

Dissolution des verres avant et après densification par contact ponctuel

Jean-Pierre GUIN

Institut de Physique de Rennes UMR-CNRS 6251

Département Mécanique et Verres

Université de Rennes 1

GDR-Verres / USTV

Atelier « Altération des verres industriels : concepts, méthodologies et cas d'études »

Marcoule, 31 mars-1 avril

- Contrainte mécanique et matériau
- Matériau et environnement = contrainte mécanique
- Propagation sous critique d'une fissure et limite de fatigue : réactivité et diffusion
- Déformation permanente sous contact ponctuel : modifications structurales et réactivité. Une sonde chimique à l'échelle du nanomètre pour la mécanique.



- Origine de la contrainte : post fabrication, utilisation.
- Stress induced Migration of sodium ions in glass

N Weber and M Goldstein Journal of Chemical Physics 41, 9, 1964

Essais en flexion 4 points

the current in the
nal field in the ab-

$$\frac{e d\phi}{\Gamma dx} \quad (3)$$

ements it can be
om the ratio of the
ssure gradient and



(4)

annealing point was 544°C and the softening point was 716°C (see Ref. 13 for the definition of these terms). The Young's modulus E was 1.0×10^7 psi. A piece was ground to the dimensions of an ordinary microscope slide (thickness of 0.115 cm), and fractured laterally into three pieces of approximately equal length. The entire surface of the center section was given a thin coating of platinum by successive applications of commercial platinum paint fired at a temperature just below the softening point of the glass. The last firing was followed by a careful anneal to minimize residual strain. The three pieces were assembled into their original configuration by fitting the fractured edges together, and cementing with epoxy resin. A rectangular

to tensile stress parallel to the
(between the inner loading edg
m = on one surface to

$$P = -\sigma/3$$

large effects were la
fusion coefficient,
s, and sample dime:

D coefficient de diffusion
c: concentration en ions sodium
P: pression hydrostatique
J : courant



1. GOLDSTEIN

of zero current. A part of this voltage is a consequence of the small contact potential between the plates of the vibrating reed, but part clearly had its origin in the sample. This latter potential could be a result of residual stresses from imperfect annealing, or more likely the presence of a quenched-in space charge generated by temporary thermal stresses experienced below the strain point. In any event, careful annealing at a temperature well below the strain point eliminated most of it.

When the sample was statically stressed, a current was generated which was proportional to the stress and of a sign which indicated that carriers of positive charge in the glass were migrating from regions of compression to regions of dilation. When the stress was reversed the current also reversed. At each stress the potentiometer was adjusted to null current, alternatively, that potential across the sample under the stress was found that produced the same current

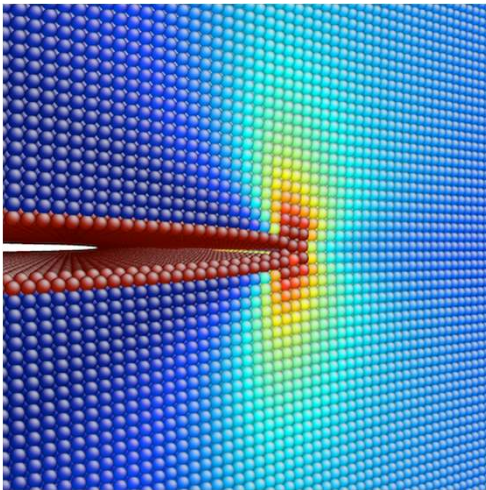
... will not result in a net transfer of charge between the electrodes.

The measuring circuit is shown schematically in Fig. 2. The sample is in series with a Cary Model 3000 electrometer, used as a sensitive galvanometer. A feedback circuit in the electrometer permits measurements of small currents with an effective input resistance

- Le courant mesuré est une fonction croissante et proportionnelle de la contrainte appliquée.
- Le courant mesuré augmente avec la température ($E_a=20.6$ kcal)

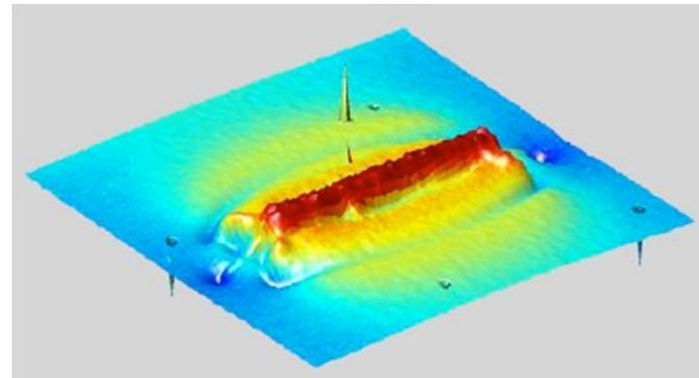
- La présence d'un champ de contrainte hétérogène résiduel (post processing) ou résultant de l'utilisation en service d'une structure peut conduire à une hétérogénéité chimique du matériau. Ce qui peut modifier sa durabilité chimique.

Champ de contrainte en pointe de fissure dans un monocristal de Ni



E. Bitzek, Erlangen, Allemagne

Cartographie du champ de contrainte autour d'une rayure de 20 μm de long dans du silicium (Raman). Rouge compression, bleu traction.

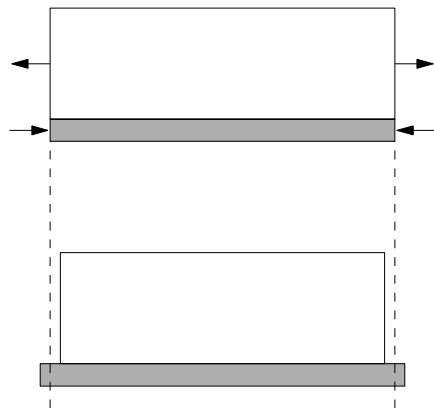
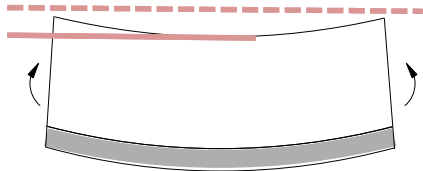


R. Cook, NIST

Une surface de verre en contact avec un liquide, la seconde à l'air libre

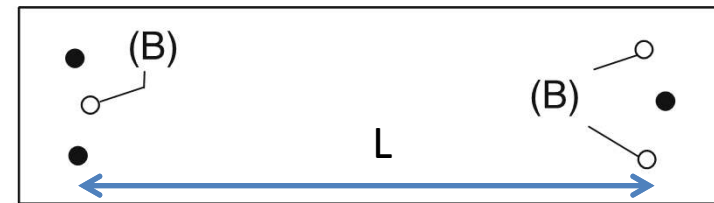
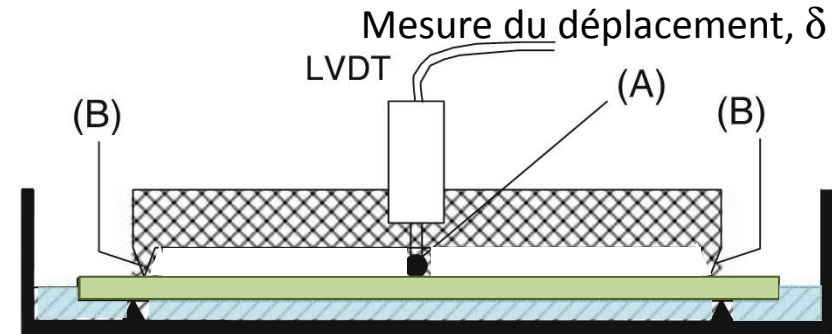
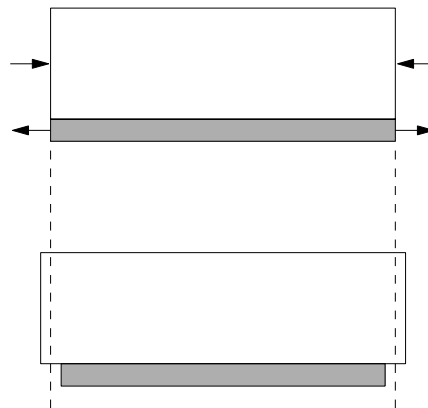
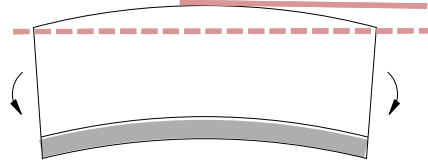
Contrainte de compression dans la couche

$$\delta > 0$$



Contrainte de traction dans la couche

$$\delta < 0$$

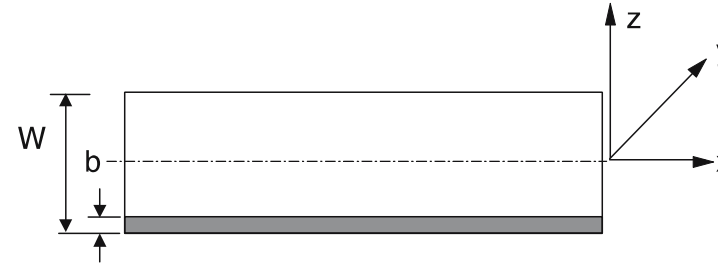
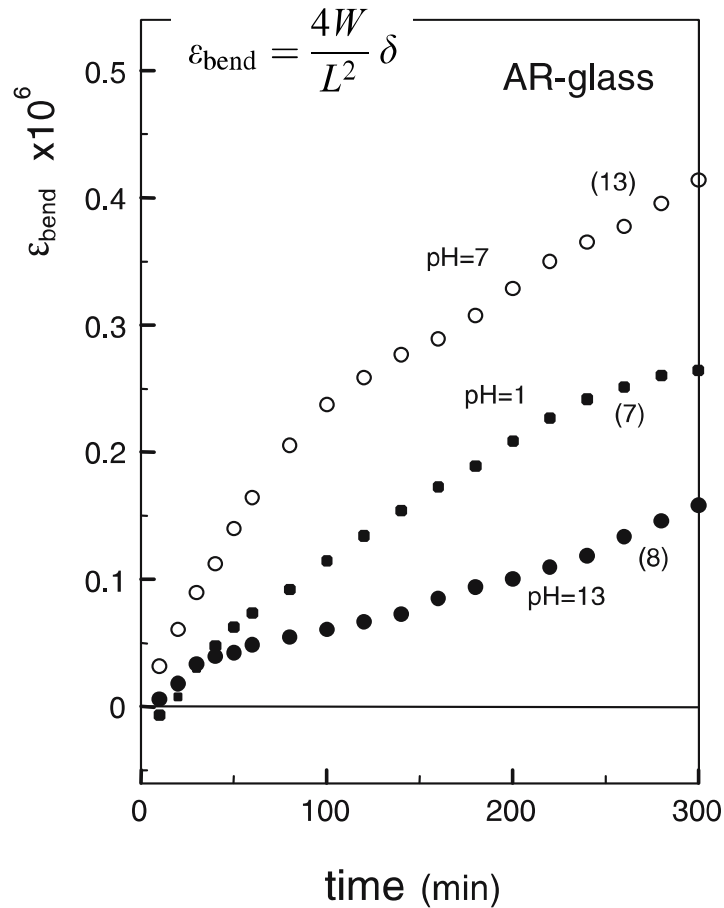
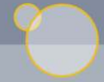


Plaque de verre

Solution : eau, pH

Fett, Guin, Wiederhorn J. Mater Sci 41 (2006)

Michalske TA, Bunker BC (1989) Advances in fracture research, vol 6. Pergamon Press, New York

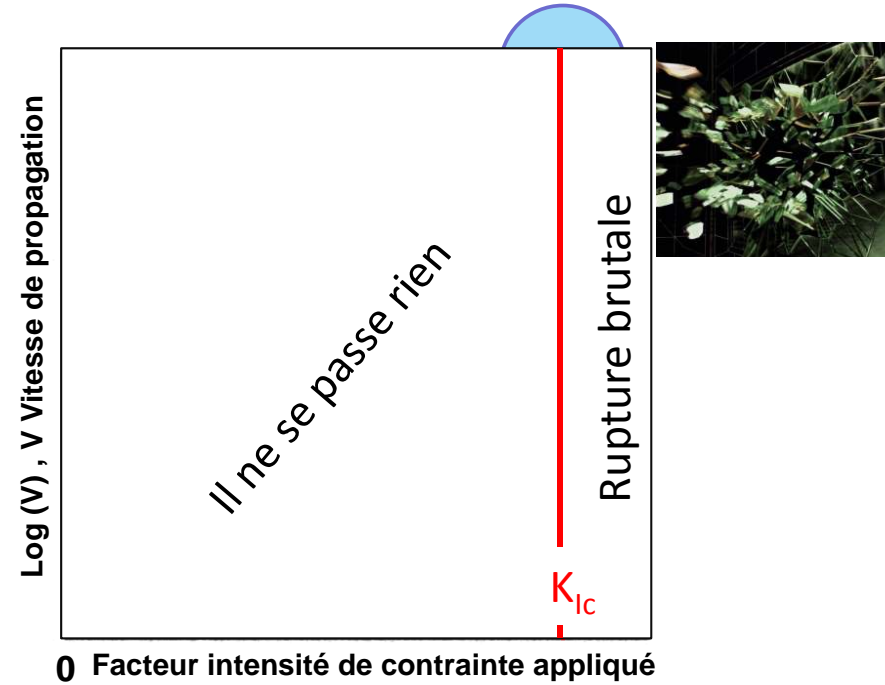
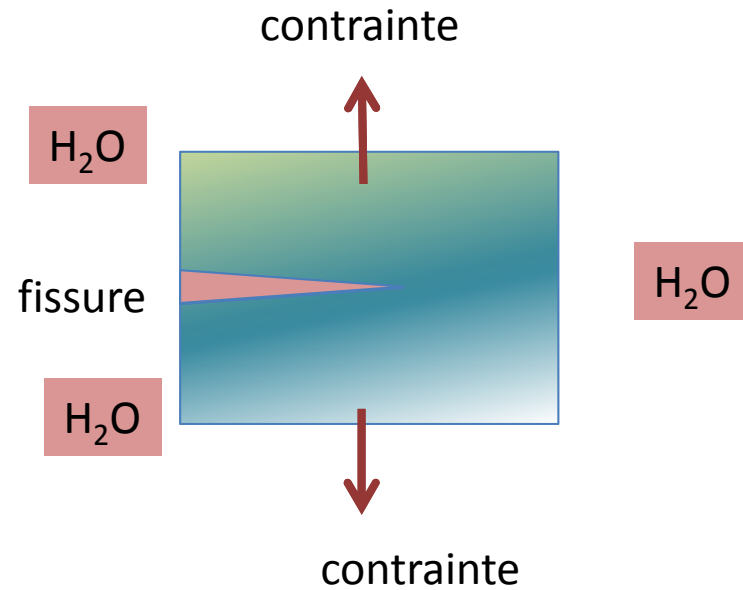


- $\delta > 0 \rightarrow$ contraintes de compression
- Échange ionique entre la surface et la solution ($\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$), taille $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{Na}^+$
- Création d'une couche échangée d'épaisseur $b(t)$ telle que :

$$b = C\sqrt{t} \exp(-Q/RT)$$
- Cette contrainte de compression peut atteindre une valeur estimée à 2 GPa (200 kg/mm²) en compression.
- b est estimé à 6.5 nm après 5 heures (pH= 7)



- Propagation sous critique?



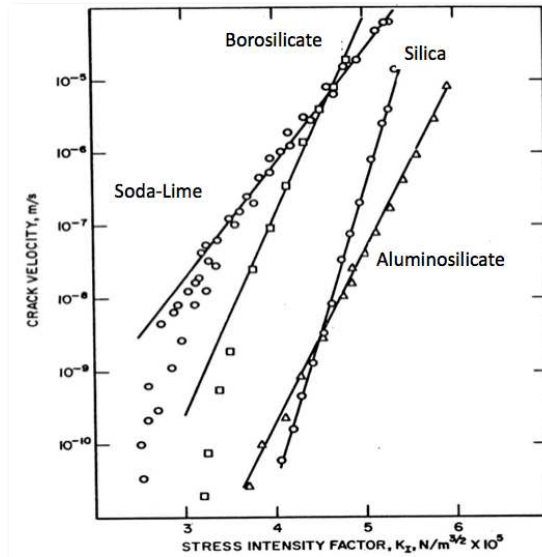
Charles, R.J., Hillig, W.B., 1961. The Kinetics of Glass Failure by Stress Corrosion. Symposium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving it. Union Scientifique Continentale du Verre Charleroi Belgium, p.511-527.

"V-K curves" Wiederhorn (1967)

Wiederhorn, Boltz J Am Ceram Soc (1970)

Propagation sous critique d'une fissure-limite de fatigue

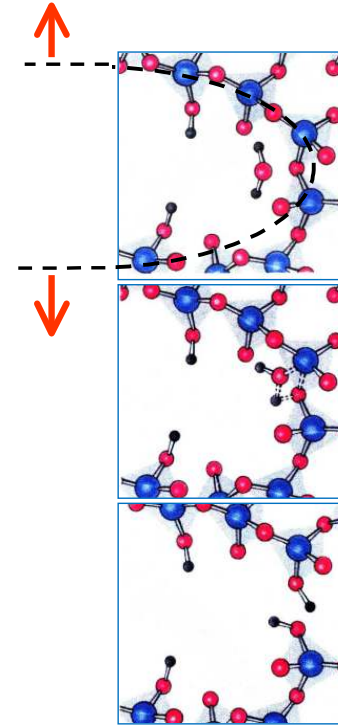
Under the influence of the environment (H_2O), and below the K_{Ic} value the crack does propagate.
SCCG is highly composition dependent.



[S. M. Wiederhorn 1970]

K_{Ic}

Stress induced deformation of the silica network;
Modification of the Si—O bond reactivity



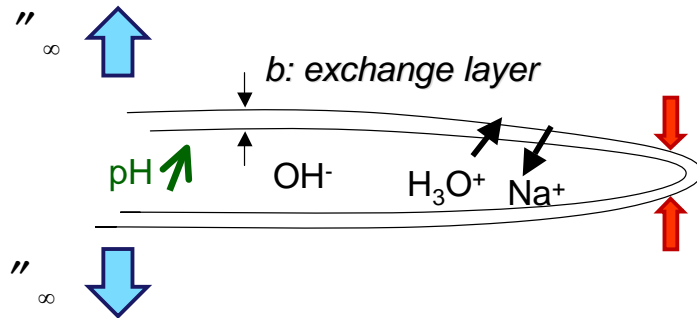
(Bunker and Freiman, Pour la Science, 1988).

! C'est la diminution locale de l'angle SiOSi qui peut entraîner une baisse de 75 % de la résistance de la liaison Si-O à la réaction d'hydrolyse (Michalske & Bunker J. Appl. Physics, 56: 2686 (1984))

➔ La déformation du réseau vitreux à la pointe de la fissure sous l'action d'un fort gradient de contrainte mécanique modifie la cinétique chimique de manière très localisée

Propagation sous critique d'une fissure-limite de fatigue, son origine??

Autre effet de ce fort gradient de contrainte : les espèces mobiles. Au voisinage immédiat de la pointe de la fissure se développe une zone « échangée » dans laquelle peut s'y trouver des contraintes de compression de l'ordre de 2 GPa.



$$K_{I, total} = \text{blue oval} + \text{red oval}$$

$$\Delta K_I = \text{''} 0.25 \frac{\#_{vol} E}{1''} \sqrt{b}$$

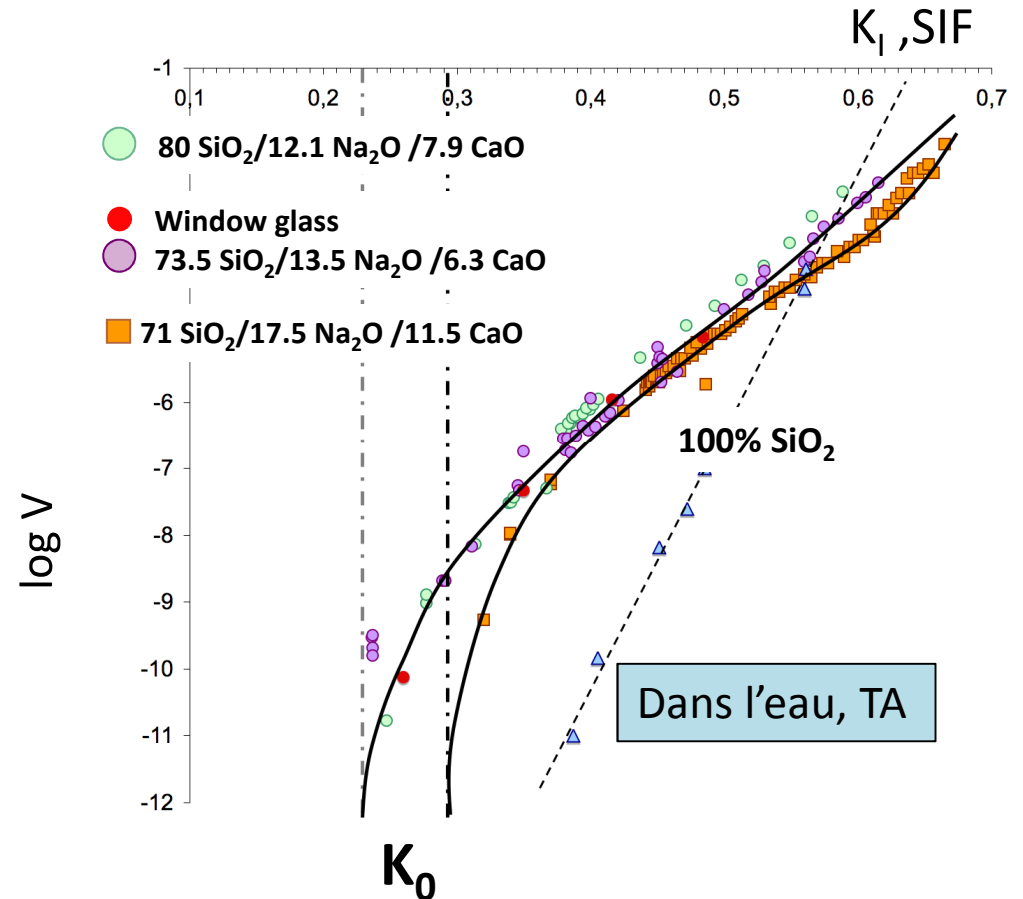
(For an arrested crack)

$$b = C\sqrt{t}$$

R.M. Mc Meeking, T. Evans, J. Am. Ceram. Soc. (1982)

T. Fett and G. Rizzi, Int. J. Fract.(2004)

J-P. Guin, S.M. Wiederhorn, T. Fett J. Am. Ceram. Soc. (2005)



Son origine??

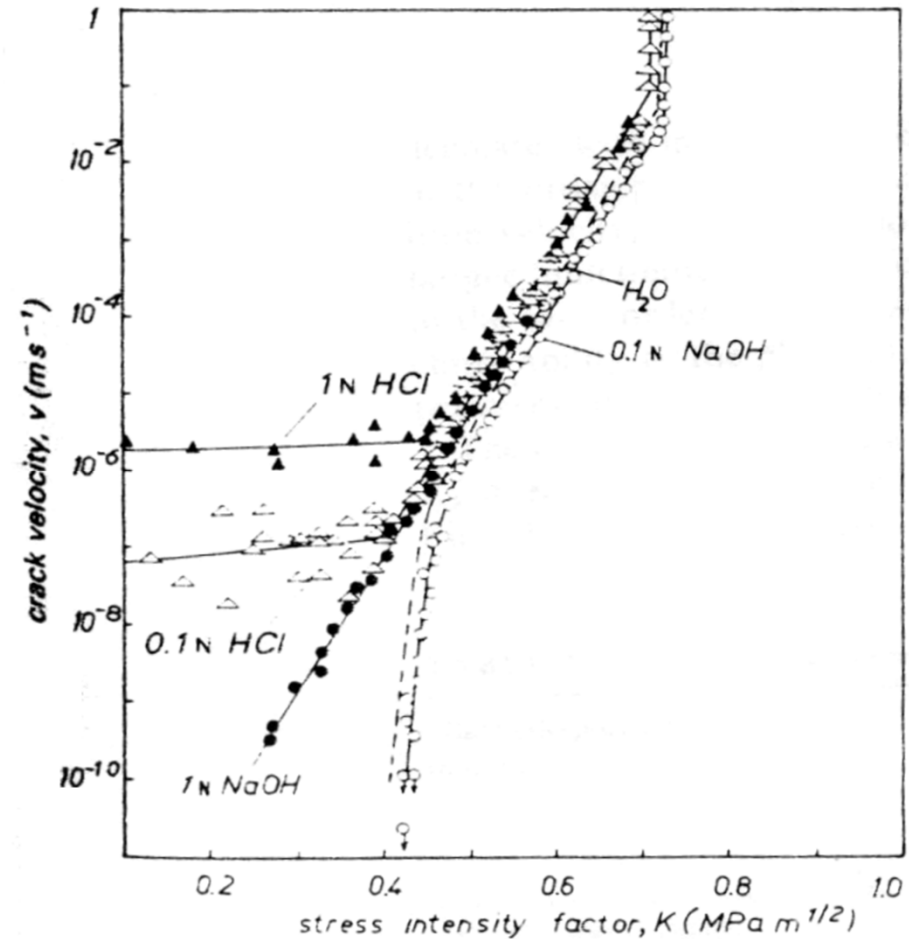
Attention suivant le milieu
considéré tout peut changer!

Michalske & Bunker (1989)

K_0 due to Shielding stress resulting from
ion exchange close to crack tip

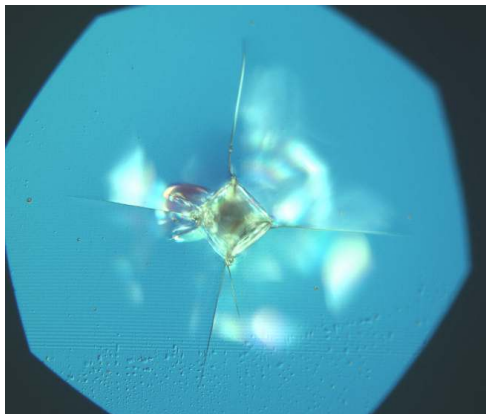
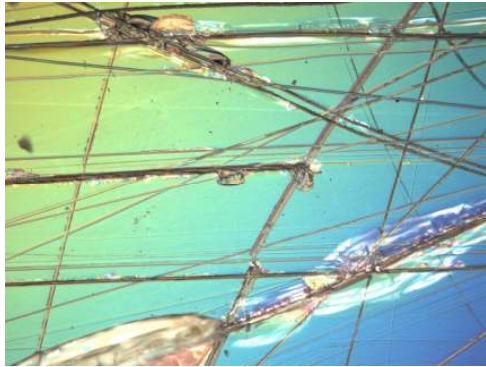
Gehrke et al. (1991)

Fatigue limit observed only in glasses
that contain mobile alkali ions.



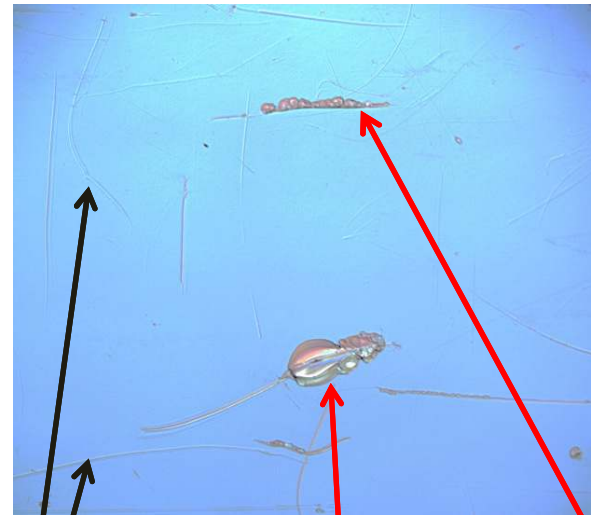
Gehrke et al. (1991)

Verre à vitre + papier SiC



Verre à vitre + diamant

Écran de smart phone dans ma poche

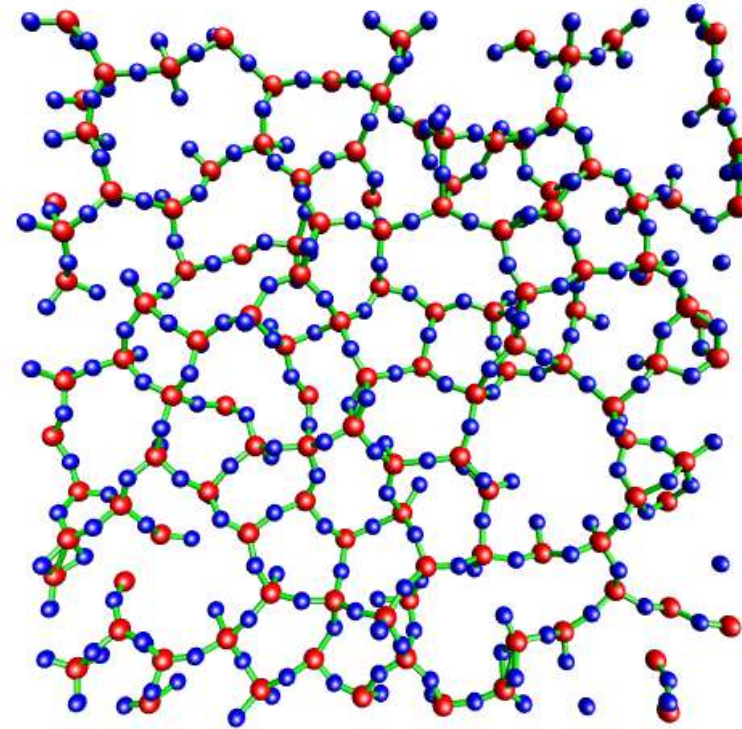
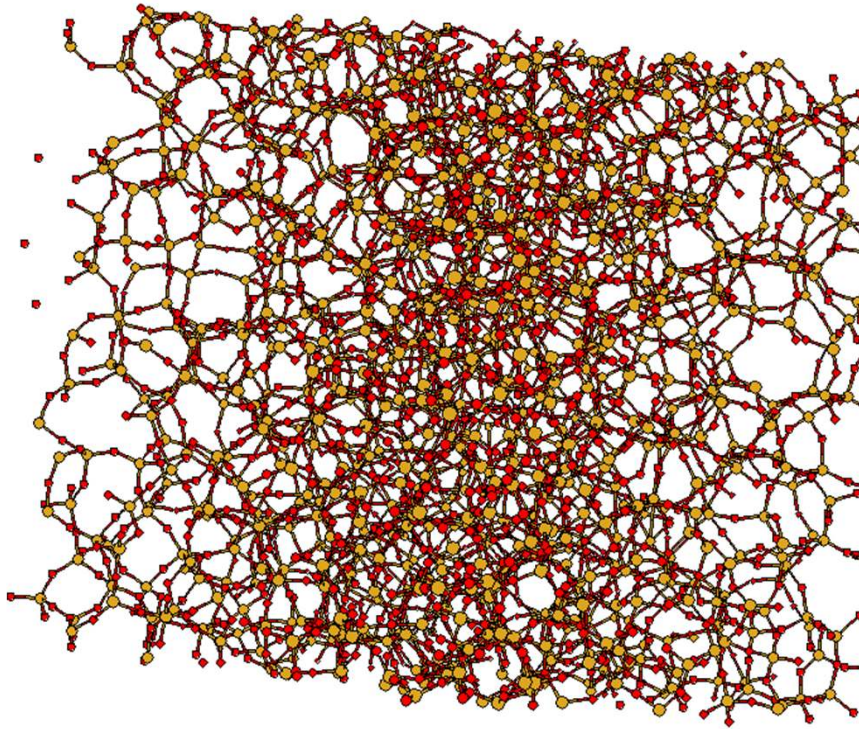


Sillon plastique

Endommagement par fissuration

Comment se forment ces rayures (déformation plastique) pourquoi apparaissent les fissures?

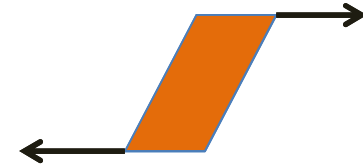
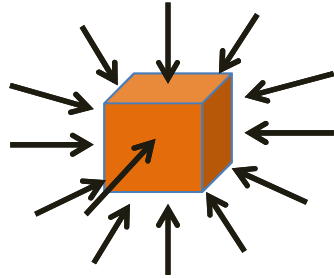
pas de dislocations, matériau isolant, beaucoup de volume libre $\approx 30\%$



Silice amorphe

University of Florida: Quantum Theory Project

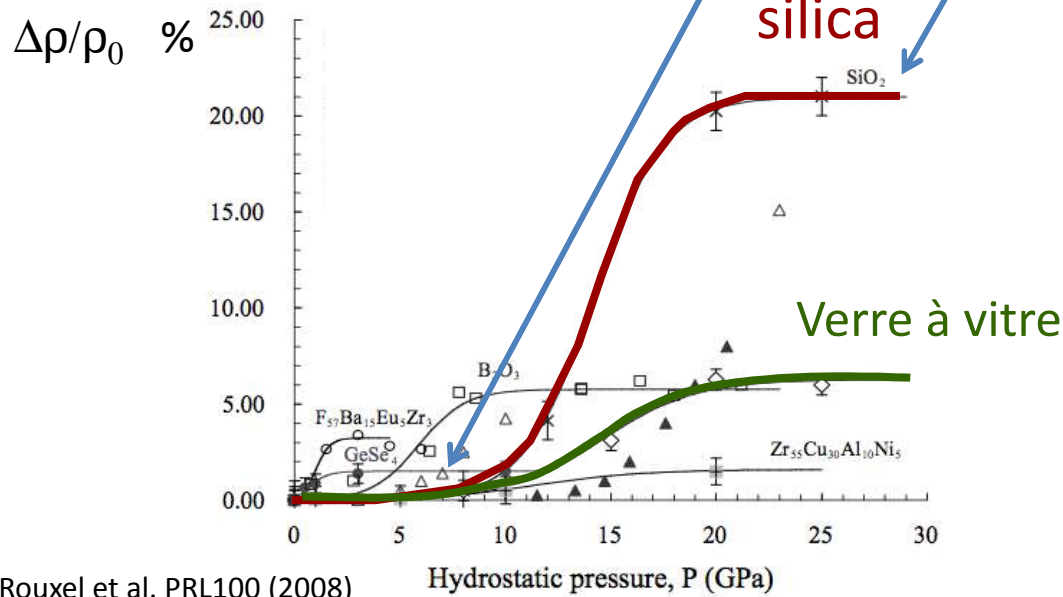
Cas le plus simple : compression hydrostatique = pas de cisaillement



Compression hydrostatique : 25 GPa, étude du tau de densification après essai en fonction du niveau de pression max atteint (Bridgman 1953, Cohen 1962) →

Existence d'un seuil et d'un tau de saturation

Densification permanente des verres



Densification permanente = plus d'atomes dans le même volume

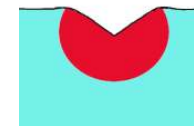
avant

N atomes dans V

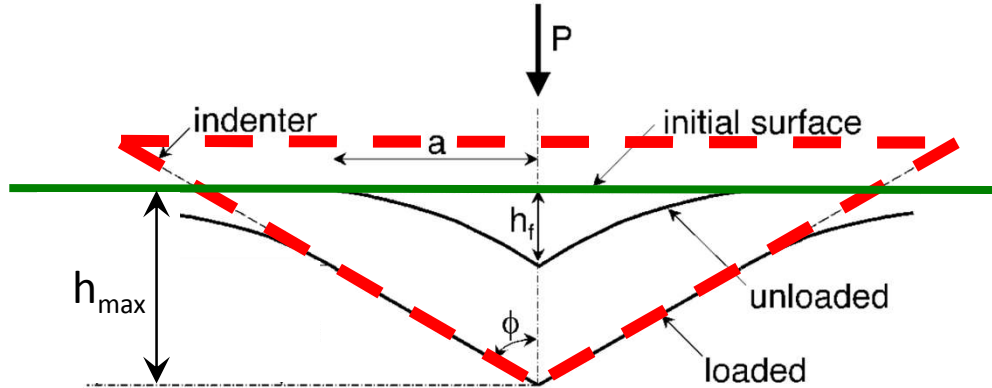
densifié

N atomes dans V_f < V

Pertinence vis à vis de l'indentation?



L'essai d'indentation



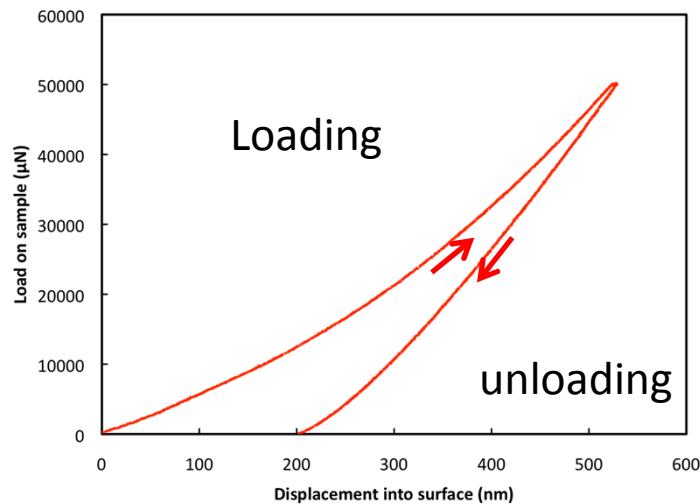
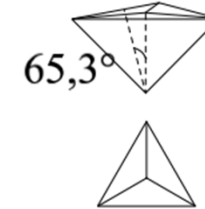
W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 1992.

Indenteurs

Vickers



Berkovich



Indentation instrumentée : courbe de charge décharge

Mesure de dureté

De module réduit ($E/(1-\nu^2)$)

Etude de la déformation plastique

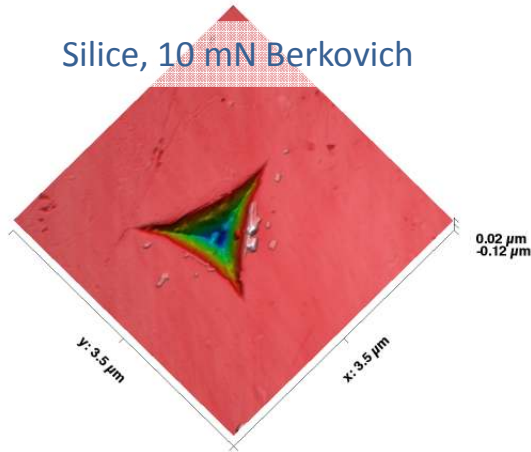
Seuil d'endommagement par fissuration

Ténacité par indentation

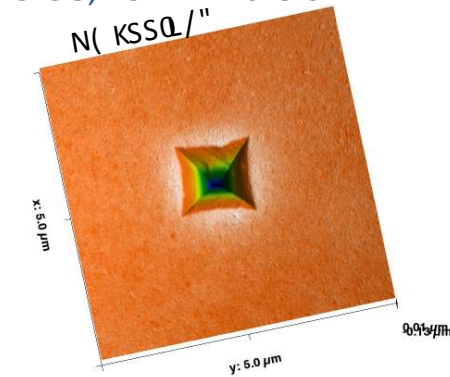
! Chargement mécanique beaucoup plus complexe que l'essai hydrostatique : singularités, cisaillement

Matériaux fragiles oui mais il existe une empreinte, un sillon plastique

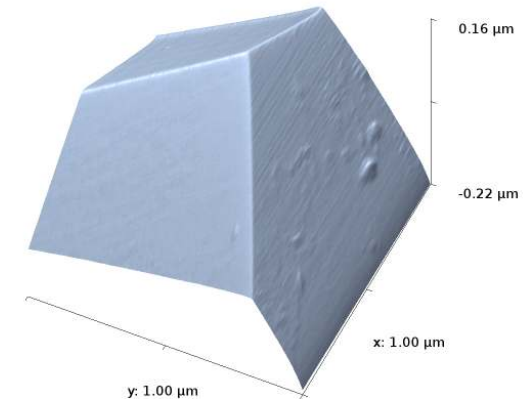
Silice, 10 mN Berkovich



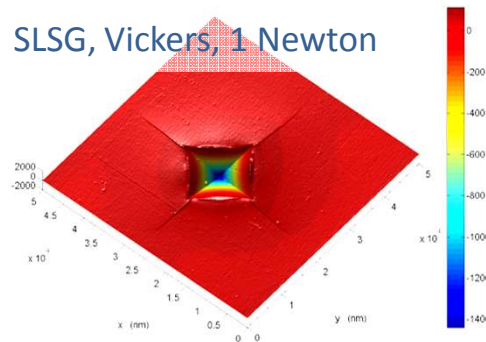
SLSG, 10 mN Vickers



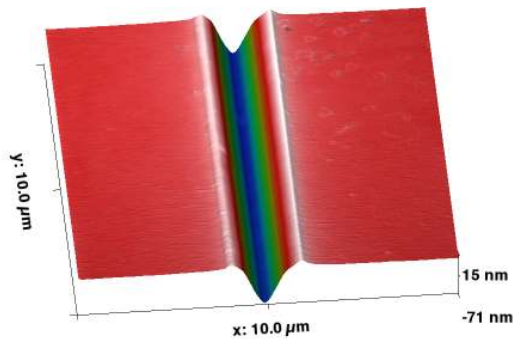
Indenteur Berkovich, diamant



SLSG, Vickers, 1 Newton



Verre à vitre 10 mN , Berkovich



Indentation, rayage : un indenteur en diamant est appliqué avec une force F sur la surface du verre

Quels mécanismes conduisent à la formation d'une empreinte résiduelle : y a-t-il densification, autre chose?

Mécanismes de déformation: l'empreinte d'indentation résulte de la contribution de deux mécanismes de déformation (Peter 1970):

Densification : déformation à volume non conservatif (plutôt comme la silice)

Écoulement par cisaillement : déformation à volume constant

(SLSG :Soda Lime Silica Glass, borosilicate)

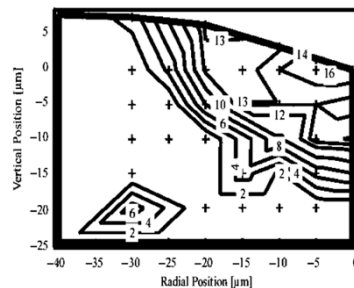
L'importance relative des 2 mécanismes de déformation permanente est fortement dépendant de la composition.

Déformation permanent → changements structuraux lesquels? Et comment les étudier?

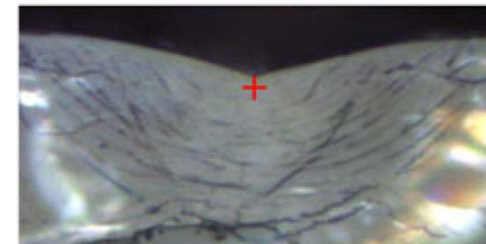
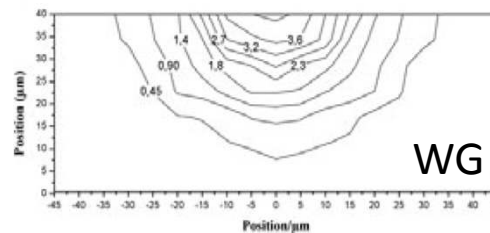
Travaux de Hehlen, Champagnon, Ruflé utilisant les spectroscopies Raman et Brillouin

Isodensification lines

Diagonal plan (SiO_2) [A. Perriot 2006]

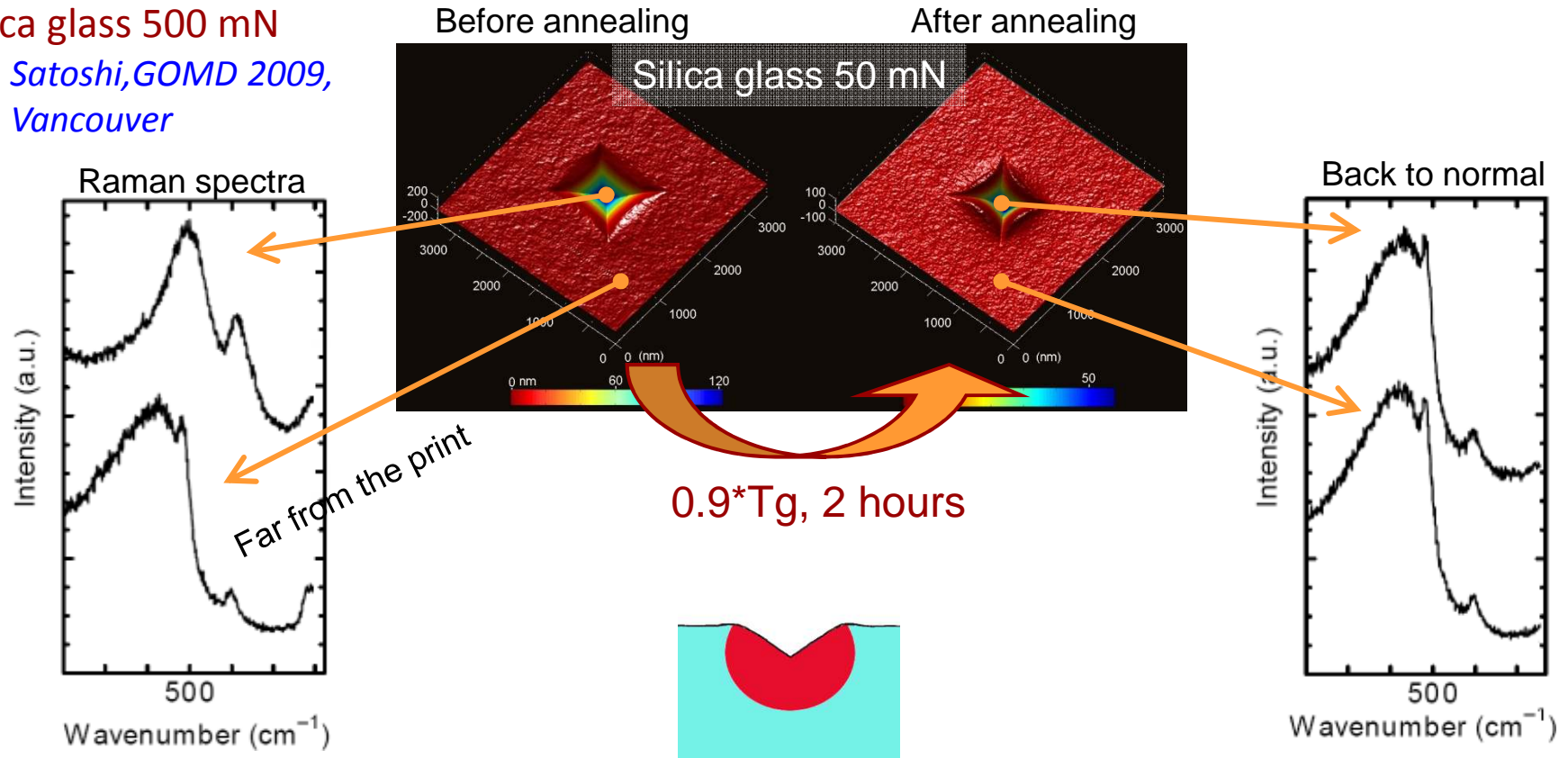


Diagonal section view (WG) [Deschamps 2011]



Silica glass 500 mN

Satoshi, GOMD 2009, Vancouver



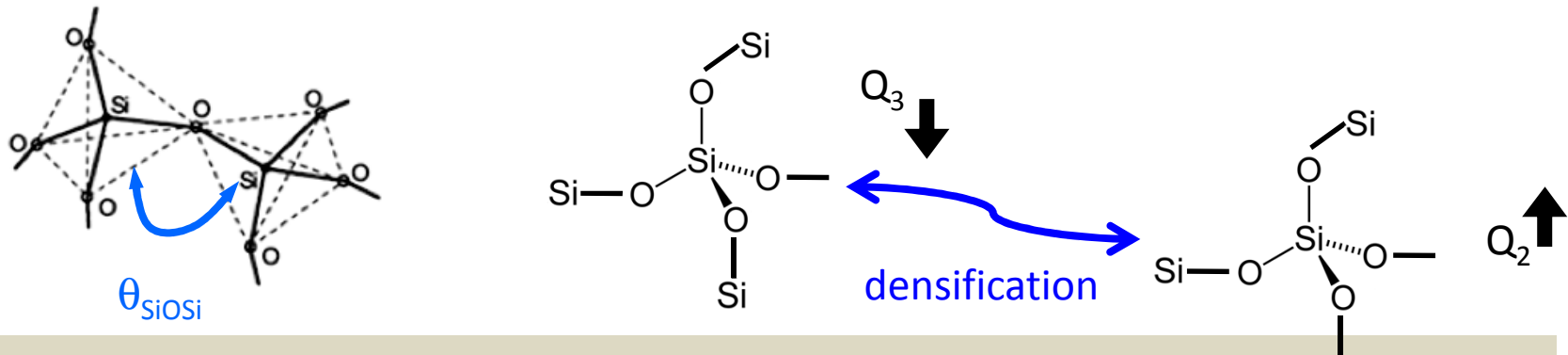
➤ Densification : reversible par un traitement thermique sub Tg region ($0.9 \cdot T_g$, 2 h)
 [Mackenzie(1963), Neely & Mackenzie (1968), Yoshida (2001, 2005, 2007)]

- La zone affectée par la densification retrouve son volume initiale après TT.
- La signature Raman de la densification disparaît, les changements structuraux sont effacés!

Changement structuraux: progressifs avec taux de densification

Silice : diminution progressive de θ_{SiOSi} (-5,7 ° à saturation) avec le tau de densification, pas de perte de connectivité reportée [Hehlen 2010],

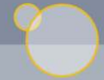
SLSG : θ_{SiOSi} + perte de connectivité ($Q_3 \rightarrow Q_2$) [Deschamps 2011], possible clustérisation de Na^+ .



Reactivité :

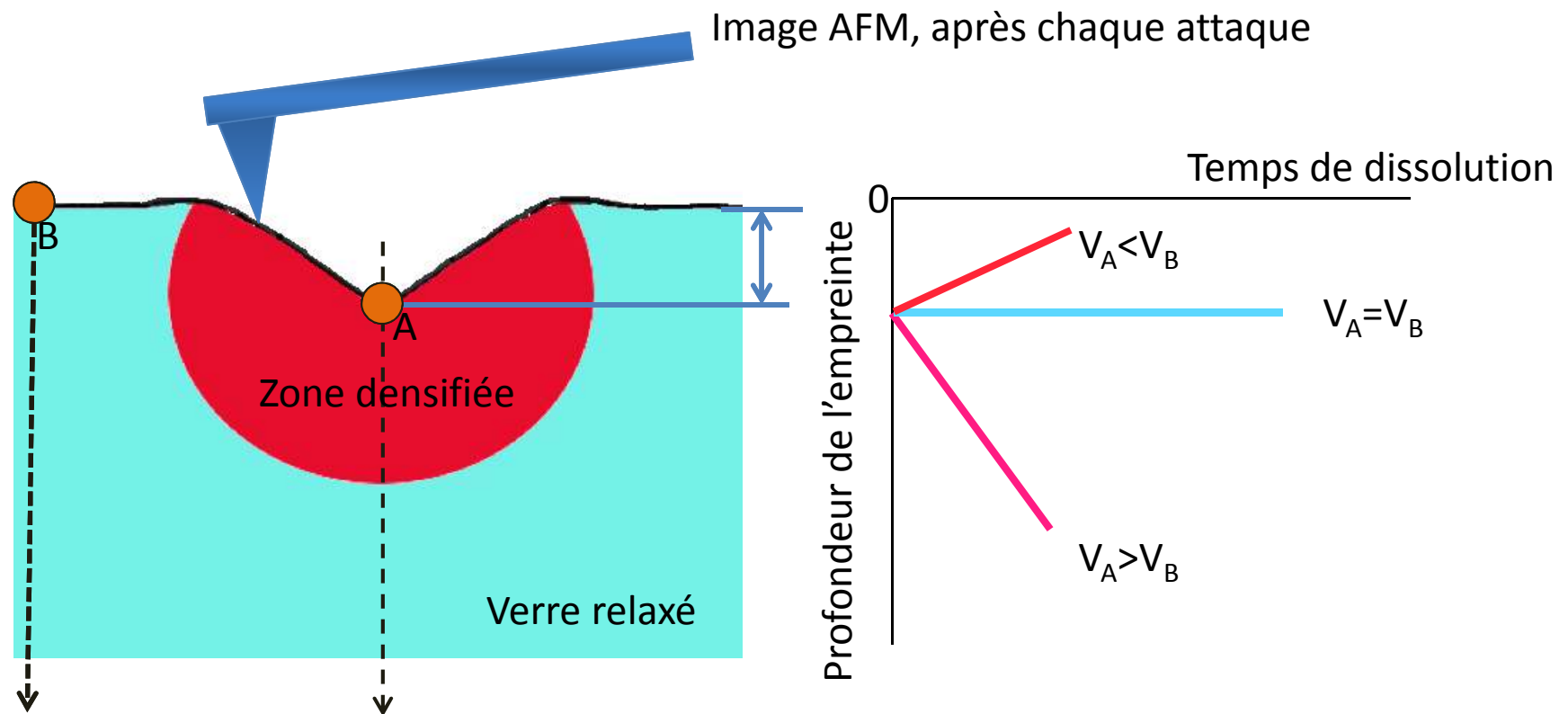
1. θ_{SiOSi} décroît \rightarrow une chute drastique de la résistance à la réaction d'hydrolyse de la liaison Si-O [Michalske 1984, Yip 2006]
2. Perte de connectivité \rightarrow moins de liaisons à hydrolyser par unité de surface
3. Densification \rightarrow plus de liaisons à hydrolyse par unité de surface (« effet géométrique »)

Les changements structuraux décrits ci-dessus peuvent conduire à une vitesse de dissolution du verre densifié différente de celle du verre non densifié.



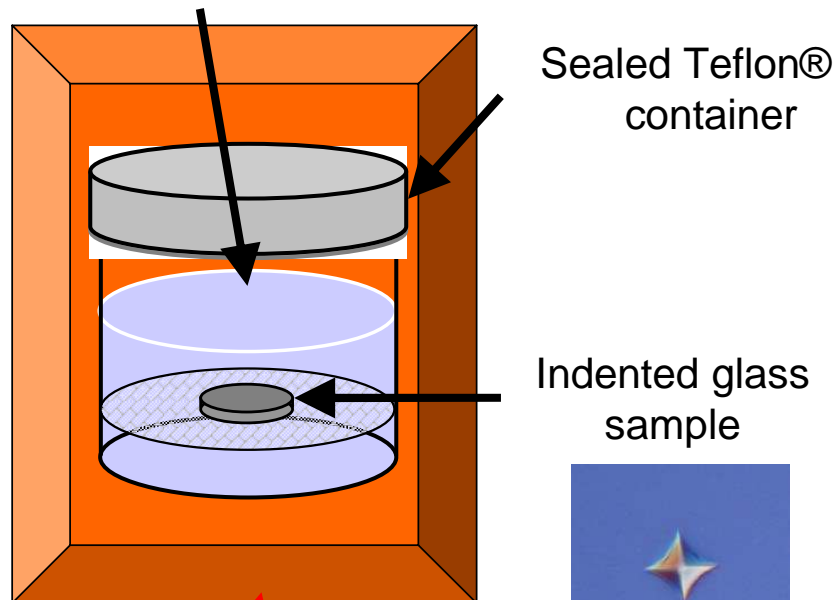
Comment l'étudier?

Principe: si réactivité supérieure de la zone densifiée par rapport au verre relaxé alors le fond de l'empreinte se dissout plus rapidement que la surface de référence → augmentation de la profondeur du motif avec la vitesse de dissolution



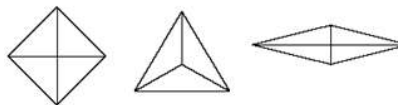
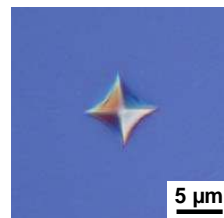
0.1 N NaOH solution
($S/V \approx 8 \text{ m}^{-1}$)

S: surface of the sample
V: volume of the solution

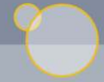


**Thermo regulated furnace
(80 +/- 1) °C**

Indented glass sample



1. Conditions de dissolution congruente (Doremus 1982)
2. échantillon blanc pour la mesure de V_0 la vitesse de dissolution du verre relaxé dans la même solution
3. Échantillon indenté et imagé par AFM.



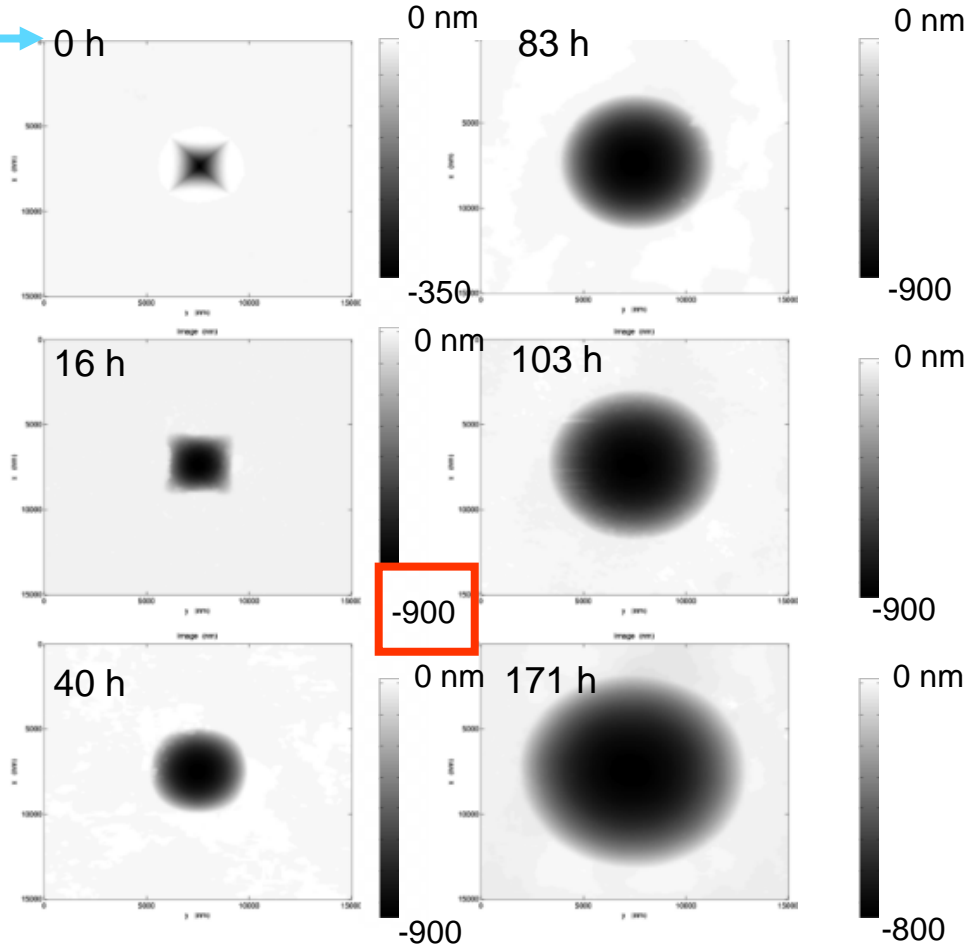
Indentation Vickers de 50 mN

Dissolution time → 0 h

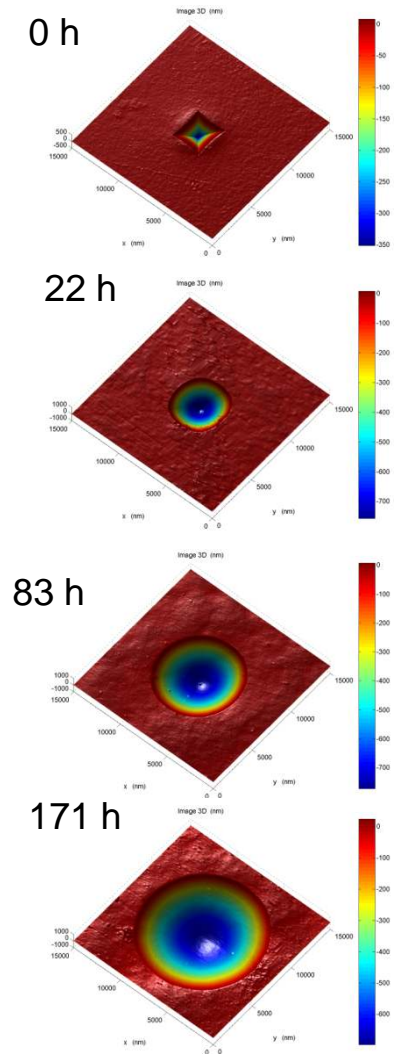
0,1 N NaOH
80°C

(SLSG)
soda
lime
silicate
glass

15 x 15 μm² scanned areas



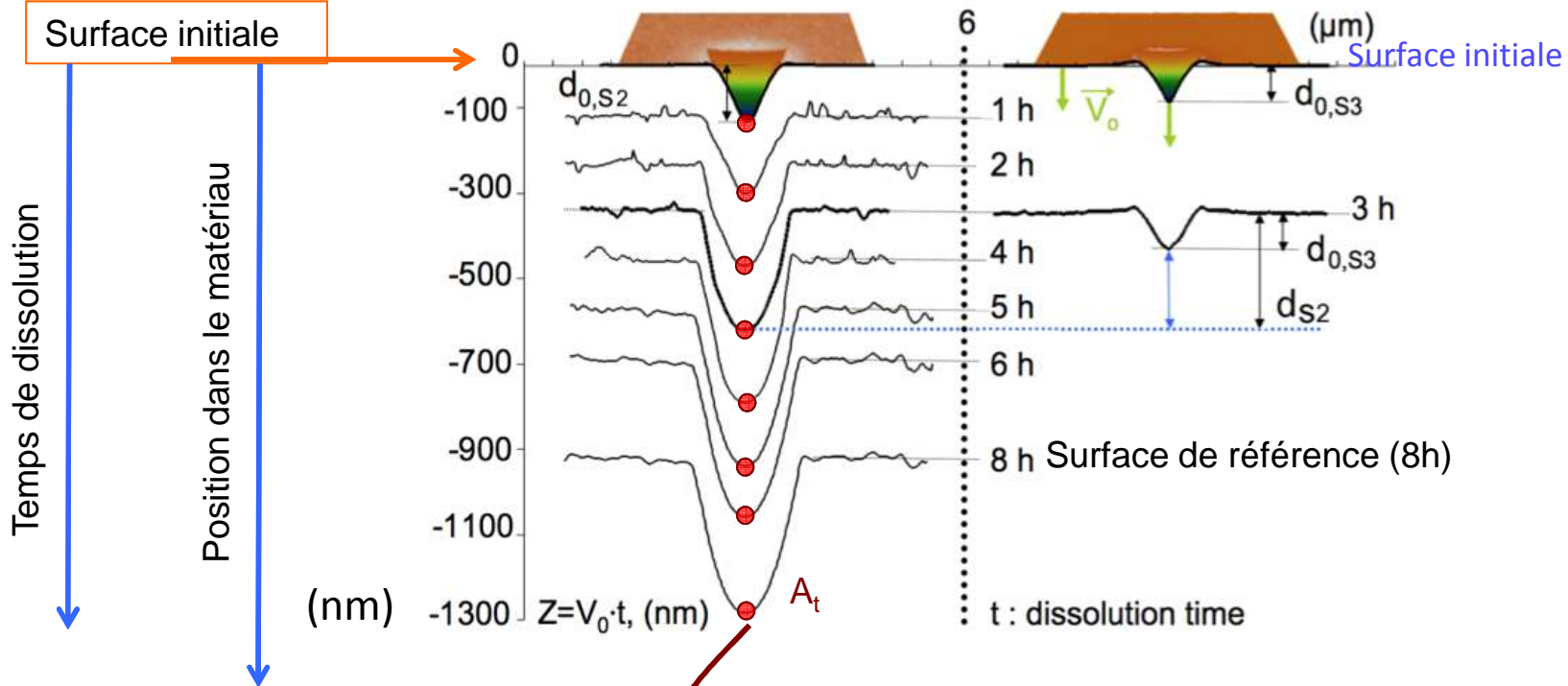
3D views



Thèse, Yi Fan Niu

1. Pyramide à base carrée se transforme en calotte sphérique
2. La profondeur du défaut est plus que doublée en moins de 16 h.
3. Observations similaires pour d'autres charges 250 μN - 10 mN, d'autres verres (silice, borosilicate) et pour d'autres géométries d'indenteurs.

Vickers 10 mN, VAV



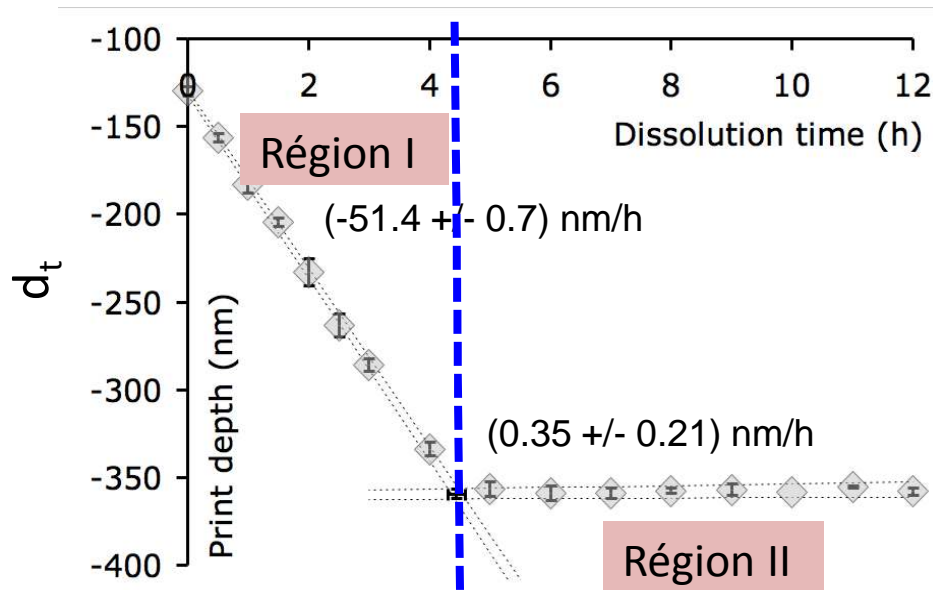
Nécessite la mesure de V_0
la vitesse de dissolution du
verre relaxé

Le suivi de l'altitude du point A_t à la surface de référence donne la vitesse de dissolution relative entre le fond de l'empreinte et la surface de référence.

$V=V_0$ en tout point de la surface $\Rightarrow d_t=d_0 = \text{constante}$
 $V>V_0$ en A_t et V_0 ailleurs $\Rightarrow d_t>d_0$ pour $t>0$ et est une fonction croissante de t

Evolution de la profondeur de l'empreinte

10 mN, Window glass



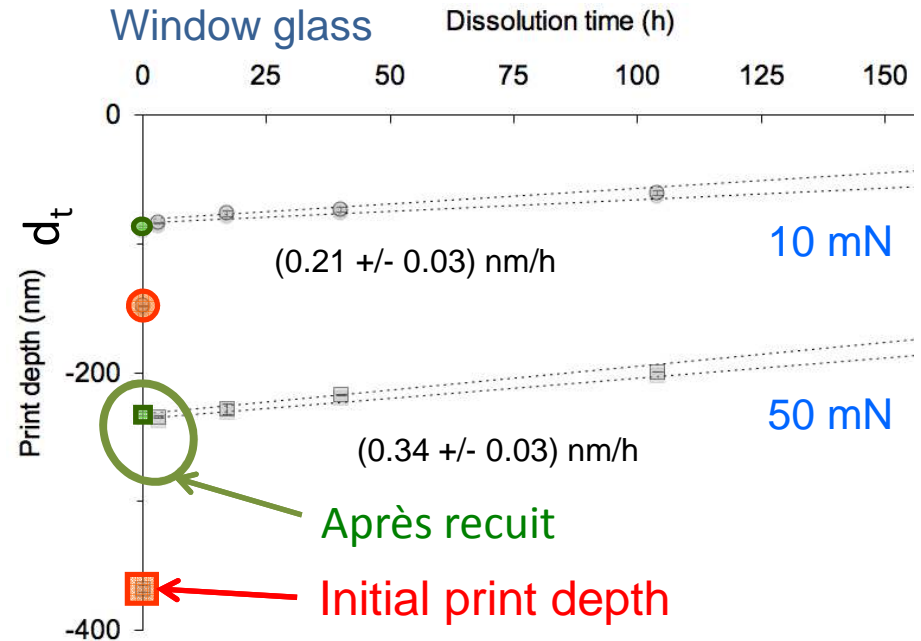
2 régions :

Région I : vitesse constante d'augmentation de la profondeur du défaut.

Région II: plateau, profondeur constante.

Effet d'un recuit thermique

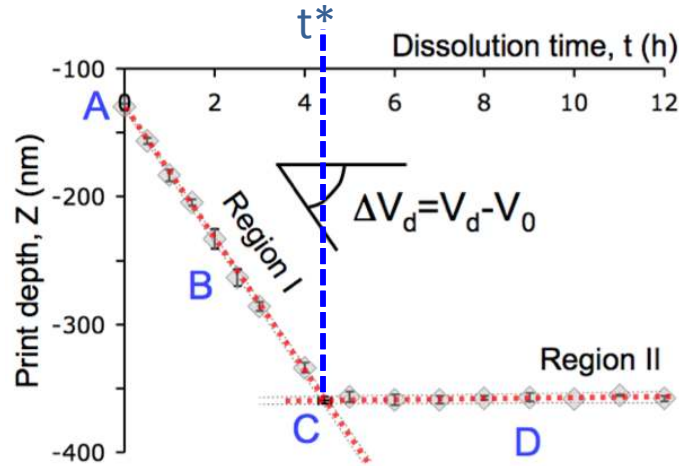
Window glass



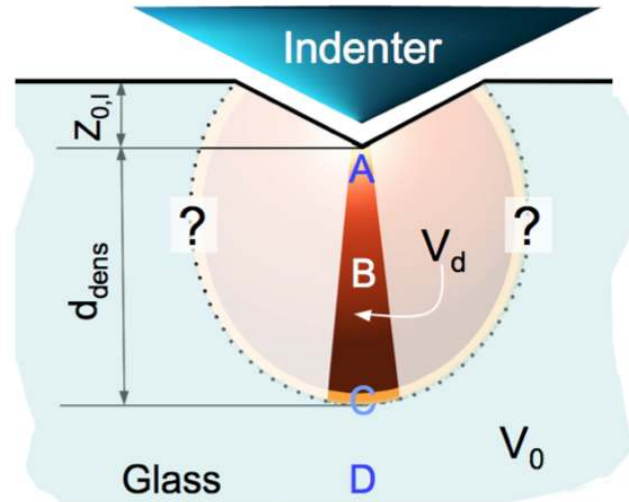
Pas d'accroissement de la profondeur de l'empreinte, on observe directement la région 2 (plateau).

Nous avons une sonde chimique de la densification!

Calcul de la profondeur de la zone densifiée sous le fond de l'empreinte :



Thèse, Kun Han
Langmuir (2012)



Vitesses de dissolution du : Verre relaxé= $V_{0, \text{Glass}}$

Verre densifié= $V_{0, \text{Glass}}$ + contribution de la densification

$$= V_0 + \Delta V_{\text{densification}}$$

$$V_{0, \text{SLSG}} = (115.1 \pm 0.6) \text{ nm/h}$$

$$\Delta V_d = -51.4 (\pm 0.7) \text{ nm/h}$$

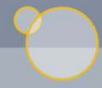
$$V_{\text{densified, SLSG}} = (166.5 \pm 1.3) \text{ nm/h}$$

Limite de la zone densifiée sous l'indentation

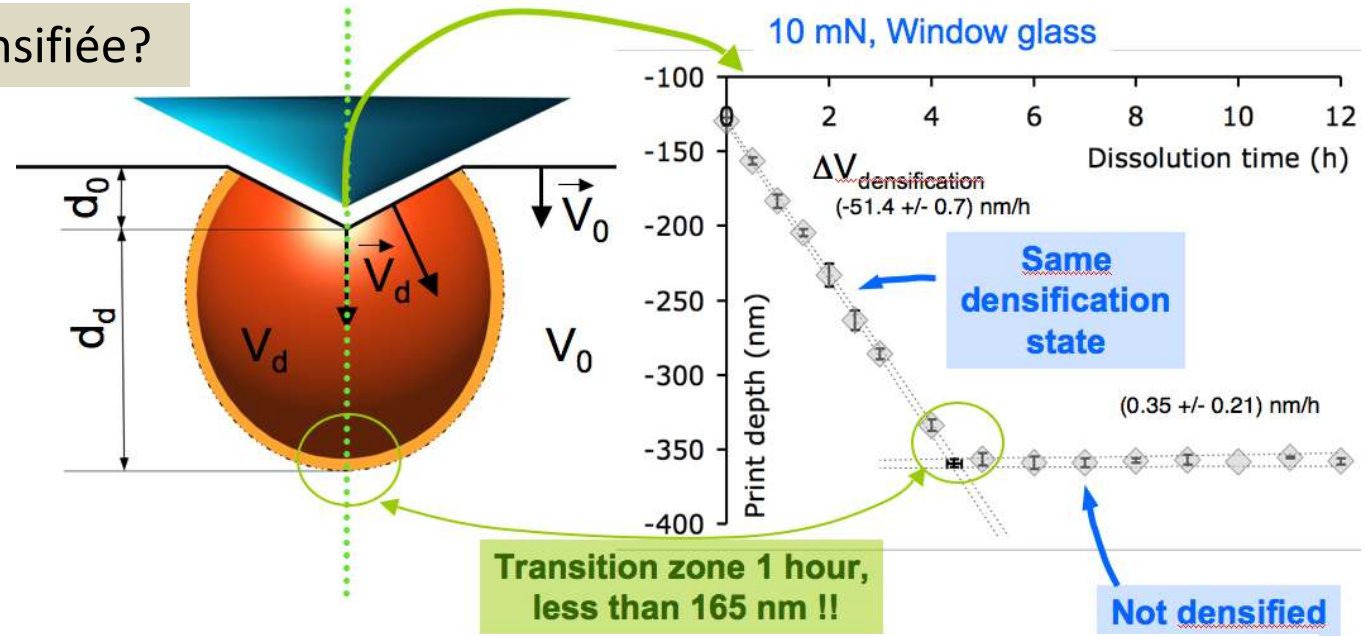
$$d_d = V_{\text{densified}} \times t^*$$

Intersection régions 1 et 2

| | SLSG 10 mN (2008) | VICKERS (2011) |
|-------|----------------------------|----------------------------|
| d_d | $(-748 \pm 51) \text{ nm}$ | $(-741 \pm 30) \text{ nm}$ |



Nature de la zone densifiée?



Changement structuraux: progressifs avec taux de densification

Silice : diminution progressive de θ_{SiOSi} (-5,7° à saturation) avec le tau de densification [Hehlen 2010],

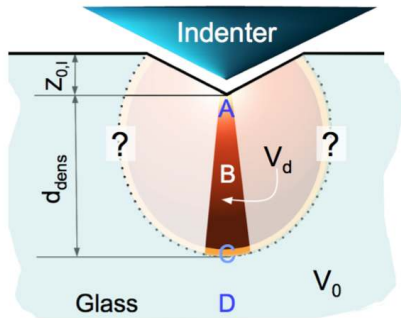
Verre à vitre : θ_{SiOSi} + perte de connectivité ($Q_3 \rightarrow Q_2$) proportionnelle au tau de densification [Deschamps 2011]

=> $\Delta V_{\text{densification}}$ doit augmenter progressivement avec le tau de densification

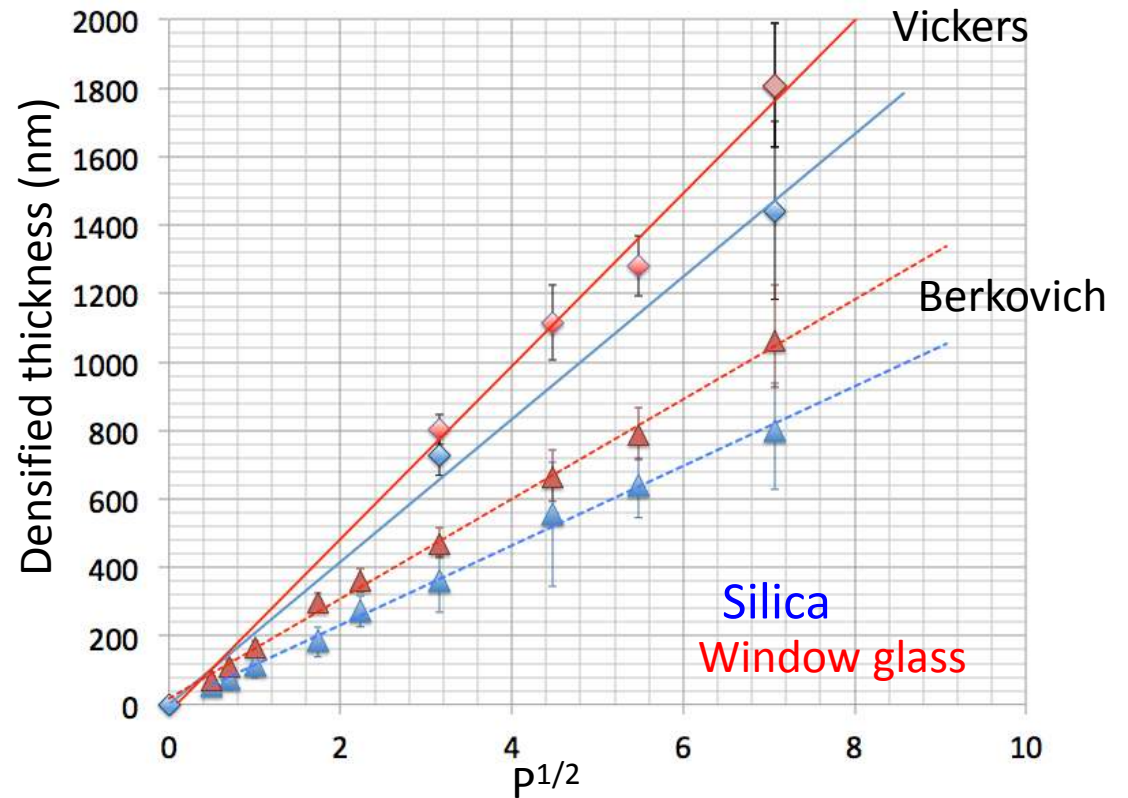
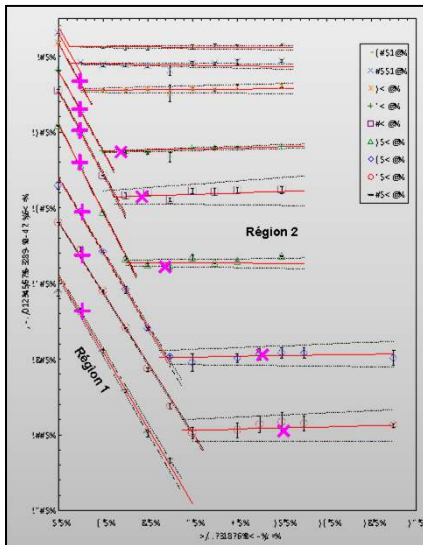
Region 1 : zone ne présentant qu'un seul niveau de densification (→ saturation)

Existence d'une zone de transition, oui : moins de 165 nm d'épaisseur

Effet de la charge appliquée sur l'épaisseur de la zone densifiée



Berkovich indentations

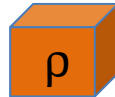
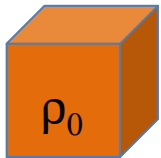


- Thickness of the densified area under an indentation imprint is proportional to $P^{1/2}$ as shown for BMG (P. Ramamurty et al. (2005)) and as expected from indentation theory.
- This trend is not indenter shape dependent, the slope is.

Petit calcul:

Effet géométrique de la densification sur la vitesse de dissolution :
(hypothèse sous jacente: nombre de liaisons constant/unité de volume

$$DV_{\text{géométrie}} = V_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{\rho}{\Delta\rho}} \right)$$



Silice à $\Delta\rho/\rho = 21\%$ $Dv_{\text{geom,silice}} = -11,5 \text{ nm/h}$
WG à $\Delta\rho/\rho = 6.7\%$ $Dv_{\text{geomWG}} = -7 \text{ nm/h}$

- Silice $V_0 = 66.1 \text{ nm/h}$ et $DV = 10.5 \text{ nm/h}$ $\rightarrow Dv_{\text{réactivité,SiO}_2} = 22 \text{ nm/h}$
- Verre à Vitre: $V_0 = 115.1 \text{ nm/h}$ $DV = 51.4 \text{ nm/h}$ $\rightarrow Dv_{\text{réactivité,WG}} = 58.4 \text{ nm/h}$
- Or pour la silice aucune rupture de liaison ni de changement de coordination de Si n'est reporté pour la silice densifiée \rightarrow changement de réactivité du à la seule variation de l'angle SiOSi ($-5,7^\circ$ en moyenne).
- Mais pour WG le tau de densification est beaucoup plus faible (le réseau silicaté est beaucoup moins déformé) $\rightarrow Dv_{\text{réactivité,WG}} \approx 3 * Dv_{\text{réactivité,SiO}_2}$ ne peut être expliquée par la seule variation de l'angle SiOSi.
- Un autre changement structural cohérent avec une augmentation de la vitesse de dissolution doit exister pour le verre à vitre. Ce qui est le cas (Deschamps et al 2011) avec la transformation d'espèces Q_3 en Q_2 lors de la densification = Moins de liaisons à hydrolyser par unité de volume.

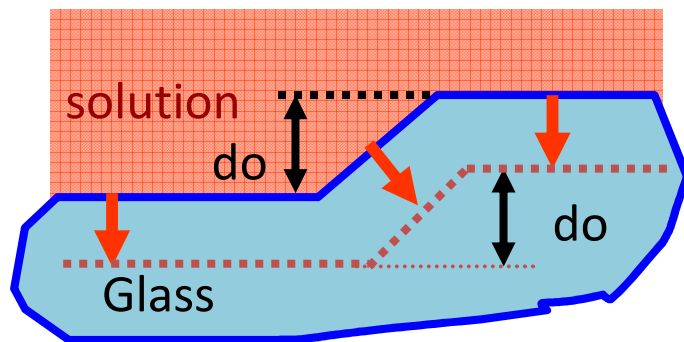
Dissolution : simulation

Hypothesis : indentation = défaut ouvert → les vecteurs vitesse de dissolution sont identiques en norme en tout point de la surface. Pas d'effet de courbure des surfaces ni de transport d'espèces de la surface vers la solution.

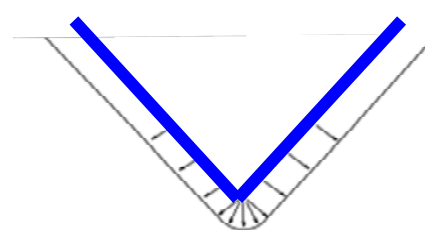
Formalisme mathématique : contours actifs non paramétriques (Sethian 1982) équation de Hamilton Jacobi

On cherche à produire une équation pour $\varphi(x,t)$ qui contient la position du front $\Gamma(t)$ lorsque $\varphi(x,t)=0$.

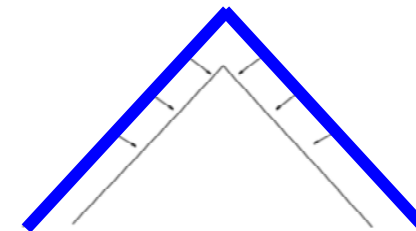
$$\varphi_t + V_0 |\nabla\varphi| = 0$$



- 1: le vecteur dissolution s'applique suivant la normale à la surface en chaque point
- 2: Application du principe de Huygens ou du papier brûlé qui permet de gérer la problématique des coins

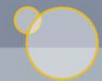


Création de surface



Disparition de surface

La forme de l'empreinte évolue par dissolution, sa profondeur reste constante!

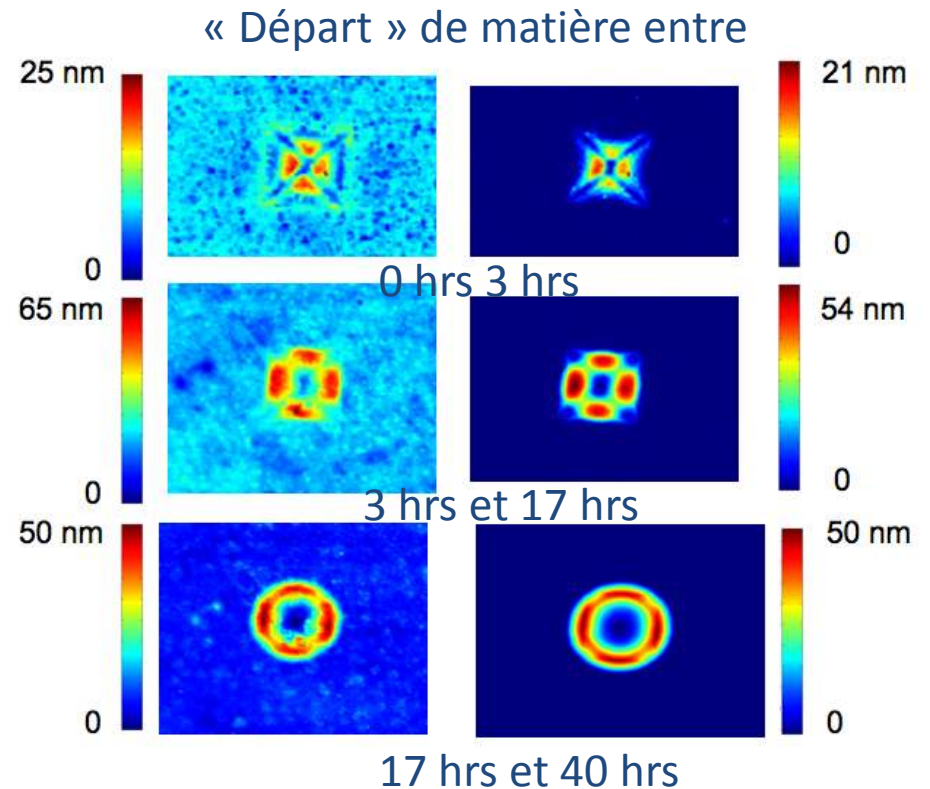
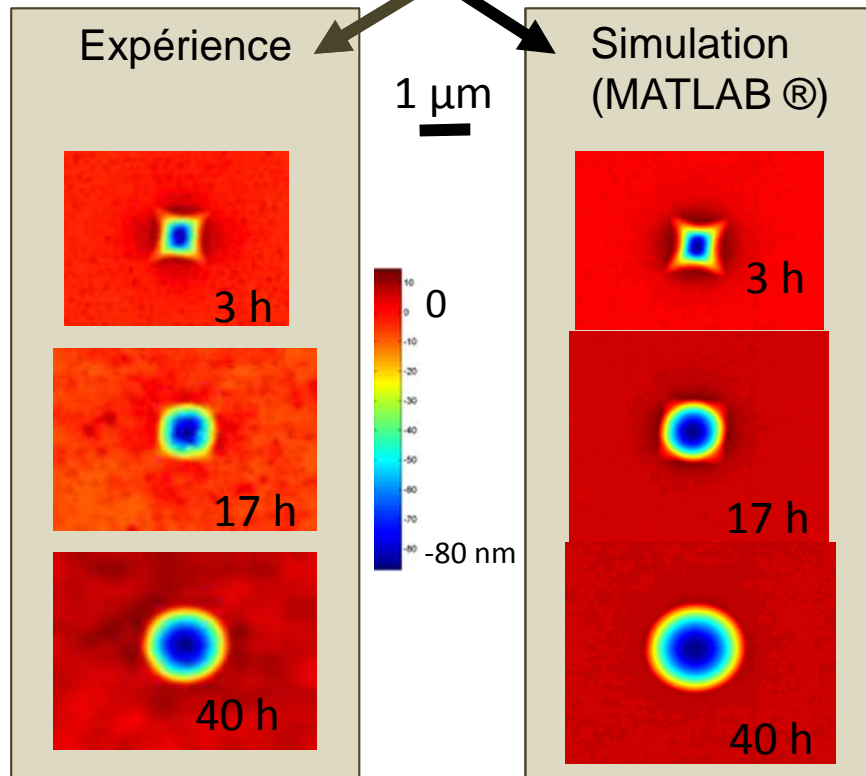


Simulation 3D de la dissolution:

$$V_{0,SLSG} = (115.1 \pm 0.6) \text{ nm/h}$$

Initial print 10 mN, SLSG
(after annealing = no densification effect)

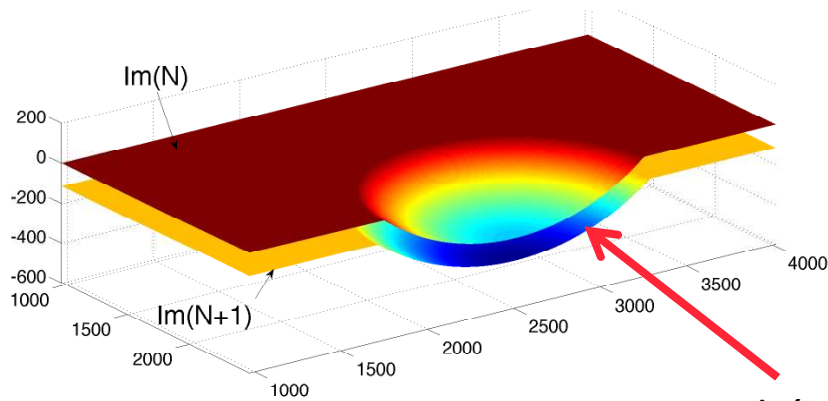
$$\text{Image}(t+dt) - \text{Image}(t) = \text{“Image}_{\text{Removal}}”$$



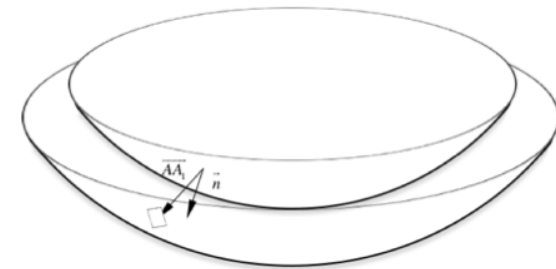
La transformation d'une forme pyramidale à base carrée en une calotte hémisphérique est démontrée. Les hypothèses réductrices sont vérifiées.

Cartographie 3D des vecteurs vitesses de dissolution

On cherche à reconstruire l'ensemble des vecteurs de vitesse de dissolution entre 2 étapes successives de dissolution Im_N et Im_{N+1} séparées de dt



Empreinte hémisphérique



Principe:

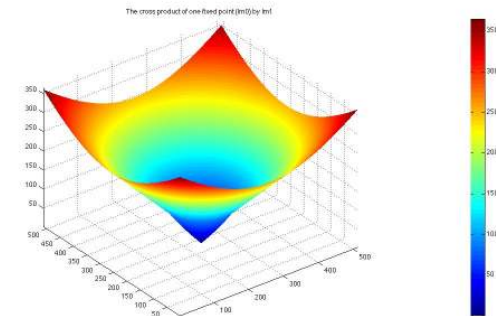
Calculer en tout (i,j) appartenant à Im_N \vec{n} , la normale à la surface :



$$\vec{n} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|}$$

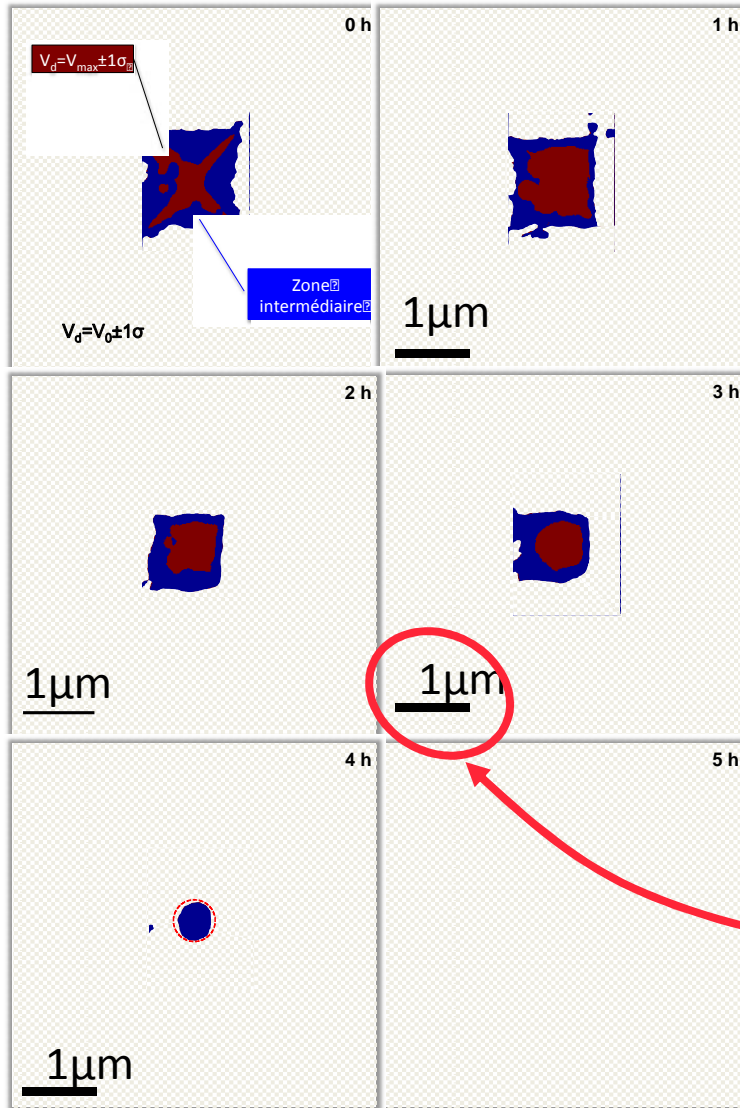
Recherche pour tout (k,l) appartenant à Im_{N+1} de la solution

$$\text{Min}(|A(i,j)B(k,l)\wedge n|)$$

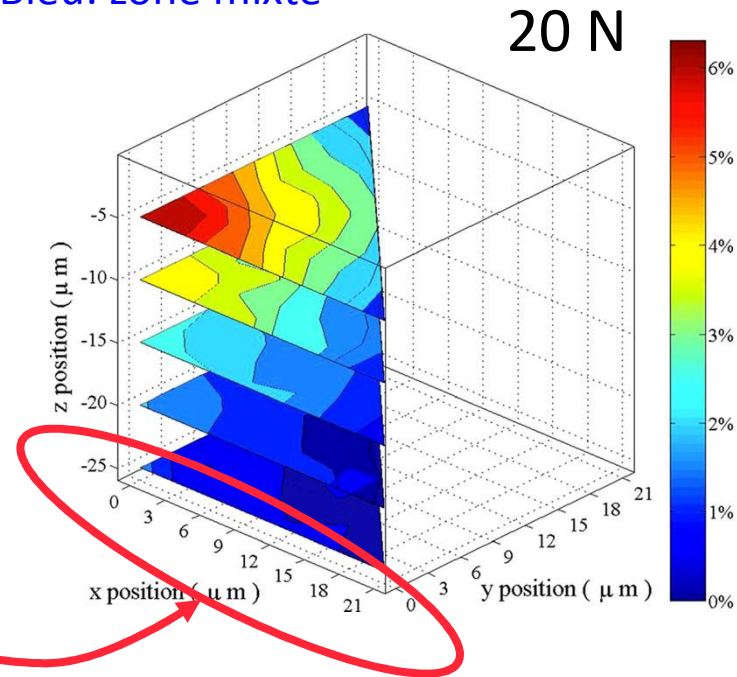


Déformation permanente sous contact ponctuel : modifications structurales et réactivité

Reconstruction de la zone de densification
($P=10\text{mN}$, verre à vitre)



Rouge : 165 nm/heure = pleinement densifié
Blanc : 115 nm/heure = non densifié
Bleu: zone mixte



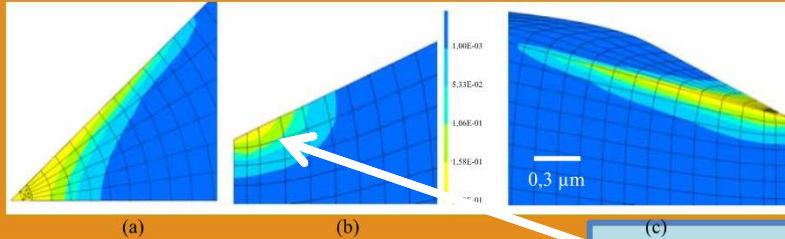
A partir de mesures micro Raman, B. Rufflé et al. 2012

Résolution X-Y <100 nm, Z nm

Résolution $\approx 1 \mu\text{m}$; X, Y, Z

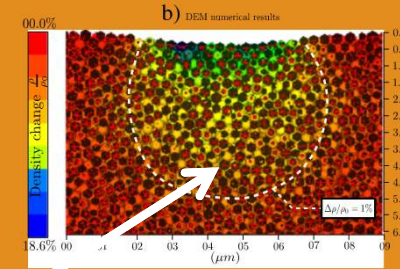
Nanomécanique des verres

Simulations numériques opérationnelles: EF, DEM...



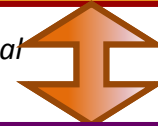
V. Keryvin, silice

Zone affectée par la densification



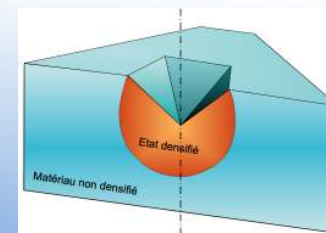
M. Jebahi et al J. Non-Crystal. Solids 2013

Les simulations nécessitent un benchmark expérimental aux échelles pertinentes pour être validées

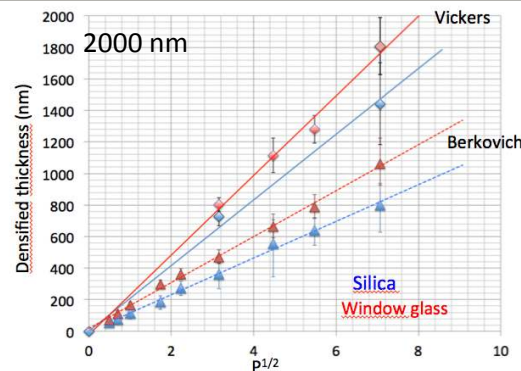


Benchmark expérimental:

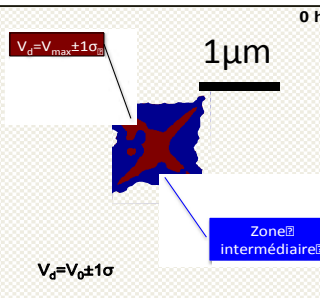
Sonde chimique sensible aux changements structuraux induits par les mécanismes de déformation plastique résolution : du nm à qq 10 nm



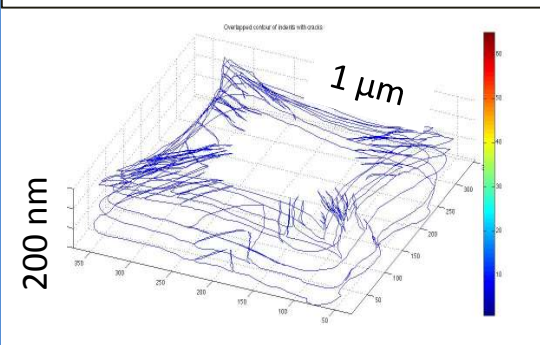
Effet de la charge appliquée sur l'épaisseur de la zone densifiée



Reconstruction 3D de la zone densifiée



Localisation de la déformation
Cartographie de fissures



- Remerciements:

- Collaborateurs:

- M Nivard, JC Sangleboeuf,

- S.M. Wiederhorn (NIST)

- T. Fett (KIT)

- A. Abdelouas (Subatech Nantes)

- Y. F. Niu , K. Han, Liva Rabemananjara

- Partenaires financiers:

- ANR, Régions Bretagne et Pays de la Loire, Ministère de la recherche, CPER 2007-2013

