

# Propriétés élasto- visco-plastique des verres en température

Yann Gueguen

Institut de Physique de Rennes  
(IPR UMR UR1-CNRS 6251)

Département Mécanique et Verres



## Visco-plastique?

Guerre de chapelles...

### Plasticité:

Déformation  
permanente à seuil  
de contrainte

### Inélasticité:

Déformation  
permanente

### Plasticité:

Déformation  
permanente

VS

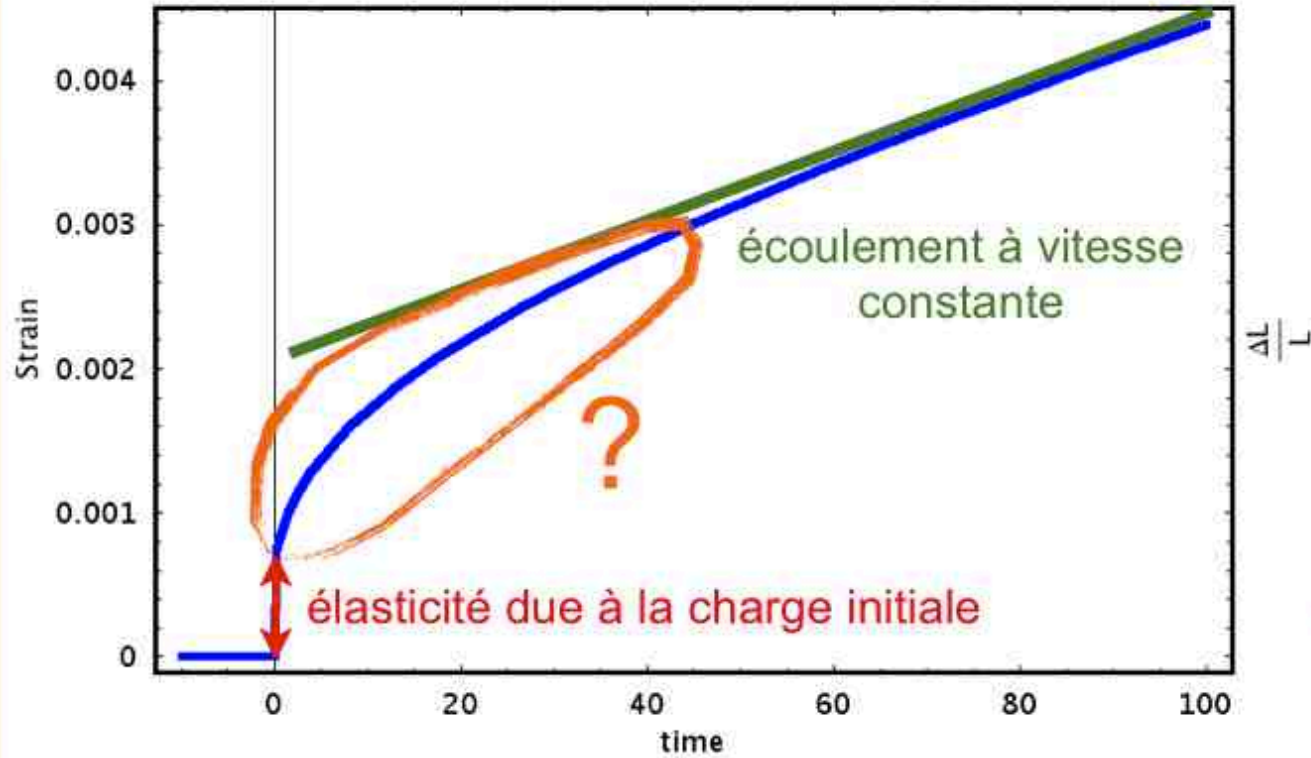
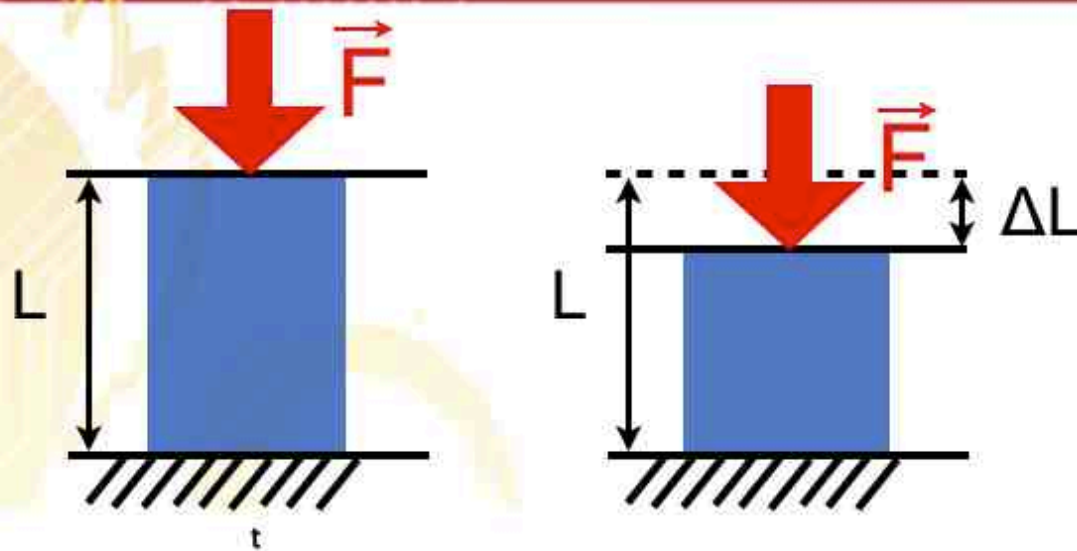
**Communauté verrière:** visco-élasticité = déformation permanente ou non, dépendante du temps

Communauté des polymères: visco-élasticité = déformation réversible dépendante du temps

Visco-élasticité



# Rappel (de ce matin)



$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{3\eta}$$

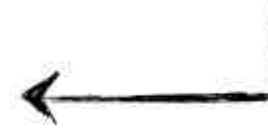
$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\sigma}{E}$$

# Rappel (de ce matin)

Viscoélasticité = **élasticité** + **viscosité** + "autre chose"



qu'est-ce que c'est?  
que peut-on en apprendre?  
comment?



*viscosité*

écoulement newtonien

$$\dot{\epsilon}_\eta = \frac{\sigma}{\eta}$$

+

*élasticité*

loi de Hooke

$$\epsilon_e = \frac{\sigma}{\mu}$$

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_\eta \rightarrow \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_\eta$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{\mu} + \frac{\sigma}{\eta}$$

$$\sigma = \sigma_0 \rightarrow \epsilon(t) = \sigma_0 \left( \frac{1}{\mu} + \frac{t}{\eta} \right)$$

complaisance  $J(t)$

$$\epsilon = \epsilon_0 \rightarrow \sigma(t) = \epsilon_0 \mu \exp\left(-\frac{t \mu}{\eta}\right)$$

module de relaxation  $G(t)$



- Généralités
- Principe de superposition de Boltzmann
- Complaisance de fluage et module de relaxation
- Spectroscopie mécanique
- Structure vs. DMA



# Généralités

## Elasticité vs. écoulement visqueux

élasticité = réversible (pas de dissipation)

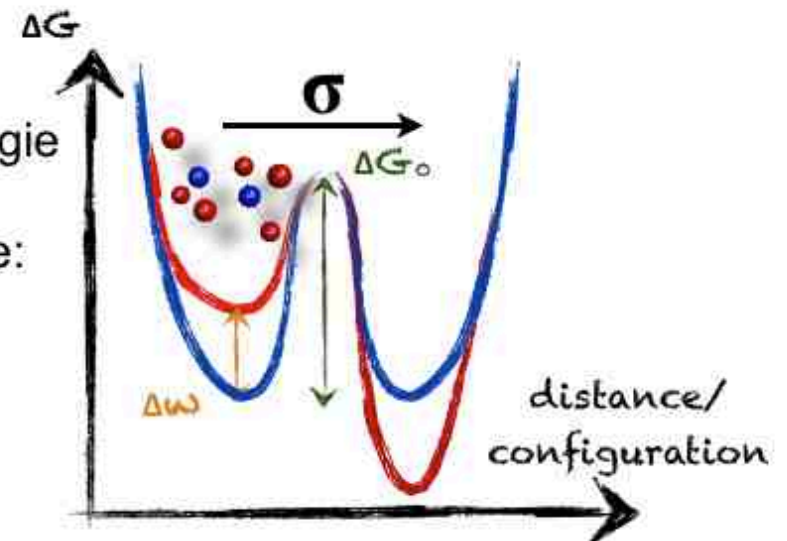


écoulement visqueux = irréversible (dissipation)



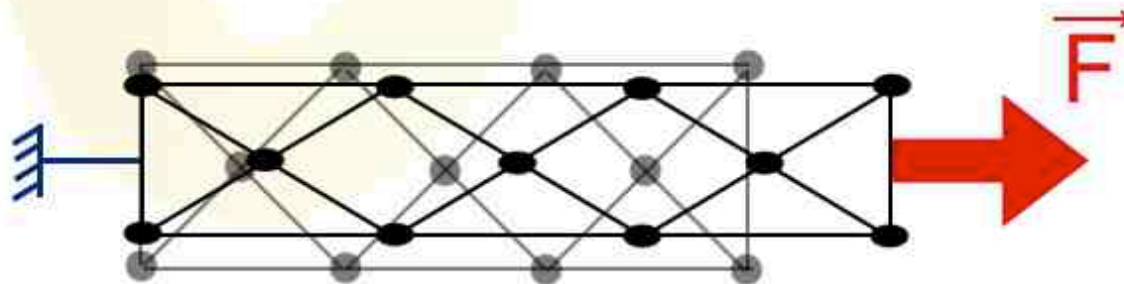
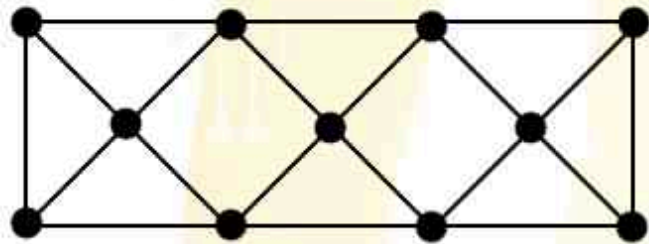
### dissipation?

des atomes ou groupes d'atomes dissipent l'énergie mécanique qu'ils stockaient pour modifier leur arrangement, leur position de manière irréversible: ils franchissent une barrière d'énergie

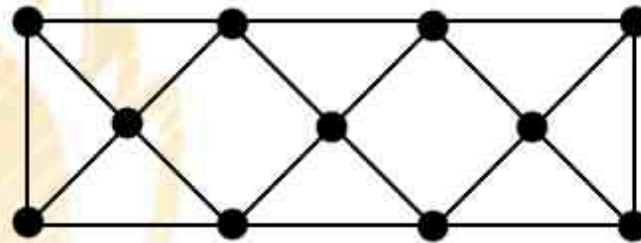


# Généralités

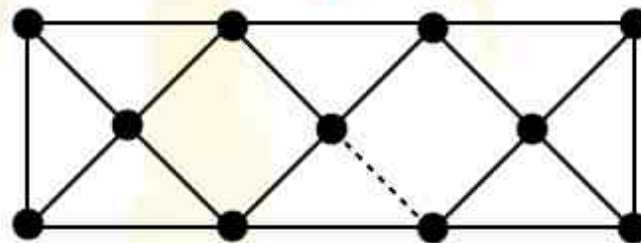
Analogie: structure atomique/treilli







«*local relaxation event*» (LRE)  
l'énergie mécanique stockée est dissipée  
localement



= une poutre ne supporte plus  
(ou supporte moins) de charge



la force est imposée

les autres poutres supportent  
plus de force, se déforme plus:  
*fluage*



la déformation est imposée

le treilli a moins de poutre qui  
reprennent la charge, il est moins  
rigide, la force pour imposer la  
déformation diminue: *relaxation*



En terme d'énergie?

**Relaxation** (*déf. constante*): on fournit une énergie initiale ( $E_{meca}/V = \frac{1}{2}\sigma\epsilon$ ) que le matériau dissipe

**Fluage** (*cont. constante*): on fournit une énergie mécanique qui est maintenue constante par le travail des forces extérieures

$$W = F \times dl$$

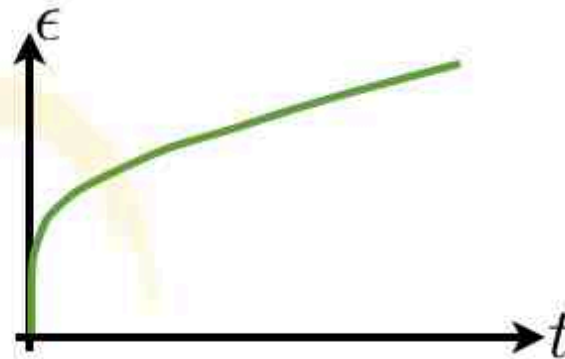
l'énergie fournie pour compenser la dissipation vient du travail de la force de fluage

## Fluage et relaxation

Contrainte constante: fluage  $\sigma = \sigma_0$

$$\epsilon(t) = \sigma_0 J(t)$$

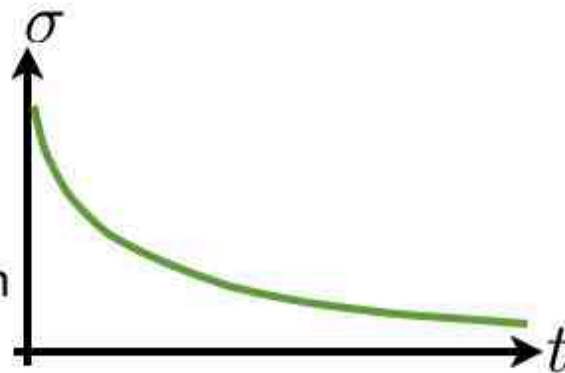
complaisance  
de fluage



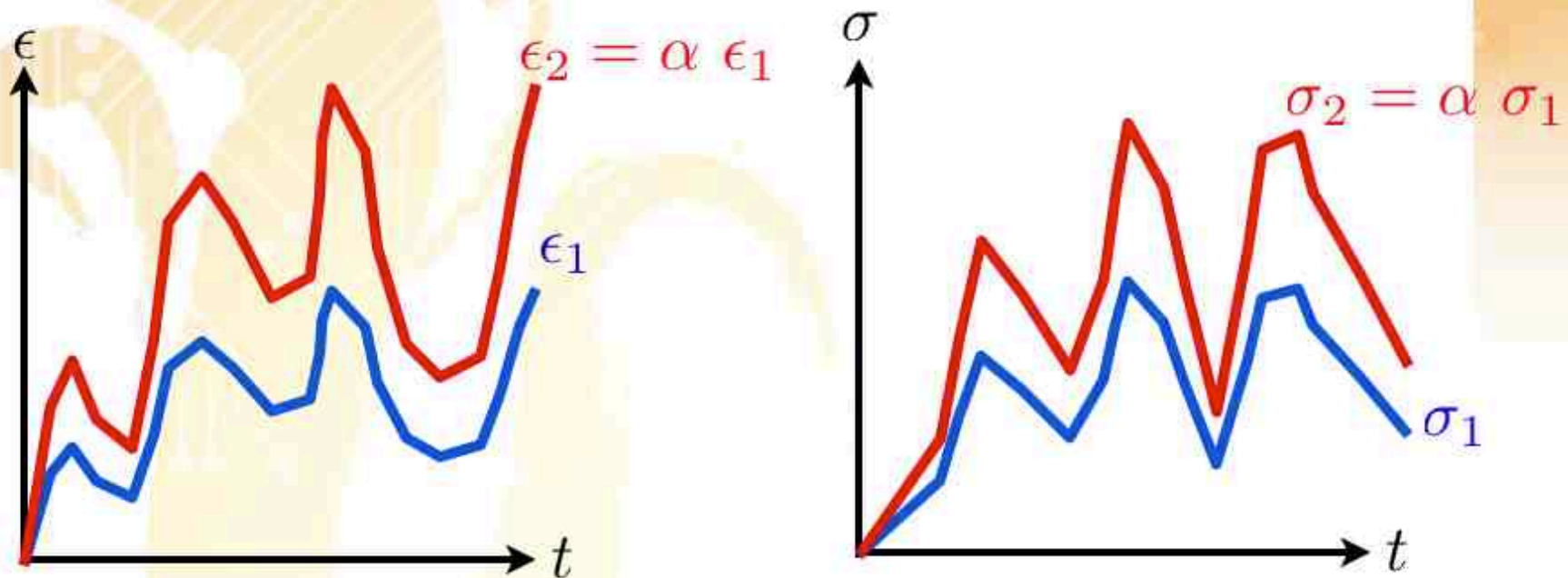
Déformation constante: relaxation  $\epsilon = \epsilon_0$

$$\sigma(t) = \epsilon_0 G(t)$$

module de relaxation



## Viscoélasticité linéaire



$$\sigma(\alpha \epsilon(t)) = \alpha \sigma(\epsilon(t))$$

si l'histoire de la déformation augmente d'un facteur  $\alpha$ , la contrainte augmente de ce même facteur (et inversement)

linearité (*viscoélasticité linéaire*)

$$\frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} = G(t) \quad \forall \epsilon_0$$

$$\frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} = J(t) \quad \forall \sigma_0$$

La «linéarité» ne signifie pas que la déformation évolue linéairement avec le temps!

Le régime primaire de fluage n'est pas un effet de non-linéarité (d'écoulement non-newtonien)!!





# Principe de superposition de Boltzmann

# Principe de superposition



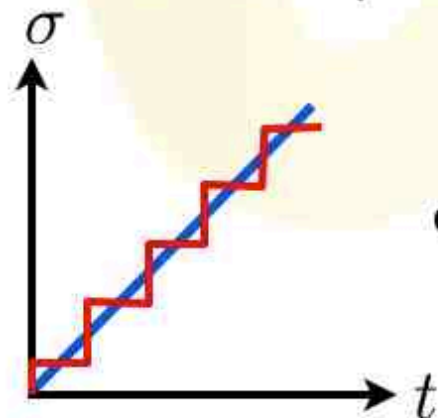
On connaît la réponse quand:

la contrainte est constante  $\epsilon(t) = \sigma_0 J(t)$  (fluage)

la déformation est constante  $\sigma(t) = \epsilon_0 G(t)$  (relaxation)

Que se passe-t-il si ni l'une ni l'autre n'est constante?

N'importe quel chargement en contrainte (ou déformation) peut être décomposé en une somme de petits essais de fluage (ou de relaxation)



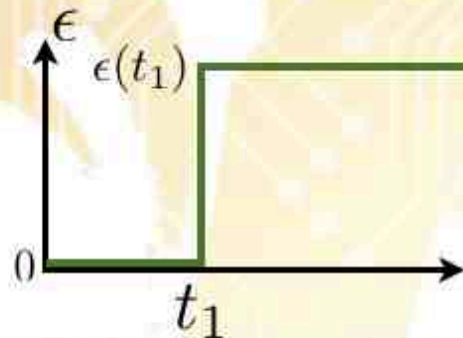
la réponse du matériau sera la **superposition** (somme) des déformations qu'on aurait obtenu pour chaque essai de fluage

# Principe de superposition

## Exemple



Déformation

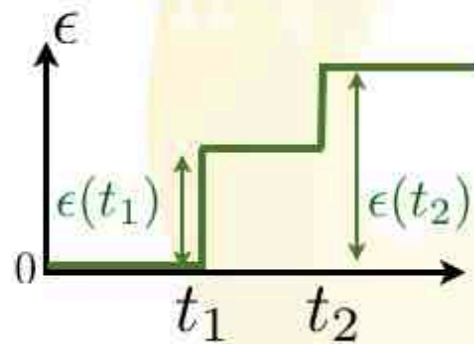


contrainte

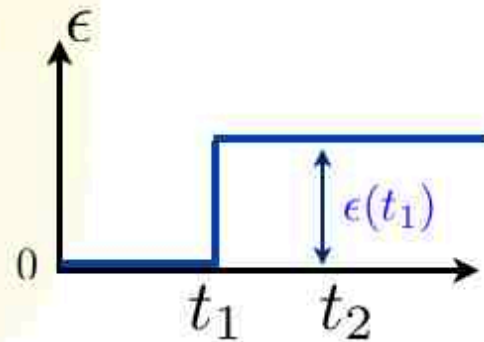
if  $t_1 = 0$   $\sigma(t) = G(t)\epsilon(0)$

when  $t > t_1$   $\sigma(t) = G(t - t_1)\epsilon(t_1)$

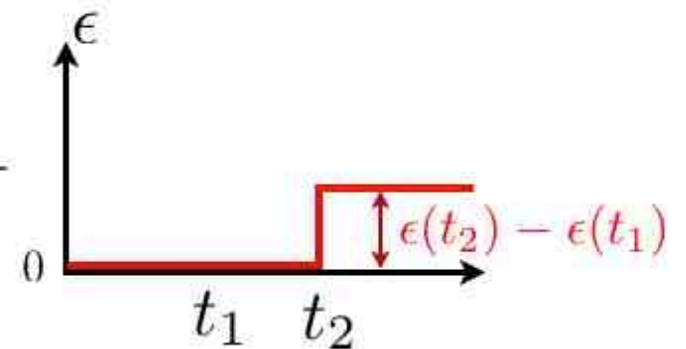
Décomposition



=



+



$\sigma(t)$ ?

when  $t > t_1$

$\sigma(t) = G(t - t_1) \epsilon(t_1)$

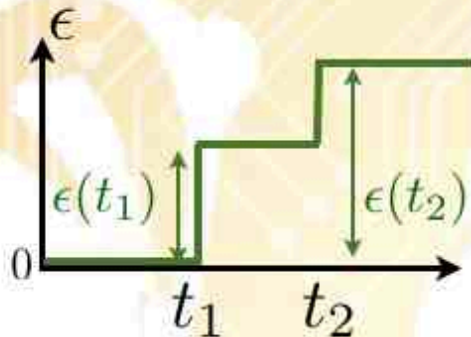
when  $t > t_2$

$\sigma(t) = G(t - t_2) (\epsilon(t_2) - \epsilon(t_1))$



# Principe de superposition

## Décomposition



when  $t > t_1$

$$\sigma(t) = G(t - t_1) \epsilon(t_1) \quad \sigma(t) = G(t - t_2) (\epsilon(t_2) - \epsilon(t_1))$$

$$\sigma(t) = G(t - t_1) \epsilon(t_1) + G(t - t_2) (\epsilon(t_2) - \epsilon(t_1))$$

$t_1 = 0$ ,  $N$  marches

$$\sigma(t) = G(t) \epsilon(0) + \sum_{i=1}^N G(t - t_i) (\epsilon(t_{i+1}) - \epsilon(t_i))$$

marches de durée identique  $\Delta t$

$$\sigma(t) = G(t) \epsilon(0) + \sum_{i=1}^N G(t - t_i) \frac{(\epsilon(t_{i+1}) - \epsilon(t_i))}{\Delta t} \Delta t$$

marches de durée infinitésimale

$$\sigma(t) = G(t) \epsilon(0) + \int_0^t G(t - t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt'$$



# Principe de superposition



à déformation imposée:

$$\sigma(t) = G(t)\epsilon(0) + \int_0^t G(t-t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt'$$

when  $t > 0$

à contrainte imposée:

$$\epsilon(t) = J(t)\sigma(0) + \int_0^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'$$

et si:

$$\sigma(0) = 0 \text{ or } \epsilon(0) = 0$$

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt' \quad \epsilon(t) = \int_0^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'$$

# Principe de superposition

Relation entre J et G

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t - t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt'$$

$$\epsilon(t) = \int_0^t J(t - t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'$$

$$\int_0^t J(t - t') G(t') dt' = t \Leftrightarrow \int_0^t G(t - t') J(t') dt' = t$$

**Conséquence:** La déformation est définie par une intégrale d'hérédité. Elle ne dépend pas de la contrainte actuelle, mais de toute l'histoire de la contrainte... virtuellement depuis la nuit des temps!

En pratique, on ne peut pas faire deux essais mécaniques sur un même échantillon, car il se «souviendra» du premier, ce qui affecte le second



# Complaisance de fluage et module de relaxation

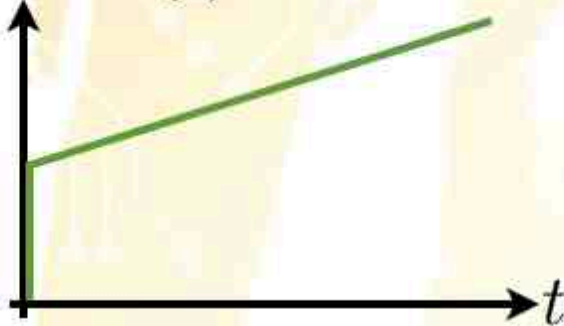
## Modules viscoélastiques

$$\epsilon(t) = \sigma_0 \left( \frac{1}{\mu} + \frac{t}{\eta} \right)$$

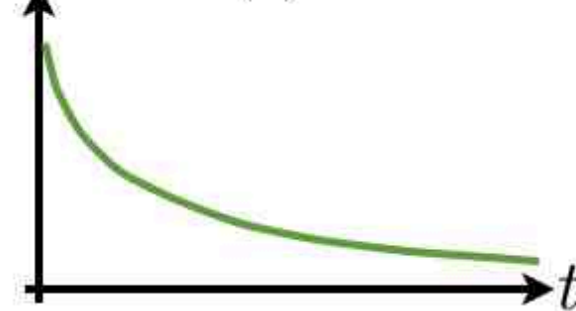
$$\sigma(t) = \epsilon_0 \mu \exp \left( -\frac{t \mu}{\eta} \right)$$

$$\tau = \eta / \mu$$

$\epsilon$  or  $J(t)$



$\sigma$  or  $G(t)$

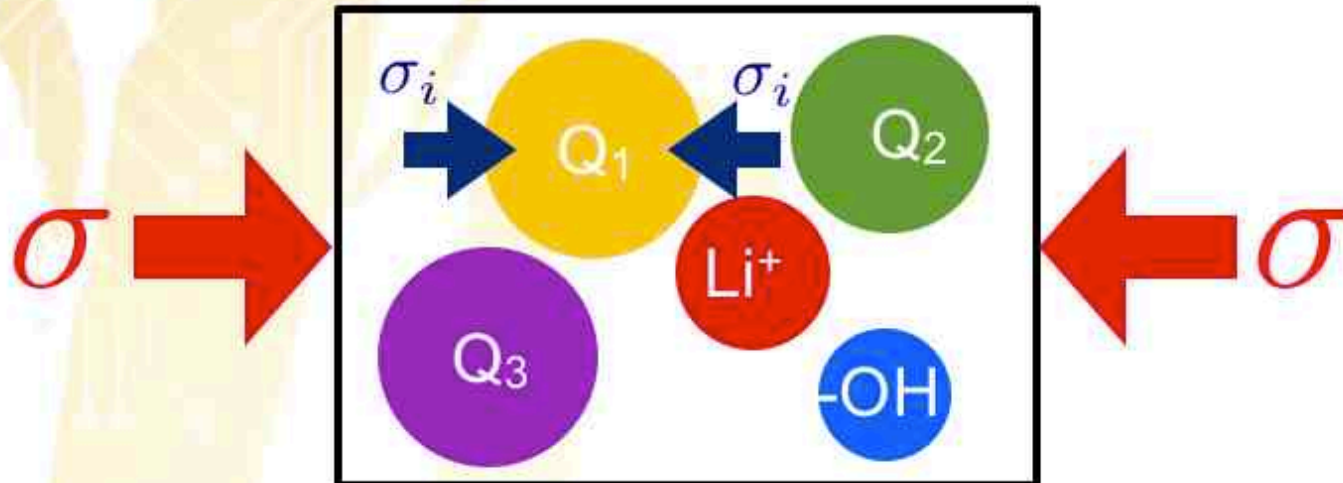


relaxation de Maxwell-Debye

Jamais observé dans des verres inorganiques  
autour de la transition vitreuse

## Module de relaxation: non-exponentiel?

ex: silicate



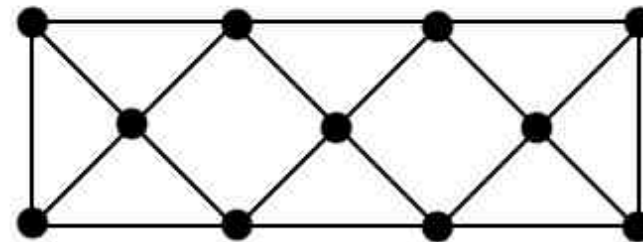
différente unité structurale supportante  
différentes contraintes

$$\sigma(t) = \sum_i \sigma_i(t)$$

relaxant lors part de contrainte  
avec leurs propres cinétiques

$$\frac{d\sigma_i(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} \sigma_i(t)$$

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^N \sigma_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$



## Module de relaxation: non-exponentiel?

N processus de relaxation

$$G(t) = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

$\rho_i > 0$  poids du  $i^{\text{ème}}$  processus de relaxation  
(fraction d'énergie mécanique dissipée par le processus)

$$\sum_{i=1}^N \rho_i = 1$$



## Complaisance de fluage

$$G(t) = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \int_0^t J(t-t')G(t')dt' = t$$

$$J(t) = \underbrace{\frac{1}{\mu}}_{\text{élasticité}} + \underbrace{\frac{1}{\mu_d} \phi(t)}_{\text{élasticité différée}} + \underbrace{\frac{t}{\eta}}_{\text{viscosité}}$$

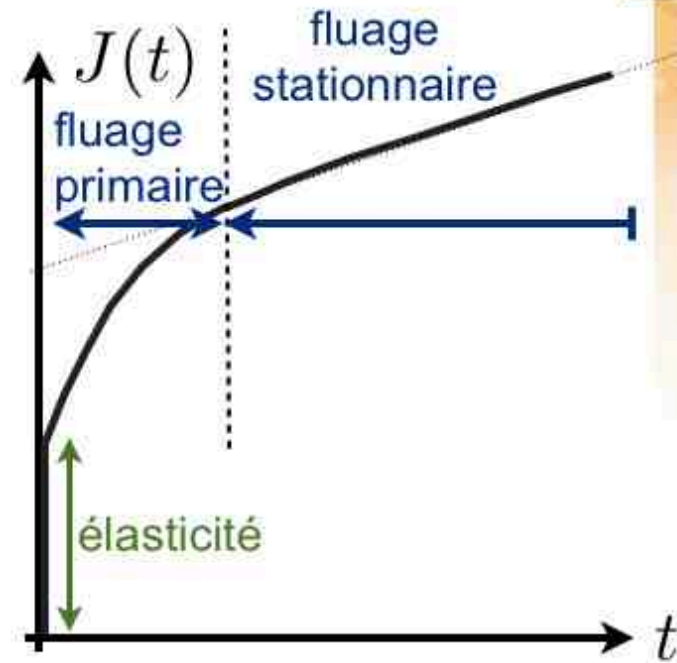
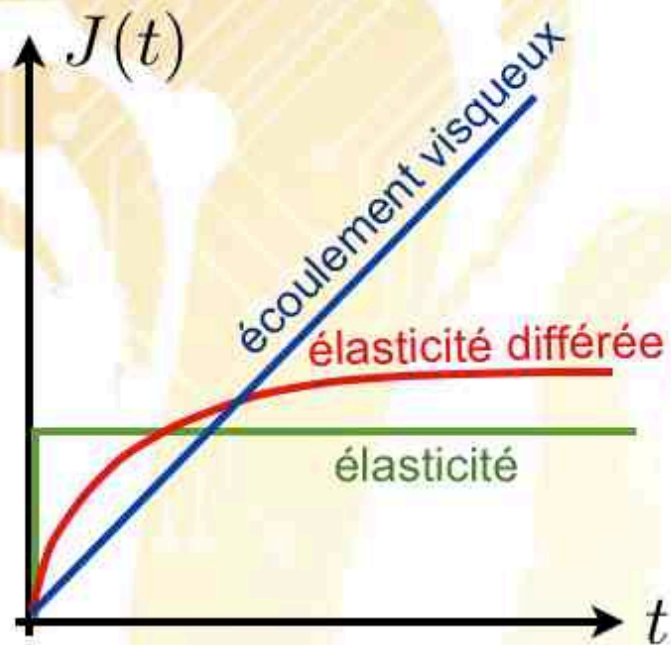
où:  $\eta = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \tau_i$   $\lim_{t \rightarrow +\infty} \phi(t) \rightarrow 1$   
 $\phi(0) = 0$

ou:  $\eta = \int_0^{\infty} G(t')dt'$  (relation de Ferry)

$\phi(t)$  fonction de retard:  $f(\rho_1, \tau_1, \dots, \rho_i, \tau_i, \dots, \rho_N, \tau_N)$



## Complaisance de fluage



$$J(t) = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_d} \phi(t) + \frac{t}{\eta}$$



# Spectroscopie mécanique

## Principe («avec les mains»)

$$G(t) = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Un processus donnée ayant un temps de relaxation donnée ( $\tau_i$ ), se produit avec une fréquence:

$$f_i = \frac{1}{\tau_i}$$

Si au lieu d'imposer une déformation (contrainte) constante, on impose une déformation (contrainte) sinusoïdale, avec une certaine fréquence:

Un processus de relaxation va entrer en **résonance** quand sa fréquence correspond à la fréquence de sollicitation

= il va dissiper un maximum d'énergie

Analyser la dissipation d'énergie mécanique ("loss") permet d'analyser les processus de relaxation individuellement.



# Spectroscopie mécanique

Principe (en équation)

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt'$$

$$G(t) = \mu \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{pour illustrer!})$$

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \left( \boxed{-A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)} + \boxed{A\tau\omega \sin(\omega t)} + \boxed{A \cos(\omega t)} \right)$$

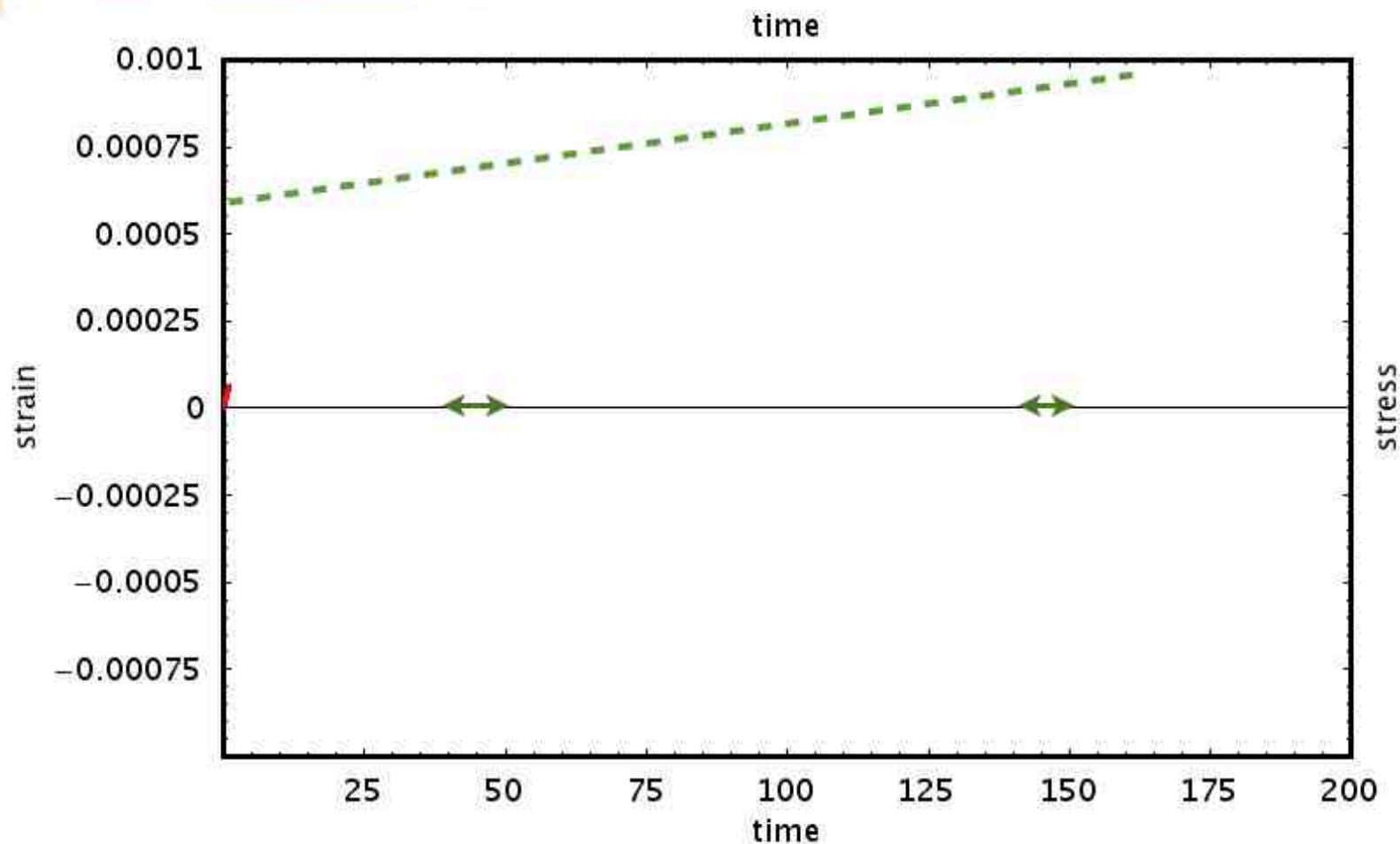
réponse transitoire                      en phase                      déphasé

$$A = \frac{\mu\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2}$$



## Résultat

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \left( -A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + A\tau\omega \sin(\omega t) + A \cos(\omega t) \right)$$
$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$



## Régime établi

$$\sigma(t) = \epsilon_0 (A\tau\omega \sin(\omega t) + A \cos(\omega t))$$

$$\sigma(t) = \epsilon_0 (G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t))$$

«module de conservation»

«module de perte»

$$G'(\omega) = \frac{\mu\tau^2\omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} \quad G''(\omega) = \frac{\mu\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} G'(\omega) \rightarrow \mu \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \rightarrow \mu\tau = \eta$$

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \sim \frac{G''(\omega)}{\mu}$$

$Q^{-1} = \tan \delta$  facteur de perte, frottement interne, frottement intérieur

$\delta$  angle de perte

# Spectroscopie mécanique

Moduel de «perte»? de «conseration»?

Energie mécanique par unité de volume, sur un cycle de déformation:

$$w = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=0} \sigma d\epsilon = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) \frac{d\epsilon(t)}{dt} dt$$

$$w = \epsilon_0^2 \int_0^{2\pi/\omega} \underbrace{\omega G'(\omega) \sin(\omega t) \cos(\omega t)}_{\text{dû au module de conservation}} dt \quad = 0 \quad \text{pas de dissipation}$$

$$\epsilon_0^2 \int_0^{2\pi/\omega} \underbrace{\omega G''(\omega) \cos(\omega t) \cos(\omega t)}_{\text{dû au module de perte}} dt \quad = G''(\omega) \pi \epsilon_0^2 \quad \text{dissipation}$$

$$\sigma(2\pi/\omega) \neq 0$$

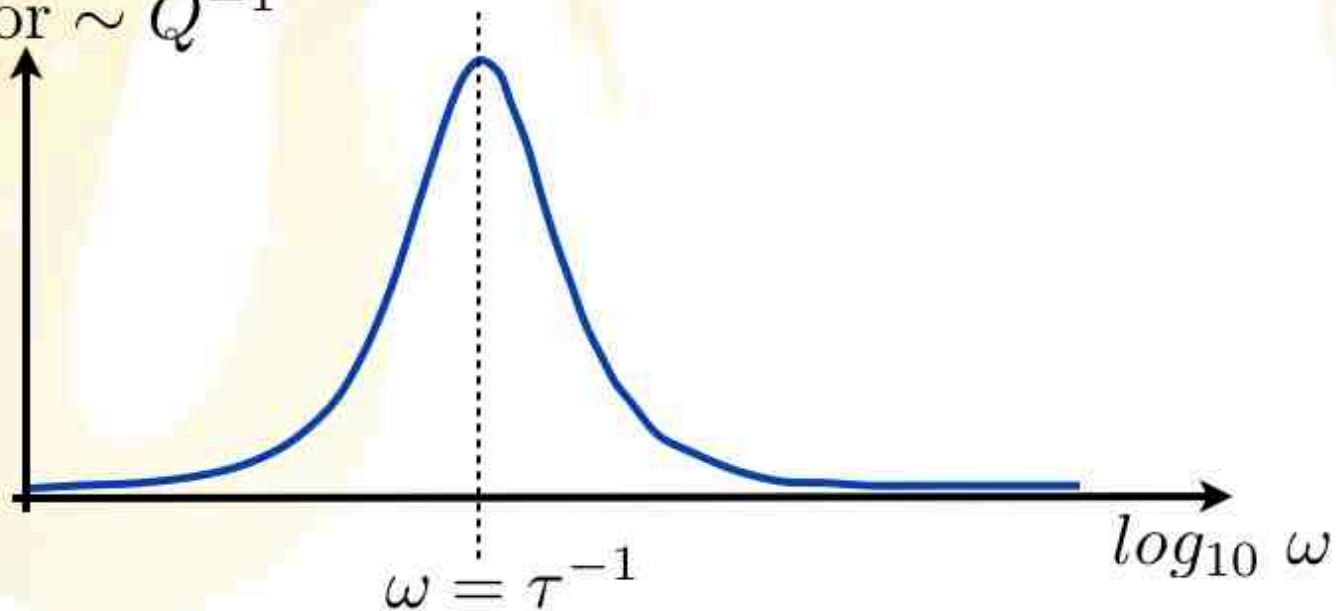


# Spectroscopie mécanique

Facteur de perte

$$G''(\omega) = \frac{\mu\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2} \quad \frac{dG''(\omega)}{d\omega} = 0 \rightarrow \omega = \tau^{-1}$$

$G''(\omega)$  or  $\sim Q^{-1}$





Avec un module de relaxation plus réaliste



$$G(t) = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$
$$G''(\omega) = \mu \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i \tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad \left[ G''(\omega) = \frac{\mu \tau \omega}{1 + \tau^2 \omega^2} \right]$$

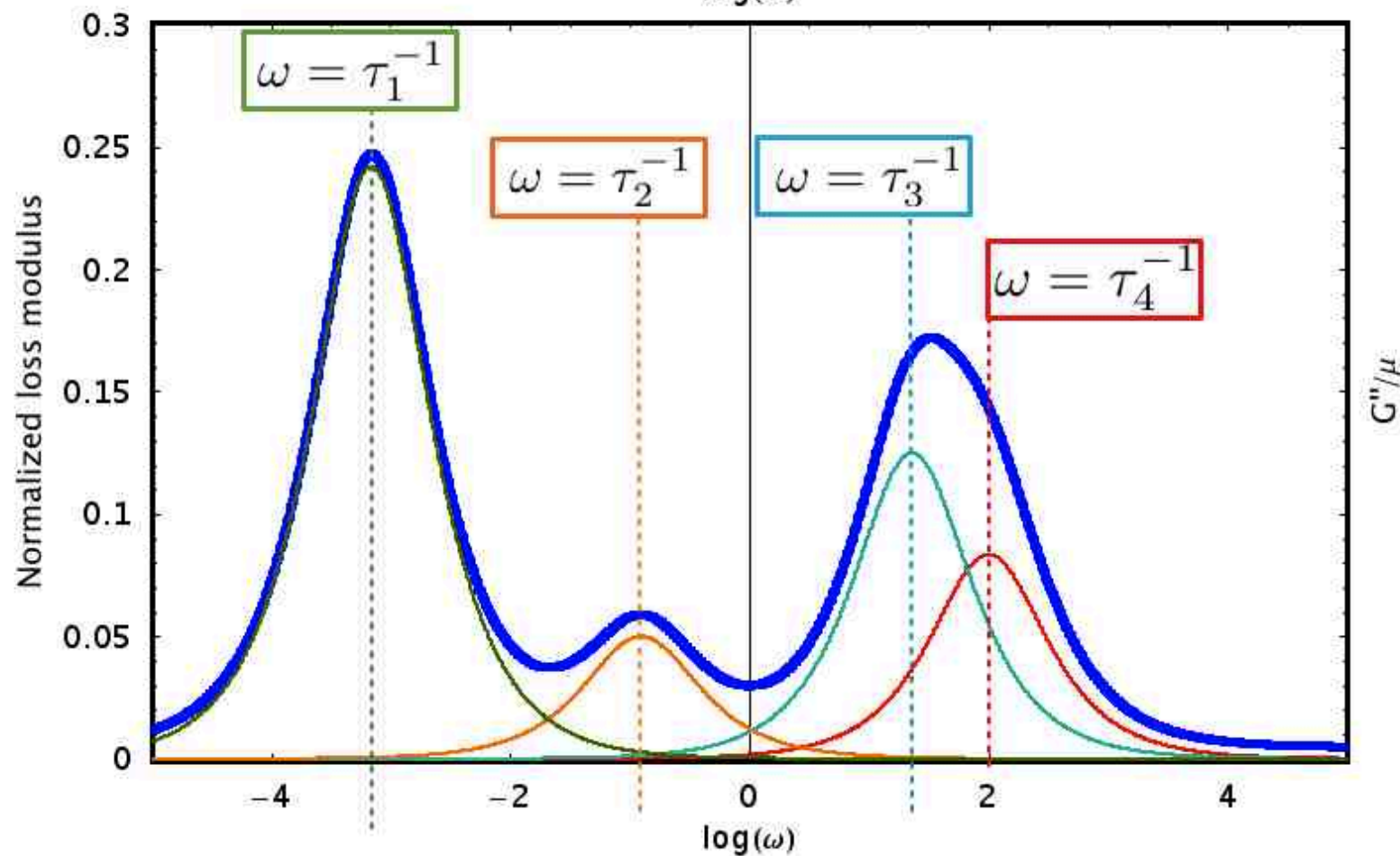
$$\frac{dG''(\omega)}{d\omega} = 0 \rightarrow \omega = \{\tau_i^{-1}\}$$

Le module de perte présente un maximum à chaque fois que la pulsation vaut l'inverse d'un temps de relaxation (sauf si les temps de relaxation sont proches: **convolution**)

# Spectroscopie mécanique

Avec un module de relaxation plus réaliste

$$G(t) = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$



## Dépendance en température

On fait très rarement des spectres de fréquence à chaque température: trop long

$$\cancel{G''(\omega)}$$

$G''(T)$  on choisit une fréquence et on augmente la température

Chaque temps de relaxation a sa propre énergie d'activation:

$$\tau_i = \tau_{0_i} \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right)$$

Chaque temps de relaxation va décroître avec la température

dès que  $\tau_i(T) = \omega^{-1}$  on observe un pic

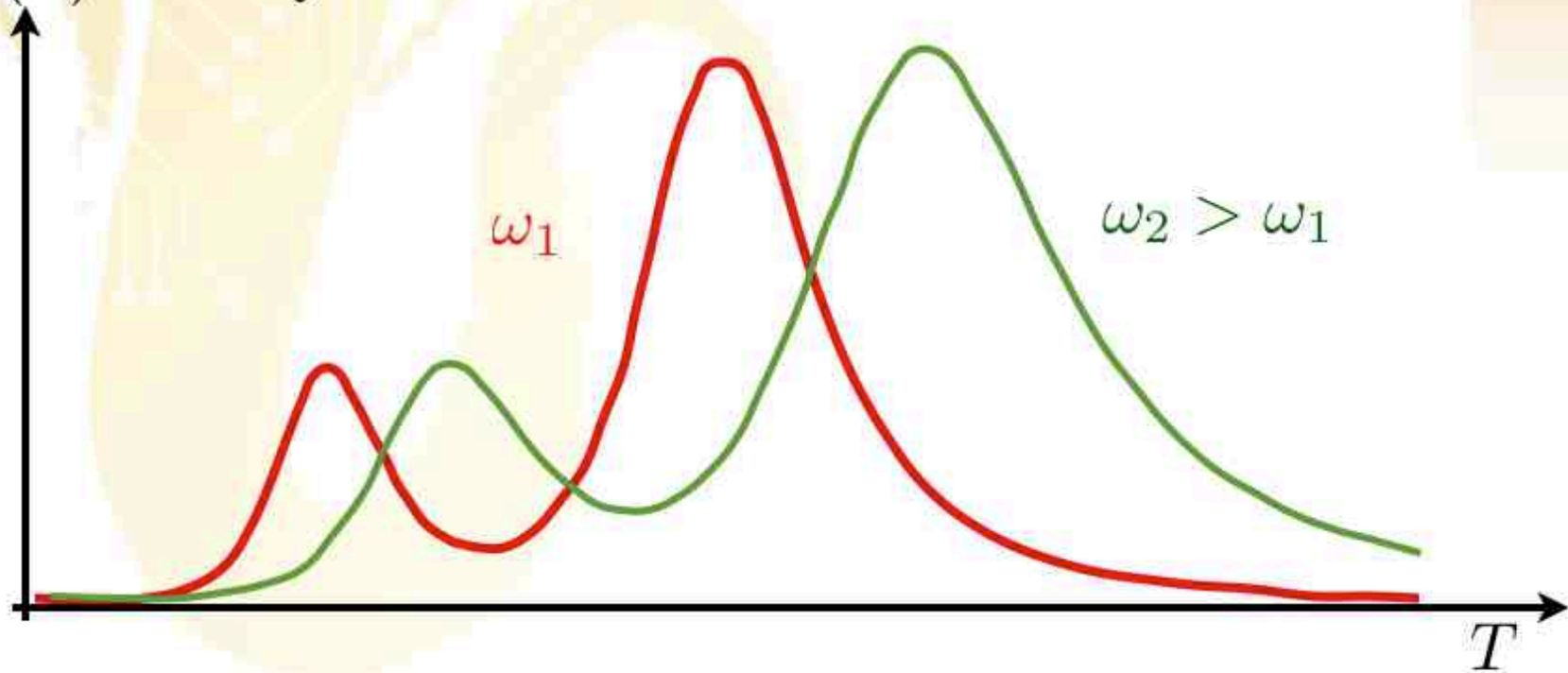
$G''(T)$  mesuré à quelques fréquences  $\omega$  donne  $Q_i$



# Spectroscopie mécanique

En pratique...

$G''(\omega)$  or  $\sim Q^{-1}$



## Sans mesurer à plusieurs fréquences

On postule la forme du module de perte:

Par exemple: 
$$G''(T) = \mu \frac{\tau(T)\omega}{1 + \tau(T)^2\omega^2}$$

On connaît donc l'expression de la forme du pic en fonction de l'énergie d'activation:

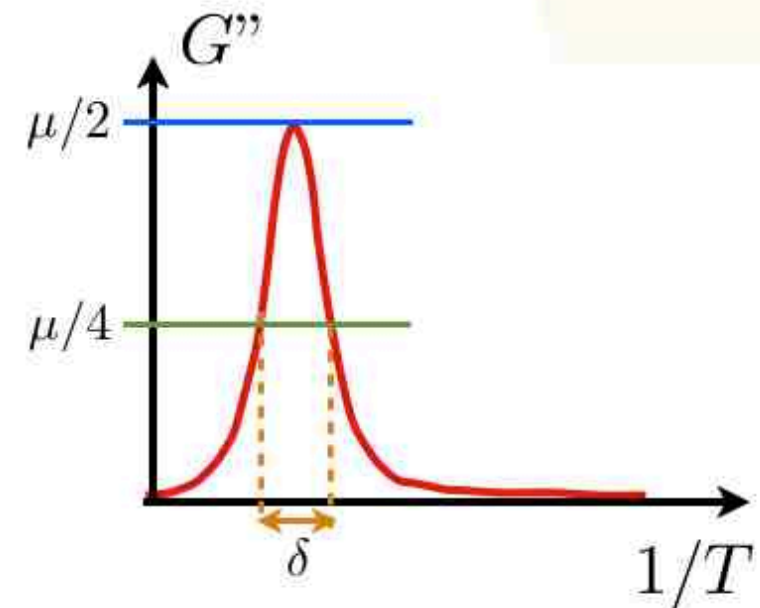
Si: 
$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

hauteur:

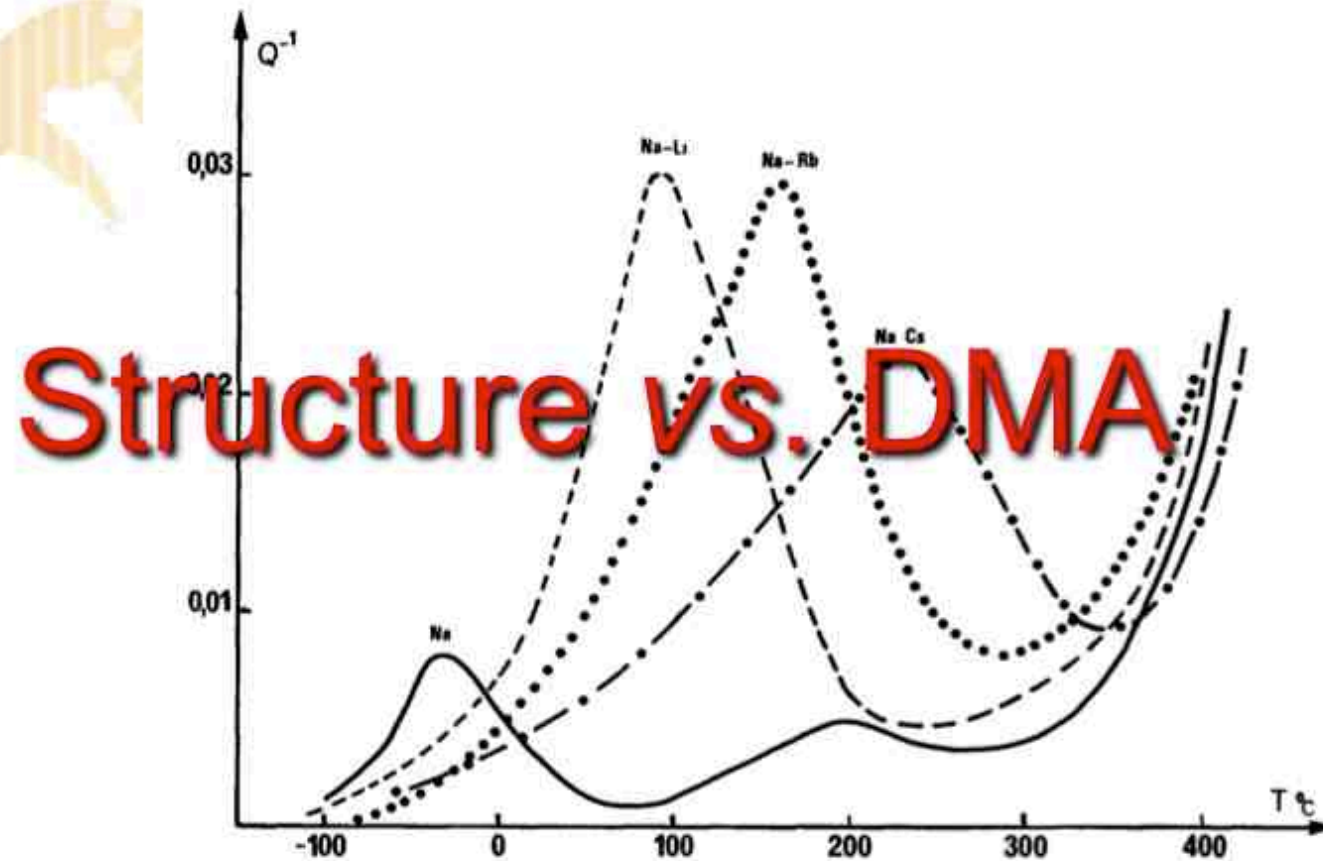
$$\omega = \tau(T)^{-1} \rightarrow G''(T) = \frac{\mu}{2}$$

largeur du pic à mi-hauteur:

$$\delta(1/T) = 2.63392 \frac{R}{Q}$$



La largeur du pic donne l'énergie d'activation.



# Structure vs. DMA

## «Dynamical Mechanical Analyser»

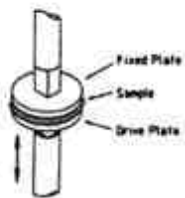


Domaine de fréquence

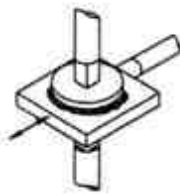
équipements commerciaux:  $10^{-5}$ -100 Hz ( $10^{-5}$  Hz: 1 période = 1 jour!)  
équipements «maison»: MHz, GHz (Brillouin-scattering)

Sensibilité

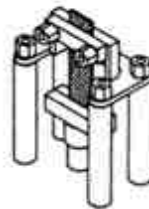
$$Q^{-1} = \tan \delta \quad 10^{-5}-10^{-4}$$



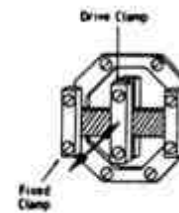
COMPRESSION



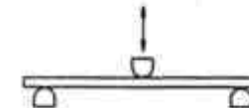
SHEAR



TENSILE

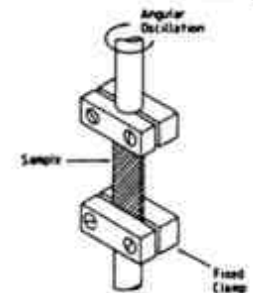


CANTILEVER BEND



**fluage!**

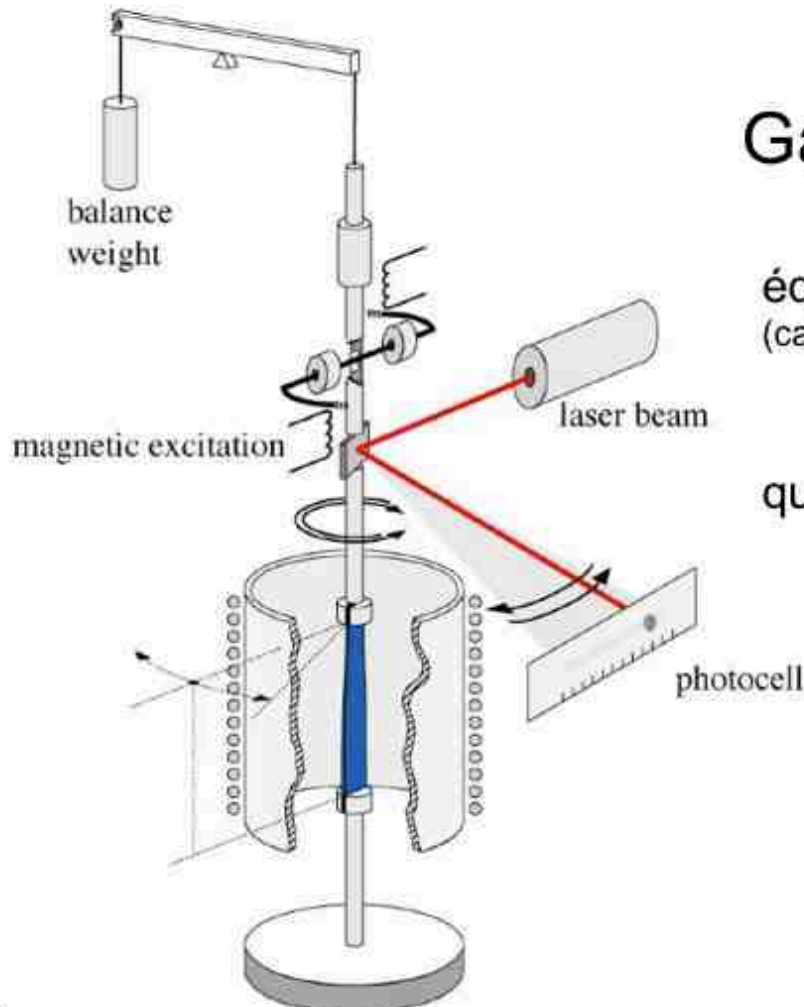
3 POINT BEND



TORSION

# Structure vs. DMA

«Dynamical Mechanical Analyser»

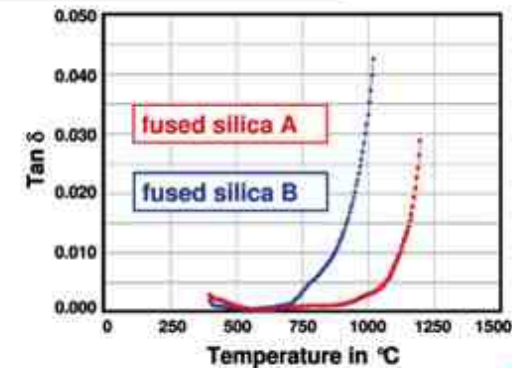


## Gammes de températures

équipements basiques:  $-150^{\circ}\text{C}$  to  $600^{\circ}\text{C}$   
(car surtout développé pour les polymères)

quelques machines: RT to  $1500^{\circ}\text{C}$

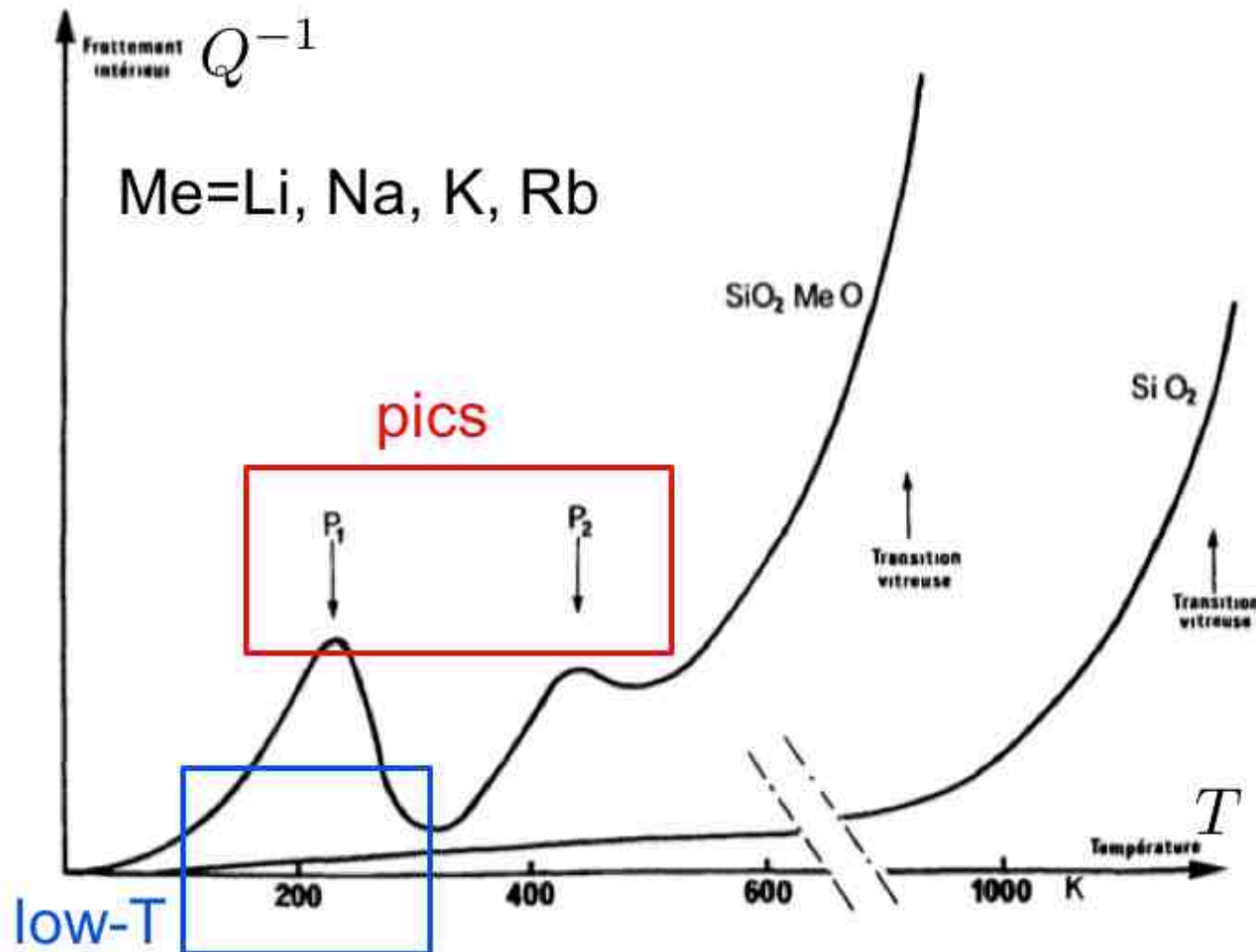
Temperature Sweeps up to  $1500^{\circ}\text{C}$





# Structure vs. DMA

Silicate d'alcalin



Courbes expérimentales typiques (à fréquence proche du Hz)

# Structure vs. DMA

## Pic P1

- absent dans  $\text{SiO}_2$
- intensité liée à la concentration d'alcalin
- énergie d'activation en accord avec celle de la diffusion, de la conductivité ionique

dû à la mobilité des ions alcalins

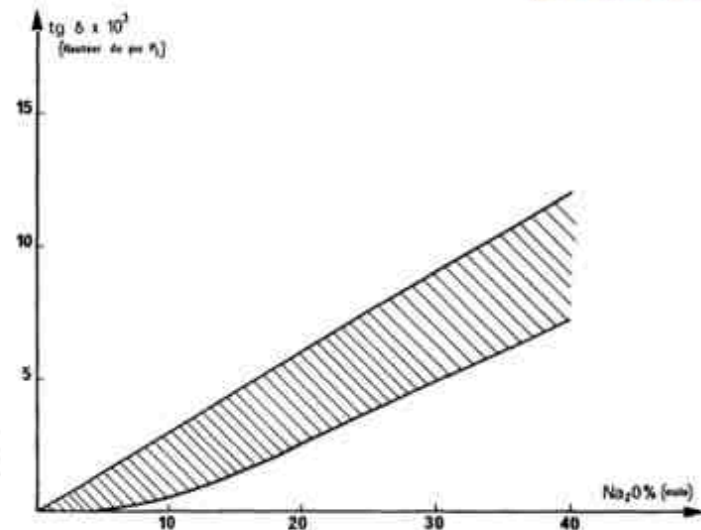


FIG. 2. — Variation de la hauteur du pic P<sub>1</sub> avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  (la bande hachurée rassemble les résultats mentionnés par Hopkins et Kurkjian [8]).

## Pic P2

- absent dans  $\text{SiO}_2$
- intensité liée à la concentration en eau

relaxation d'une entité  
faite d'1 BO, 1 NBO &  
1 ion

mouvement  
coopératif de  
l'ion alcalin et  
d'un proton

diffusion  
d'1 NBO

# Structure vs. DMA

## Pic P1 en détail

- présent à très faible concentration d'alcalin
- présent à basses températures,
- plus faible dans les borates que les silicates (l'intensité est lié à l'aptitude du réseau à laisser l'ion se déplacer)
- l'intensité décroît quand la concentration d'alcalin >33% (mouvement coopératif des ions du fait des charges proches)
- est sensible à la concentration en eau

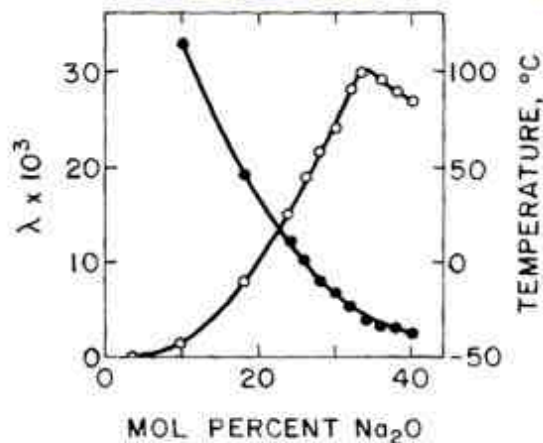


Figure 2 Changes of the temperature (●) and height (○) of the "alkali" peak with varying content of  $\text{Na}_2\text{O}$  in Na-silicate glass [35].

Zdaniewski, W.; Rindone, G. & Day, D.  
The internal friction of glasses  
*Journal of Materials Science, Kluwer Academic Publishers, 1979, 14, 763-775*

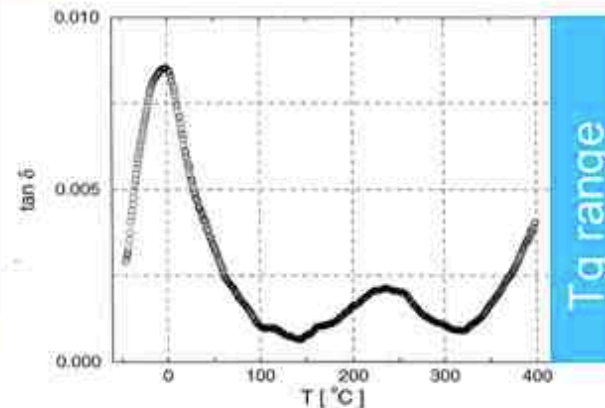
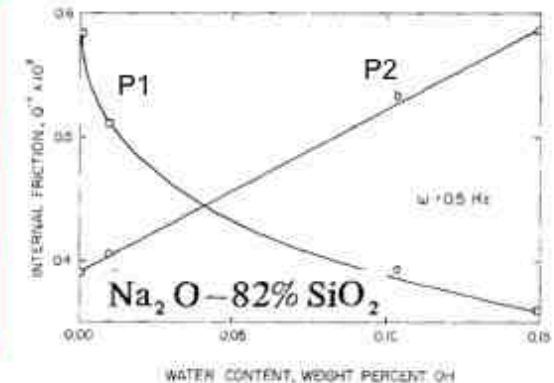


Fig. 1. Mechanical loss spectrum of a  $\text{Na}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$  glass taken at a frequency of  $\nu = 1$  Hz [7,30].

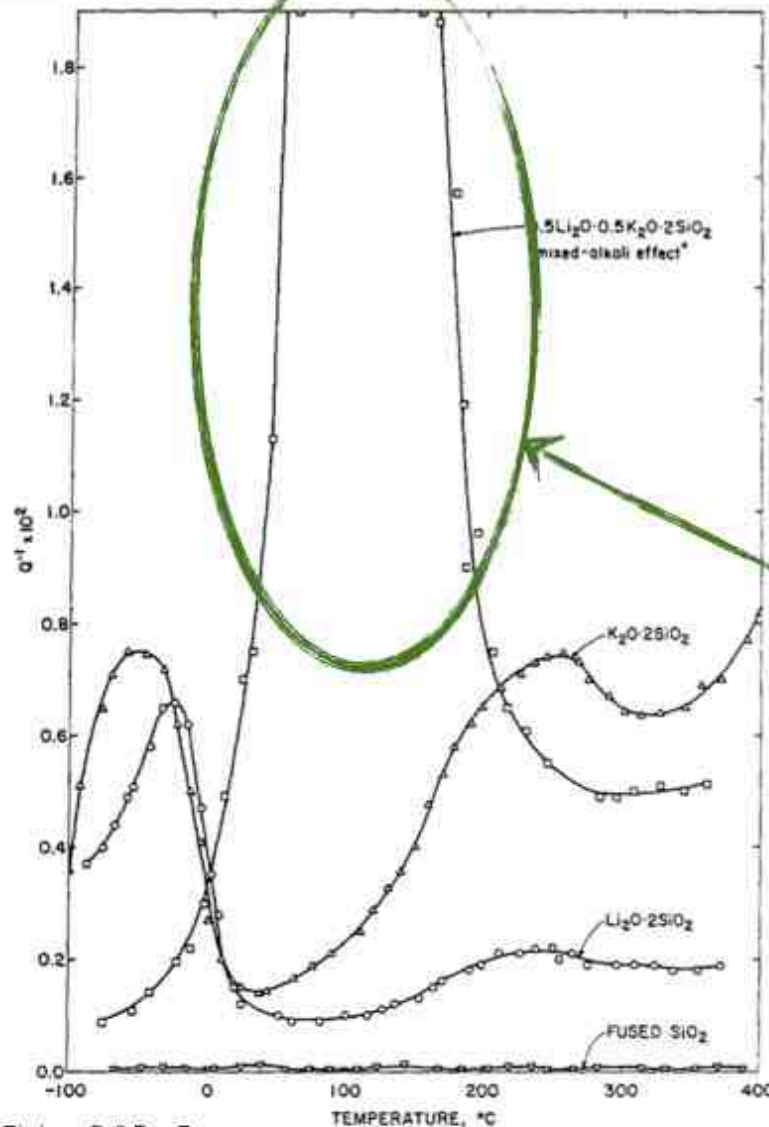
Rolling, B.  
Mechanical loss spectroscopy on inorganic glasses and glass ceramics  
*Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5, 203 - 210*



Zdaniewski, W.; Rindone, G. & Day, D.  
The internal friction of glasses  
*Journal of Materials Science, Kluwer Academic Publishers, 1979, 14, 763-775*

# Structure vs. DMA

## «Mixed-alkali effect»



Une substitution partielle d'un alcalin par un autre induit une variation fortement non-linéaire de certaines propriétés:

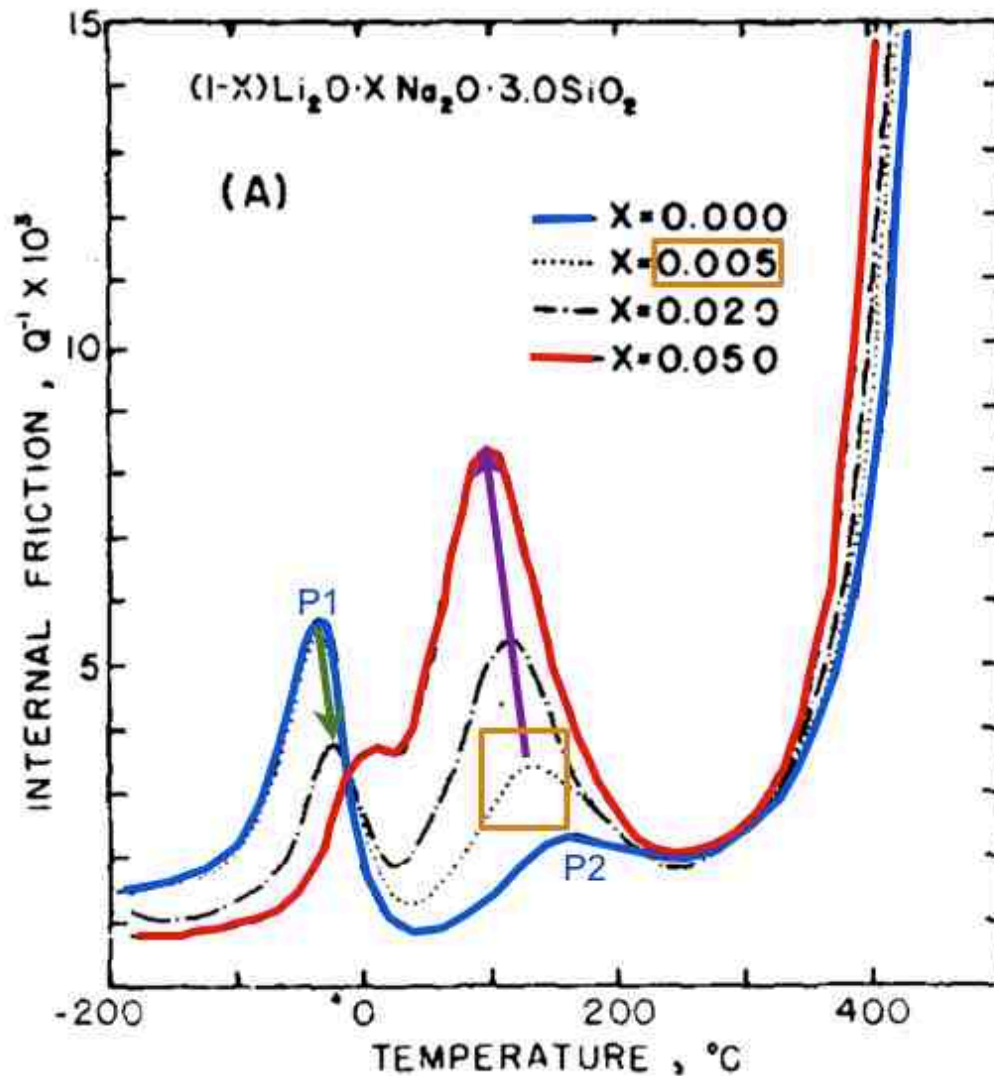
- conductivité
- relaxation diélectrique
- friction interne

Les variations d'autres propriétés sont quasi-linéaires (indice de réfraction, module de Young, capacité calorifique...)

*(non-linéaire = non linéaire avec la concentration du nouvel alcalin)*

# Structure vs. DMA

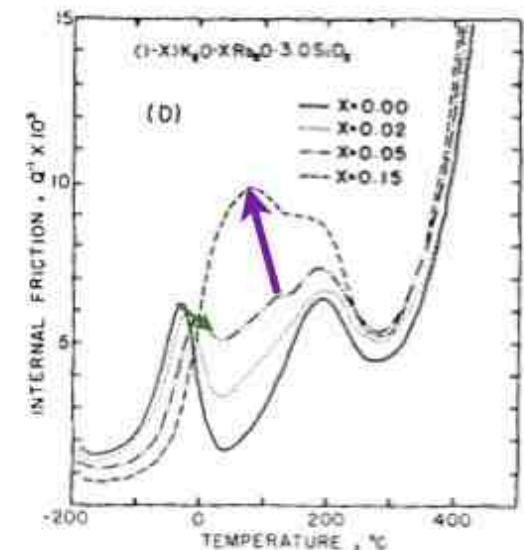
## «Mixed-alkali effect»



Quand la concentration du nouvel alcalin augmente (à ratio d'alcalin constant):

P1 se déplace vers les HT  
P1 décroît en intensité

le «mixed-alkali» pic se déplace vers les BT et croît en intensité



## «Mixed-alkali effect»

Les ions les plus mobiles sont ceux en plus grande concentration

P1 est dû aux ions majoritaires.

Quand on ajoute un nouvel alcalin (à ratio d'alcalin constant):  
la concentration d'ions majoritaires diminue

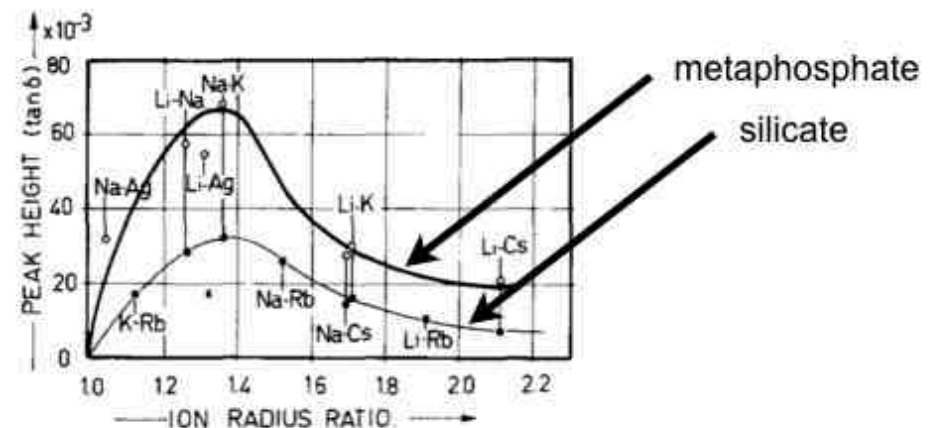
P1 va vers les HT = ils sont moins mobiles

P1 décroît en intensité = ils sont moins nombreux

Le mixed-alkali pic est dû aux mouvements **coopératifs** des ions d'alcalins et principalement contrôlé par la diffusion des ions les moins mobiles (les minoritaires)

A HT, les ions majoritaires sont très mobiles, mais leur mouvement perturberait les champs électriques locaux.

S'il y a un ion «lent» à proximité, ils vont devoir attendre qu'ils bougent pour continuer à bouger.

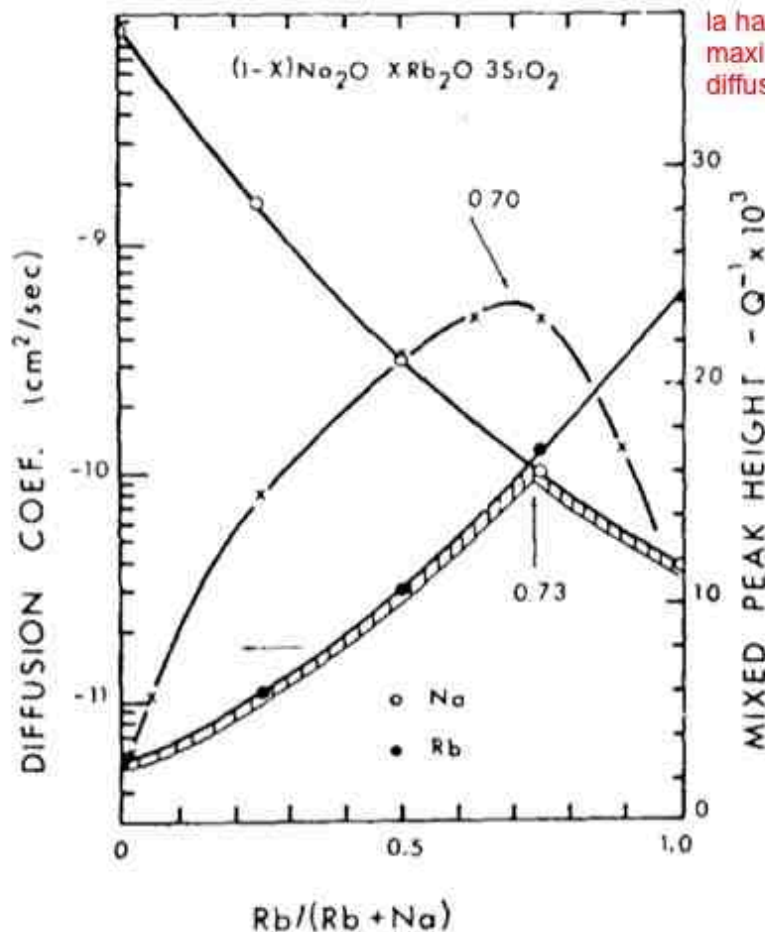


L'intensité du mixed-alkali pic dépend fortement du couple d'alcalins.

# Structure vs. DMA

## «Mixed-alkali effect»

Intensité du pic contrôlé par le coefficient de diffusion le plus faible



la hauteur du pic atteint son maximum quand le coeff. de diffusion le plus faible est maximum

S'il y a plus de deux alcalins, on peut observer (parfois) plusieurs pics de mixed-alkali effect (s'il ne sont pas trop convolués).

## Autres...



Les borates et les métaphosphates montrent des effets similaires (P1, P2, mixed alkali) mais P2 n'est pas toujours observable pour les métaphosphates

«Mixed alkali alkaline-earth glasses»: théories plus controversées. Toujours un P1 dû aux alcalins, mais un autre pic apparaît à HT qu'on a du mal à expliquer.

«Mixed alkaline-earth glasses»: pas beaucoup étudié, mais il semble que l'ajout d'un alcalino terreux réduit la mobilité de l'autre, voir l'annihile.

Alumino-silicate: pour les  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  glasses, l'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  réduit le pic P2, et le mixed-alkali pic existe toujours.

Non-linéarité:  $Q^{-1}$  augmente à basse fréquence au-dessus d'un seuil de contrainte (il n'est pas sensé être dépendant de la contrainte).

J.M. Pelletier et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 258 (1999) 119±130

Lucas Duffrène, René Gy

Cristallisation (avec un alcalin): P1 disparaît, deux nouveaux pics à HT. Le premier dû à la mobilité de l'ion dans la phase cristalline, le second est mal interprété.

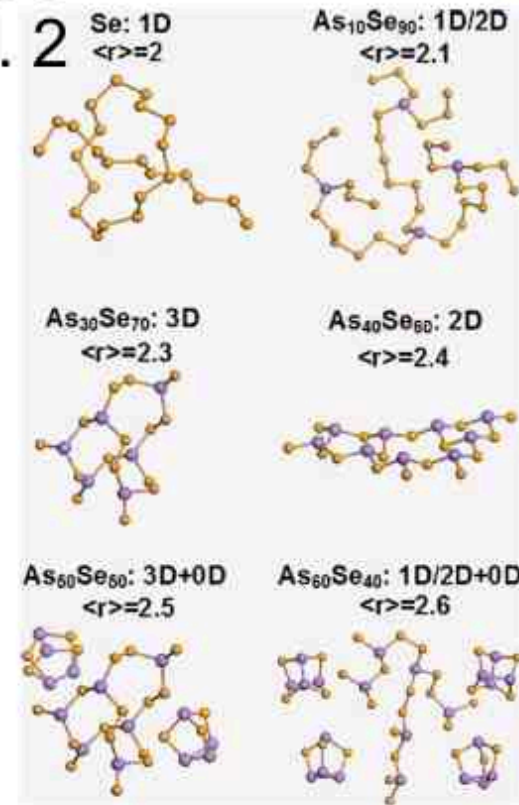
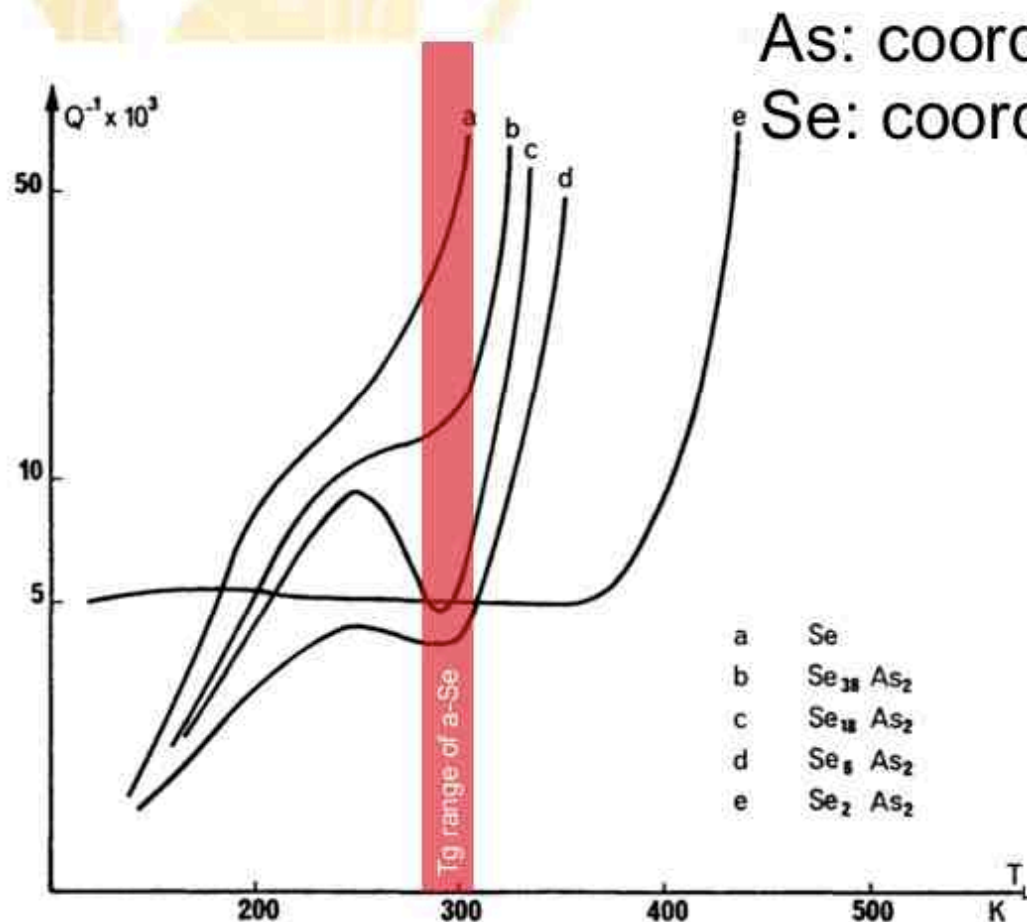


# Structure vs. DMA

## Verres de chalcogénures

formés de Se, S, Te

ils existent des compositions binaires (Ge-Se, As-Se, Se-S...)



## Chalcogenide glasses

ISSN 1063-7834, Physics of the Solid State, 2010, Vol. 52, No. 9, pp. 1820–1829. © Pleiades Publishing, Ltd., 2010.  
Original Russian Text © V.S. Bilanich, V.B. Onishchak, I.I. Makauz, V.M. Rizak, 2010, published in Fizika Tverdogo Tela, 2010, Vol. 52, No. 9, pp. 1698–1706.

### SEMICONDUCTORS AND DIELECTRICS

## Internal Friction in Glassy Semiconductors of the Ge–As–Se System

V. S. Bilanich\*, V. B. Onishchak, I. I. Makauz, and V. M. Rizak

*Uzhgorod National University, ul. Pidhirna 46, Uzhgorod, 88000 Ukraine*

\* e-mail: vbilanych@gmail.com

Received January 11, 2010

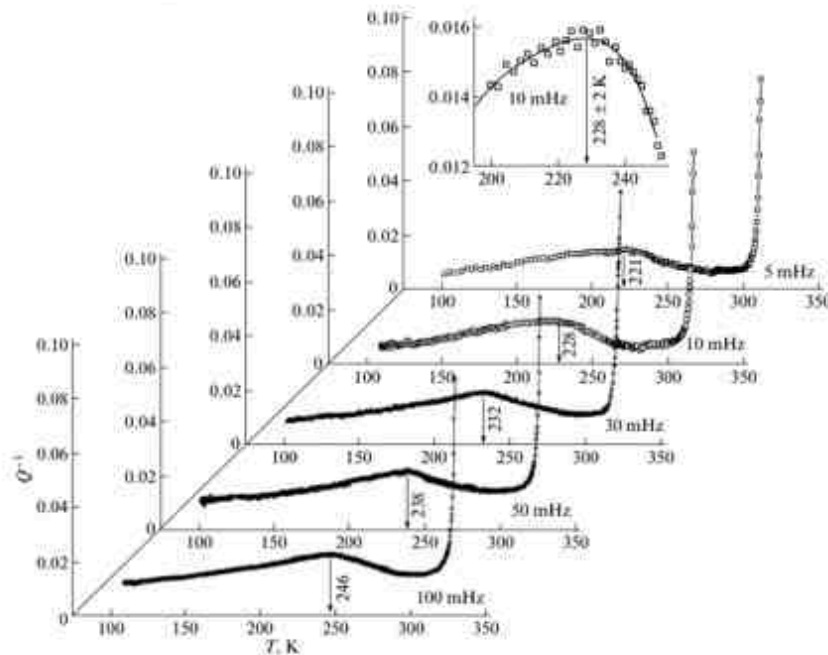


Fig. 3. Temperature dependences of the internal friction  $Q^{-1}$  for the  $Ge_4As_3Se_{52}$  glass at different strain frequencies (shear strain,  $2 \times 10^{-3}$ ). The inset illustrates the determination of the temperature of the internal friction maximum through the approximation by a fourth-degree polynomial.

plus de germanium que dans la compo. stoechiométrique ( $GeSe_2$  ou 33% Ge)

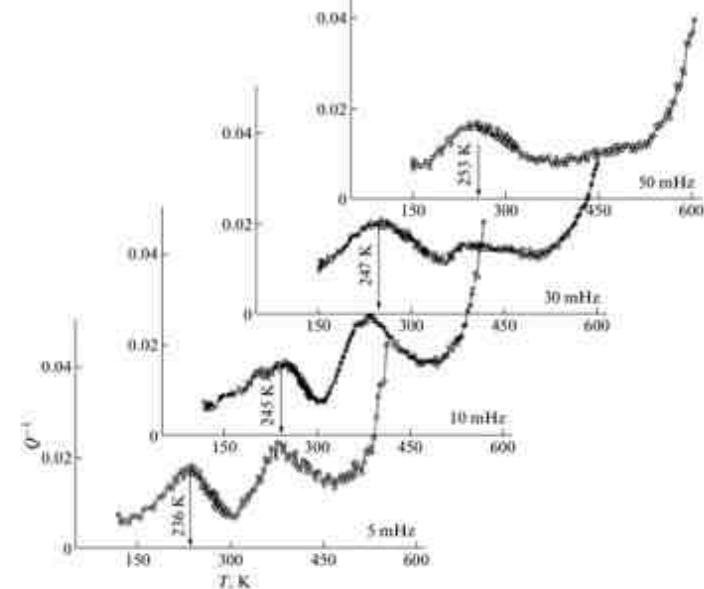


Fig. 6. Temperature dependences of the internal friction for the  $Ge_{20}Se_{38}$  glass at different strain frequencies for a strain of  $2 \times 10^{-3}$ .

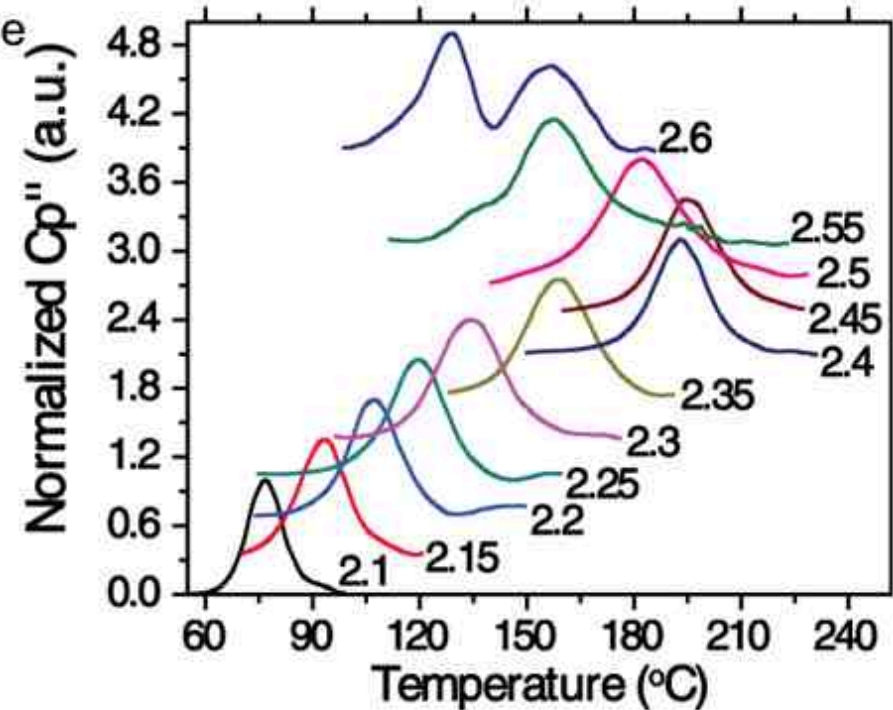
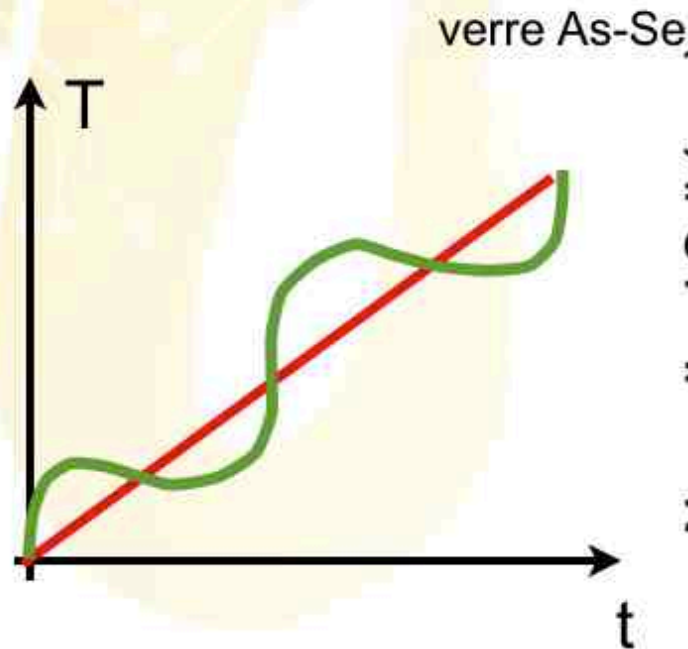
$Ge_2(Se_{1/2})_6$  nanophases

# Structure vs. DMA

## Comparaison à la MDSC

La DMA est basée sur les mêmes équations que la MDSC.

Les deux techniques fournissent des résultats similaires et complémentaires (?)



## Attention!

Sous la  $T_g$  les verres ne sont pas à l'équilibre: ils vieillissent et les propriétés viscoélastiques changent avec le temps

Les modules viscoélastiques varient avec le temps et la vitesse de chauffe!

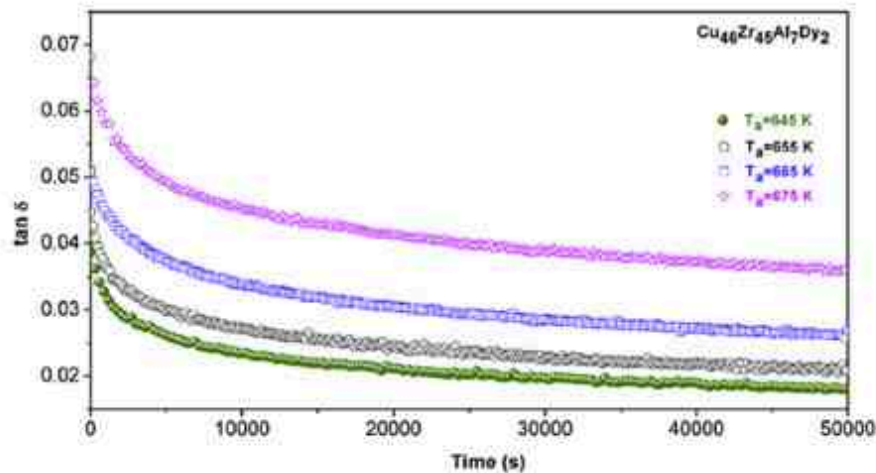


Fig. 5. Time dependence of the loss factor  $\tan \delta = G''/G'$  in  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Dy}_2$  bulk metallic glass at various annealing temperatures. Bulk metallic glasses were heated from ambient temperature to annealing temperature  $T_a$  at a heating rate 3 K/min, and then held isothermally at this temperature.

Qiao, J. C., & Pelletier, J. M. (2012). *Intermetallics*, 28, 40-44.

Il faut  
comparer des  
choses  
comparables



# Conclusion



$$\eta = \mu \sum_{i=1}^N \rho_i \tau_i$$

l'écoulement visqueux n'est que la «moyenne» de différents processus d'écoulement visqueux

La solution idéale pour comprendre l'écoulement visqueux seraient d'étudier indépendamment tous les processus qui y contribuent (et accessoirement de les identifier...)



La spectroscopie mécanique permet théoriquement d'étudier des processus individuellement

Elle ne permet pas seule d'identifier un processus: quel mécanisme structural à l'origine de la relaxation?

La spectroscopie mécanique permet d'observer et d'analyser des processus de relaxation «invisibles» par essais statiques

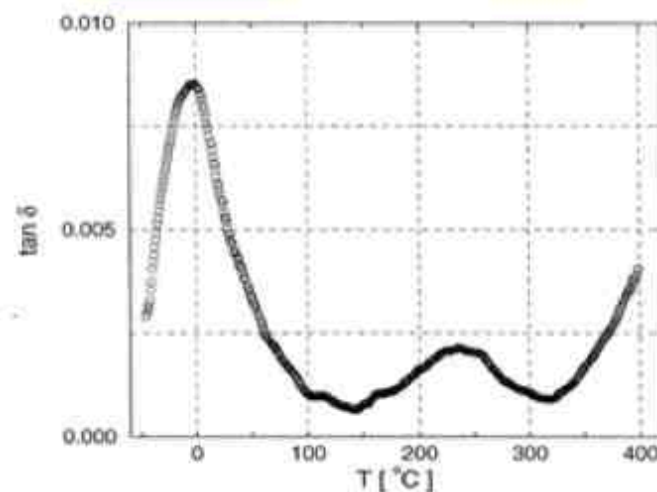


Fig. 1. Mechanical loss spectrum of a Na<sub>2</sub>O-4SiO<sub>2</sub> glass taken at a frequency of  $\nu=1$  Hz [7,30].

La DMA montre du frottement interne à 0°C sur Na<sub>2</sub>O-4SiO<sub>2</sub>, un essai de fluage ne montrera rien.

Le verre devrait relaxer, à 0°C, 0,7% de contrainte en environ 1 s



## ECOLE THEMATIQUE DU GDR-VERRES

DU VERRE AU LIQUIDE : MESURES DES PROPRIETES ET  
ETUDES STRUCTURALES A HAUTE TEMPERATURE

# Questions?

