



20 décembre 2017

Olympiades de la Chimie

Travaux pratiques VERRE



Sabine Goma
Mélanie Majimel
Philippe Vinatier

Les verres du système $B_2O_3-Li_2O$: synthèse par fusion et trempe, propriétés optiques

I. Introduction

Le verre est un matériau connu depuis des millénaires, et la plus vieille recette technologique dont on ait gardé une trace est celle de la fabrication du verre : il s'agit d'une tablette d'argile gravée en écriture cunéiforme, provenant de la bibliothèque du roi babylonien Assurbanipal (650 av. J.C.). Elle indique qu'on obtient un verre à partir de « 60 parts de sable, 180 parts de cendres de végétaux marins, et 5 parts de chaux ». Les ingrédients de base d'aujourd'hui n'ont guère évolué ; le verre est produit principalement à partir de silice (certains sables sont des silices très pures), de carbonate de calcium (qui donne la chaux) et de carbonate de sodium (un constituant des cendres de végétaux marins). De tels verres à base de silice et d'autres oxydes sont utilisés pour le vitrage ou les bouteilles. Mais les verres ont aussi des applications de haute technologie, comme les verres pour laser, ou les fibres optiques. Ces verres peuvent être des verres de chalcogénures (l'anion est alors S, Se ou Te), et même des verres métalliques.

Dans ce TP, on se propose de synthétiser une série de verres, puis de démontrer et d'expliquer certaines propriétés caractéristiques des verres :

- Le verre est facile à travailler (on peut le mouler, le souffler, en faire des fibres) ;
- Le verre est transparent ;
- On peut facilement rendre un verre coloré et même luminescent.

Pour cela, on va mettre en œuvre différentes techniques d'analyse qui permettent de corréler la structure d'un matériau et ses propriétés :

- La diffraction des rayons X ;
- L'analyse thermique différentielle ;
- La spectroscopie UV-visible ;
- La microscopie électronique à balayage.

II. La synthèse des verres

Les verres sont le plus souvent obtenus par fusion de précurseurs et trempe du mélange fondu.

II.1. Le choix des matériaux

Dans le verre à vitre, l'ingrédient principal, celui qui permet d'obtenir un verre, est la silice, SiO_2 . Quatre autres oxydes, dont B_2O_3 , appelés formateurs de réseau vitreux, peuvent jouer le même rôle. La composition des verres comprend aussi très souvent des modificateurs de réseau vitreux, qui abaissent la température de fusion : des oxydes d'alcalins comme Na_2O , ou d'alcalino-terreux comme CaO . On a fait le choix de travailler ici sur des verres du système B_2O_3 - Li_2O , parce que d'une part les températures de fusion sont moins élevées que pour les verres de silice, et que d'autre part ces verres se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré chaud, ce qui facilite le nettoyage des creusets.

On va préparer différents matériaux du système B_2O_3 - Li_2O :

- $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$,
- $0.4\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3$,
- $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ dopé avec du cuivre,
- $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ dopé avec du cobalt,
- $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ dopé avec du néodyme.

On préparera également un verre de silice à partir de sable.

II.2. Mode opératoire

II.2.a. Sécurité

Pour les matériaux du système B_2O_3 - Li_2O , les produits de départ sont l'acide borique H_3BO_3 et le carbonate de lithium Li_2CO_3 , ainsi que les oxydes CuO , Co_3O_4 , ou Nd_2O_3 . Pour le verre de silice, on part de sable (composition inconnue proche de SiO_2), de carbonate de calcium et d'hydrogène-carbonate de sodium. Ces réactifs ne requièrent pas d'autres précautions de manipulation que les bonnes pratiques de laboratoire habituelles. En particulier, il faut éviter de répandre des poudres sur les paillasses. On travaillera sur du papier aluminium.

II.2.b. Borates de lithium

- Écrivez l'équation de formation des verres $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ et $0.4\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3$.
- Calculez les masses de réactifs à peser pour obtenir 4 g de verre, à 0,1 mg près.
- Les réactifs pesés sont mélangés par broyage dans un mortier, puis transférés dans un creuset en platine.
- Pour les verres dopés, on ajoute l'oxyde métallique ou de terre rare que l'on incorpore au mélange. Quantités pour 4 g de verre : 1 mol% de CuO (environ 50 mg), 0.33 mol% de Co_3O_4 (environ 50 mg), 1 mol% de Nd_2O_3 (environ 200 mg).
- Introduisez les creusets dans un four à moufle à 1100 °C et laissez les 10 minutes.

- Versez ensuite le contenu du creuset sur une plaque d'inox, et appliquez sur celle-ci une seconde plaque. Ce refroidissement rapide s'appelle une trempe.
- Récupérez le verre après refroidissement et stockez-le dans une boîte, avec la référence de l'échantillon.
- Le creuset est finalement nettoyé par fusion alcaline, à 800 °C, et mis dans une solution d'acide chlorhydrique concentré chaud.

 Les verres sont susceptibles d'éclater, portez des lunettes.

Matériel : un four à moufle haute température (1400 °C), des creusets inertes à haute température et vis-à-vis des réactifs et produits, ici en platine.

II.2.c. Verre de silice

Mélangez dans un mortier 4.3478 g de sable, 0.5030 g de CaCO_3 et 3.7149 g de NaHCO_3 . Si le sable est de la silice pure, le verre obtenu sera de composition $(\text{SiO}_2)_{0.72}(\text{CaO})_{0.06}(\text{Na}_2\text{O})_{0.22}$, une composition typique du verre à vitre. Procédez comme ci-dessus pour la synthèse, mais à 1550 °C.

 A cette température le rayonnement est intense, portez des lunettes de soudeur.

Matériel : un four à moufle haute température (1600 °C), des creusets en platine.

II.3. Observations

⇒ Décrivez l'aspect des échantillons produits.

⇒ Quels commentaires vous inspirent ces synthèses ?

III. Les verres, des solides désordonnés et faciles à mettre en forme

On veut comprendre dans cette partie pourquoi le verre est si facile à travailler, pour en faire par exemple des plaques pour le vitrage, ou des fibres optiques pour les télécommunications.

III.1. Observations

Quand on refroidit un liquide, on observe le plus souvent le passage brutal, à la température de solidification, de l'état liquide à l'état solide. On passe à cette température d'un matériau qui coule à un matériau dur : la viscosité fait un saut de plusieurs ordres de grandeur. Les verres se comportent différemment.

⇒ Donnez des faits expérimentaux que vous avez observés durant la synthèse des verres, qui témoignent de leur comportement durant la trempe.

III.2. Le désordre des verres : diffraction des rayons X

III.2.a. Matériau et physique

Pour comprendre ce qui se passe pour les verres, il faut observer la matière à l'échelle de l'atome. Pour la plupart des matériaux, à la température de solidification, les atomes qui étaient libres de se déplacer dans l'état liquide se figent instantanément dans des positions stables, qui correspondent à un état cristallisé, ordonné. Il y a une régularité, une périodicité dans l'arrangement des atomes. Pour certains matériaux, et selon la vitesse de refroidissement, les atomes ne réussissent pas à rejoindre leur position la plus stable, celle qui correspond à l'état cristallisé. Il y a seulement un ralentissement progressif des mouvements des atomes lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état solide. Le désordre caractéristique de l'état liquide se retrouve alors figé dans l'état solide. On a obtenu un verre. La Figure 1 illustre ces deux états.

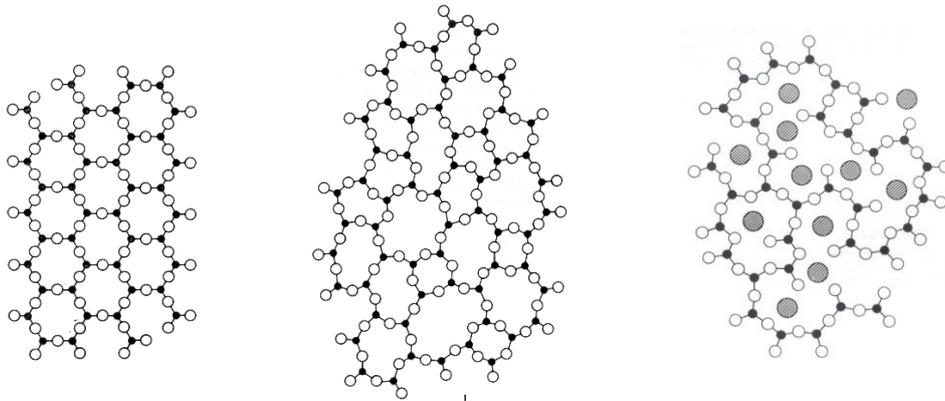


Figure 1 : de gauche à droite : B_2O_3 cristallisé, B_2O_3 vitreux, un verre du système B_2O_3 - Li_2O (ronds blancs : O, ronds noirs : B, ronds gris : Li). J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, 1982

⇒ Expliquez en quoi le mode opératoire choisi est favorable à l'obtention d'un verre.

Une structure périodique diffracte un rayonnement dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la période de la structure. Ainsi, un réseau (des traits gravés sur un support, régulièrement espacés), avec une période de l'ordre du micromètre, diffracte la lumière visible : l'intensité réémise par le réseau est non nulle seulement dans certaines directions. De la même manière, un cristal diffracte les rayons X. Sa période est de l'ordre du nanomètre, la distance entre les atomes, tout comme la longueur d'onde des rayons X. En revanche, un verre diffuse les rayons X sans les diffracter. La diffraction des rayons X permet donc de reconnaître l'état vitreux.

III.2.b. Le diffractomètre de rayons X

Un diffractomètre de rayons X comporte une source de rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X. L'intensité diffusée est mesurée en fonction de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. On fait varier cet angle par un déplacement de la source et du détecteur, l'échantillon restant immobile.

III.2.c. Mode opératoire

- Un morceau de verre est posé dans la cavité d'un porte-échantillon.
- Un encadrant place le porte-échantillon dans le diffractomètre et lance l'expérience.
- À la fin de l'expérience, le fichier est transféré dans un ordinateur équipé du logiciel Philips X'Pert Hi-Score, qui va permettre le traitement du diffractogramme.
- Dans le cas des matériaux cristallisés, le diffractogramme permet d'identifier le matériau, en comparant son diffractogramme à ceux de matériaux dans une base de données. S'il s'agit d'un matériau inconnu, on peut déterminer sa structure atomique à partir du diffractogramme.

Matériel : diffractomètre Bruker D8 Advance, logiciel Philips X'Pert Hi-Score.

III.2.d. Interprétation

- ⇒ Comparez les diffractogrammes des matériaux de composition $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ et $0.4\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3$. Y a-t-il diffraction ? Concluez sur leur nature cristallisée ou vitreuse.
- ⇒ Proposez une hypothèse qui aurait permis de prévoir le résultat.

III.3. La transition vitreuse : analyse thermique différentielle

III.3.a. Matériau et physique

Quand un matériau change d'état, il échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Par exemple, quand un fluide passe de l'état liquide à l'état gazeux, il absorbe de la chaleur ; cette propriété est utilisée dans les réfrigérateurs. Pour mieux comprendre ce qui se passe durant la trempe d'un verre, on va mesurer la chaleur qu'il échange, lorsqu'il est chauffé jusqu'à la fusion puis refroidi. Une des techniques qui permet cette mesure est l'analyse thermique différentielle.

III.3.b. L'analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour mesurer les températures de changement d'état physique, ainsi que les grandeurs associées (chaleur latente de changement d'état par exemple). Deux creusets, contenant l'un un solide inerte (de l'alumine), l'autre l'échantillon, sont placés dans une enceinte. L'enceinte est chauffée avec une rampe de température constante. Des thermocouples sont placés dans l'enceinte et sous les creusets. Le premier mesure la température de l'enceinte, les deux autres l'écart de température entre les deux creusets. Cet écart est nul sauf si une transformation physique absorbant ou cédant de la chaleur se produit au sein de l'échantillon.

III.3.c. Mode opératoire

- Broyez grossièrement un échantillon de verre de composition $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$.
- Remplissez le creuset de l'ATD, environ à la moitié. Un creuset plus plein peut déborder par capillarité et endommager l'appareillage.
- Le creuset est placé dans l'appareillage en présence d'un encadrant, puis lancez l'expérience.

Matériel : ATD/DSC à flux de chaleur Setaram Labsys 1600°C.

III.3.d. Interprétation

- ⇒ Observez l'état de l'échantillon au fond du creuset après le refroidissement et concluez.
- ⇒ Identifiez les différentes transformations subies par l'échantillon durant l'expérience.
- ⇒ Expliquez ce qui se produit au niveau microscopique (mouvement des atomes) et au niveau macroscopique (viscosité) lors de la montée et de la descente en température. En quoi ce comportement permet-il le travail du verre ?

IV. Les verres transparents, colorés, luminescents

La transparence ou la couleur des matériaux sont des propriétés qui sont déterminées par de multiples facteurs. On en examine ici deux parmi les principaux : les propriétés électroniques et la microstructure. L'objectif est de comprendre pourquoi les verres sont transparents, et pourquoi on peut facilement les doper pour les colorer.

IV.1. Observations

- ⇒ Caractérisez, simplement en utilisant vos yeux, les propriétés optiques des différents matériaux préparés, sous lumière naturelle et sous un néon. Broyez un morceau de verre transparent et incolore dans un mortier. Quelle est son apparence ?

IV.2. Transparence et structure électronique : spectroscopie UV-visible

IV.2.a. Matériau et physique

Dans un solide, les électrons se répartissent dans différentes couches électroniques d'énergie croissante, ou bandes, qui sont séparées par des zones où ils ne peuvent accéder, appelées bandes interdites. On appelle bande de valence la dernière bande totalement remplie à 0 K, bande de conduction la bande permise suivante, et le terme de bande interdite fait souvent spécifiquement référence à la bande interdite située entre les bandes de valence et de conduction. Les électrons de la bande de valence ou des autres bandes de plus basse énergie sont engagés dans des liaisons chimiques et ils sont localisés. En revanche, dans les métaux, les électrons de la bande de conduction sont délocalisés, ce sont eux qui sont responsables de la conduction électronique. Selon l'occupation des bandes de valence et de conduction et selon la largeur de la bande interdite, le solide est métallique, semi-conducteur, ou isolant, comme le schématise la Figure 2.

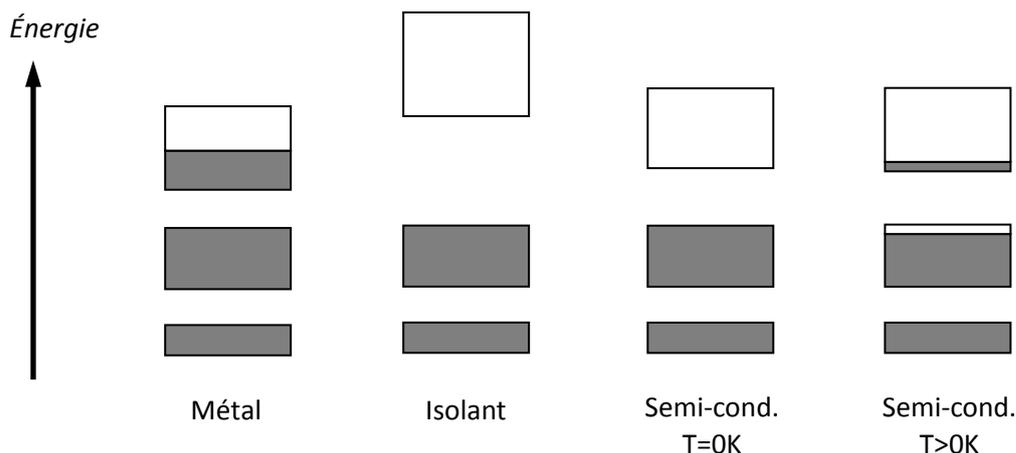


Figure 2 : Structure électronique d'un métal, d'un isolant, d'un semi-conducteur. Les bandes permises sont représentées par les rectangles, leur occupation par les parties grisées.

Un photon peut donner son énergie à un électron pour le faire passer de la bande valence à la bande de conduction. Ce photon est dans ce cas absorbé par le matériau. C'est l'effet photo-électronique. L'énergie du photon doit être au moins égale à la largeur de la bande interdite. En spectroscopie UV-visible, on enregistre un spectre d'absorption : l'absorption du matériau en fonction de la longueur d'onde des photons.

IV.2.b. La spectroscopie UV-Visible

A partir de la lumière blanche émise par une lampe, on obtient au moyen d'un réseau un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable. Ce faisceau traverse un échantillon transparent. L'intensité transmise est mesurée, on en déduit l'absorption de l'échantillon. Celle-ci est mesurée en fonction de la longueur d'onde : on a obtenu un spectre.

IV.2.c. Mode opératoire

On mesure l'absorption pour le verre $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ ainsi que pour un verre dopé, entre 200 nm (UV) et 1100 nm (IR). Le spectre visible s'étend de 400 à 800 nm.

- Enregistrez les deux spectres.

Matériel : spectromètre UV-Visible Perkin-Elmer lambda 425.

IV.2.d. Interprétation

- ⇒ Commentez l'allure des spectres, et expliquez pourquoi les verres sont transparents. Mesurez la résistance d'un verre au moyen d'un multimètre et concluez.
- ⇒ Les verres sont des matériaux qui peuvent très facilement accueillir un dopant, capable de les colorer ou de les rendre luminescent. Expliquez pourquoi, en vous référant à leur structure.
- ⇒ Expliquez pourquoi la structure électronique n'est pas un critère de transparence suffisant.

IV.3. Transparence et microstructure : microscopie électronique à balayage

IV.3.a. Matériau et physique

Dans la plupart des cristaux, l'arrangement régulier, périodique, des atomes ne s'étend pas à tout l'échantillon. Il se limite à des zones appelées grains ; on dit que le matériau est polycristallin. D'un grain à l'autre, l'orientation des cristaux varie. La taille des grains est typiquement de l'ordre du micromètre. Cette microstructure est montrée à la Figure 3. Elle est observable en utilisant un microscope électronique à balayage.

La lumière est réfléchiée et réfractée aux joints de grains. Un faisceau incident est en conséquence diffusé par l'échantillon, qui n'est donc pas transparent.

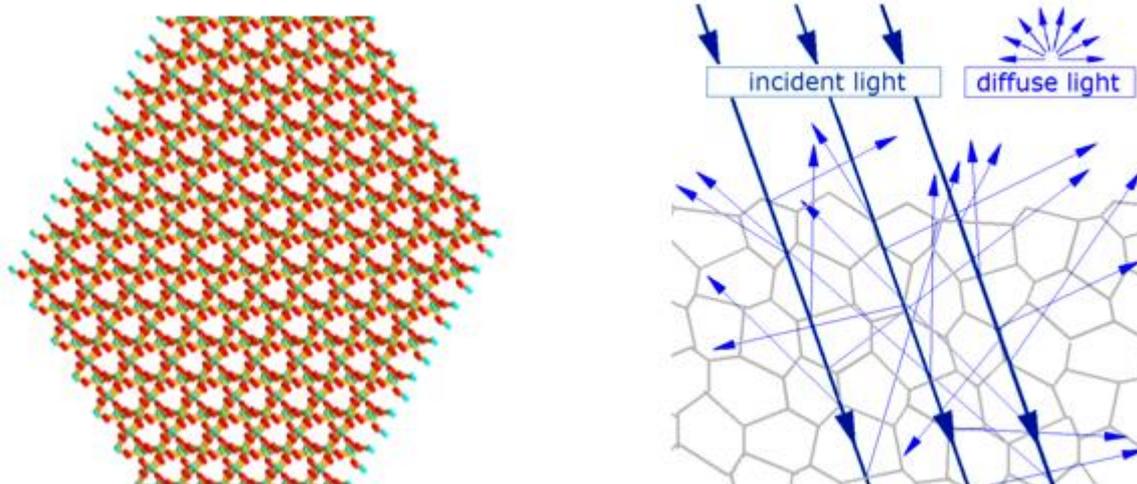


Figure 3 : A gauche, un grain d'un cristal de quartz (SiO_2) constitué de $10 \times 10 \times 3$ mailles. Un grain micrométrique habituel en comporterait beaucoup plus, par exemple $200 \times 200 \times 200$. A droite, réflexion et réfraction de la lumière sur les frontières entre les grains. Ces phénomènes rendent le matériau opaque.

https://en.wikipedia.org/wiki/Transparency_and_translucency, page consultée le 05/12/2017.

IV.3.b. Le microscope électronique à balayage

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible. Pour observer des détails plus fins, on utilise un microscope électronique. Un faisceau d'électrons se comporte alors comme une onde, avec l'avantage que l'on peut réduire sa longueur d'onde au point de pouvoir observer des atomes individuels. C'est la microscopie électronique en transmission. En microscopie électronique à balayage, d'autres phénomènes sont mis en jeu. Le faisceau d'électrons qui bombarde un échantillon se comporte comme un faisceau de particules. Celles-ci vont lui arracher des électrons qui vont en être éjectés. On parle pour ces derniers d'électrons secondaires. L'analyse du flux des électrons secondaires donne des informations sur la topographie de l'échantillon. En effet, les électrons secondaires provenant de « vallées » sont en quantité moindre que ceux qui proviennent de « sommets ». En déplaçant le faisceau d'électrons incidents à la surface de l'échantillon, on peut en établir une topographie, avec une résolution dépendant de la taille du faisceau.

IV.3.c. Mode opératoire

Les matériaux du système B_2O_3 - Li_2O sont des échantillons isolants électriques. Le faisceau d'électrons du microscope électronique va produire à leur surface une accumulation de charges électriques, qui va perturber leur observation. On les rend conducteur en déposant à leur surface une très fine couche d'or, transparente pour le faisceau d'électrons mais qui permet d'évacuer les charges électriques. La méthode de dépôt est la pulvérisation cathodique.

- On place sur un même porte-échantillon deux morceaux de matériaux de composition $0.2Li_2O \cdot 0.8B_2O_3$ et $0.4Li_2O \cdot 0.6B_2O_3$, à l'aide de scotch conducteur double face. Faites-vous préciser par un encadrant comment positionner le scotch.
- Le porte-échantillon avec les échantillons est placé dans la chambre de pulvérisation.
- Refermez-la et faites le vide.
- Une durée de dépôt de 3 minutes produit une couche mince d'or d'une épaisseur suffisante.



Hautes tensions.

Le porte-échantillon est introduit dans le MEB en présence d'un encadrant, qui supervise aussi les différentes étapes conduisant à l'acquisition de l'image.

- Sélectionnez une image de chaque matériau, au même grandissement.

Matériel : microscope électronique à balayage Jeol JSM 5200. On distingue facilement le micromètre.

IV.3.d. Interprétation

⇒ Corrélerez la microstructure des deux matériaux et leur transparence. Qu'en est-il pour le verre broyé ?

⇒ Un verre métallique serait-il transparent ?

V. Conclusion

L'approche mise en œuvre ici, corréler les propriétés d'un matériau avec sa composition, sa structure et sa méthode de synthèse, est typique de la chimie du solide. En faisant varier par exemple la composition, ou la microstructure d'un matériau, puis en observant les effets induits sur une propriété, on peut, d'une part, mieux comprendre cette propriété mais on peut aussi, d'un point de vue moins théorique, l'ajuster en vue d'une application donnée, d'un cahier des charges. Cette branche de la chimie, qui se situe à l'interface de la physique, a donc pour ambition d'aller de la synthèse d'un matériau à son application.

⇒ Expliquez comment se corréle la transparence des verres avec leur méthode de synthèse et leur structure.