

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme
02-01-85

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

Correlation between fragility and density fluctuations in oxide glasses

LIGNE :	<input checked="" type="checkbox"/> D2AM	<input type="checkbox"/>	I F
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES <input checked="" type="checkbox"/>	EXAFS <input type="checkbox"/>	
	7 CERCLES <input type="checkbox"/>	G M <input type="checkbox"/>	
	F I P <input type="checkbox"/>	S U V <input type="checkbox"/>	

NUMBER OF RUNS USED

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 5jours/15shifts

STARTING DATE

DATE DE DEMARRAGE : 27juin 2000

AUTHORS : AUTEURS : C. Levelut, A. Faivre, D. Viviani, Laboratoire des Verres, Université Montpellier II
B. Champagnon, R. Le Parc, LPCML, Université Lyon 1, L. David, GEMPPM, INSA Lyon
J.-L. Hazemann, Laboratoire de Cristallographie, CNRS Grenoble

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Le comportement dynamique des verres est relié à l'amplitude des fluctuations de densité, que l'on peut obtenir à partir de mesures de SAXS en fonction du vecteur de diffusion, q , en extrapolant à $q=0$. Le but des expériences présentées ici est d'étudier l'évolution avec la température des fluctuations de densité dans des verres plus ou moins fragiles. Dans une précédente expérience [1,2], l'évolution thermique des fluctuations de densité dans une série d'échantillons de silice de températures « fictives » différentes (stabilisés à différentes températures) a mis en évidence le fait que l'amplitude des fluctuations dans l'état vitreux augmente avec la température fictive. Nous avons aussi observé une relaxation structurale dans la gamme 1200-1500°C pour les échantillons de température fictive élevée (>1250°C).

Le but de la nouvelle série d'expériences présentée dans ce rapport était d'observer ce qui se passe dans un verre moins fort: le verre float. Ce verre a un indice de fragilité $m=38$, alors qu'il est de 17 pour la silice. La température de transition vitreuse initiale de ce verre float était de 550°C. Différents échantillons ont été traités entre 480 et 620°C. Pour chaque température, la durée de traitement nécessaire a été estimée à partir de données de viscosité (dont on peut déduire des temps moyens de relaxation).

Les mesures ont été réalisées à 18keV, avec un temps d'acquisition de 200s par température. Nous utilisons une nouvelle version du four, mise au point à partir du four initial du laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Cette version corrigeait les inconvénients mis en évidence lors de notre première série d'expérience [3], permettant en particulier une mise en place plus reproductible du four après chaque changement d'échantillon, ainsi que la mesure de la transmission de l'échantillon. D'autre part, elle a été conçue de manière à pouvoir accéder à une plus grande gamme en q que le four initial, afin de faciliter l'analyse des verres multicomposants.

Les courbes de diffusion en fonction de q , mesurées pour plusieurs températures, et pour un échantillon traité à 530°C sont présentées figure 1. On observe qu'elles sont nettement plus bruyantes que celles enregistrées dans la silice [1], et que leur analyse est beaucoup plus complexe. Une remontée du signal de diffusion à petits q due à des inhomogénéités de composition vient se superposer au signal plat ou croissant avec q qui est lié aux fluctuations de densité. La présence de ces inhomogénéités de composition restreint la gamme d'extrapolation vers $q=0$ ($0.77\text{-}1\text{\AA}^{-1}$), rendant nécessaire un très bon rapport signal sur bruit. Les spectres ont été analysés dans

un premier temps en regardant l'évolution du signal avec la température à différentes valeurs de q , sans extrapolation. Un exemple d'une telle analyse à $q=0.8 \text{ \AA}^{-1}$ est présenté figure 2, pour plusieurs échantillons de verre float. On observe le même comportement que pour la silice:

-l'amplitude des fluctuations de densité dans l'état vitreux **augmente avec la température de traitement**. Les variations observées correspondent à environ 7% en amplitude à 450°C (juste en dessous de la zone de relaxation structurale), pour une variation de température fictive d'environ 10%. Pour comparaison, dans la silice, les variations d'amplitude sont environ 3 fois plus grandes, mais pour une variation de température fictive également 3 fois plus grande.

-un régime de relaxation structurale vers $500\text{-}600^\circ\text{C}$, qui se manifeste pour les échantillons traités à 590 et 600°C sous la forme d'une **décroissance** de l'amplitude des fluctuations de densité dans cet intervalle, lorsque la température de mesure augmente. Ces deux résultats sont à préciser après une analyse complète par extrapolation à $q=0$ de l'ensemble des données.

-comme dans la silice, après un changement de pente dans la zone de transition vitreuse, l'amplitude des fluctuations de densité est quasiment indépendante de l'histoire thermique dans l'état liquide surfondu.

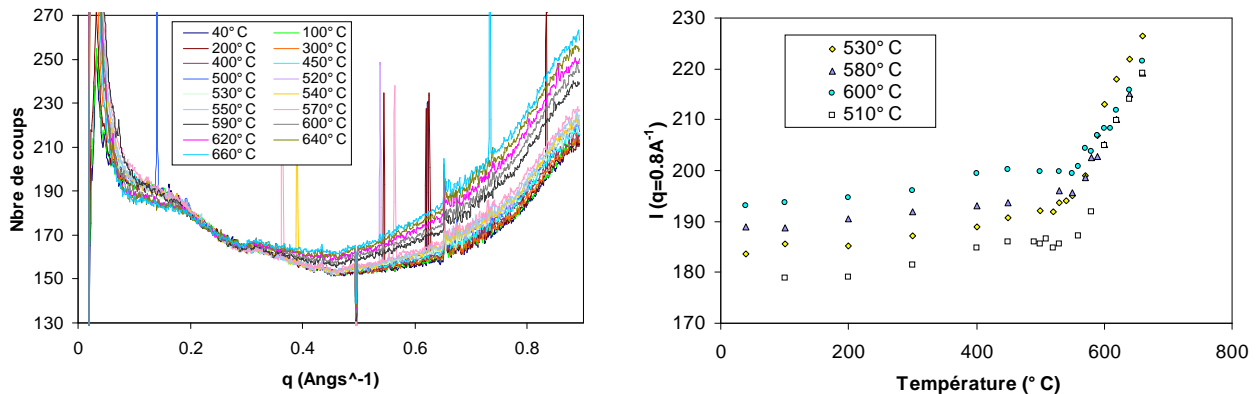


Figure 1 (gauche): Amplitude diffusée aux petits angles en fonction de q pour un verre float traité 1 mois à 530°C , pour différentes températures de mesure. Figure 2 (droite): Amplitude diffusée aux petits angles, à $q=0.8 \text{ \AA}^{-1}$, pour plusieurs échantillons de verre float traités aux différentes températures indiquées, tracée en fonction de la température de mesure.

Nous avons également cherché à observer l'évolution des fluctuations de densité en fonction de l'avancement du traitement thermique. C'est ce qui est présenté sur la figure 3, pour un verre vieilli à 480°C . On observe une diminution de l'amplitude des fluctuations de densité lorsque la durée de traitement augmente. Ceci montre que les échantillons traités un jour et une semaine ne sont pas stabilisés à 480°C . Une comparaison de l'échantillon traité huit semaines à 480°C avec ceux de la figure 2 montre que ce dernier non plus n'est pas traité assez longtemps pour être stabilisé à cette température.

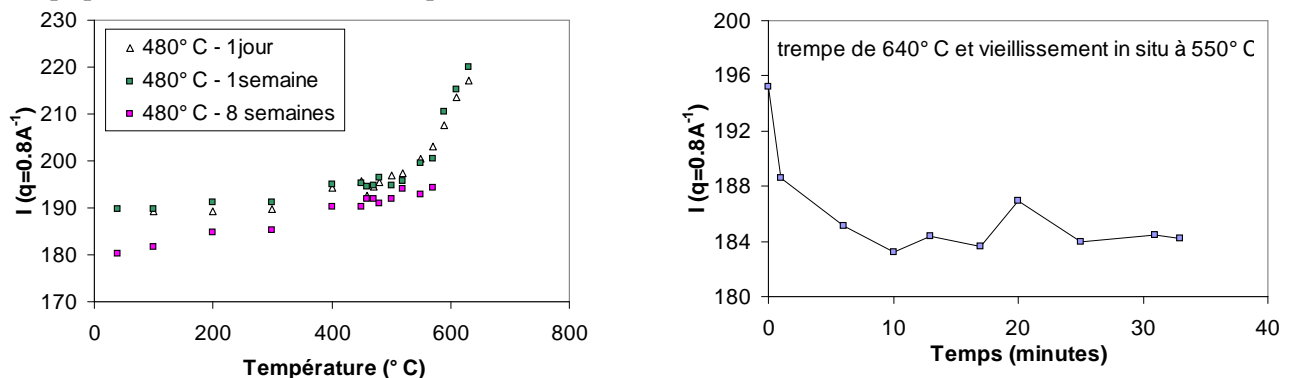


Figure 3 (gauche): Amplitude diffusée aux petits angles pour un verre float traité à 480°C , pour des durées de 1 jour à 8 semaines, tracée en fonction de la température de mesure. Figure 4 (droite): Amplitude diffusée aux petits angles, à $q=0.8 \text{ \AA}^{-1}$, en fonction de la durée de traitement à 550°C , pour un verre float trempé à partir de 640°C et vieilli *in situ* à 550°C .

La figure 4 présente les premiers résultats de mesures de l'évolution des fluctuations de densité au cours d'un vieillissement *in situ* à 550°C . On observe une décroissance rapide au début, qui ralentit après 15min. On peut noter que cette durée de stabilisation est beaucoup plus courte que celle observée sur des mesures de viscosité au cours d'un vieillissement à la même température (quelques heures).

[1] R Le Parc, B. Champagnon, L. David, J.-L. Hazeman, C. Levelut, A. Faivre, expérience ESRF CRG n° 02-01-78
 [2] R Le Parc, B. Champagnon, L. David, A. Faivre, C. Levelut, P. Guenot, J.-L. Hazeman, C. Rochas, J.-P. Simon, Phil. Mag. B, à paraître (2001)
 [3] C. Levelut, A. Faivre, J.-L. Hazeman, A. Faivre, rapport expérimental pour l'expérience CRG ESRF 02-01-69