalliques massifs ont été entreprises, en particulier dans le but de caractériser leur stabilité thermique

- et enfin l'analyse et la compréhension des similitudes et des différences observées dans le comportement des matériaux amorphes. Par exemple: que peut-on dire de l'élasticité ou de la viscoélasticité des verres d'oxydes par rapport aux verres métalliques ou aux polymères? Est-il possible d'envisager un modèle physique qui permette de décrire de façon satisfaisante ce comportement mécanique.

COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES VERRES D'OXYDES MASSIFS

Si dans les matériaux cristallins, des formalismes généraux, basés sur le concept de défauts de réseau (lacunes, dislocations, joints de grains...) ont été pro-

posés avec succès pour décrire la viscoélasticité et la viscoplasticité, à la fois en régime linéaire et en régime non-linéaire, il n'en est pas de même pour les matériaux amorphes. Seuls des modèles phénoménologiques ont été présentés; d'où l'intérêt des études menées au laboratoire MATEIS pour établir des bases physiques permettant de décrire le comportement mécanique des matériaux non-cristallins.

Les concepts introduits pour rendre compte du comportement des verres moléculaires, des verres métalliques ou des polymères amorphes, ont été appliqués aux cas des verres d'oxydes (silice, verres silicosodocalciques...), cf. ci-dessous. Ces concepts sont au nombre de trois: i) les nano-fluctuations d'enthalpie (souvent représentées par des nano-fluctuations de densité) sont décrites en termes de défauts quasi-ponctuels, qui déterminent la mobilité moléculaire; ii) les mouvements moléculaires sont corrélés; iii) les déformations élémentaires sont localisées et décrites à l'aide de la notion de micro-domaines cisailés.

À l'aide de ces concepts, le modèle permet de décrire:

- la déformation à très faible contrainte, sous sollicitation dynamique à fréquence variable. L'existence d'un module résiduel à basse fréquence et très faible contrainte a ainsi été mise en évidence et interprétée à l'aide d'un mécanisme de basculement des liaisons Si-O-Si.

- les résultats de fluage-recouvrement, à niveau de contrainte intermédiaire, tant en cisaillement, qu'en sollicitation uniaxiale. Les effets de relaxation de volume sont à prendre en compte, en complément des effets de relaxation de cisaillement.

- les effets non-linéaires importants observés lors d'essais de compression à forte contrainte

et près de la transition vitreuse: effet de la vitesse de déformation, existence d'un pic de contrainte, effet de la température...

REVÊTEMENTS MINCES SUR VERRES D'OXYDES

Si les propriétés d'usage des verres les plus remarquables sont la transparence et la stabilité et la dureté, en revanche leur fragilité en limite souvent l'emploi. Cette fragilité trouve son origine dans les défauts de surface. Pour remédier à ce problème, l'une des solutions est la réalisation de revêtements minces, organiques ou hybrides. Dans le cas où il faut concilier la transparence et la résistance à l'abrasion (cas des revêtements sur bouteille, par exemple), les études développées au laboratoire MATEIS se sont orientées progressivement vers des revêtements hybrides: une matrice polymère renforcée par des charges minérales (généralement de la silice), de taille nanométrique. Ces matériaux sont élaborés soit à partir de silice préformée, soit par procédé sol-gel (formation in situ de la silice, conduisant à une microstructure bi-continue). Comme résultat le plus spectaculaire de ces revêtements adhérents et à faible énergie de surface, citons une augmentation de la contrainte à la rupture de plus de 150 %, après optimisation de la formulation et des traitements thermiques associés.

En dehors de l'amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés spécifiques peuvent être apportées à la surface. Ainsi, un caractère hydrophobe a été conféré par une fonctionnalisation appropriée; ceci est appliqué en particulier à des systèmes nanoporeux.

ETUDE DES VERRES MÉTALLIQUES MASSIFS

L'obtention du premier alliage métallique à l'état vitreux

(Duwez, années 1960) a été suivie d'un grand nombre d'études et d'une diversification dans la composition des alliages. Vers la fin des années 1980, il apparaissait que l'obligation d'avoir recours à des vitesses de refroidissement élevées (de l'ordre ou supérieures à 10^5 K/s), et donc l'obtention d'objets d'épaisseur faible (moins de 50 μm), ne permettait pas un réel passage de ces alliages métalliques vitreux vers le développement industriel. Plus récemment, ont été mis au point des systèmes métalliques pouvant passer de l'état liquide à l'état vitreux, à des vitesses aussi faibles que 1 K/s. Dans de telles conditions, des verres métalliques massifs ont pu être obtenus.

Les verres métalliques massifs présentent des propriétés mécaniques d'emploi particulièrement attractives, dans la mesure où de fortes limites d'élasticité (≈ 2 GPa) peuvent être atteintes tout en préservant des ténacités notables ($\geq 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) et des ductilités en compression élevées ($\approx 20\%$). Ces propriétés peuvent être obtenues dans l'état brut de coulée, alors que dans le cas des matériaux métalliques traditionnels, l'augmentation de propriétés telles que la limite d'élasticité passe généralement par des traitements thermomécaniques complexes (multiples passes de tréfilage par exemple).

Malgré des travaux intensifs menés au Japon et aux États-Unis, des interrogations subsistent. Les premières études menées au laboratoire MATEIS, en collaboration avec divers laboratoires de Grenoble, portent sur la stabilité thermique de ces matériaux et l'évolution associée des propriétés mécaniques, dans l'optique de recueillir des données pour la mise en forme. Les effets des premiers stades de cristallisation sont clairement mis en évidence.

Les études portent sur différentes familles de verres métalliques massifs : base Zr (essentiellement ZrTiCuNiBe et ZrCuNiAl); base Pd (PdNiCuP) et base Mg (MgCuY). En étudiant l'évolution en fonction de la température et du temps de ces matériaux, nous avons ainsi pu préciser différents points, comme le domaine de stabilité, la cinétique de décomposition, les phases formées par cristallisation, l'effet des phases cristallines sur les propriétés mécaniques... Comme exemple d'application, mentionnons les résultats d'une étude menée en partenariat avec le CEA de Grenoble : le verre métallique PdNiCuP peut être utilisé comme remplaçant de la silice pure pour la réalisation de résonateurs hémisphériques intervenant comme composant sensible dans les gyroscopes embarqués dans les satellites.

SIMILITUDES ET DIFFÉRENCES DANS LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX AMORPHES

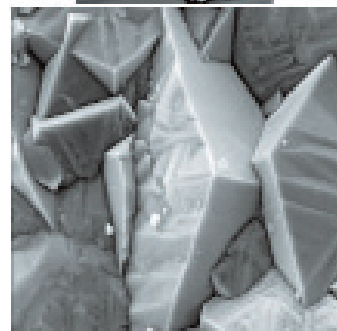
Comme matériaux amorphes, on trouve, en dehors des verres d'oxydes, les verres métalliques, les polymères amorphes ou les verres organiques. Tous ces matériaux ont en commun l'absence d'ordre à longue distance et le caractère hors d'équilibre de leur état thermodynamique. Mais, en revanche, la nature des liaisons chimiques impliquées est très différente : si dans les verres d'oxydes, il s'agit de liaisons covalentes ou ioniques, dans les verres métalliques, ce sont les liaisons métalliques qui assurent la cohésion et enfin, dans les polymères, on rencontre aussi bien des liaisons covalentes à l'intérieur des chaînes que des liaisons de Van der Waals entre les chaînes. D'où des questions : quelles sont les conséquences de la nature amorphe en tant que telle ?

Quelle est l'influence de la nature des liaisons ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons étudié la réponse mécanique (élasticité, viscoélasticité, viscoplasticité) dans un très grand domaine de température et de fréquence de divers matériaux : verres d'oxydes à base de silice, verres métalliques à base de zirconium ou de palladium, polymères amorphes (polycarbonate, polystyrène, élastomères...). Les principaux résultats sont les suivants.

Tous ces matériaux présentent un certain nombre de points communs :

- au voisinage de la transition vitreuse dynamique (c'est-à-dire au voisinage de la relaxation principale α), il est toujours observé une très forte décroissance de la partie réelle du module élastique (c'est-à-dire le module de stockage) et un maximum de la partie imaginaire du module (c'est-à-dire de la composante de type viscoélastique)
- la déformation viscoplastique dépend très fortement de la température et de la vitesse de déformation et, dans tous les cas, on observe le passage d'un régime newtonien à un régime non-newtonien lorsque la vitesse de déformation augmente.



Microscopie électronique à balayage

Mais ils présentent également des différences :

- les valeurs du module élastique à basse température (comme celles de la transition vitreuse) sont bien plus faibles dans les polymères que dans les verres d'oxydes ou les verres métalliques (de l'ordre de 1 GPa pour le module de cisaillement des polymères, contre environ 30 GPa pour les autres)

- la présence de chaînes dans les polymères conduit à la présence d'un module caoutchoutique, alors que dans les autres matériaux amorphes, le module peut tendre vers zéro au-delà de la température de la relaxation principale. La présence de ces chaînes conduit également à un phénomène de durcissement (on parle aussi de consolidation) pour les fortes déformations.

- enfin, les verres d'oxydes, comme les verres métalliques ne présentent une aptitude à la déformation plastique que dans un domaine de température très limité (au voisinage de la transition vitreuse), alors que les polymères, qui peuvent présenter des phénomènes de mobilité atomique locale, possèdent un domaine de température utilisable bien plus important.

Cet ensemble de résultats peut être décrit à l'aide d'un modèle physique unique, dont les grandes lignes ont été présentées au paragraphe 1.

COLLABORATIONS ET PARTENARIATS

Le laboratoire MATEIS est membre du pôle de compétitivité Axelera (domaine Chimie, centré en région Rhône-Alpes). Dans le domaine d'activités centré sur les verres, au sens large, de nombreuses collaborations existent avec des partenaires français ou étrangers. Citons par exemple : le laboratoire SIMAP (UMR CNRS), regroupement des anciens laboratoires GPM2 et LTPCM, de Grenoble ;

le CRETA, Unité de Service du CNRS, de Grenoble ; le Laboratoire des Verres de Montpellier ; l'Université de Tohoku à Sendai (Japon), l'un des leaders mondiaux dans le domaine des verres métalliques, dirigé par le professeur A. Inoue.

QUELQUES PUBLICATIONS ET THÈSES

SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES VERRES D'OXYDES MASSIFS

- A. Sekkat, Comportement micro-mécanique de systèmes vitreux de nature différente, autour de la transition vitreuse : approche expérimentale et modélisation, Thèse, 07/12/1992.

- A.L. Faivre, Etude du comportement viscoélastique du verre float autour de la transition vitreuse, DEA, Juillet 1994.

- L. Duffrene, R. Gy, H. Burlet, R. Piques, A.L. Faivre, A. Sekkat et J. Perez, Rheol. Acta, 36, 173 (1997).

- J.M. Pelletier, J. Perez, L. Duffrene et A. Sekkat, Evidence for a residual elastic modulus in inorganic glasses by mechanical spectroscopy, J. Non Cryst. Solids, 258, 119-130 (1999).

- J.M. Pelletier, J. Perez et L. Duffrene, Mechanical response of an oxide glass to a mechanical loading: shear and volume relaxation effects. Physical analysis, Acta Mater, 48, 1397-1408 (2000).

SUR LES MATÉRIAUX HYBRIDES (REVÊTEMENTS)

- J.F. Cornu, Synthèse et étude de la relation microstructure-propriétés de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de TMSM et application au renforcement des verres, Thèse 08/10/93.

- Ph. Hajji, Etude des relations synthèse-morphologie-propriétés mécaniques de nano-composites hybrides polymères-silice : application au renforcement mécanique des verres, Thèse 07/01/99.

- F. Lejeune, Renforcement mécanique des verres par revêtements nano-composites hybrides polymères-silice, DEA Juillet 98.

- A. Ershad-Langroudi, C. Mai, G. Vigier et R. Vassoille, Hydrophobic hybrid inorganic-organic film prepared by sol-gel process for glass protection and strengthening applications, J. Appl. Polym. Sci., 65, 2387 (1995).

- C. Mai, J.F. Cornu, L. Arnaud et J. Perez, J. of Sol-Gel Science and Technology, 2, 135 (1994).

- S. Cuney, J.F. Gerard, J.P. Pascault et

G. Vigier, Organic-rich hybrid O/I systems based on iso-cyanate chemistry, Mat. Res. Soc., 435, 143 (1996).

SUR LES VERRES MÉTALLIQUES MASSIFS

- J.M. Pelletier, Dynamic mechanical properties in $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass., J. Alloys and Compound, 393, 223-230 (2005).

- J.L. Soubeyroux et J.M. Pelletier, Quasicrystal formation in the system $Zr_{75-x}Ti_xCu_{25-y}Ni_y$, Materials Science Forum, 475, 3563-3566 (2005).

- C. Haon, Etude des relations entre caractéristiques structurales et dissipation en vibration dans les verres métalliques massifs. Application à des senseurs inertiels, Thèse soutenue le 20 Novembre 2006, INSA-Lyon.

- Q. Wang, S. Gravier, J.J. Blandin, J.M. Pelletier et J. LU, Deformation and crystallization of a $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in the supercooled liquid region., Materials Science and Engineering: A, 435-436, 405-411 (2006).

- J.M. Pelletier, S. Gravier, J.J. Blandin et Q. Wang, Mechanical properties of an amorphous or partially crystallized zirconium based metallic glass, Mater. Sci. Forum, 539-543, (2007), 2036.

SUR LES SIMILITUDES ET DIFFÉRENCES DANS LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX AMORPHES

- J.M. Pelletier, Q. Wang, C. Gauthier et J.J. Blandin, Viscoelastic and viscoplastic properties of bulk metallic glass. Comparison with oxide glasses and amorphous polymers., J. Non-Cryst. Solids, 345-346, 469 (2004).

- J.M. Pelletier, C. Gauthier et E. Munch, Viscoelasticity of metallic, polymeric and oxide glasses. Common features and differences, Mat. Sci. Eng., A442, 2006, 250-255 ■

Contact :

MATEIS, Bat. B. Pascal, INSA
69621 Villeurbanne Cedex
J.M. Pelletier, Pr

Tél. : + 33 (0)4 72 43 83 18

Fax : +33 (0)4 72 43 85 28

E-mail : jean-marc.pelletier@insa-lyon.fr.

<http://www.insa-lyon.fr/mateis/>