

This file presents activities of glass research centers in various French universities as well as industrial laboratories. Other organizations will be presented in the upcoming issues of VERRE.

## La recherche verrière en France

En préambule du dossier publié dans ces pages, et qui sera complété dans le prochain numéro, nous avons demandé à Hervé Arribart, directeur scientifique de Saint-Gobain, de nous situer brièvement cette recherche verrière quant à sa stratégie actuelle et ses possibilités d'avenir. Un avis autorisé plutôt prometteur...

« Je crois pouvoir dire, précise Hervé Arribart, que cette recherche verrière est très riche et d'un excellent niveau. Il existe certainement, en France,

une des meilleures communautés nationales de chercheurs sur la structure du verre, ses propriétés optiques et mécaniques... Au total, plusieurs centaines de chercheurs répartis dans une trentaine de laboratoires. Ce qui fait que la France est un des pays leaders dans la recherche verrière, c'est que depuis de nombreuses années des efforts ont été réalisés, d'une part du côté des universités et du CNRS, d'autre part du côté de l'industrie, pour fédérer cette communauté. Elle

se réunit régulièrement, en particulier au sein d'un groupement de recherche (GdR) du CNRS nommé Matériaux vitreux. Dirigé aujourd'hui par Georges Calas, ce GdR est lui-même relayé vers les industriels à travers l'Union scientifique et technologique du verre. Il y a là de nombreuses occasions de dialogues et d'échanges entre les chercheurs académiques et ceux des compagnies industrielles. La France possède ainsi une vraie chance que nous envient les autres pays. »

### Université Montpellier II, Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN), Unité Mixte de Recherche n°5587 CNRS



#### PRÉSENTATION

Le Laboratoire des Verres de Montpellier a été créé par Jerzy Zarzycki et René Vacher. Il a récemment fusionné avec le Groupe de Dynamique des Phases Condensées pour former le Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN), dirigé par Walter Kob. L'axe Verre du LCVN regroupe actuellement une quinzaine d'enseignants et de chercheurs permanents, ainsi que 3 post-docs et 5 étudiants en thèse, couvrant des spécialités scientifiques variées :

- *Simulation numérique et théorie* : W. Kob, S. Ispas, S. Dennler, L. Berthier, E. Pitard  
- *Nano-mécanique et fracturation* : M. Ciccotti, M. George, C. Marlière (UMR5243), F. Despetis

(UMR5650)

- *Structure, relaxations et modes de vibration* : M. Foret, B. Hehlen, B. Rufflé, C. Génix, R. Vacher, J. Pelous, E. Courtens

- *Structure des verres et amorphisation* : C. Levelut, R. Le Parc

Le laboratoire participe régulièrement à l'organisation de congrès sur les verres comme, par exemple, *Glass Odyssey* en 2002. Il co-organise le XXI<sup>e</sup> *International Congress on Glass* qui se tiendra à Strasbourg du 1<sup>er</sup> au 6 juillet 2007 (R. Vacher, président du comité scientifique).

#### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES «DE POINTE»

L'innovation instrumentale est un point fort remarquable de

l'activité à Montpellier. Nous avons développé, avec l'appui d'équipes techniques performantes, des outils expérimentaux originaux et uniques pour étudier la structure, les modes de vibration, les propriétés élastiques, mécaniques et optiques des verres et des matériaux en général.

- Spectroscopie optique Rayleigh-Brillouin, B. Rufflé  
- Spectroscopie optique Raman et hyper-Raman, B. Hehlen  
- Fracturation in situ sous Microscope à Force Atomique, M. Ciccotti  
- Microanalyse par sonde ionique SIMS, C. Merlet (UMR5243)  
- Grappe de 130 processeurs pour le calcul parallèle, S. Ispas.

Outre les techniques locales, les membres du laboratoire possèdent une grande expertise dans l'utilisation des Grands Instruments (diffusion des neutrons et des rayons X).

## PROGRAMMES DE RECHERCHE PRINCIPAUX ET COLLABORATIONS

### VISCOÉLASTICITÉ DU VERRE CHAUD

La diffusion Brillouin de la lumière permet, en particulier, d'étudier l'évolution des modules élastiques des matériaux transparents en fonction de la température. C'est une technique optique sans contact applicable aux solides, liquides et aux milieux en cours de transformation.

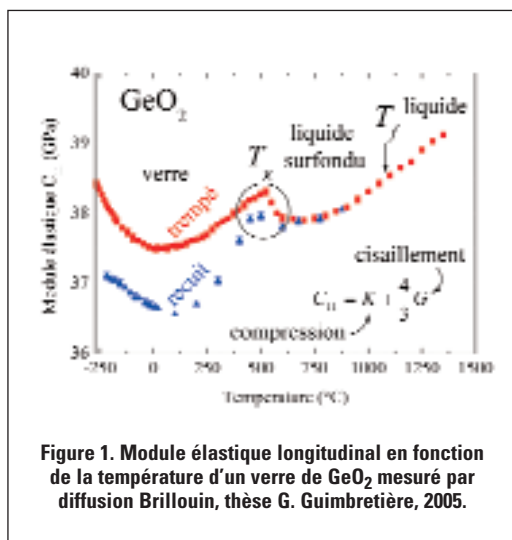


Figure 1. Module élastique longitudinal en fonction de la température d'un verre de  $\text{GeO}_2$  mesuré par diffusion Brillouin, thèse G. Guimbretière, 2005.

Quelques exemples de travaux :

- Lois de comportement thermomécanique du verre nucléaire, *CEA Valrhô* (projet 2007).
- Anisotropie des modules élastiques dans des fibres optiques et des préformes, *Alcatel* (2001-2003).
- Étude de fibres de verre E. Mesures in situ pendant le fibrage par spectrométrie Brillouin, thèse C. Clémentin de Leusse, *Saint-Gobain Recherche* (1997-2001).

### EFFETS DE L'HISTOIRE THERMIQUE

L'évolution de la structure en fonction de l'histoire thermique a été mise en évidence dans la silice par diffusion centrale des rayons X. Le passé thermique provoque également de fortes modifications des modules élastiques, comme le montre la figure 1.

Quelques exemples de travaux :

- Fluctuations de densité mesurées dans les verres par diffusion centrale de rayons X.

- Effet de l'histoire thermique sur les modules élastiques des verres, thèse G. Guimbretière 2005.

### ELASTICITÉ, ANÉLASTICITÉ ET PLASTICITÉ DES VERRES

L'état de contrainte peut également être étudié en diffusion Brillouin. Nous sommes équipés de dispositifs pour déterminer très précisément les modules élastiques en fonction de la densification, du vieillissement, de la pression et de la température. Quelques exemples de travaux :

- Déformation plastique des verres silicatés soumis à de fortes contraintes mécaniques, *ANR Plasti-Glass avec l'unité mixte Saint-Gobain/CNRS* (2005-2008).
- Étude de la silice densifiée par pression à chaud, thèse E. Rat 1999.
- Elasticité non linéaire dans un verre "float" trempé thermiquement, thèse D. Cavaille 1998.

### PROPAGATION LENTE DE FISSURE

Nous étudions par microscopie optique et par microscopie à force atomique (AFM) les mécanismes de la propagation lente de fissures dans les verres d'oxydes en atmosphère contrôlée. Le rôle de l'eau et de la diffusion ionique en général sont particulièrement examinés.

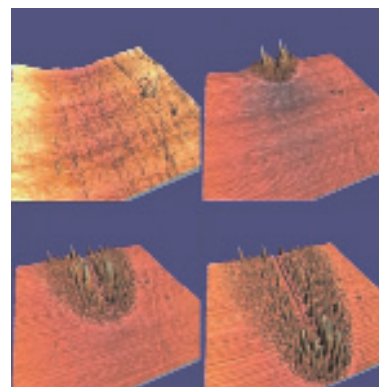


Figure 2. Images AFM de la migration ionique de  $\text{Na}^+$  à la pointe d'une fissure d'un verre "float", thèse F. Célarié, 2004.

Quelques exemples de travaux :

- Ductilité des verres à l'échelle nanométrique, en collaboration avec *CEA Saclay* (2007-2008).

- Rôle de l'eau dans le processus de corrosion sous contrainte (condensation capillaire, diffusion en volume et relaxation de la structure du verre).

- Migration ionique d'alcalins à la pointe de fissure, thèse F. Celarié 2004.

- Fissuration lente du verre nucléaire, *CEA Valrhô* (projet 2007).

### STRUCTURE ET MODES DE VIBRATION DES VERRES

Les modes de vibration sont le reflet de la structure locale des matériaux. Dans les verres, les spectroscopies de vibration (diffusion Raman, hyper-Raman et

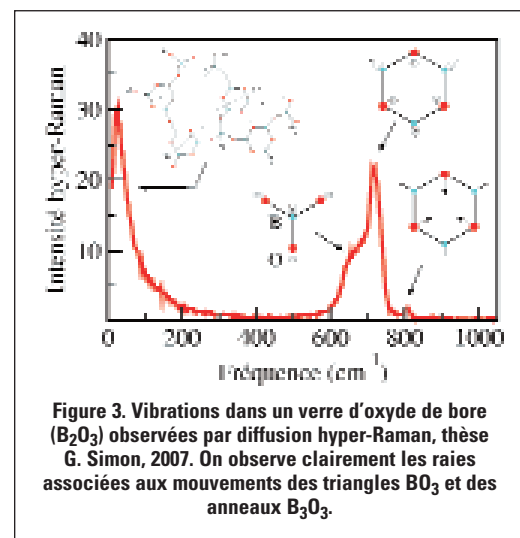


Figure 3. Vibrations dans un verre d'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) observées par diffusion hyper-Raman, thèse G. Simon, 2007. On observe clairement les raies associées aux mouvements des triangles  $\text{BO}_3$  et des anneaux  $\text{B}_3\text{O}_3$ .

absorption IR) permettent de suivre des modifications très fines de la structure en fonction de paramètres tels que la composition, la température, la pression, le vieillissement.

Quelques exemples de travaux :

- Structure des verres et transferts thermiques à haute température, *Saint-Gobain Recherche* (projet 2008).

- Etude des modifications structurales liées à l'insertion d'eau dans les verres, post-doc H. Harker 2007-2008, *CEA Valrhô*.
- Spectroscopie hyper-Raman dans les verres d'oxydes, thèse G. Simon 2007.

#### SIMULATION ATOMISTIQUE

Les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de liquides et verres silicatés sont étudiées au moyen des méthodes de dynamique moléculaire classique et *ab initio*. Nous calculons les spectres RMN, Raman et neutrons des verres simulés afin de comparer directement nos modèles avec les résultats expérimentaux.

Quelques exemples de travaux :

- Développement de potentiels empiriques pour la simulation à grande échelle des liquides et verres silicatés, thèse A. Carré 2007, *Schott Glass, Mayence*.

- Structure and dynamics of hydrous silicates as seen by molecular dynamics computer

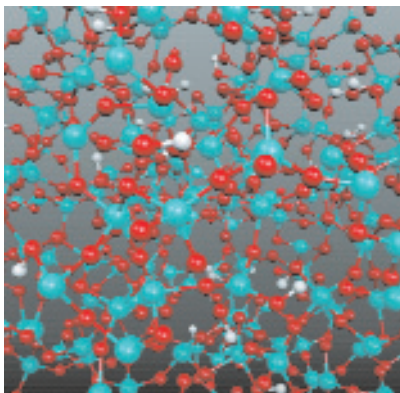


Figure 4. Silice hydratée 2000 ppm OH, thèse M. Pöhlmann, 2004.

simulations and neutron scattering, thèse M. Pöhlmann 2004.

- Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamiques moléculaires classique et *ab initio*, thèse P. Gansster 2004, post-doc G. Geneste 2005, *CEA-Valrhô*.

- La diffusion du sodium dans la silice amorphe : étude par dynamique moléculaire classique, thèse E. Sunyer 2003.

#### TRAVAUX DE CARACTÉRISATION DES VERRES

L'activité du LCVN comporte une part très appliquée à la caractérisation des matériaux.

Quelques exemples de travaux :

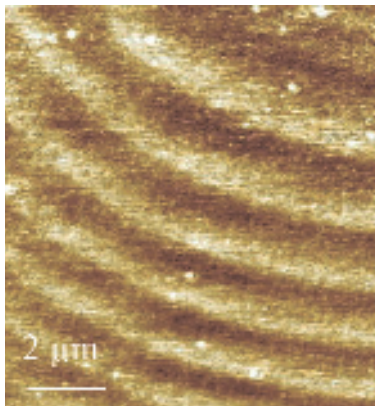


Figure 5. Image AFM des fluctuations du taux de dopage de la gaine optique d'une fibre, N. Destouches et al., *Langmuir* 19 (2003) 6570.

- Imagerie AFM de la surface d'un verre plat dépoli par procédé chimique, Seppic (2004).

- Analyse de surfaces de clivage de fibres optiques ( $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ ) par microscopie à force atomique, *Alcatel* (2003).

#### DISTINCTIONS RÉCENTES

- Prof. B. Hehlen, *prix Vittorio-Gottardi 2004* de l'International Commission on Glass pour ses travaux en spectroscopie hyper-Raman de la silice.

- Prof. W. Kob, *prix Otto Schott 2007* pour ses travaux de simulation atomistique des verres silicatés.

#### FORMATION D'INGÉNIEURS

Les membres du laboratoire contribuent à un enseignement spécialisé sur la science et la technologie du verre aux élèves-ingénieurs du département *Science des Matériaux de l'Ecole Polytechnique Universitaire de Montpellier*.

#### ACTIONS DE COORDINATION

Pilotage et responsabilité assurés dans des actions locales, nationales et internationales.

- *Plan Pluri-Formation* de l'Université de Montpellier II 2007-2010 "Verres et matériaux amorphes", responsable M. Foret.

- *Contrat de Plan Etat-Région 2007-2013* "Verres et Nanosciences", responsable M. Foret.

- *Action de coordination européenne "European Forum On New Glass Applications (EFONGA)"*, coordinateur R. Vacher.

- *International Commission on Glass* : R. Vacher, vice-président du Coordinating Technical Committee et M. Ciccotti, responsable du projet de comité technique "Nanomechanics" ■

#### Contact :

Benoît Rufflé  
 benoit.ruffle@lcvn-univ-montp2.fr  
 UMR 5587 CNRS-UM2  
 Université Montpellier II  
 place Eugène Bataillon  
 34095 Montpellier Cedex 5  
 Tél. : +33 (0)4 67 14 45 60  
 Fax : +33 (0)4 67 14 34 98  
<http://www.lcvn.univ-montp2.fr>