

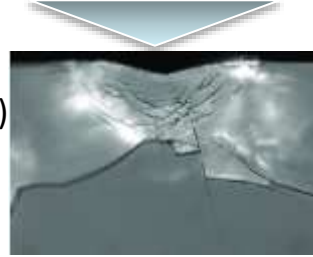
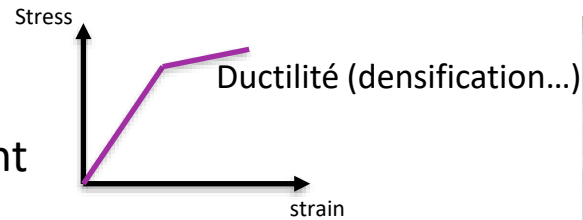
Etude structurale de verres silicates sous conditions extrêmes

**Christine Martinet, Thierry Deschamps,
Alice Berthelot**

**Institut Lumière Matière, UMR5306 CNRS,
Université Claude Bernard Lyon 1**

□ Comportement mécanique des verres et les mécanismes de fissuration

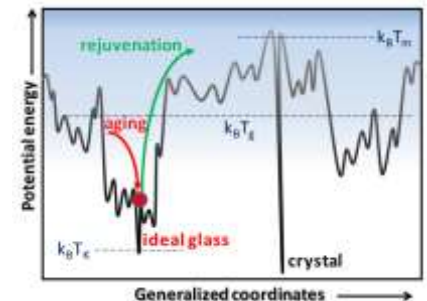
Composition chimique
Histoire thermo-mécanique
Pression, indentation : effet du cisaillement



Gross, JNCS 2012

□ Physique des verres :

Comportement des verres sous pression et/ou en température
Polyamorphisme, exploration du paysage énergétique,
relaxation des verres suivant leur histoire thermo-mécanique

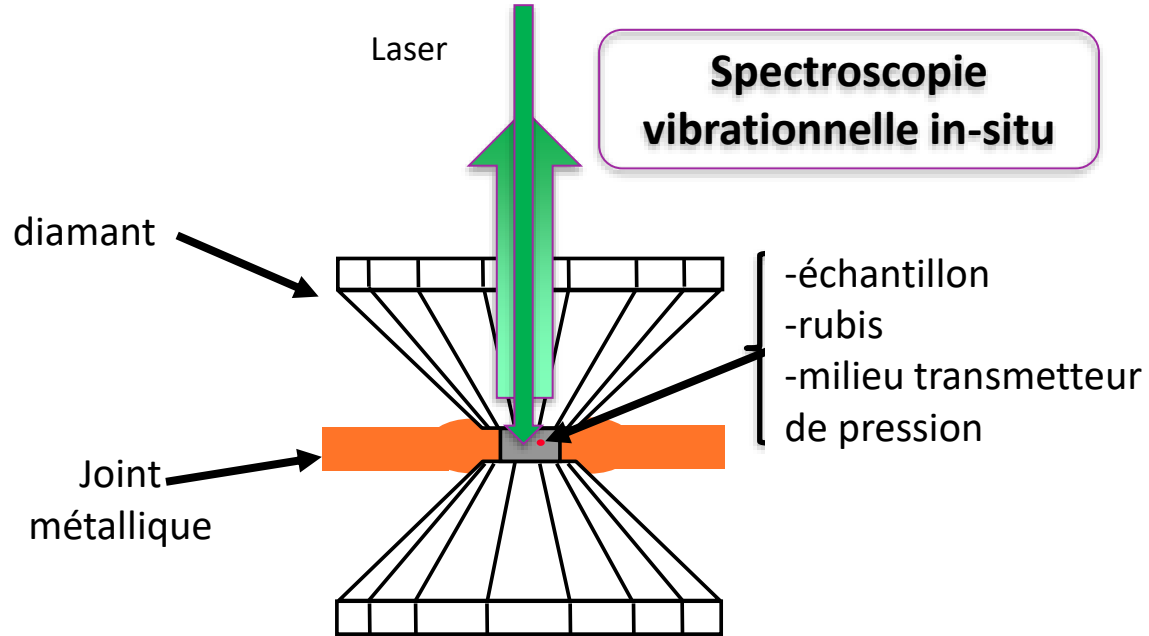


- 1- Dispositifs expérimentaux**
- 2- Evolution structurale des verres sous pression et/ou température**
- 3- Analyse des verres suite à des essais de micro-indentations ou compression uniaxiale**
- 4- Evolution structurale de nanoparticules de silice sous pression**

Cellule enclumes diamants

J.C. CHERVIN, IMPMC-Paris

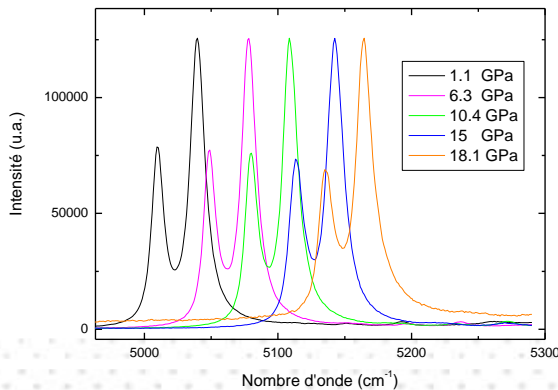
Spectroscopie vibrationnelle in-situ



Expériences possibles en température



Calibrant de pression :
Rubis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$



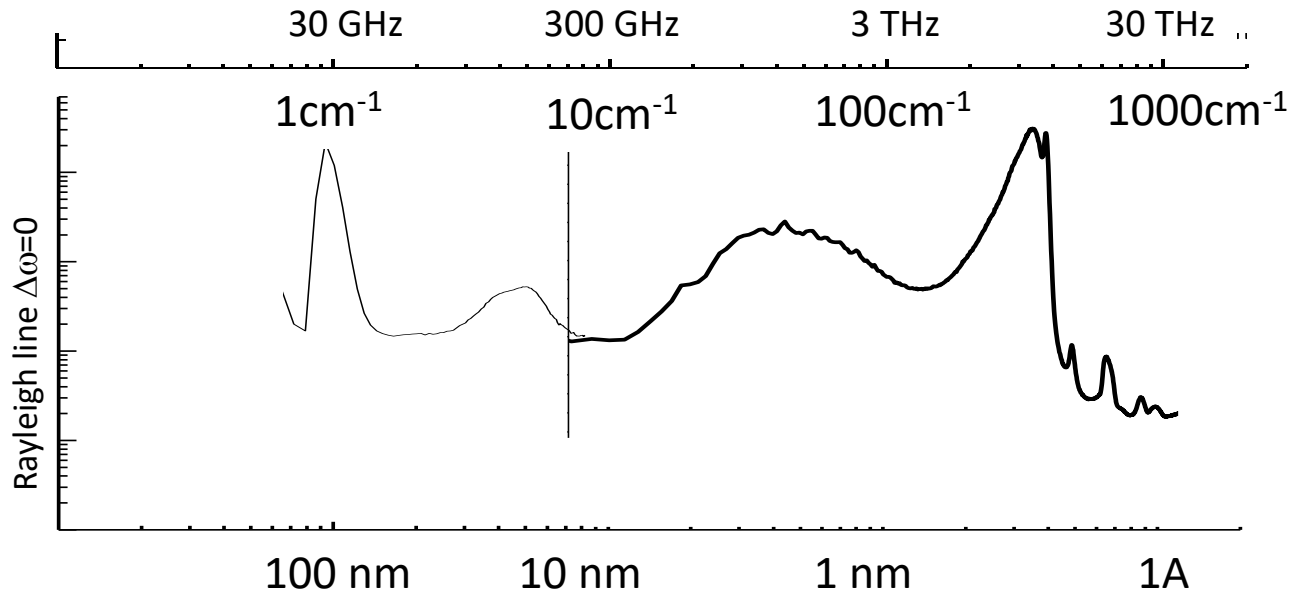
$\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$

Spectromètre

Spectromètre Brillouin
Mode acoustique

Spectromètre Raman Haute
résolution
Mode optique

Fréquence



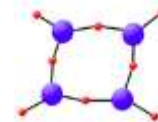
Echelle sondée



Mode acoustique



Nanoparticule



Cycle moléculaire



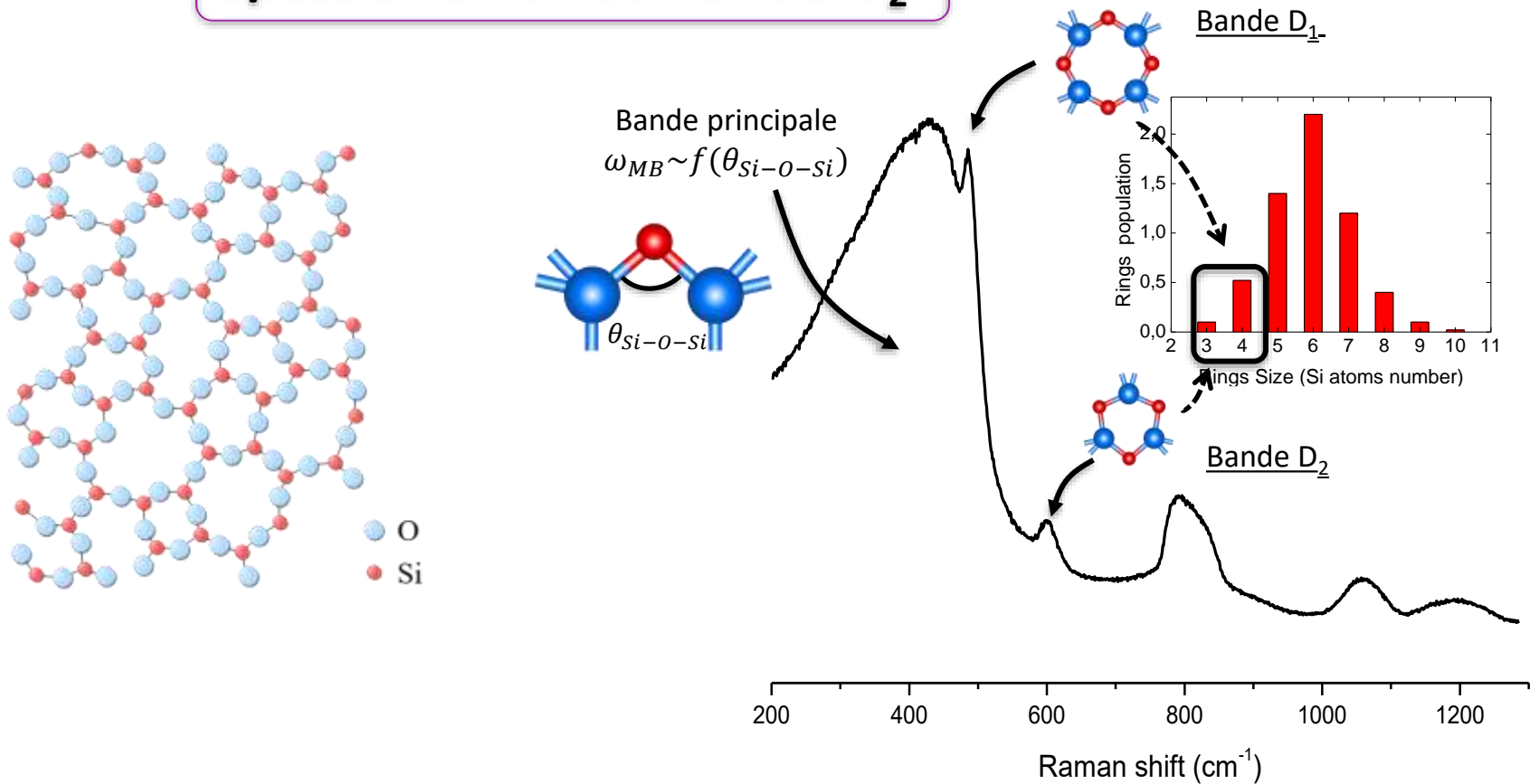
Liaison moléculaire

Exemple

2- Evolution structurale des verres sous pression et/ou température

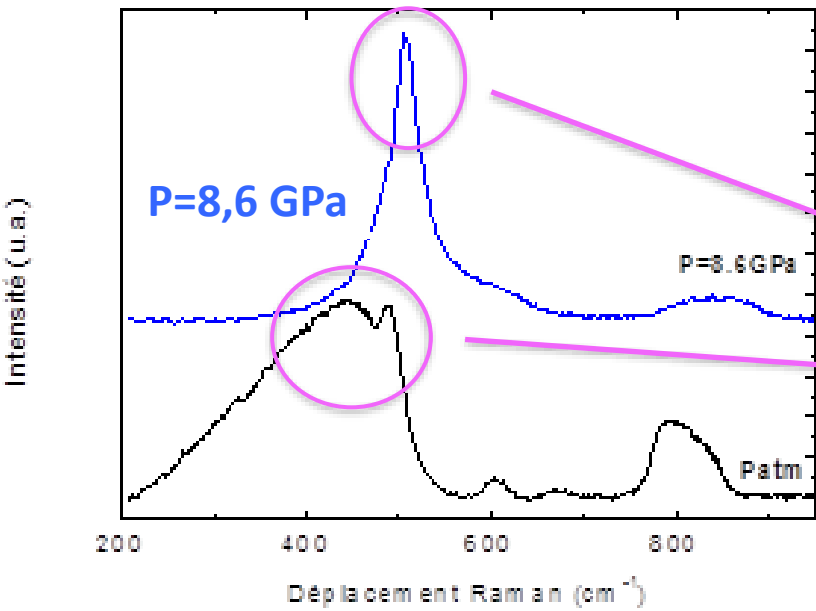
**Cas d'un verre modèle :
Le verre SiO₂ (la silice)**

Spectre Raman du verre SiO₂

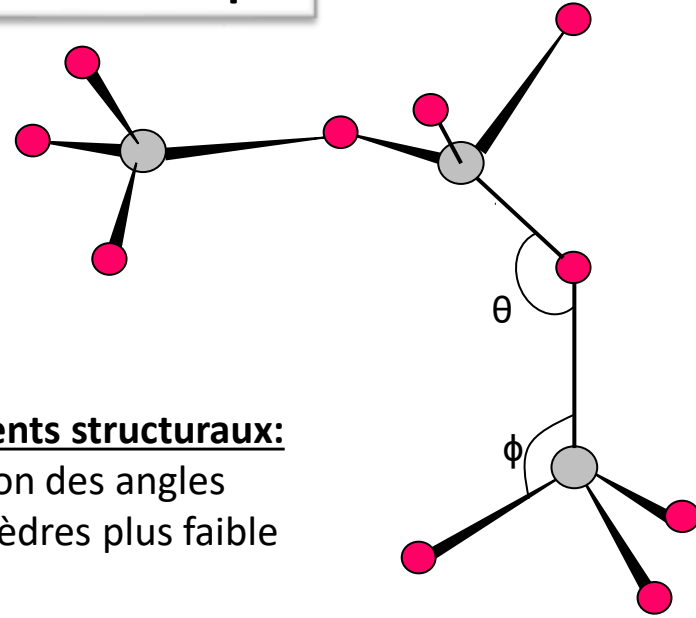


Evolution du spectre Raman sous fortes contraintes :

Bande principale et bandes D1 et D2 , une sonde structurale



Domaine élastique



Réarrangements structuraux:

- ❖ Distribution des angles intertétraèdres plus faible
- ❖ Diminution de θ_m ($144^\circ \rightarrow 136^\circ$)

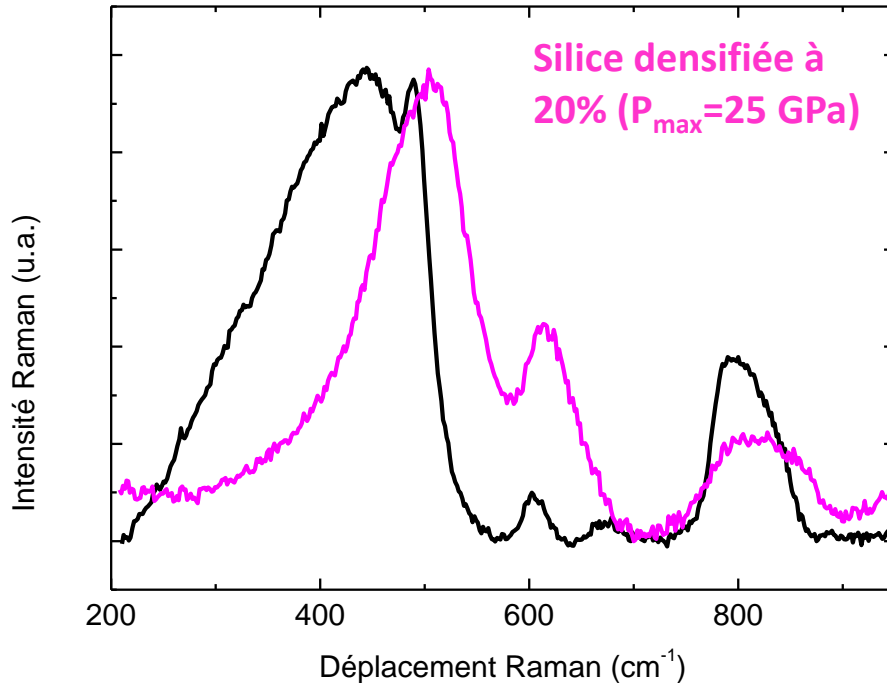
P=8,6 GPa

Bande principale plus étroite

Réversibilité de la compression (8-9GPa)



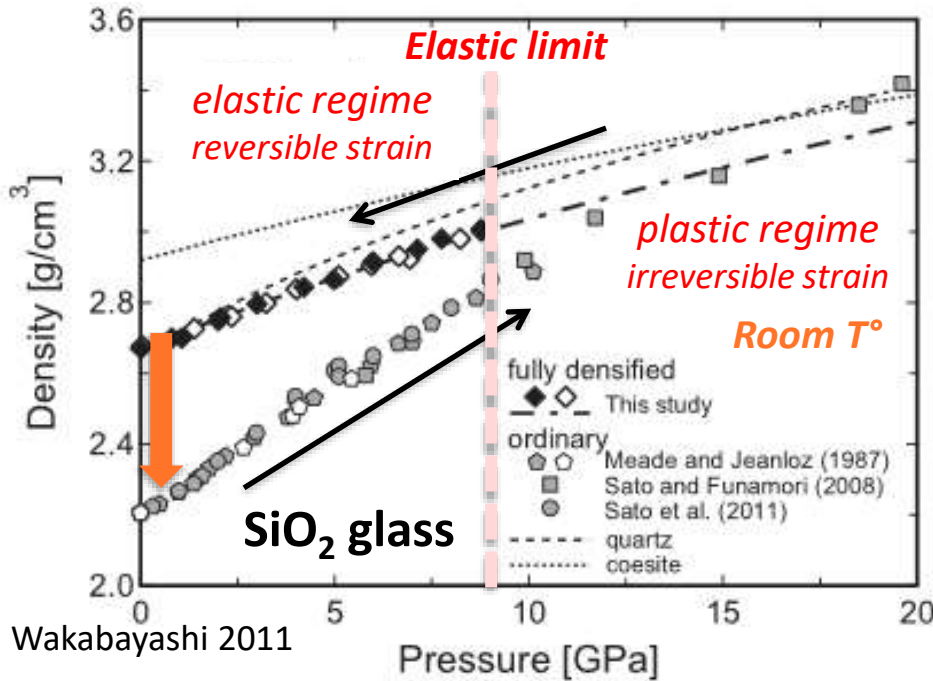
Domaine plastique



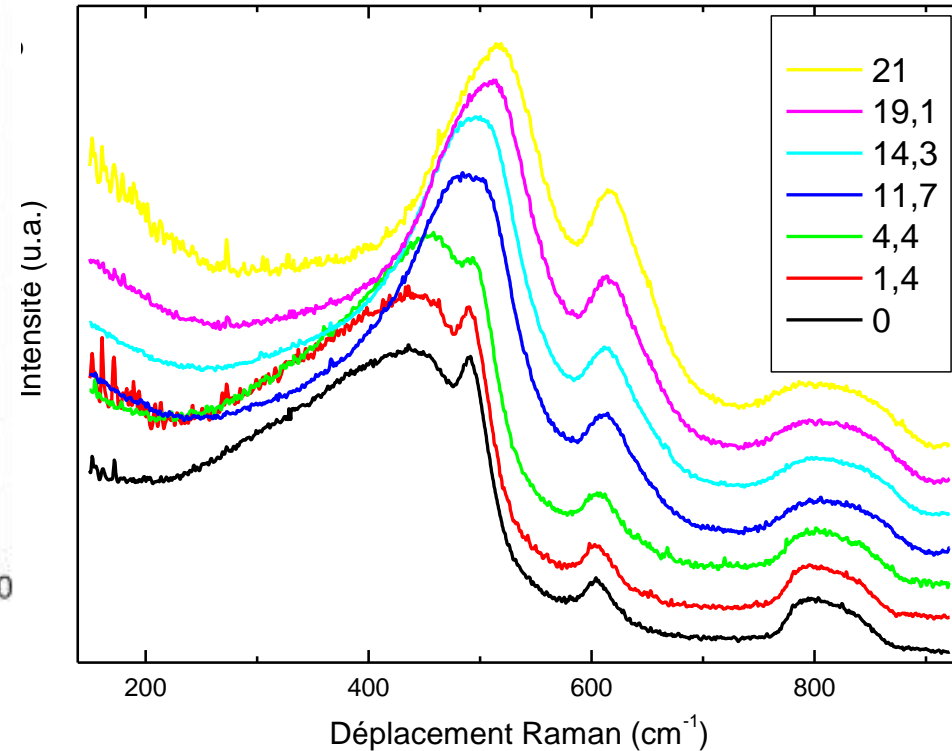
Réarrangements structuraux:

- ❖ Distribution des angles intertétraèdres plus faible
- ❖ Proportion des petits cycles augmente (Hemley1986, Davila2003)
- ❖ Réversibilité du changement de coordinence (Benmore2010, Polski1999)

Densité



Structure



Relation entre Pmax et densité

(T. Rouxel, PRL(2008))

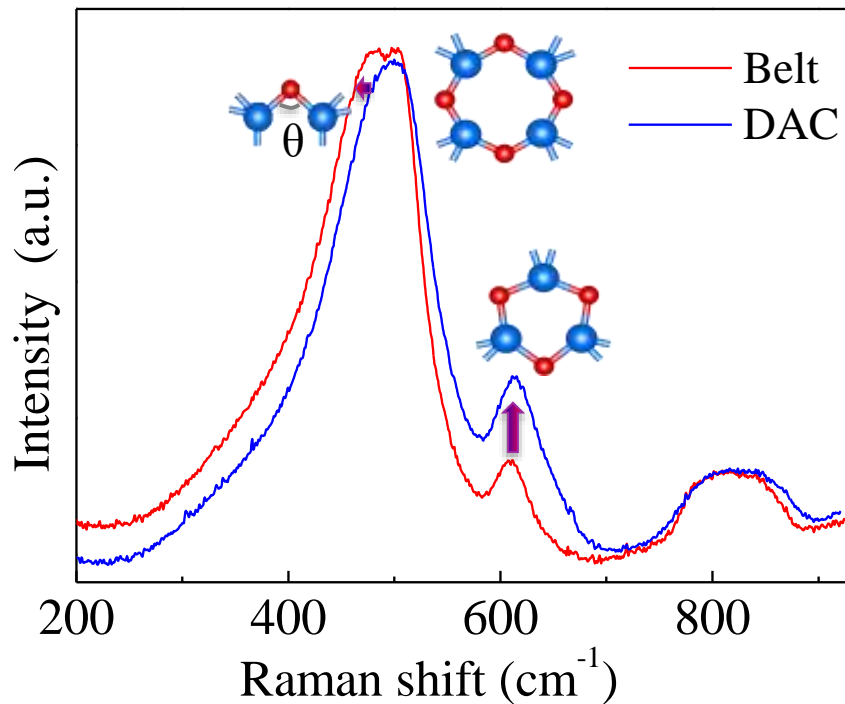
Le taux de densification en fonction de la pression maximale atteinte augmente à partir de 9 GPa et sature au-delà de 20 GPa

Variation progressive de la densité et de la structure avec la pression maximale atteinte

Compression à froid / à chaud

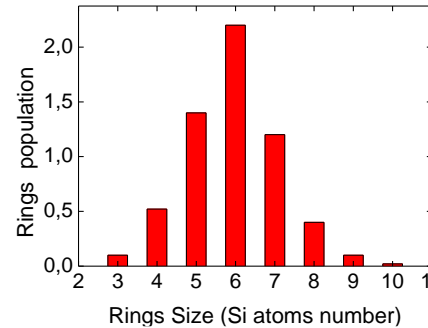
$\rho = 2.5$ densités égales

Belt	P = 5 GPa	T = 750°C
DAC	P = 16 GPa	T = 25°C



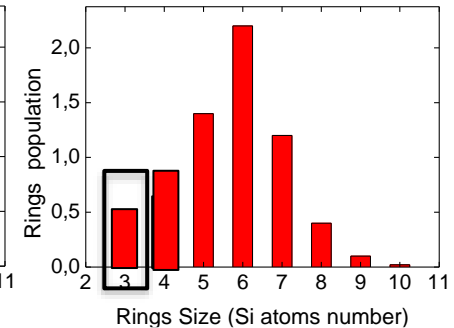
Même densité mais structure significativement différente: statistique des cycles, angles intertétraèdres

Compression à Tg



~ Non modifié

Compression à froid



Augmentation de la population des cycles à 3 tétraèdres



Exploration des mécanismes de relaxation suivant l'histoire thermo-mécanique ?

**Collaboration
S. Le Floch**

a-SiO₂

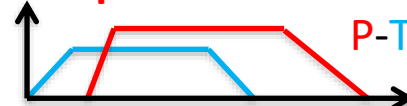
Suprasil 300

Plateforme ILM Lyon



Echantillons macroscopiques

Compression à chaud



Laser



Système chauffant Linkam
Différents isothermes



Echantillons microscopiques

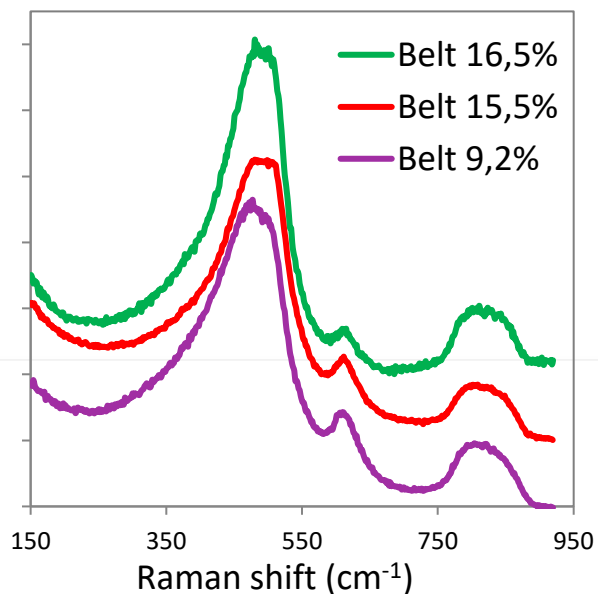
Compression Tamb

$$\rho = f(P_{max}), \text{Rouxel 2008}$$

**Compression
à chaud**

$P_{max} = 5 \text{ GPa}$

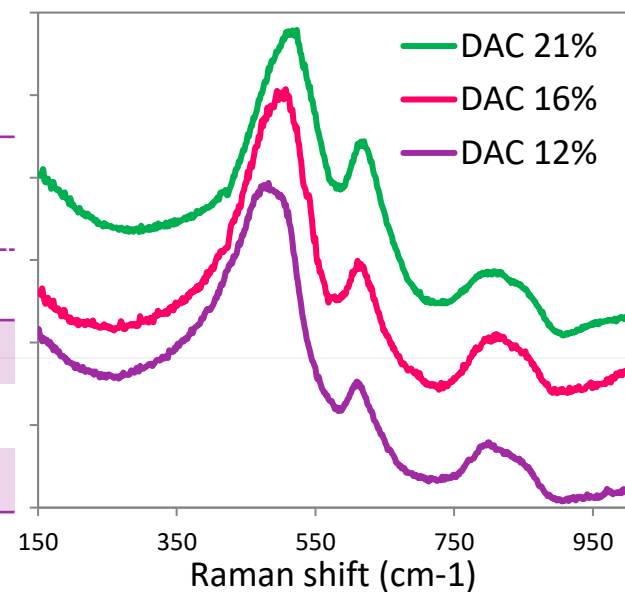
T (°C)	$\Delta\rho/\rho$ (%)
440	9,2
750	15,5
1020	16,5



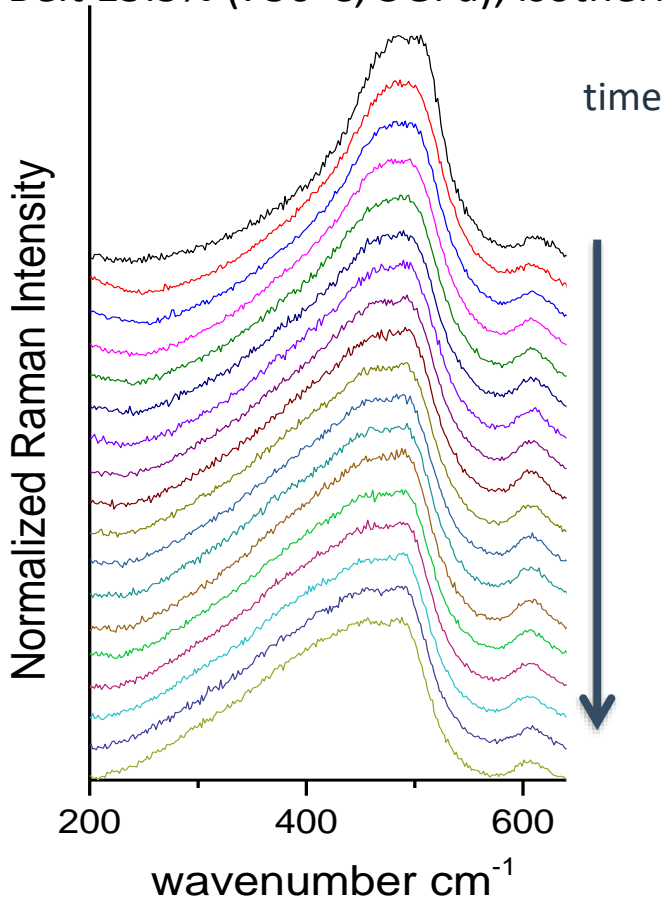
**Compression
T ambiante**

$T_{compression} = 25 \text{ °C}$

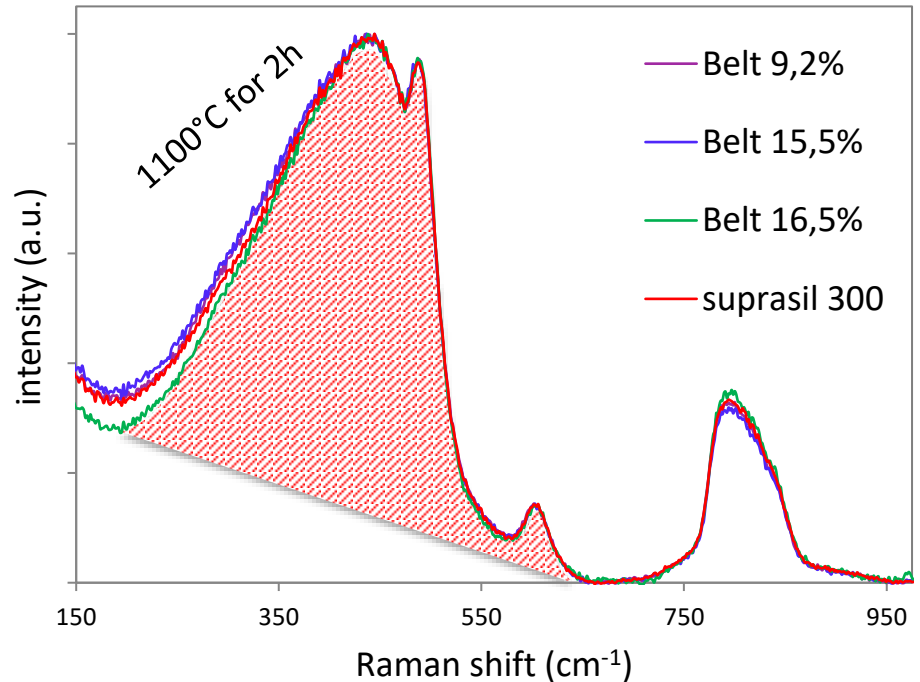
P (GPa)	$\Delta\rho/\rho$ (%)
13,8	12
16	16
25	21



Belt 15.5% (750°C, 5GPa), isotherme à 850°C



≈ retour à un verre SiO₂ non densifié,
dépendance en température et
durée du recuit



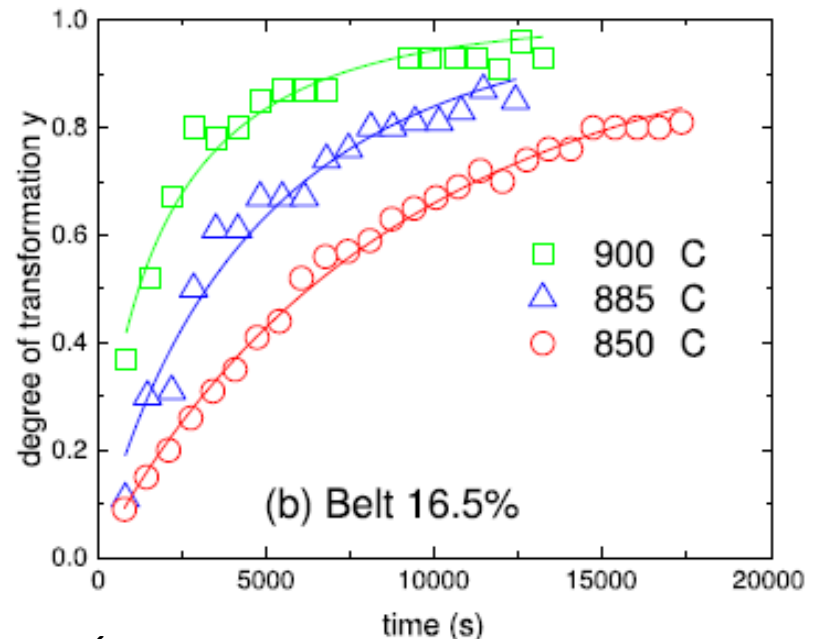
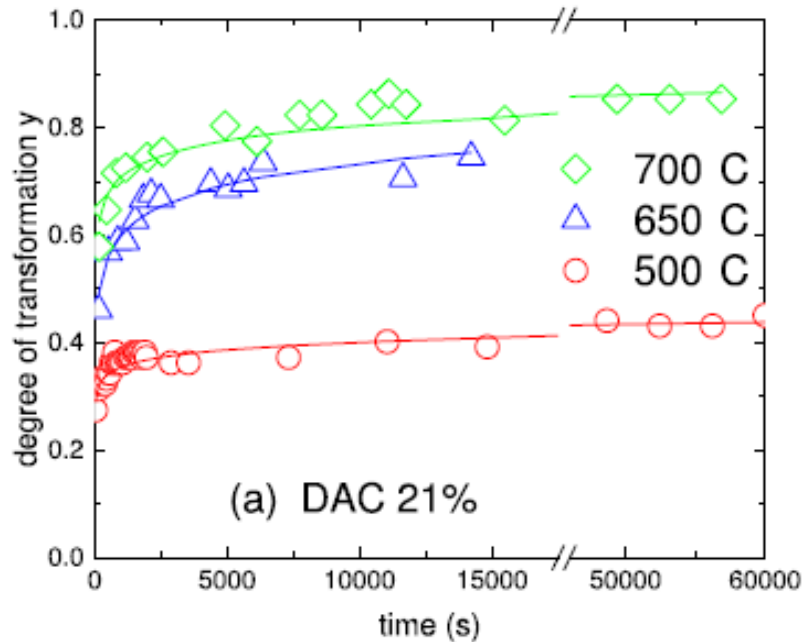
- Analyse quantitative à l'aide du paramètre sigma = **barycentre**
- σ_{min} : silice non densifié
- σ_{max} : échantillons densifiés

Taux de transformation :

$$y = \frac{\sigma_{max} - \sigma}{\sigma_{max} - \sigma_{min}}$$

Deschamps et al. 2013

Taux de transformation pour différentes températures de recuit



Évolution très rapide à une température bien inférieure à T_g

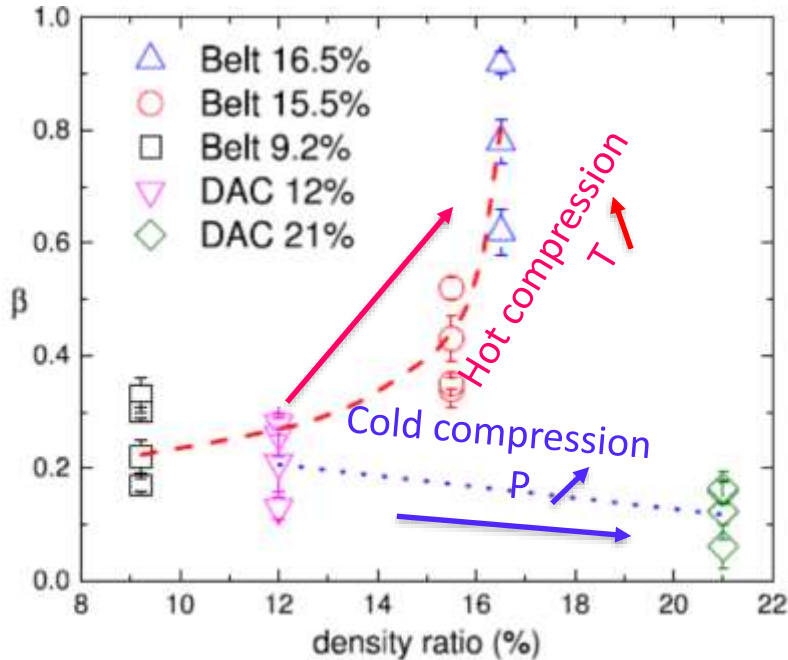
Évolution lente à température plus élevée, mais toujours inférieure à T_g

La transformation atteint l'état de relaxation finale

Ajustement des points expérimentaux avec une fonction exponentielle étirée

$$y = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}}$$

Valeurs de β pour tous les recuits isothermes des échantillons densifiés par Belt et CED



$0 < \beta < 1$: fonction exponentielle étirée

$$y = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

$\beta \nearrow$ avec $T_{\text{compression}}$ \rightarrow Homogène \nearrow

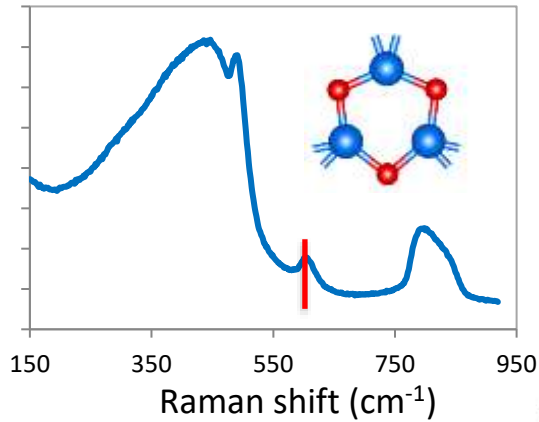
$\beta \searrow$ avec $P_{\text{compression}}$ \rightarrow Hétérogène \nearrow

Echantillons CED (Compression 25°C) :

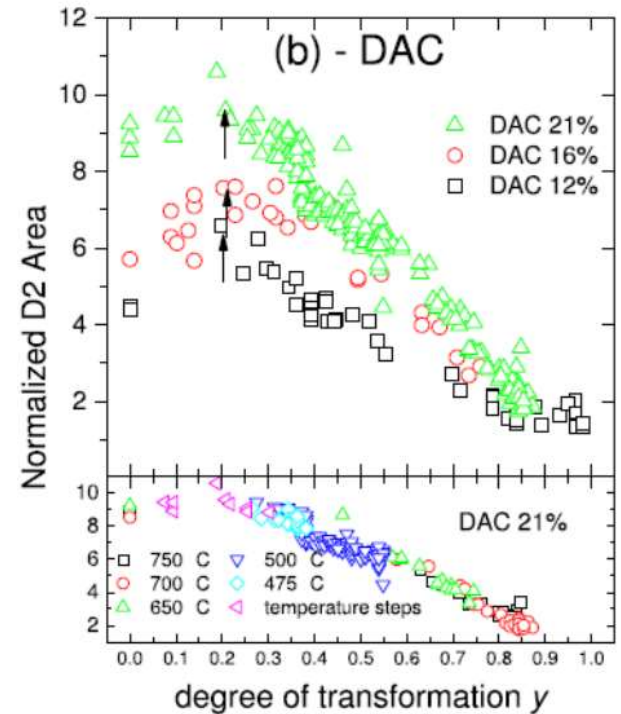
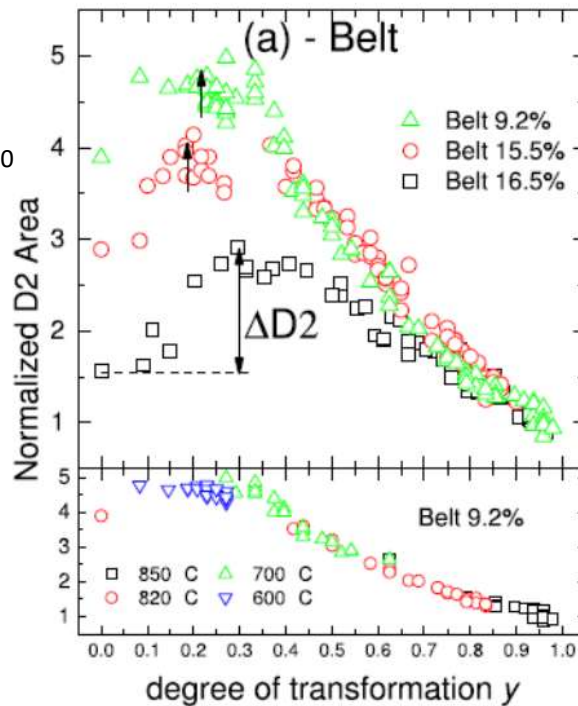
Les contraintes internes élevées sont favorisées à basse température et haute pression.

\rightarrow Stockage d'énergie mécanique (Johari et al. (2014))

Aire de la bande D2 \propto population des anneaux à 3 tétraèdres



Évolution de l'aire de la bande D2 en fonction du taux de transformation



Thèse Antoine Cornet

3- Analyse des verres suite à des essais de micro-indentations ou compression uniaxiale

Comportement mécanique des verres

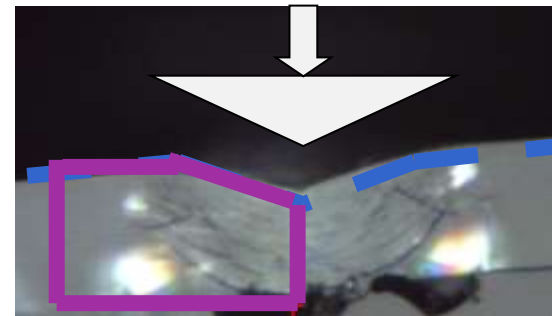
Echelle macroscopique:

le verre est un matériau fragile



Echelle microscopique:

le verre présente des déformations plastiques

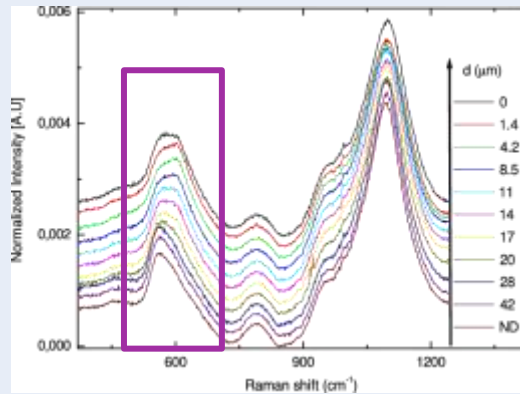


Indentation Vickers

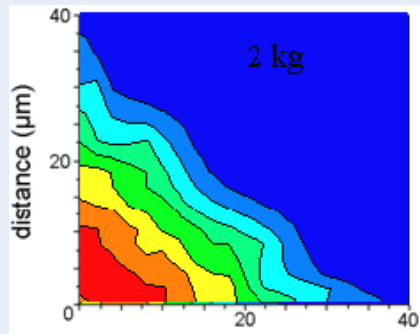
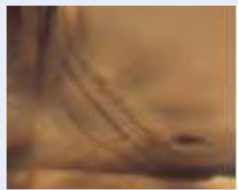
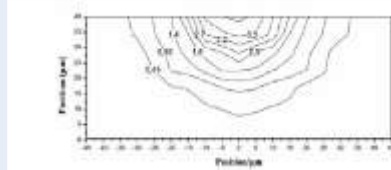
- Mesure des propriétés mécaniques des matériaux
 - ❖ Un cycle charge/décharge localisé appliqué à la surface du matériau.
 - ❖ Observation de sa réponse, à la fois plastique et élastique
 - ❖ **Matériaux fragiles:** la micro-indentation permet d'obtenir **une sollicitation mécanique très localisée** et d'analyser le comportement « plastique »

Etudes antérieures : Etudes Raman sur les indents (cartographie en densité)

Verre à vitre



- Evolution de la bande principale
- Comparaison avec les expériences hydrostatiques
- Cartographie de la pression max atteinte

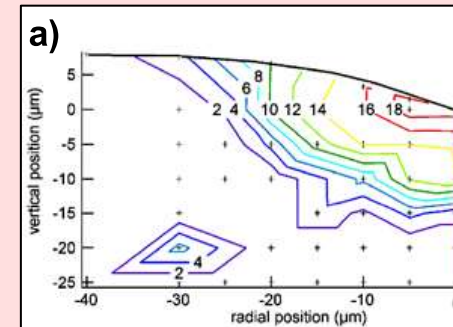
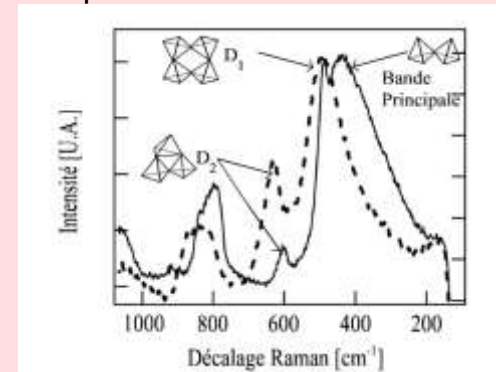


σ (cm ⁻¹)	p_{max} (GPa)	$\Delta\rho/\rho$ (%)
588.0	0	0
589.2	7.6	0.5
590.4	8.4	1.0
591.5	9.1	1.5
592.7	9.9	2.0
593.9	10.6	2.5
595.0	11.3	3.0
596.2	12.1	3.5
597.4	12.8	4.0

A. Kassir-Bodon et al. App. Glass Science 2012

Silice

Déplacement de la bande D2

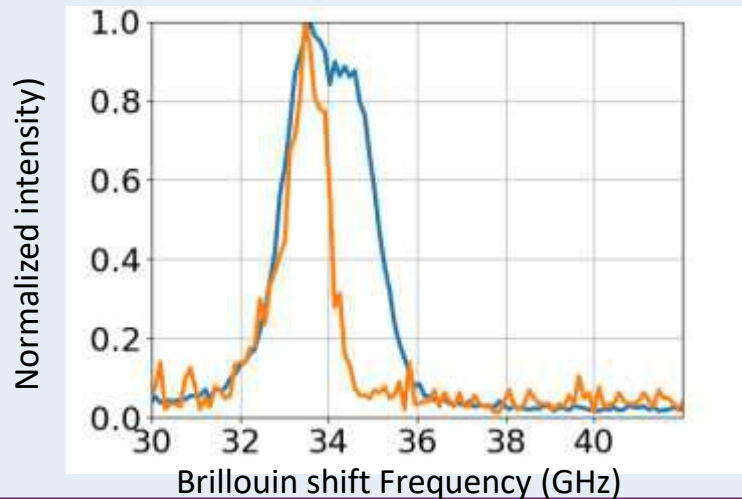
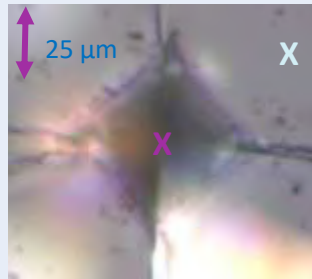


A. Perriot et al. App. Glass Science 2006

Indents sur verre à vitre et silice par diffusion Brillouin, configuration retrodiffusée (A. Berthelot)

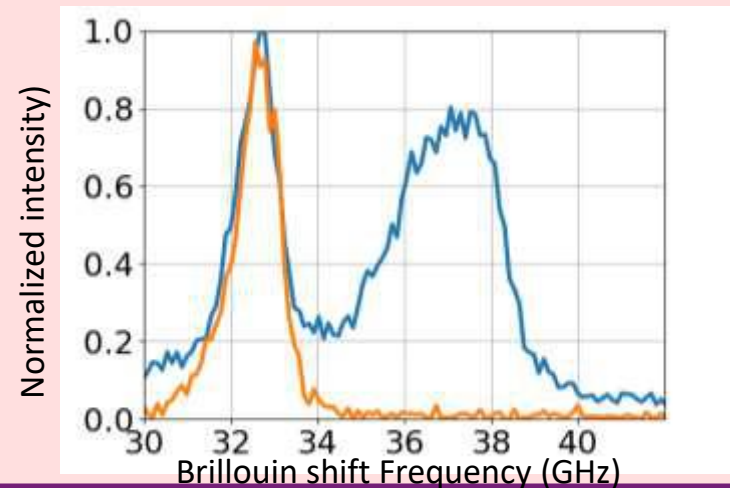
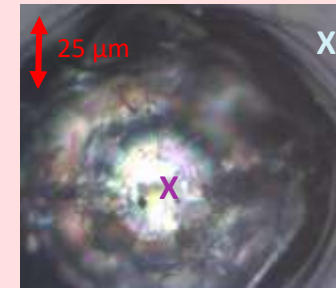
Verre à vitre

Indentation Vickers
Charge=10 N
Composition
SiO₂ 72% CaO 8%
Na₂O 15% MgO 4%
Al₂O₃ 0.5 %



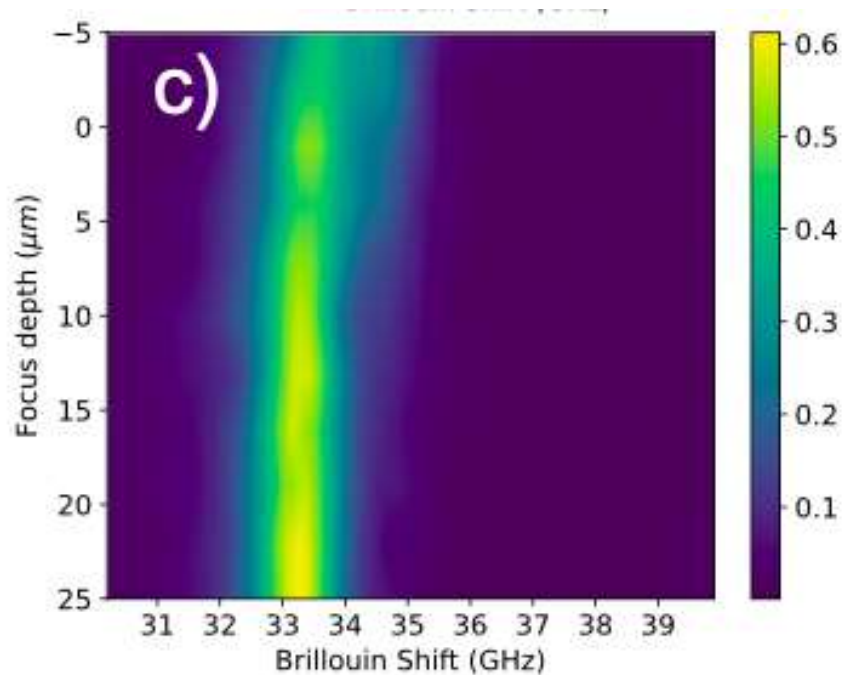
Silice

Indentation Vickers
Load=10 N
Composition Silice

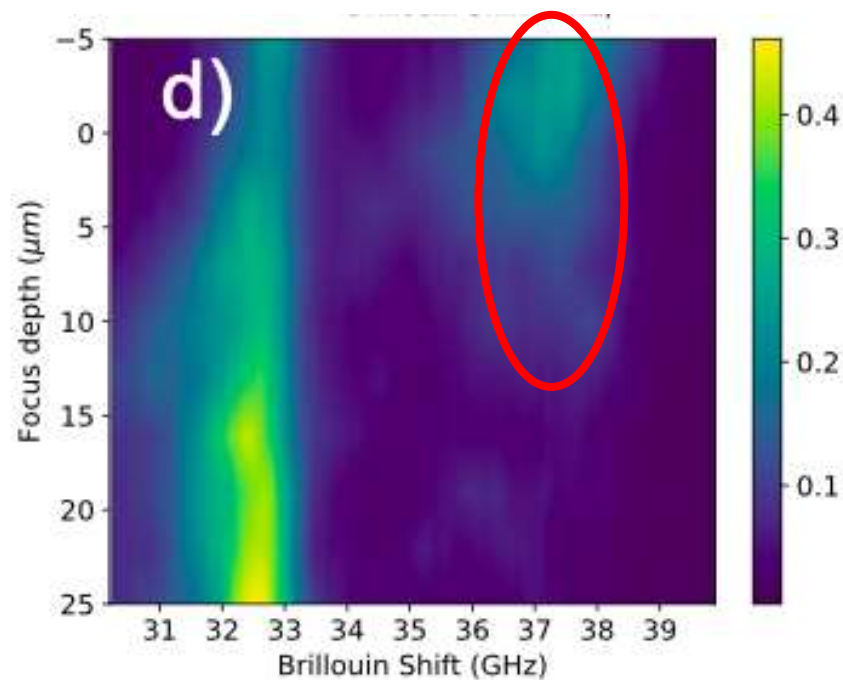


Présence d'une zone densifiée homogène sous l'indent silice

Verre à vitre

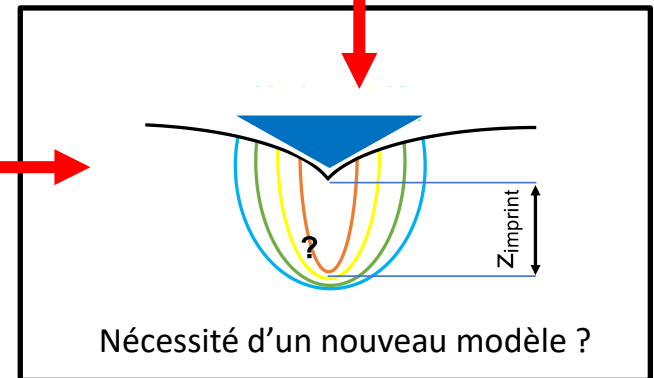
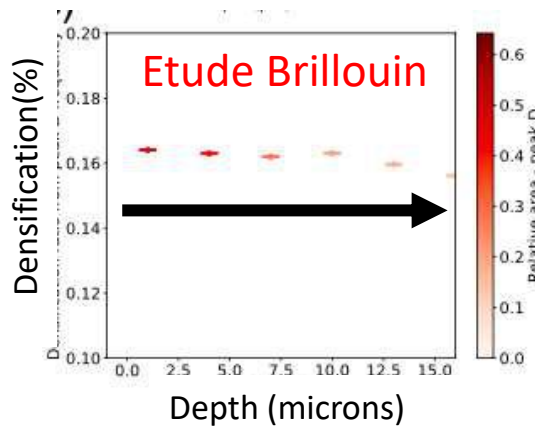
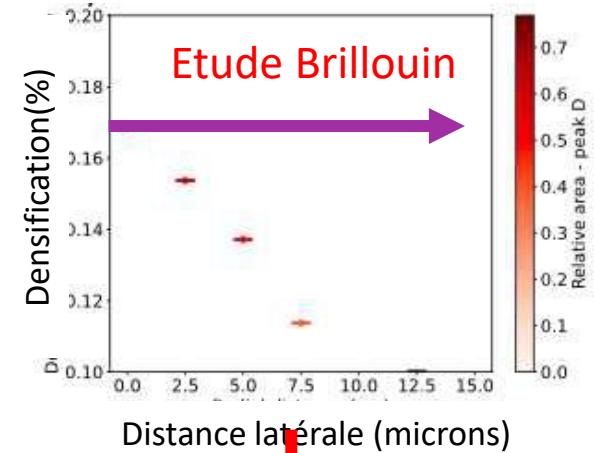
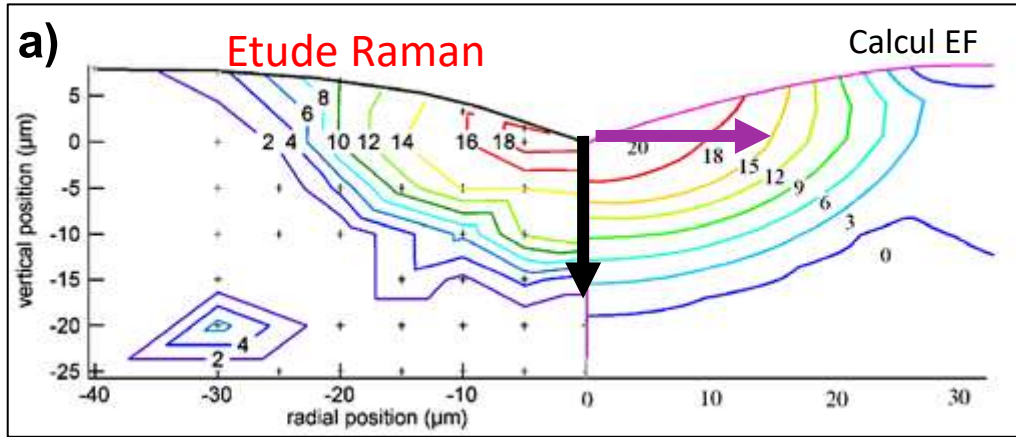


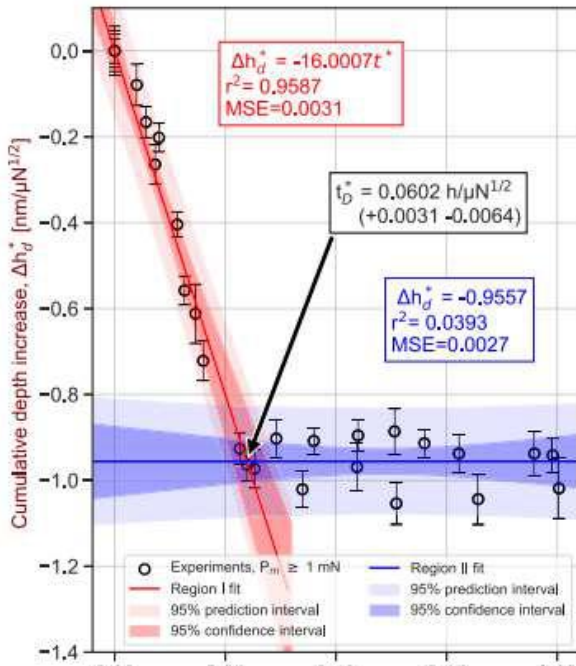
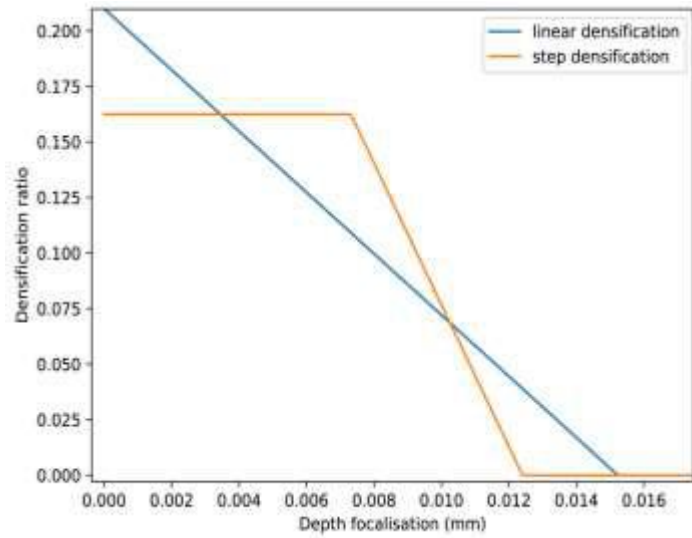
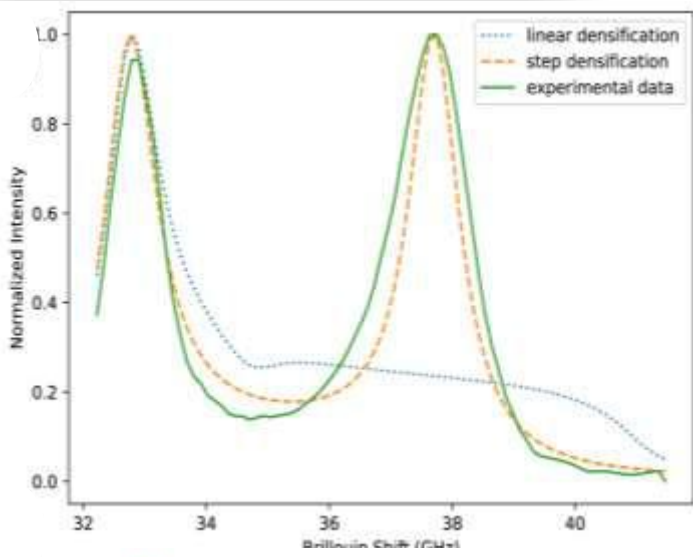
Silice



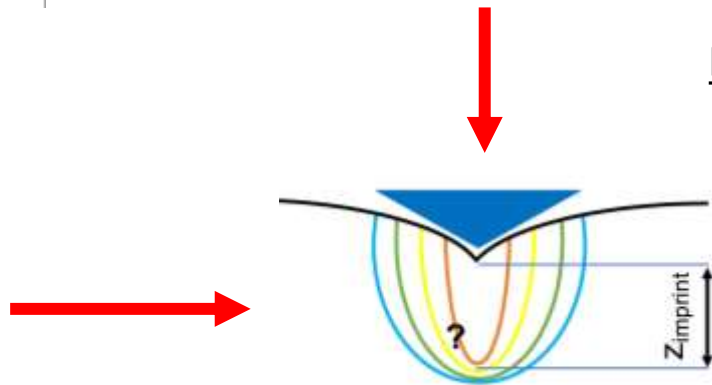
Evolution de la densification : comparaison au modèle

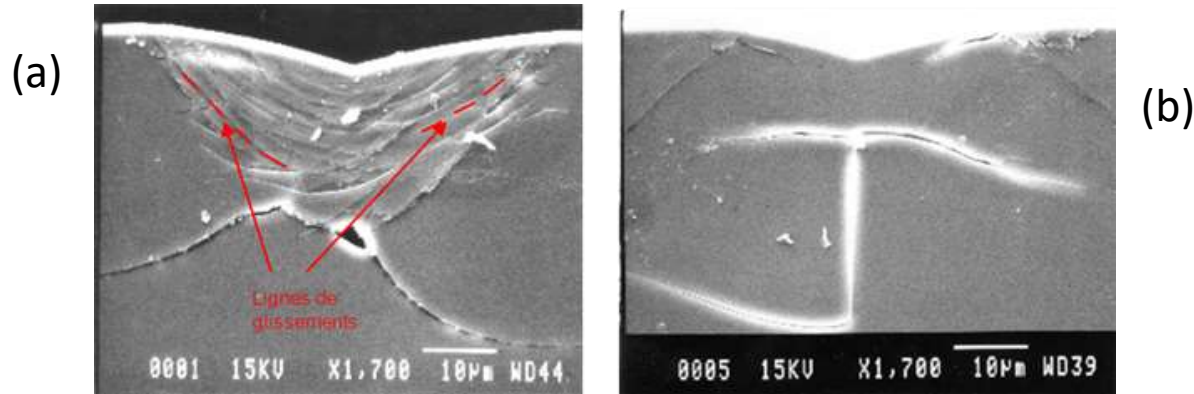
Perriot et al JACS 2006





Profil de densité





Clichés obtenus par microscopie électronique en transmission d'une coupe d'un indent de verre à vitre (a) et de silice (b)
[Perriot JACS 2006, Kassir-Bodon JAGS2012]

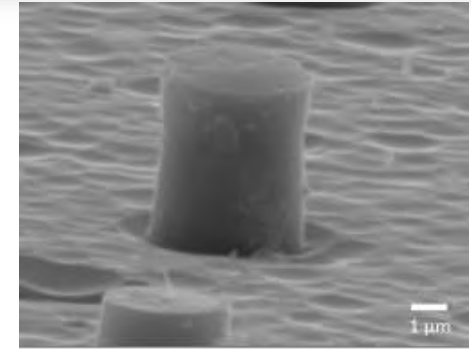
BILAN :

Le verre SiO_2 : forte densification maximale 80% de densification (des 20% hydrostatiques), fractures sous forte charge

Le verre à vitre : faible densification maximale 60% (des 6% hydrostatiques)
Propagation des fractures : zones iso-densité

- Fabrication des micro-piliers

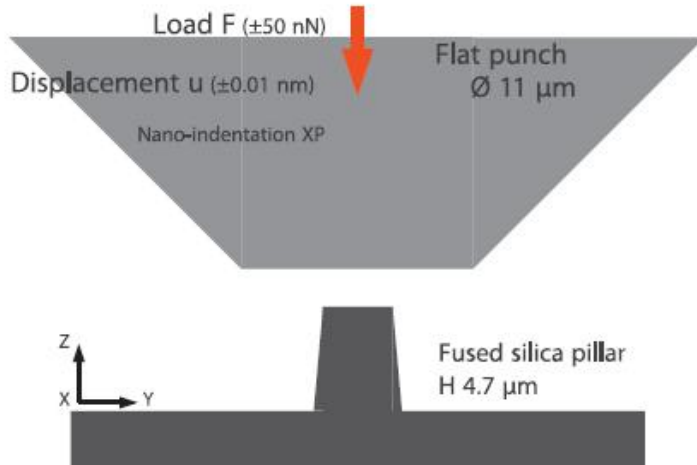
- Dépôt d'un masque de Ni sur une plaquette de silice
- Gravure ionique réactive (RIE) de la silice



H=5 μm
D=3 μm

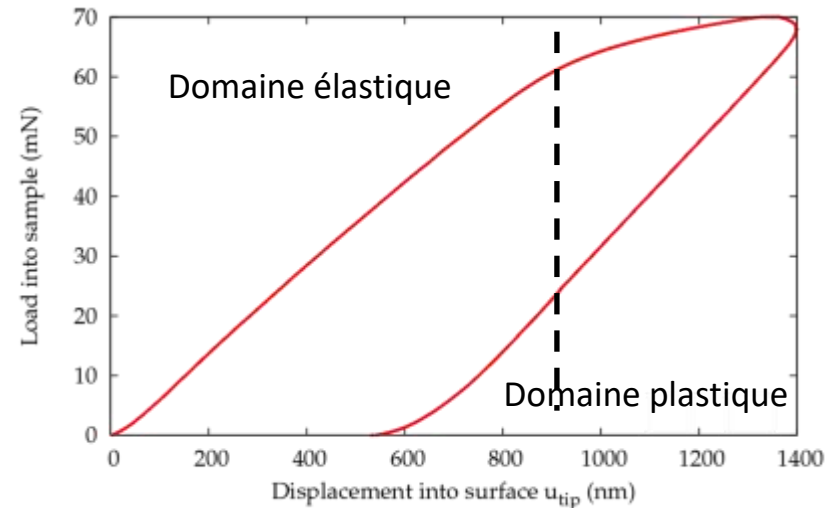
- Compression des micro-piliers

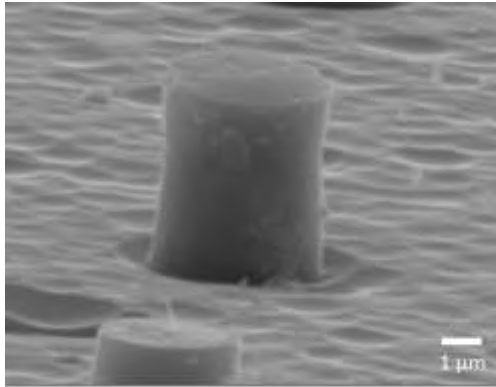
- Rapport d'aspect des micro-piliers optimisés pour éviter l'endommagement lors de la compression
- Chargement: 150-200 mN



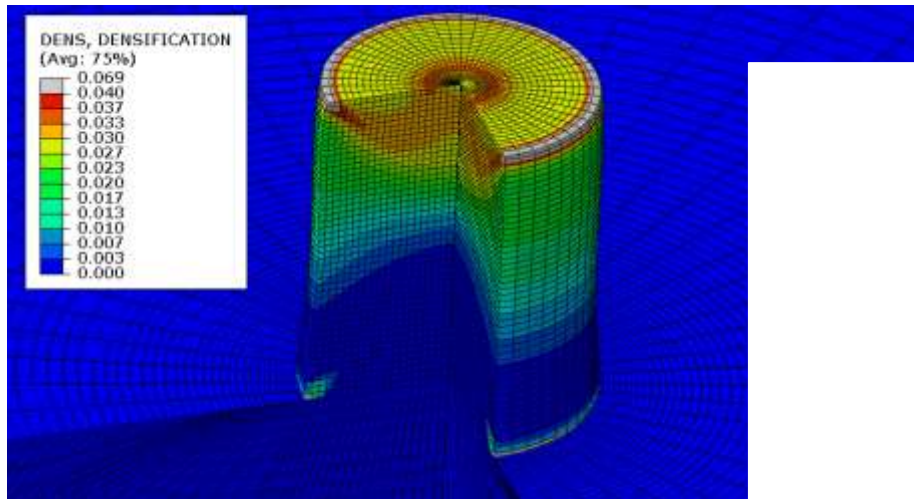
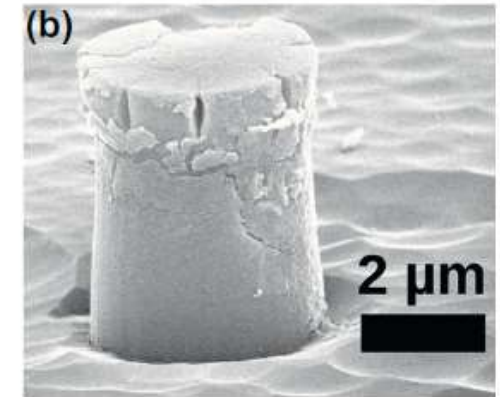
[Lacroix *et al.*, Acta Materialia, 2012]

Courbe charge-déplacement





→
Compression



Cartographie de densité après compression (simulation par éléments finis)

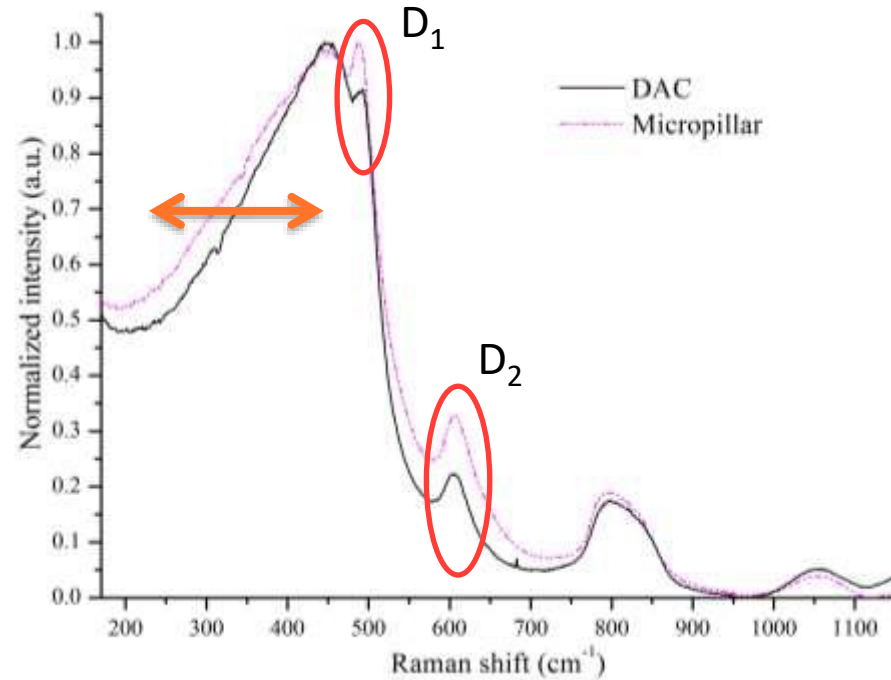
Kermouche et al., Acta Mat. (2016)

Effets du cisaillement sur l'évolution structurale ?

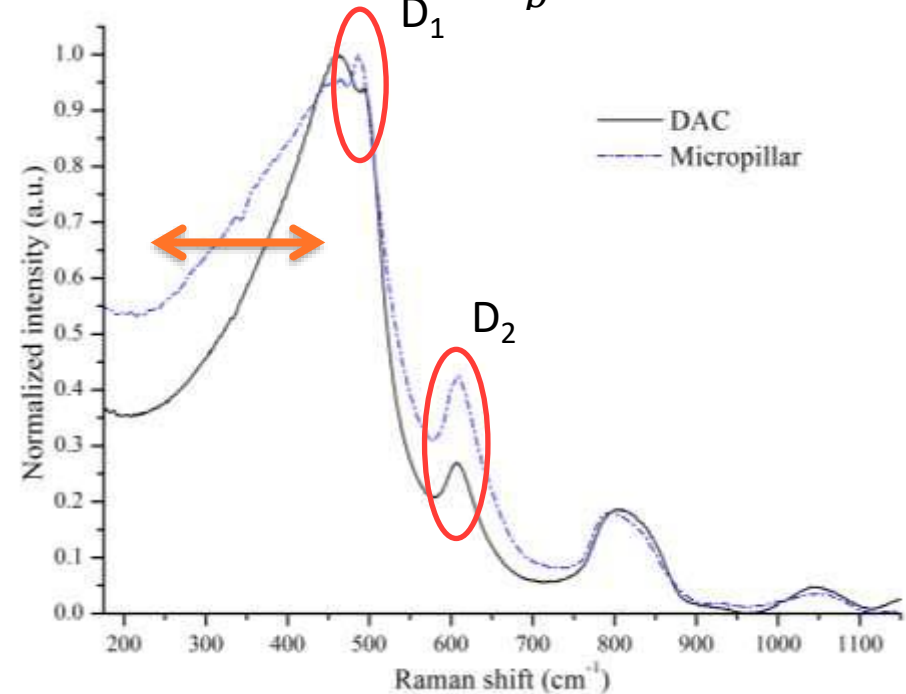
**Collaboration G. Kermouche – Mines St Etienne
(simulations éléments finis)**

Comparaison des spectres Raman micro-piliers compressés et silice compressée par CED

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 4.6 (\pm 0.2)\%$$



$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 6.8 (\pm 0.2)\%$$



L'intensité des bandes D₁ et D₂ est plus importante et la bande principale est plus large suite à une compression « uniaxiale » d'un micro-pilier par rapport à une compression hydrostatique

Evolution de l'aire relative de la bande D₂ en fonction du taux de densification

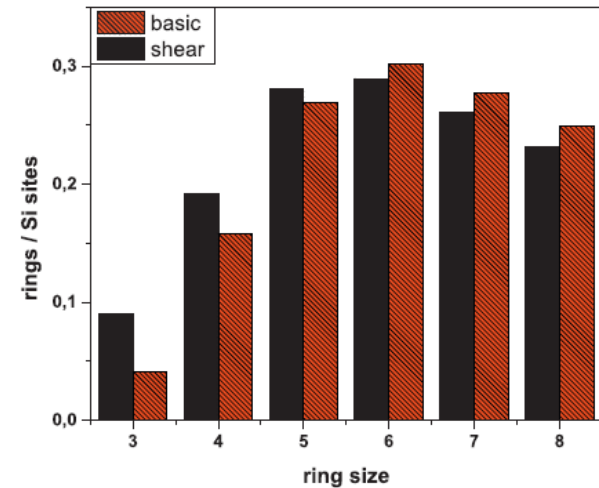
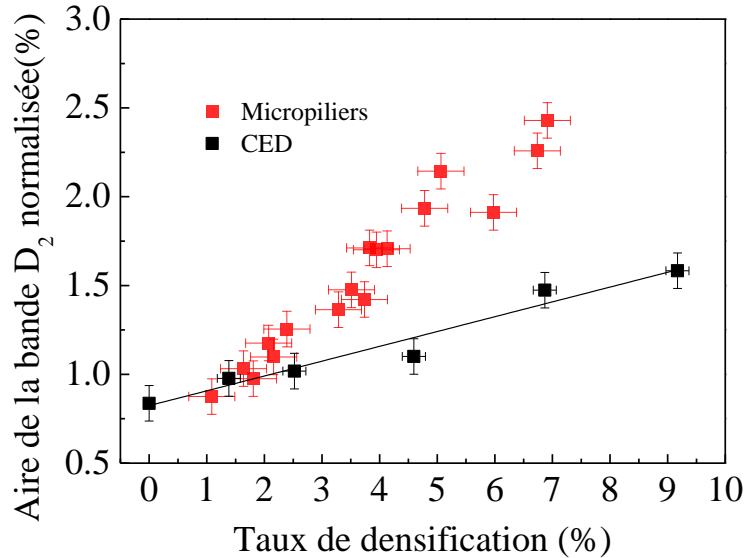


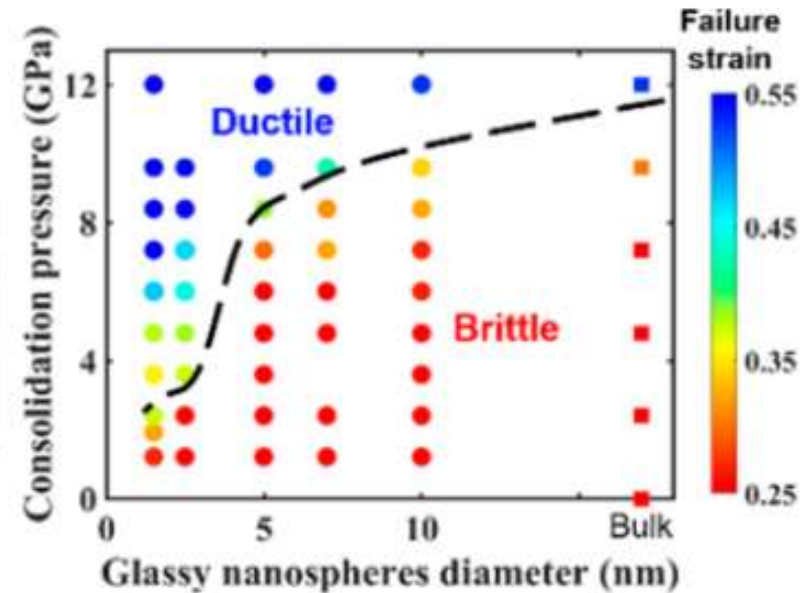
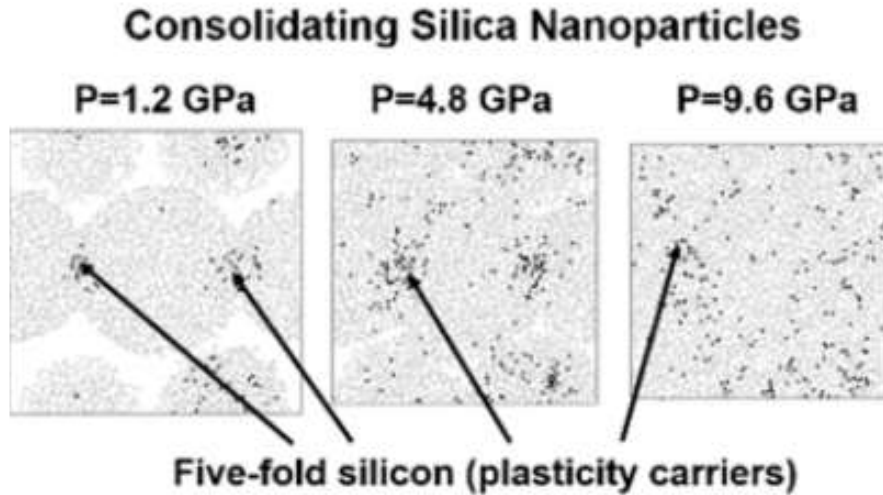
Fig. 2. Ring statistics in a-SiO₂ upon shear. Comparison between the initial distribution of rings (red) and the distribution of rings after the sample entered in the plastic plateau (black). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Detailed analysis of plastic shear in the Raman spectra of SiO₂ glass

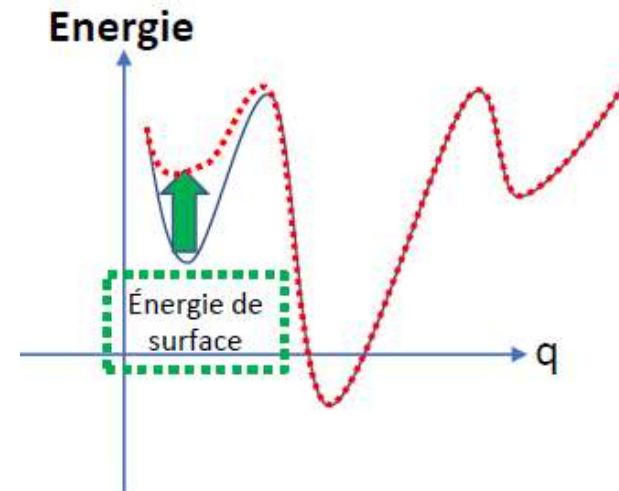
Nikita S. Shcheblanov^a, Boris Mantsi^b, Paolo Umari^{c,d}, Anne Tanguy^{a,*} *JNCS 2015*

Les contraintes de cisaillement favoriseraient la formation de petits cycles

4. Nanoparticules de silice sous pression vers une nouvelle phase amorphe



Y. Zhang et al, Nano Lett. (2019)



Rôle de la surface des nanoparticules sur l'organisation de la structure et la thermodynamique ?

Fortes contraintes mécaniques à la surface des nanoparticules ?

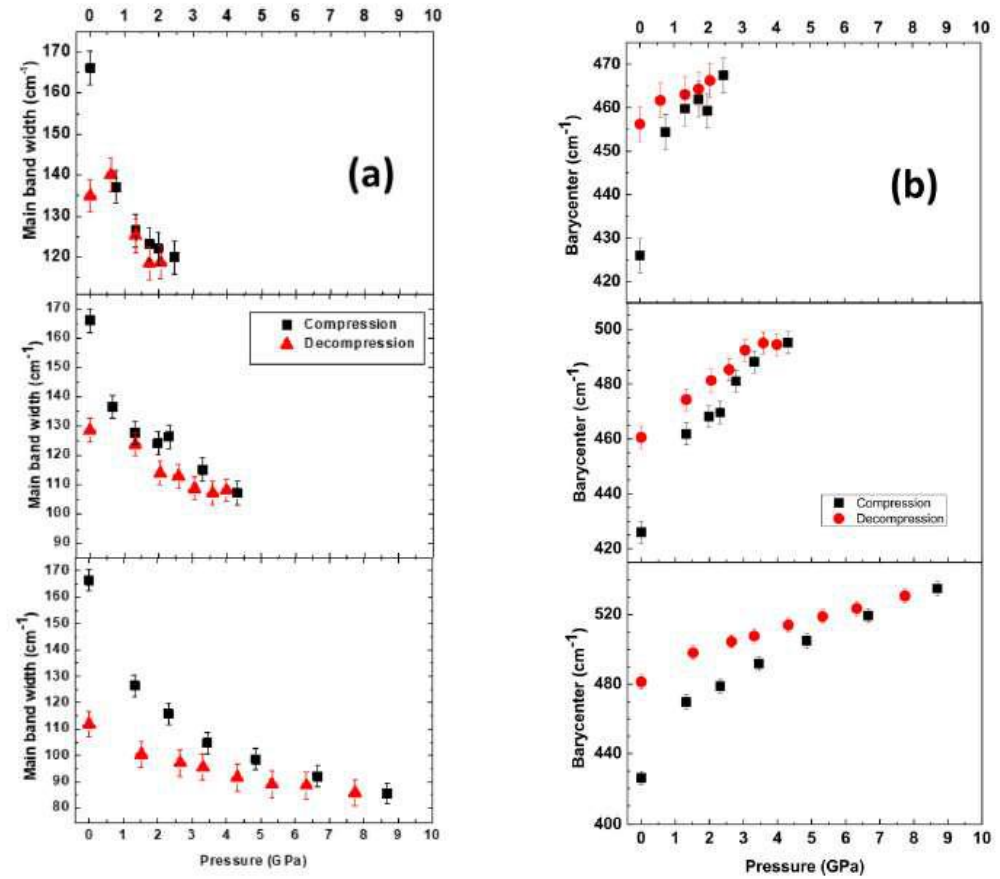
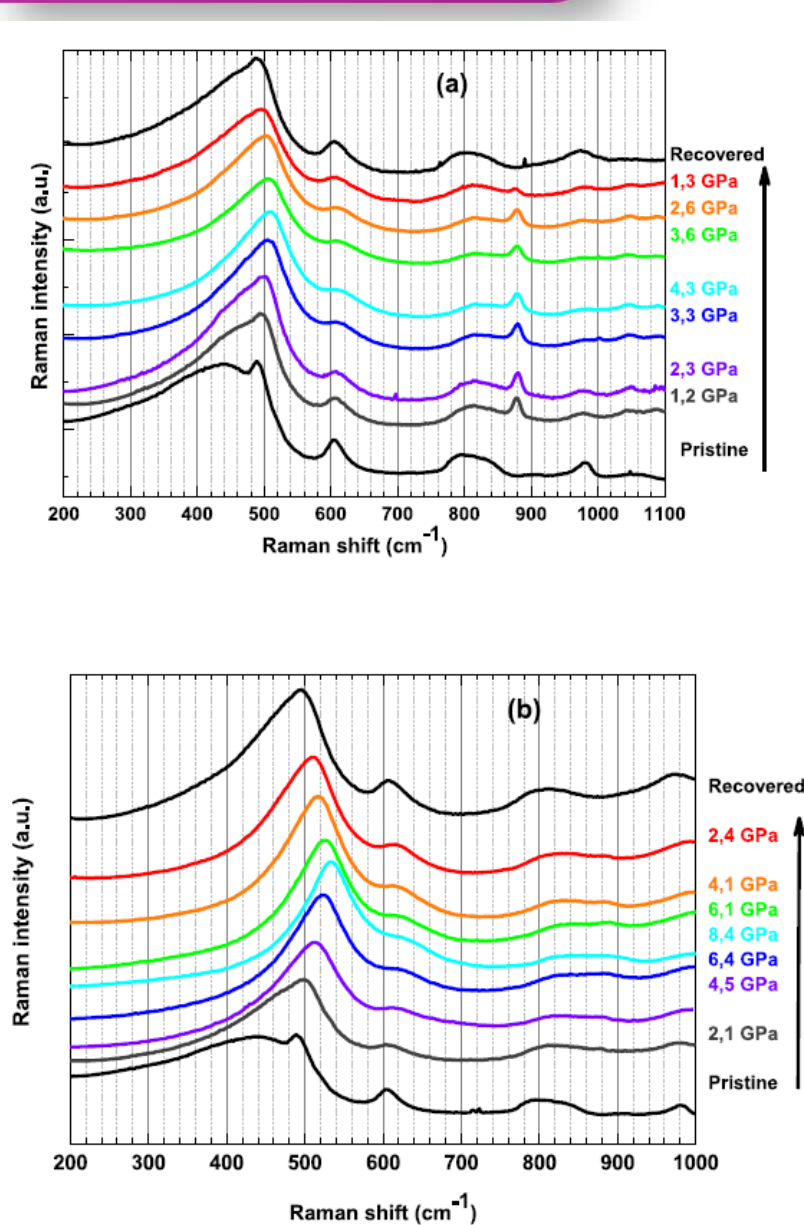
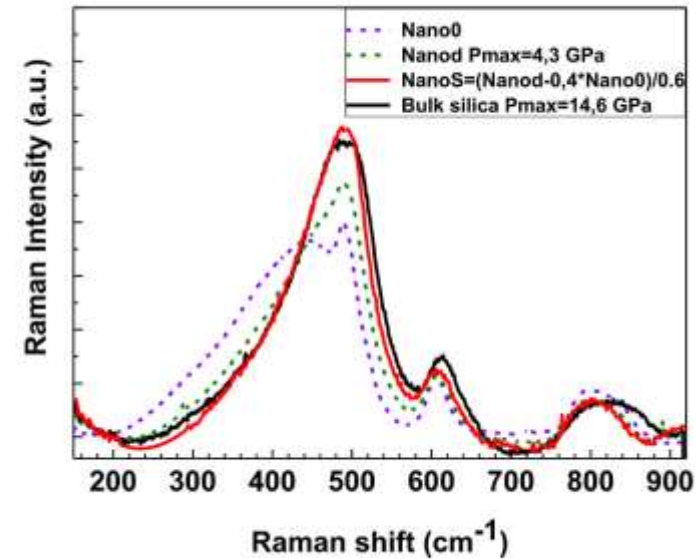
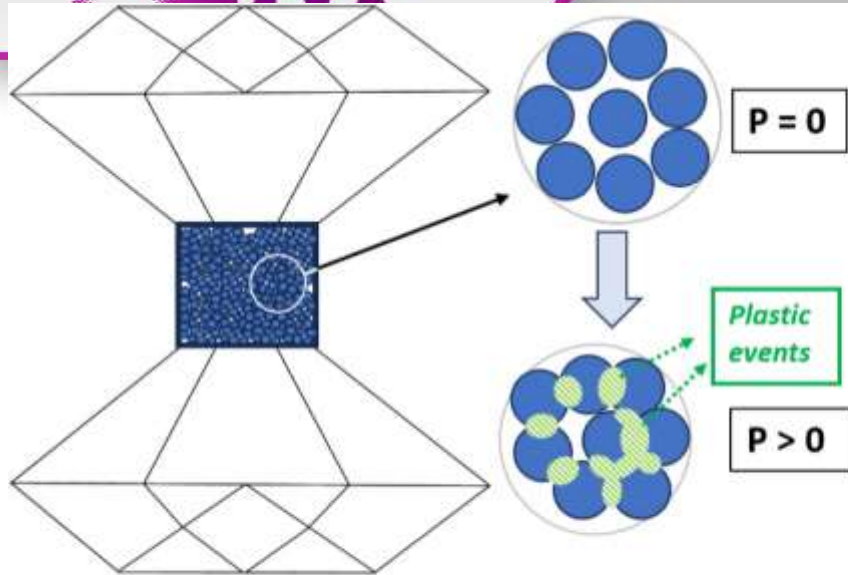


Fig. 3. In situ evolution of (a) Main bandwidth at half height (b) Barycenter of main band, D_1 and D_2 bands, as a function of pressure during compression and decompression, up to 2.5 GPa, 4.3 GPa and 8.7 GPa (see supplemental S3 for more details).

Nanoparticules de 15 nm environ



- Fortes contraintes localisées,
diminution de la limite élastique,
inhomogénéités structurales

- Stabilité thermodynamique ?
- Amélioration de la ductilité ?

Démarrage de la thèse de Tony FACEIRA

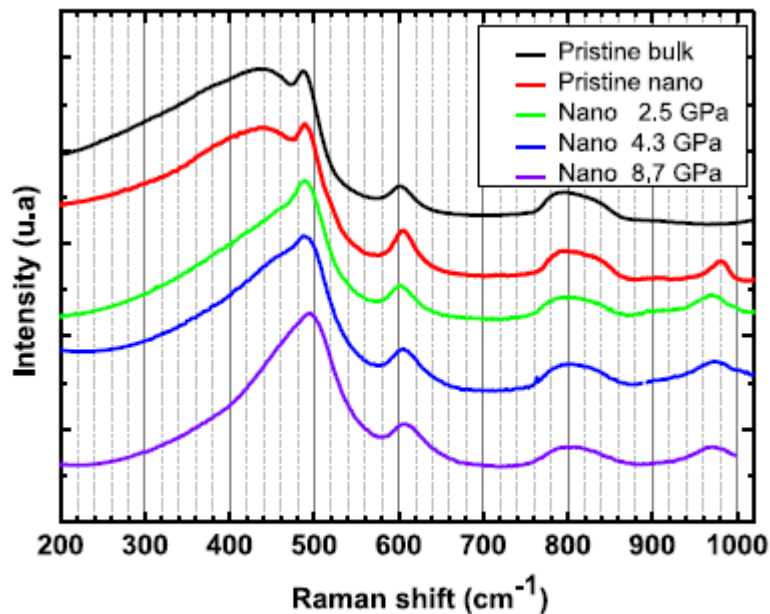


Fig. 1. Ex situ Raman spectra of pristine bulk vitreous silica glass, pristine silica nanoparticles and densified silica nanoglass after a pressure cycle up to 2.5 GPa.

Spectroscopie vibrationnelle:

Hautes pressions:

- sonde in-situ de l'évolution de la structure des verres

Hautes températures :

- Mécanismes de relaxation dans les verres

Sonde locale:

- *Brillouin/Raman*: marqueur de densité locale et de la structure
- *Cartographie*: établir des lignes isodensités, étudier le comportement mécanique du matériau
- Effets du cisaillement sur la structure du verre