

Atelier USTV 2023 - Propriétés physiques des verres: de la basse à la haute température  
Avignon, 12 au 14 avril 2023

---

# Tension Interfaciale : Mesures et Applications

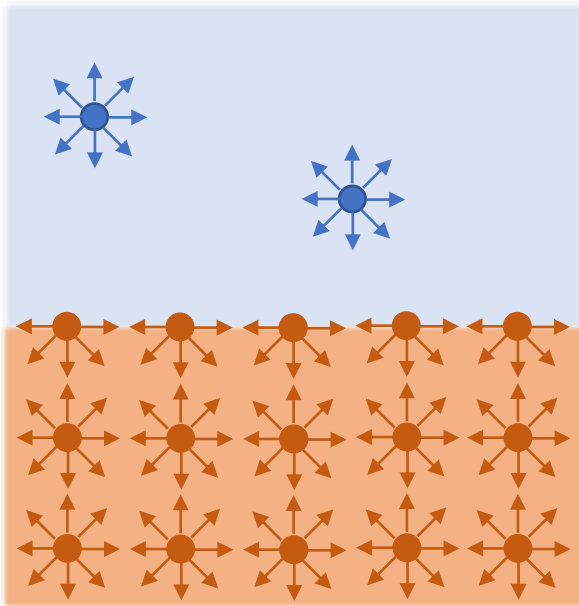
Annelise Faivre

L2C UMR 5221 CNRS /université de Montpellier



# Tension de surface et énergie de surface

Surface = frontière entre deux milieux homogènes



Résultante des forces :

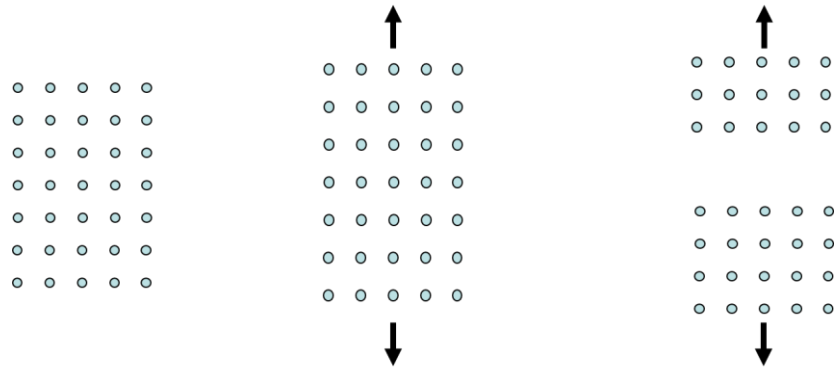
- sur une particule en volume = nulle
- sur une particule en surface = force dirigée vers l'intérieur

Energie de surface ou d'interface : en  $\text{J/m}^2$

- $\gamma_S = \gamma_{SG}$        $\gamma_L = \gamma_{LG}$

# Tension de surface et énergie de surface

- Basse temperature :
  - Solide :  $\gamma_s$
  - **Énergie de surface** en  $J/m^2$



Critère de propagation :

$$W_F = 2 \gamma_S S$$

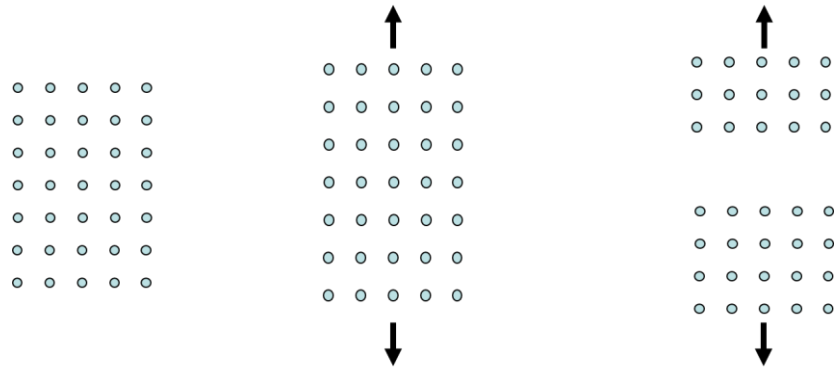
$$c \geq \frac{2 E \gamma_s}{\pi \sigma^2}$$

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\pi c} = \sqrt{2 E \gamma_s}$$

# Tension de surface et énergie libre de surface

- Basse temperature :

- Solide :  $\gamma_S$
- **Énergie de surface** en  $J/m^2$



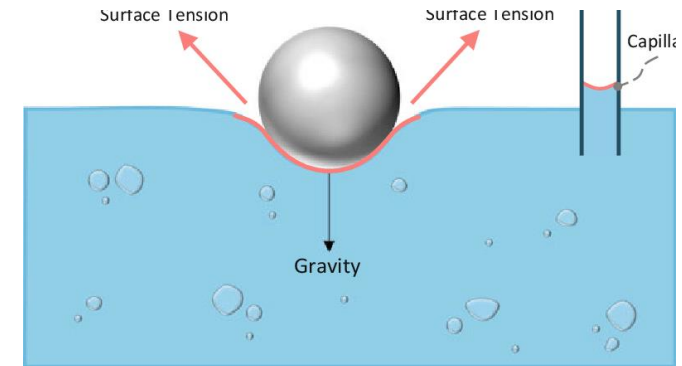
$$W_F = 2 \gamma_S S$$

$$c \geq \frac{2 E \gamma_s}{\pi \sigma^2}$$

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\pi c} = \sqrt{2 E \gamma_s}$$

- Haute temperature :

- Liquide :  $\gamma_L$
- **Tension de surface** en  $N/m$



$$\Sigma F = 0$$

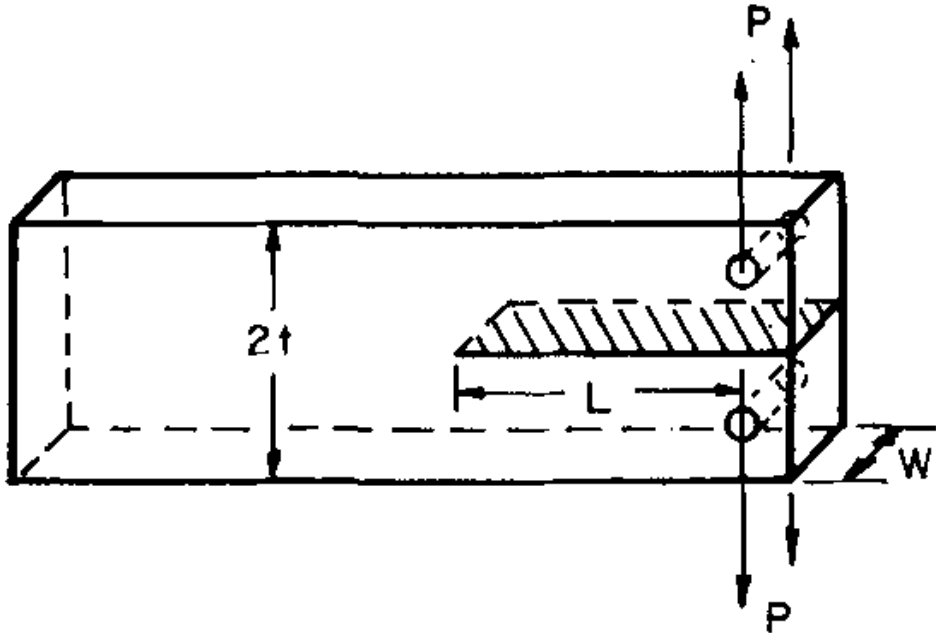
# Tension de surface et énergie libre de surface

---

- Minimisation de l'énergie de surface:
  - Par déformation si fluide (à haute température)
    - => formes sphériques, qui minimisent  $S/V$
  - Par changement de composition si solide (à basse température)
    - => physi et chimi-sorption
    - => segregation, diffusion, changement de phase...

# Energie de surface de rupture

- A basse temperature :
  - Verres
  - Energie de surface de fracture mesurée par la technique de rupture en configuration double-cantilever



$$\gamma = \frac{6P^2L^2}{Ew^2t^3} \left[ 1 + 1.34\frac{t}{L} + 0.45\frac{t^2}{L^2} \right]$$

**J. J. Gilman**, Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals,  
*J. Appl. Phys.*, 31 [12] 2208-18 (1960).

# Energie libre de surface de rupture

## Fracture Surface Energy of Glass

S. M. WIEDERHORN JACerS Vol52 N2 1969

Table I. Glasses Studied

Glass	Composition (wt fraction)								Young's modulus ( $\times 10^{10} \text{N/m}^2$ )	Anneal point ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	PbO			
Silica	0.998									7.21	
96% silica	0.96	0.03	0.01							6.59	910
Aluminosilicate	.57	.04	.20	0.01		0.12	0.06			8.91	715
Borosilicate	.80	.14	.02	.04						6.37	565
Soda-lime	.72		.02	.14	0.01	.04	.07			7.34	528
Lead-alkali	.60		.04	.10	.02			0.24		6.53	470

February 1969

Table II. Fracture Surface Energy of Glass (J/m<sup>2</sup>)

Glass	N <sub>2</sub> (l), 77°K	Toluene-CO <sub>2</sub> (s), 196°K	N <sub>2</sub> (g), 300°K
Silica	4.56 ± 0.18(12*)	4.74 ± 0.35(9)	4.42 ± 0.25(10)
		4.88 ± 0.22(10)	4.32 ± 0.22(13*)
		4.86 ± 0.35(12*)	
96% silica	4.17 ± 0.09(8)	4.60 ± 0.24(11)	3.96 ± 0.13(11)
			3.50 ± 0.12(9)
Lead-alkali	4.11 ± 0.33(11)		3.55 ± 0.12(12)
			3.82 ± 0.10(14*)
Soda-lime	4.52 ± 0.19(9)	4.44 ± 0.18(9)	3.91 ± 0.12(7)
		4.59 ± 0.22(10)	4.63 ± 0.23(8)
Aluminosilicate	5.21 ± 0.12(10)	4.52 ± 0.19(8)	4.68 ± 0.22(14*)
			4.51 ± 0.11(6)
Borosilicate	4.70 ± 0.24(10)		4.75 ± 0.13(8)

NOTE: Bracketed numbers give the number of samples used to obtain the average. Asterisks indicate the crack was extended beyond the scratch. Uncertainties are the standard deviation for each determination.

# Energie libre de surface de rupture

## Fracture Surface Energy of Glass

S. M. WIEDERHORN JACerS Vol52 N2 1969

Table I. Glasses Studied

Glass	Composition (wt fraction)								Young's modulus ( $\times 10^{10} \text{N/m}^2$ )	Anneal point ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	PbO			
Silica	0.998									7.21	
96% silica	0.96	0.03	0.01							6.59	910
Aluminosilicate	.57	.04	.20	0.01		0.12	0.06			8.91	715
Borosilicate	.80	.14	.02	.04						6.37	565
Soda-lime	.72		.02	.14	0.01	.04	.07			7.34	528
Lead-alkali	.60		.04	.10	.02			0.24		6.53	470

February 1969

Table II. Fracture Surface Energy of Glass (J/m<sup>2</sup>)

Glass	N <sub>2</sub> (l), 77°K	Toluene-CO <sub>2</sub> (s), 196°K	N <sub>2</sub> (g), 300°K
Silica	4.56 ± 0.18(12*)	4.74 ± 0.35(9)	4.42 ± 0.25(10)
		4.88 ± 0.22(10)	4.32 ± 0.22(13*)
		4.86 ± 0.35(12*)	
96% silica	4.17 ± 0.09(8)	4.60 ± 0.24(11)	3.96 ± 0.13(11)
			3.50 ± 0.12(9)
Lead-alkali	4.11 ± 0.33(11)		3.55 ± 0.12(12)
			3.82 ± 0.10(14*)
Soda-lime	4.52 ± 0.19(9)	4.44 ± 0.18(9)	3.91 ± 0.12(7)
		4.59 ± 0.22(10)	4.63 ± 0.23(8)
Aluminosilicate	5.21 ± 0.12(10)	4.52 ± 0.19(8)	4.68 ± 0.22(14*)
			4.51 ± 0.11(6)
Borosilicate	4.70 ± 0.24(10)		4.75 ± 0.13(8)

NOTE: Bracketed numbers give the number of samples used to obtain the average. Asterisks indicate the crack was extended beyond the scratch. Uncertainties are the standard deviation for each determination.



# Tension de surface

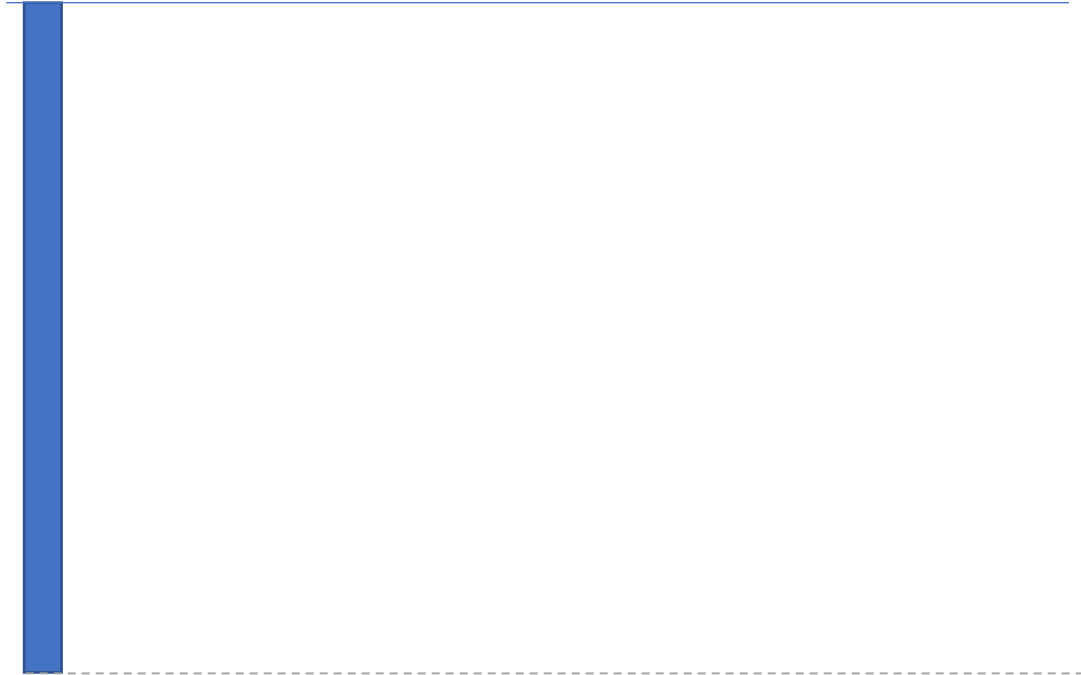
---

- **Haute température :**
  - Liquide
  - Tension de surface en N/m
  - Méthode de la goutte pesante, pression de bulles, etc...
  
- **Températures intermédiaires :**
  - état pâteux , viscosité plus élevée
  - Méthode du fil ou de la fibre (suspendue dans un four)

# Tension de surface

---

- **Haute température :**
  - Liquide
  - Tension de surface en N/m
  - Méthode de la goutte pesante, pression de bulles, etc...
- **Températures intermédiaires :**
  - état pâteux , viscosité plus élevée
  - Méthode du fil ou de la fibre (suspend dans un four)

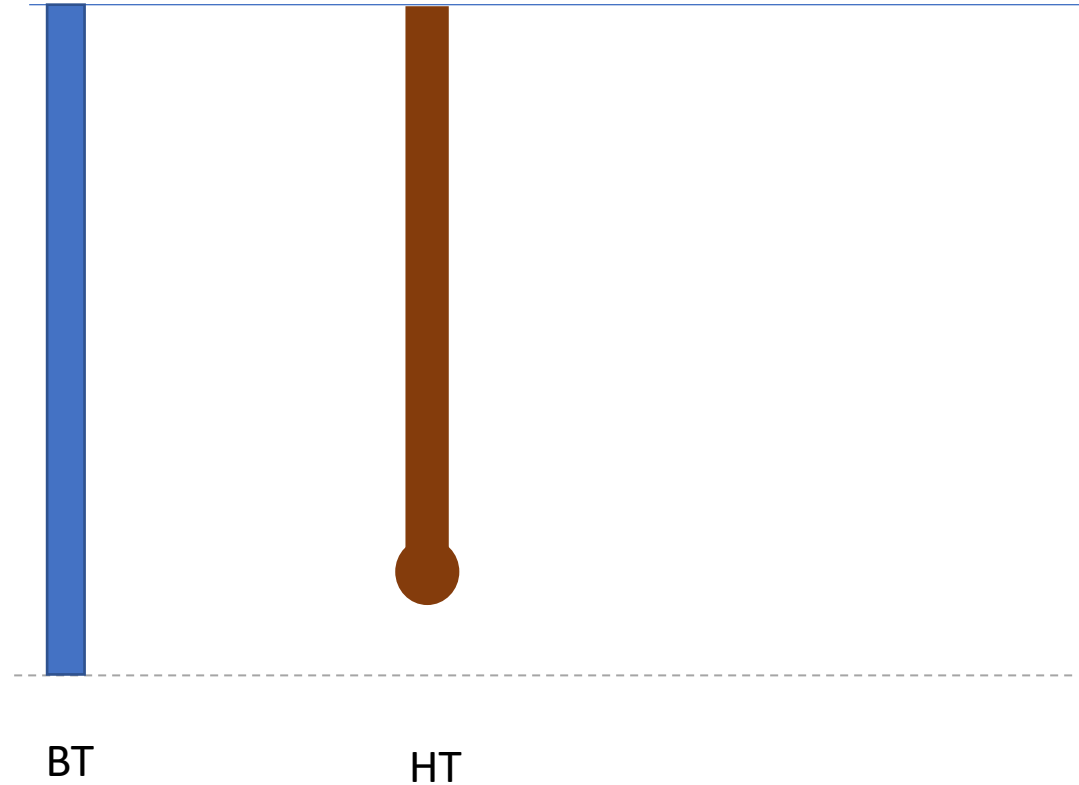


BT

**Wondratscheck V.H.** Ein Verfahren gleichzeitigen Bestimmung von Zähigkeit und Oberflächenspannung an Gläsern bei relativ niedrigen Temperaturen  
*Glastechn. Ber.* 32 (1959) 276-278

# Tension de surface

- **Haute température :**
  - Liquide
  - Tension de surface en N/m
  - Méthode de la goutte pesante, pression de bulles, etc...
- **Températures intermédiaires :**
  - état pâteux , viscosité plus élevée
  - Méthode du fil ou de la fibre (suspend dans un four)



**Wondratscheck V.H.** Ein Verfahren gleichzeitigen Bestimmung von Zähigkeit und Oberflächenspannung an Gläsern bei relativ niedrigen Temperaturen  
*Glastechn. Ber.* 32 (1959) 276-278

# Tension de surface

---

- **Haute temperature :**
  - Liquide
  - Tension de surface en N/m
  - Méthode de la goutte pesante, pression de bulles, etc...
- **Températures intermédiaires :**
  - état pâteux , viscosité plus élevée
  - Méthode du fil ou de la fibre (suspend dans un four)

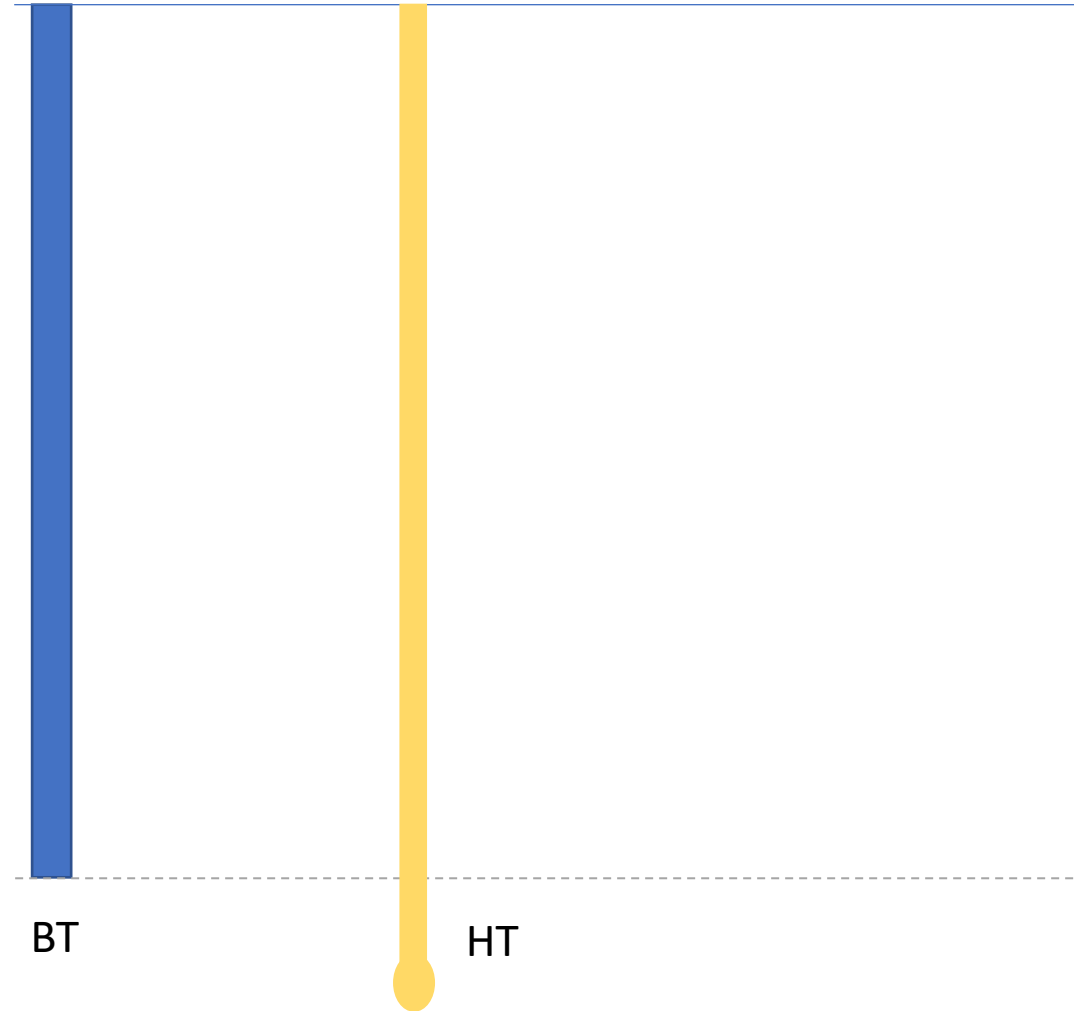
**Wondratscheck V.H.** Ein Verfahren gleichzeitigen Bestimmung von Zähigkeit und Oberflächenspannung an Gläsern bei relativ niedrigen Temperaturen  
*Glastechn. Ber.* 32 (1959) 276-278

BT

# Tension de surface

- **Haute température :**
  - Liquide
  - Tension de surface en N/m
  - Méthode de la goutte pesante, pression de bulles, etc...
- **Températures intermédiaires :**
  - état pâteux , viscosité plus élevée
  - Méthode du fil ou de la fibre (suspend dans un four)

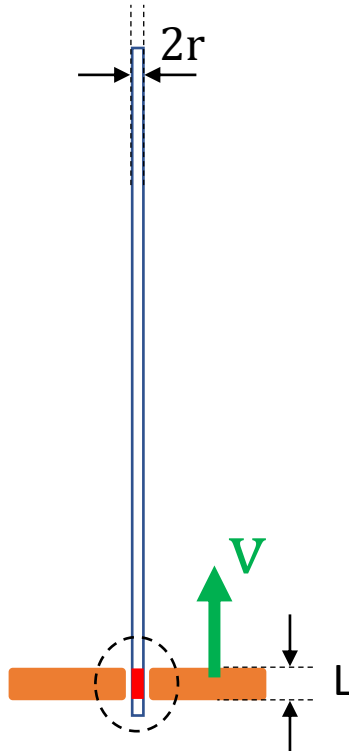
**Wondratscheck V.H.** Ein Verfahren gleichzeitigen Bestimmung von Zähigkeit und Oberflächenspannung an Gläsern bei relativ niedrigen Temperaturen  
*Glastechn. Ber.* 32 (1959) 276-278



# Tension de surface par élongation de fibre

- **L2C Montpellier : mode opératoire établi par Dietzel**
  - Méthode du fil ou de la fibre

La fibre est chauffée localement (par un four de hauteur 4mm et de diamètre 1mm).

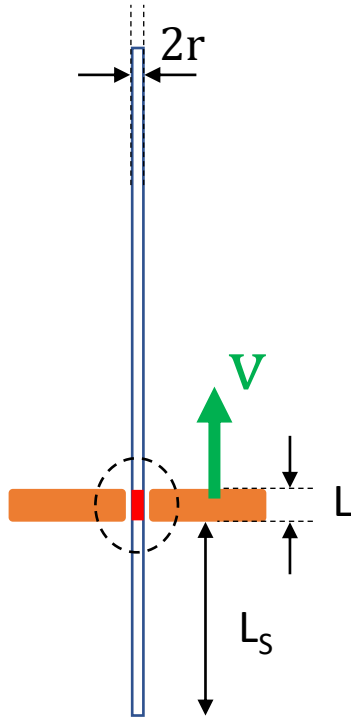


**Dietzel Von A.** Beobachtungen an chromroten Glasuren  
*Ber. Dt. Keram. Ges.* 26 (1949) 12-21

# Tension de surface par élongation de fibre

- **L2C Montpellier : mode opératoire établi par Dietzel**
  - Méthode du fil ou de la fibre

La fibre est chauffée localement (par un four de hauteur 4mm et de diamètre 1mm).

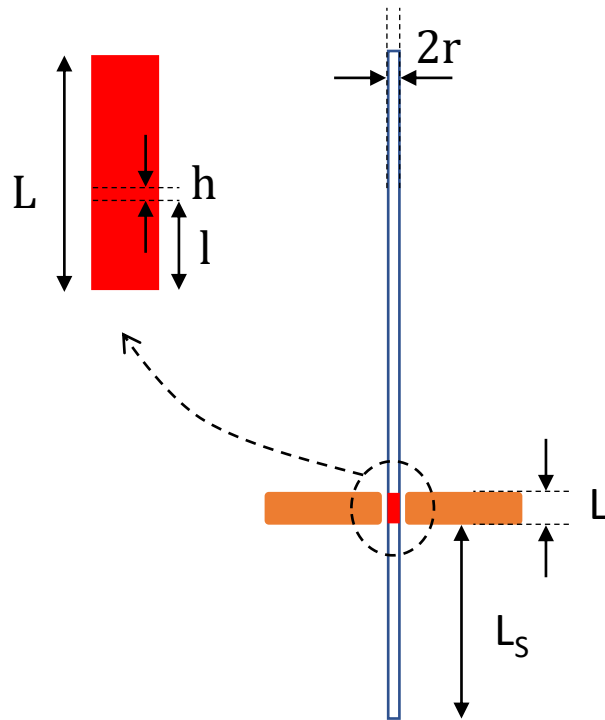


**Dietzel Von A.** Beobachtungen an chromroten Glasuren  
*Ber. Dt. Keram. Ges.* 26 (1949) 12-21

# Tension de surface par élongation de fibre

- **L2C Montpellier : mode opératoire établi par Dietzel**
  - Méthode du fil ou de la fibre

La fibre est chauffée localement (par un four de hauteur 4mm et de diamètre 1mm).



Soit  $L$  la hauteur du four et  $r$  le rayon de la fibre

Soit  $h$  hauteur élémentaire

$$V = \pi r^2 h$$

$$dV = 2\pi r h dr + \pi r^2 dh$$

or Verre incompressible donc  $dV = 0 \Leftrightarrow dh = -\frac{2h}{r} dr$

$$S = 2\pi r h$$

$$dS = 2\pi h dr + 2\pi r dh$$

$$dS = \pi r dh$$

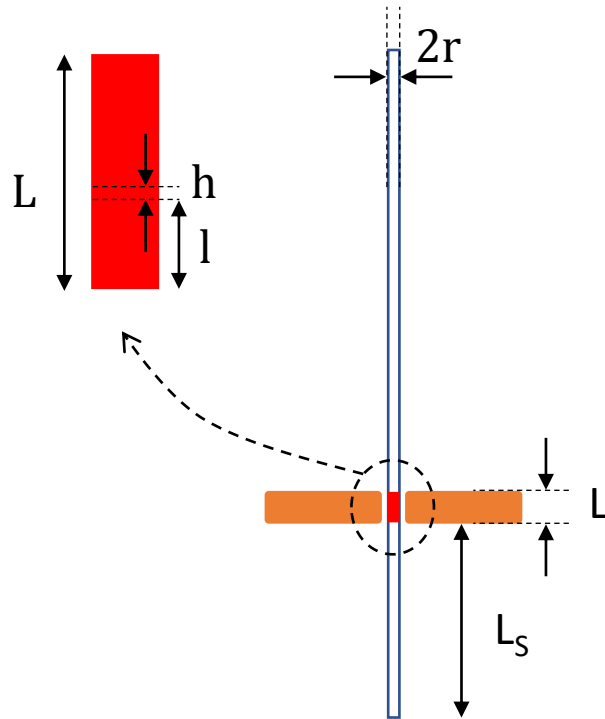
Dietzel Von A. Beobachtungen an chromroten Glasuren  
*Ber. Dt. Keram. Ges.* 26 (1949) 12-21



# Tension de surface par élongation de fibre

La fibre est chauffée localement par un four de hauteur 4mm et de diamètre 1mm.

La partie chauffée va se rétracter ou s'allonger en fonction de la force qui prédomine : la tension de surface et le poids.



## Travail du poids

$$W_p = + G dh + \pi r^2 l \rho g dh \text{ avec } G = \pi r^2 L_s \rho g$$

$$W_p = + \pi r^2 (l + L_s) \rho g dh$$

## Travail de la tension de surface

$$W_T = - \gamma dS$$

## Travail total et force

$$W = W_p + W_T = F \cdot dh$$

$$W = + \pi r^2 (l + L_s) \rho g dh - \gamma dS$$

$$W = (+ \pi r^2 (l + L_s) \rho g - \gamma \pi r) dh$$

$$\text{Donc } F = + \pi r^2 (l + L_s) \rho g - \gamma \pi r$$

# Tension de surface par élongation de fibre

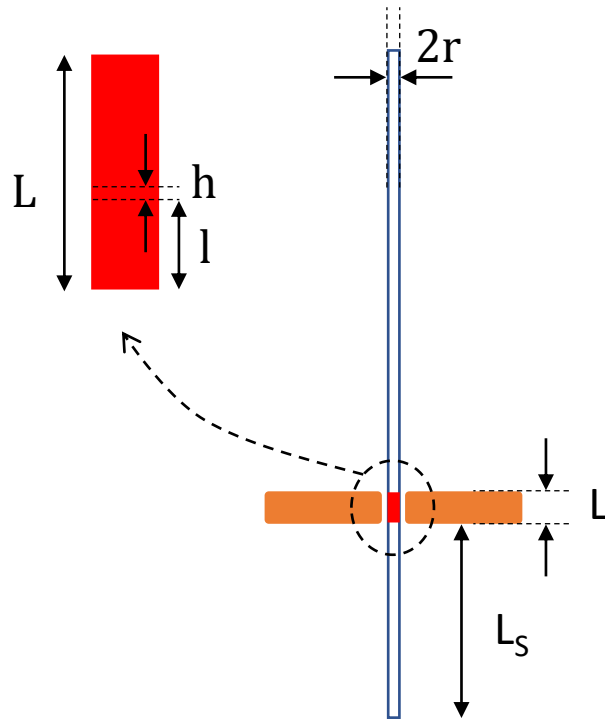
$$F = + \pi r^2 (l + L_s) \rho g - \gamma \pi r$$

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{avec} \quad S = \pi r^2$$

**Equation de comportement : fluide newtonien**

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

$$\text{Donc} \quad \dot{\epsilon}(t) = \frac{\sigma}{3 \eta} = \frac{1}{3 \eta} \left( (l + L_s) \rho g - \frac{\gamma}{r} \right)$$



# Tension de surface par élongation de fibre

$$F = + \pi r^2 (l + L_s) \rho g - \gamma \pi r$$

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{avec} \quad S = \pi r^2$$

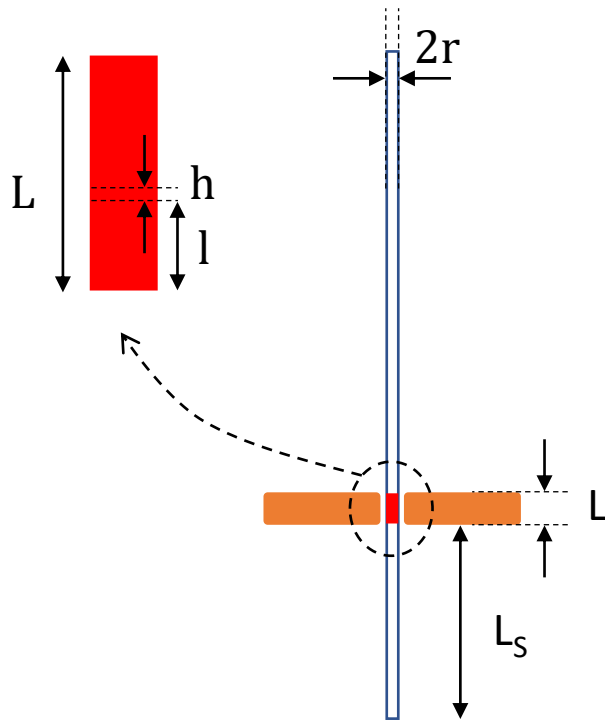
**Equation de comportement : fluide newtonnien**

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

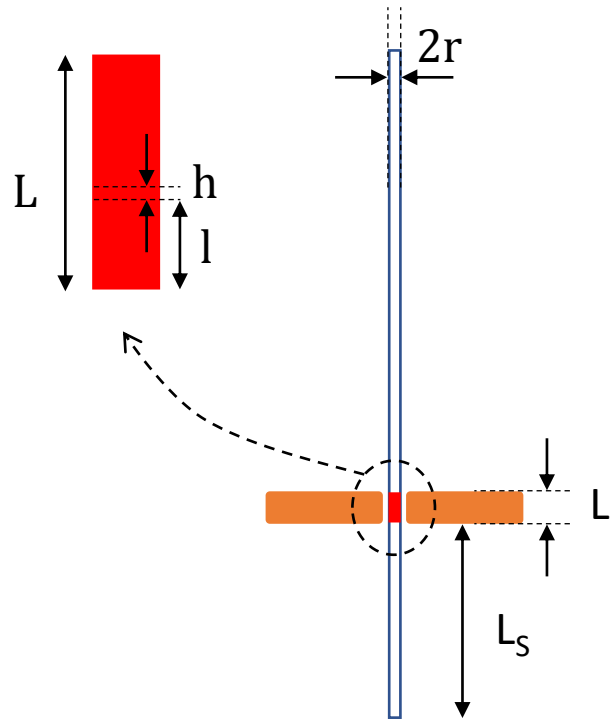
$$\text{Donc} \quad \dot{\epsilon}(t) = \frac{\sigma}{3 \eta} = \frac{1}{3 \eta} \left( (l + L_s) \rho g - \frac{\gamma}{r} \right)$$

Soit  $\dot{E}(t)$  la vitesse d'allongement de la fibre en m/s

$$\dot{E}(t) = \int_0^L \dot{\epsilon}(t) dl$$



# Tension de surface par élongation de fibre



$$F = + \pi r^2 (l + L_S) \rho g - \gamma \pi r$$

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{avec} \quad S = \pi r^2$$

**Equation de comportement : fluide newtonien**

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

$$\text{Donc} \quad \dot{\epsilon}(t) = \frac{\sigma}{3 \eta} = \frac{1}{3 \eta} \left( (l + L_S) \rho g - \frac{\gamma}{r} \right)$$

Soit  $\dot{E}(t)$  la vitesse d'allongement ou de retrait de la fibre en m/s

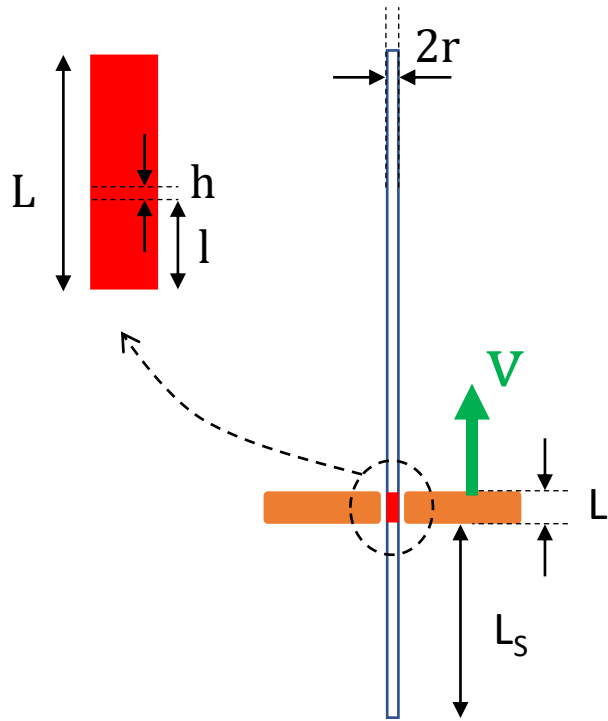
$$\dot{E}(t) = \int_0^L \dot{\epsilon}(t) dl = \int_0^L \frac{1}{3 \eta} \left( (l + L_S) \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) dl = \frac{1}{3 \eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_S \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right)$$

# Tension de surface par élongation de fibre

Soit  $\dot{E}(t)$  la vitesse d'allongement ou de retrait de la fibre en m/s

$$\dot{E}(t) = \int_0^L \dot{\varepsilon}(t) dl = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_S \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right)$$

Le four est mobile et se déplace à la vitesse  $v$



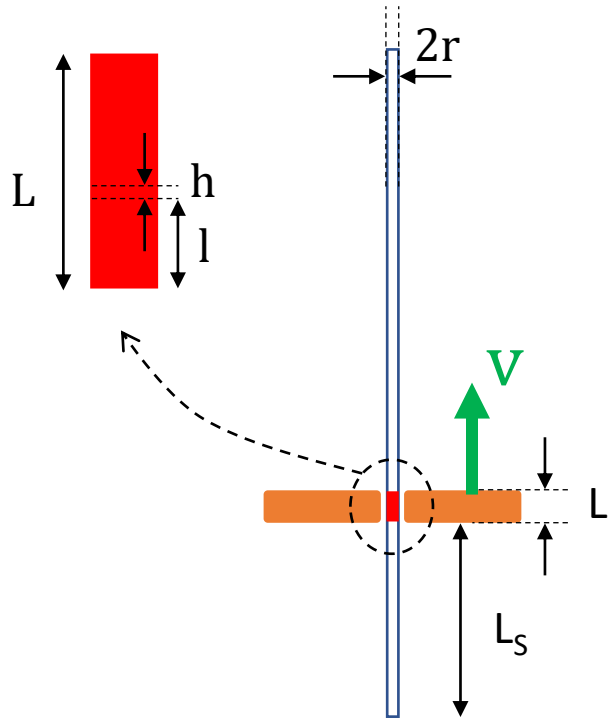
# Tension de surface par élongation de fibre

Soit  $\dot{E}(t)$  la vitesse d'allongement ou de retrait de la fibre en m/s

$$\dot{E}(t) = \int_0^L \dot{\varepsilon}(t) dl = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_S \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right)$$

Le four est mobile et se déplace à la vitesse  $v$

Donc  $L_S = L_{S0} + v t$



# Tension de surface par élongation de fibre

Soit  $\dot{E}(t)$  la vitesse d'allongement ou de retrait de la fibre en m/s

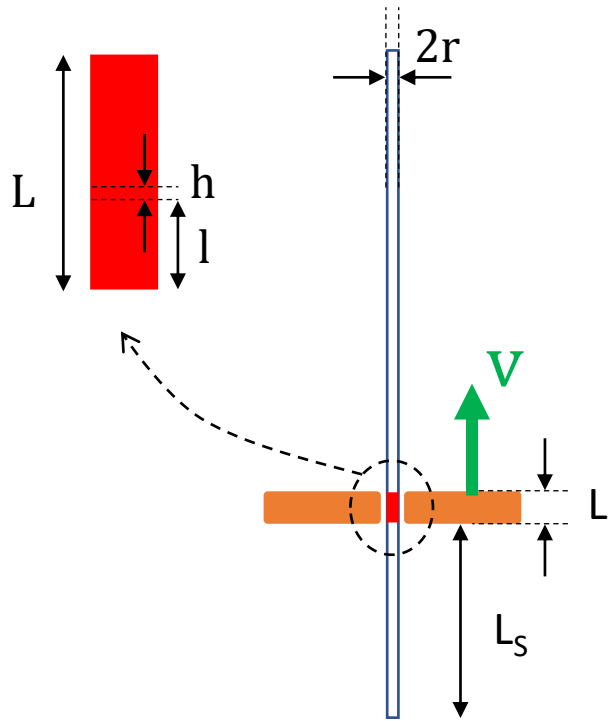
$$\dot{E}(t) = \int_0^L \dot{\varepsilon}(t) dl = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_S \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right)$$

Le four est mobile et se déplace à la vitesse  $v$

Donc  $L_S = L_{S0} + v t$

L'allongement de la fibre après un temps  $t$ ,  $E(t)$ , est donc donné par :

$$\text{Donc } E(t) = \int_0^t \dot{E}(t) dt = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} t + \left( (L_{S0} t + vt^2/2) \rho g - \frac{\gamma}{r} t \right) L \right)$$

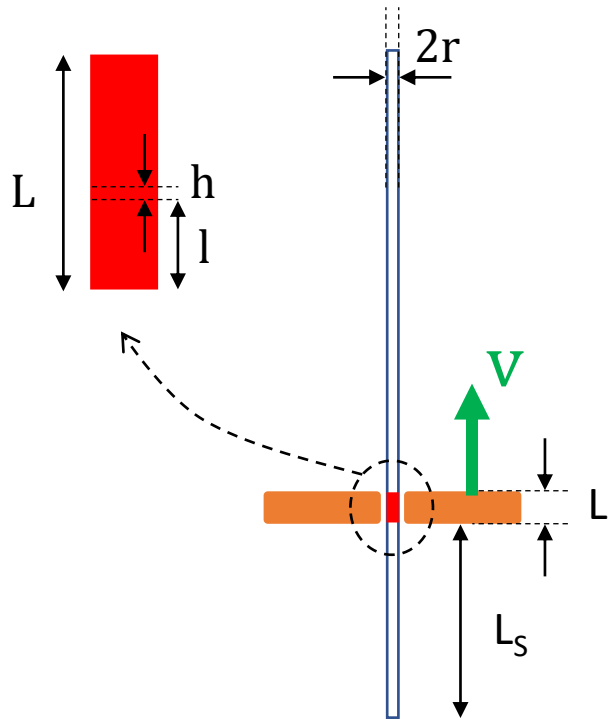


# Tension de surface par élongation de fibre

L'allongement de la fibre après un temps  $t$ ,  $E(t)$ , est donc donné par :

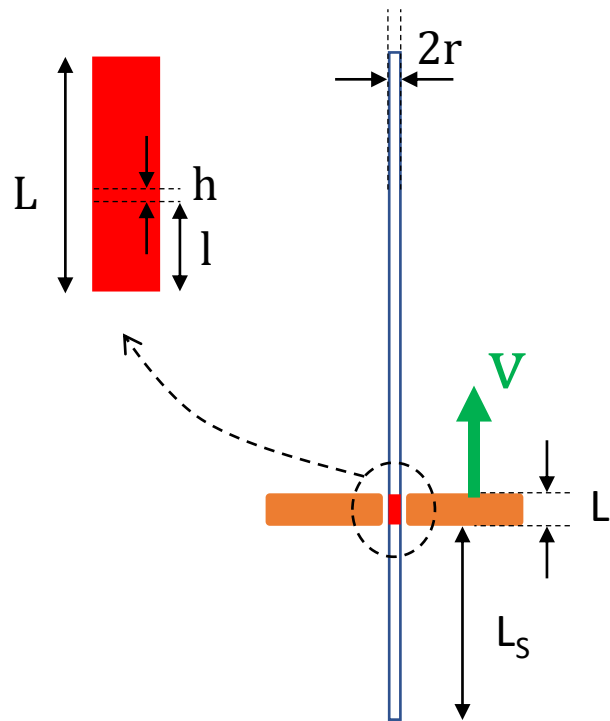
$$\text{Donc } E(t) = \int_0^t \dot{E}(t) dt = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} t + \left( (L_{S0} t + vt^2/2) \rho g - \frac{\gamma}{r} t \right) L \right)$$

$$E(t) = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{vL\rho g}{2} t^2 + \left( \left( \frac{L^2}{2} + LL_{S0} \right) \rho g - \frac{\gamma}{r} L \right) t \right)$$





# Tension de surface par élongation de fibre

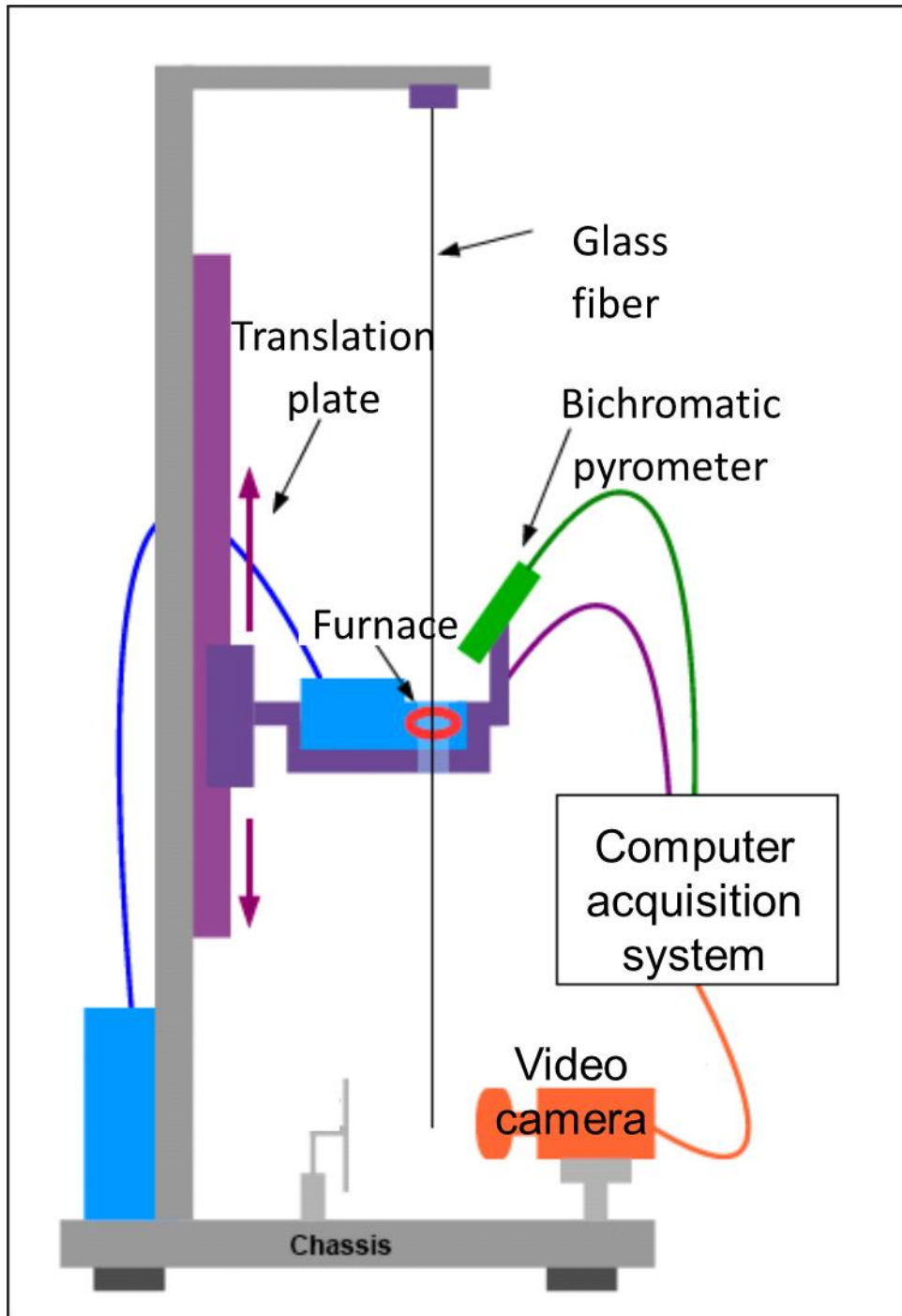


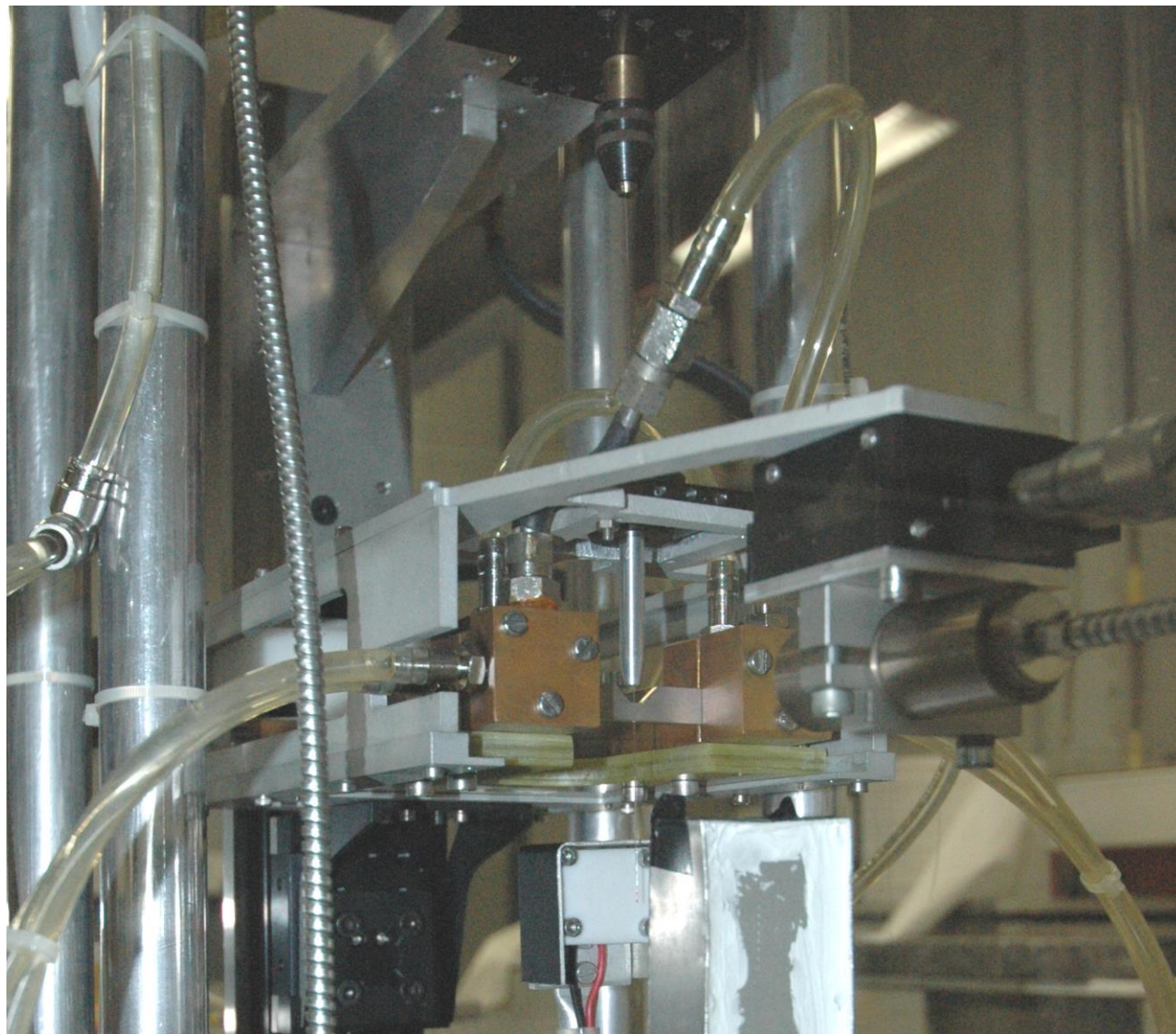
$$E(t) = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{vL\rho g}{2} t^2 + \left( \left( \frac{L^2}{2} + LL_{S0} \right) \rho g - \frac{\gamma}{r} L \right) t \right)$$

La fibre raccourcit puis s'allonge :  $E(t)$  passe par un minimum

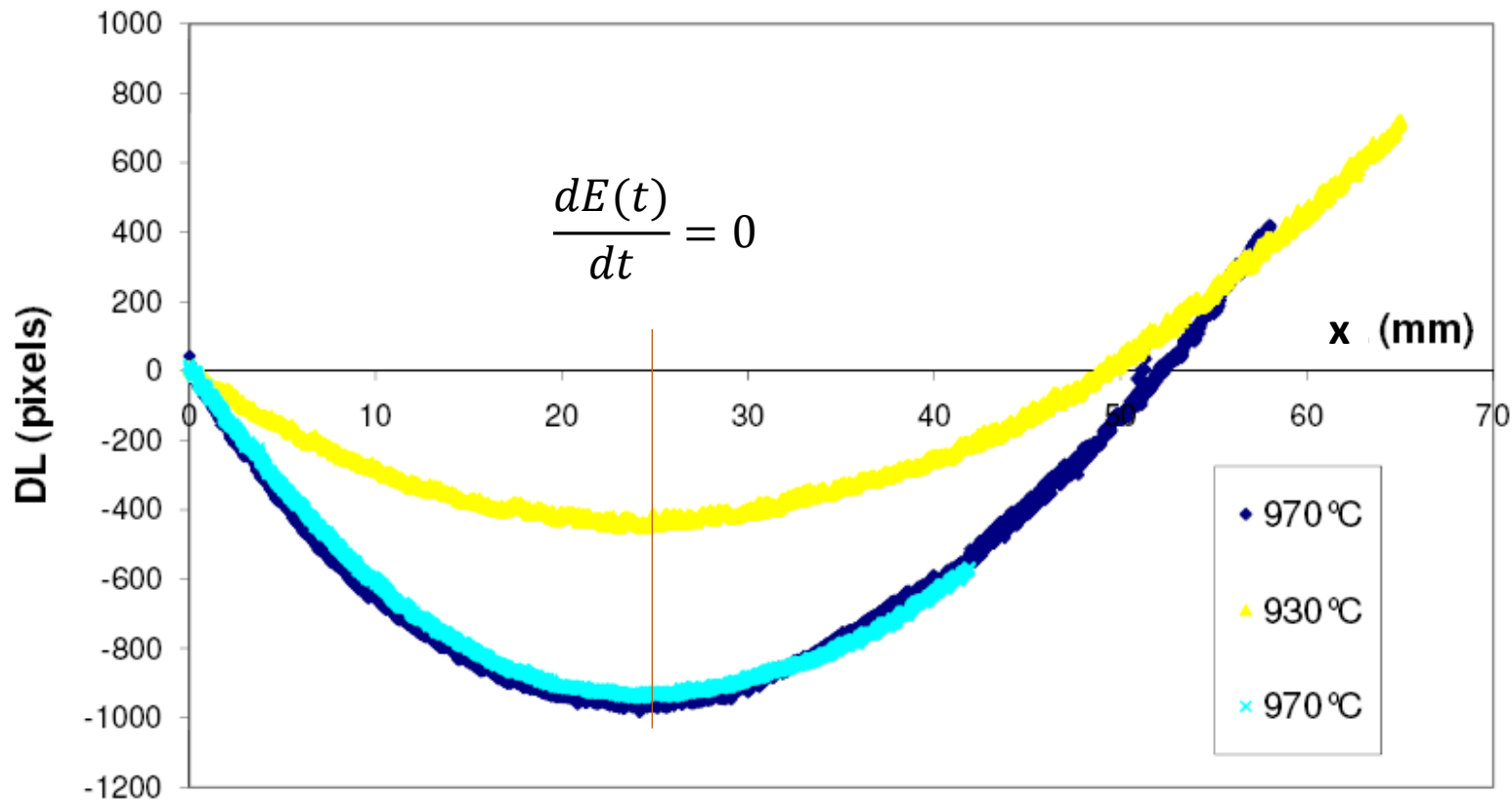
Donc  $\frac{dE(t)}{dt} = 0$  donc  $\dot{E}(t) = 0 = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_S \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right)$

$\Leftrightarrow \frac{\rho g L}{2} + L_S \rho g = \frac{\gamma}{r}$  donc  $\gamma = \rho g r \left( \frac{L}{2} + L_{S0} + vt \right)$





# Cas du verre silico-sodo-calcique



$$\gamma = \rho g r \left( \frac{L}{2} + L_{S0} + vt \right)$$

$$\rho = 2520 \pm 20 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$$

$$r = 250 \pm 5 \mu\text{m}$$

$$\frac{L}{2} + L_{S0} = 23 \pm 1 \text{ mm}$$

$$x = vt = 25 \pm 1 \text{ mm}$$

$$\gamma = 297 \text{ mJ.m}^{-2}$$

# Cas du verre silico-sodo-calcique

$$u(\gamma) = \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho}\right)^2 u^2(\rho) + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r}\right)^2 u^2(r) + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial L_S}\right)^2 u^2(L_S)}$$

$$u(\gamma) = \sqrt{(grL_S)^2 u^2(\rho) + (\rho g L_S)^2 u^2(r) + (\rho g r)^2 u^2(L_S)}$$

$$u(\gamma) = 14 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\gamma = 297 \pm 14 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\gamma = \rho g r \left( \frac{L}{2} + L_{S0} + vt \right)$$

$L_S$

$$\rho = 2520 \pm 20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$r = 250 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\frac{L}{2} + L_{S0} = 23 \pm 1 \text{ mm}$$

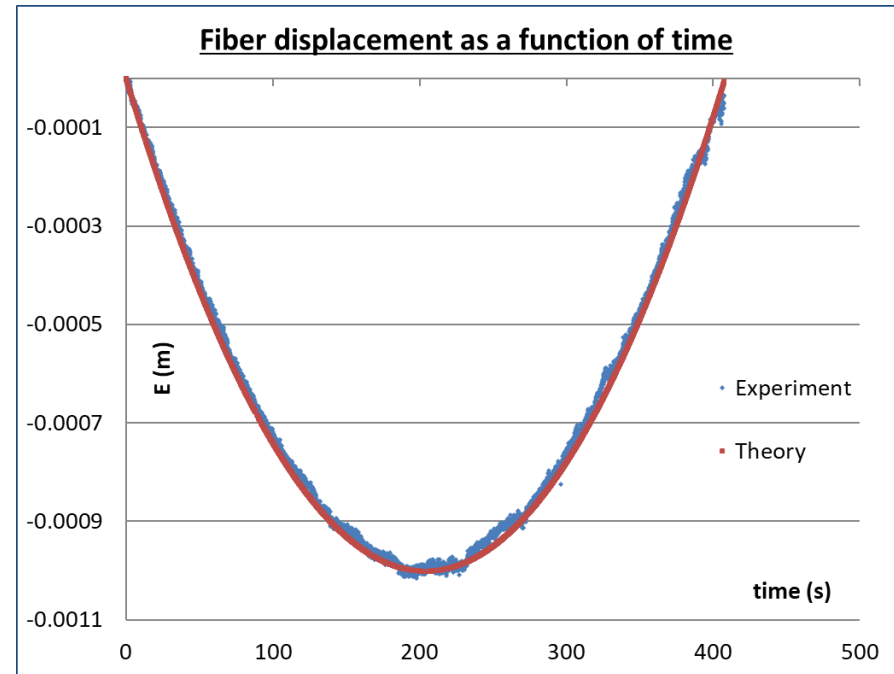
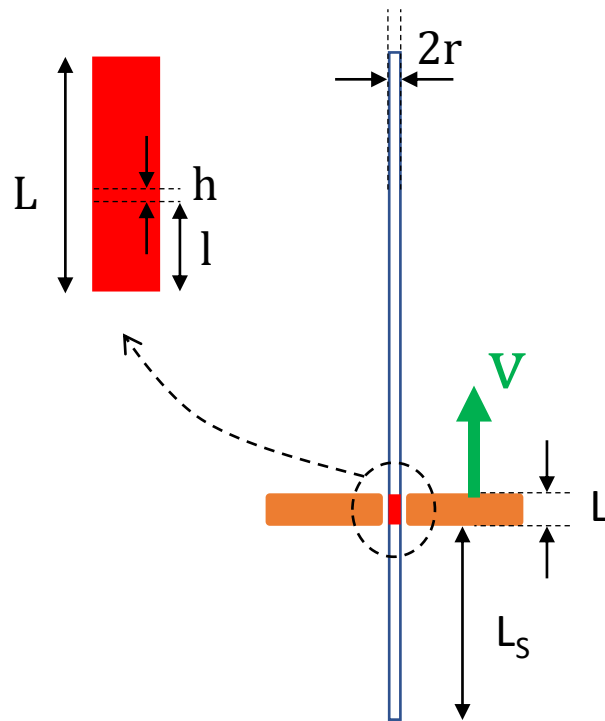
$$x = vt = 25 \pm 1 \text{ mm}$$

# Cas du verre silico-sodo-calcique

L'allongement de la fibre après un temps  $t$ ,  $E(t)$ , est donné par :

$$E(t) = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{vL\rho g}{2} t^2 + \left( \left( \frac{L^2}{2} + LL_{S0} \right) \rho g - \frac{\gamma}{r} L \right) t \right)$$

$$\eta = 1,47 \cdot 10^5 P$$



# Tension de surface par élongation de fibre

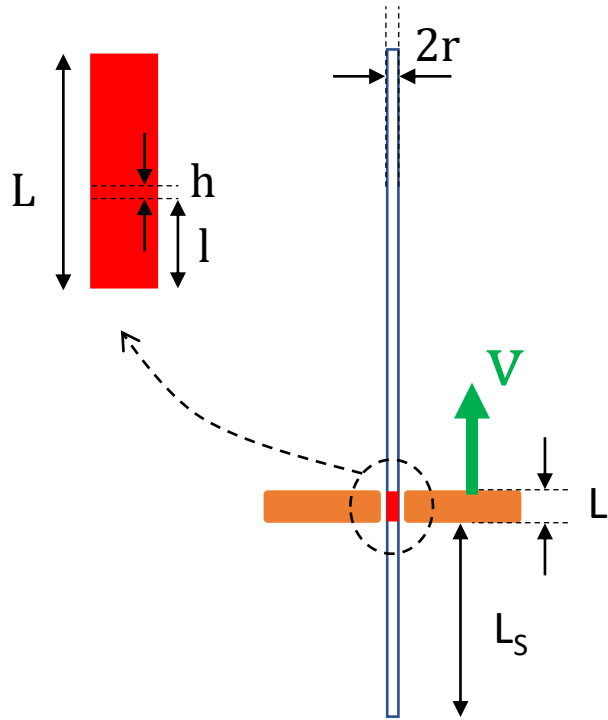
Soit  $\dot{E}(t)$  la vitesse d'allongement ou de retrait de la fibre en m/s

$$\dot{E}(t) = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_S \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right)$$

Si le four est fixe :

Donc  $L_S = L_{S0} \rightarrow E(t) = \frac{1}{3\eta} \left( \frac{\rho g L^2}{2} + \left( L_{S0} \rho g - \frac{\gamma}{r} \right) L \right) t$

Vitesse de déformation constante



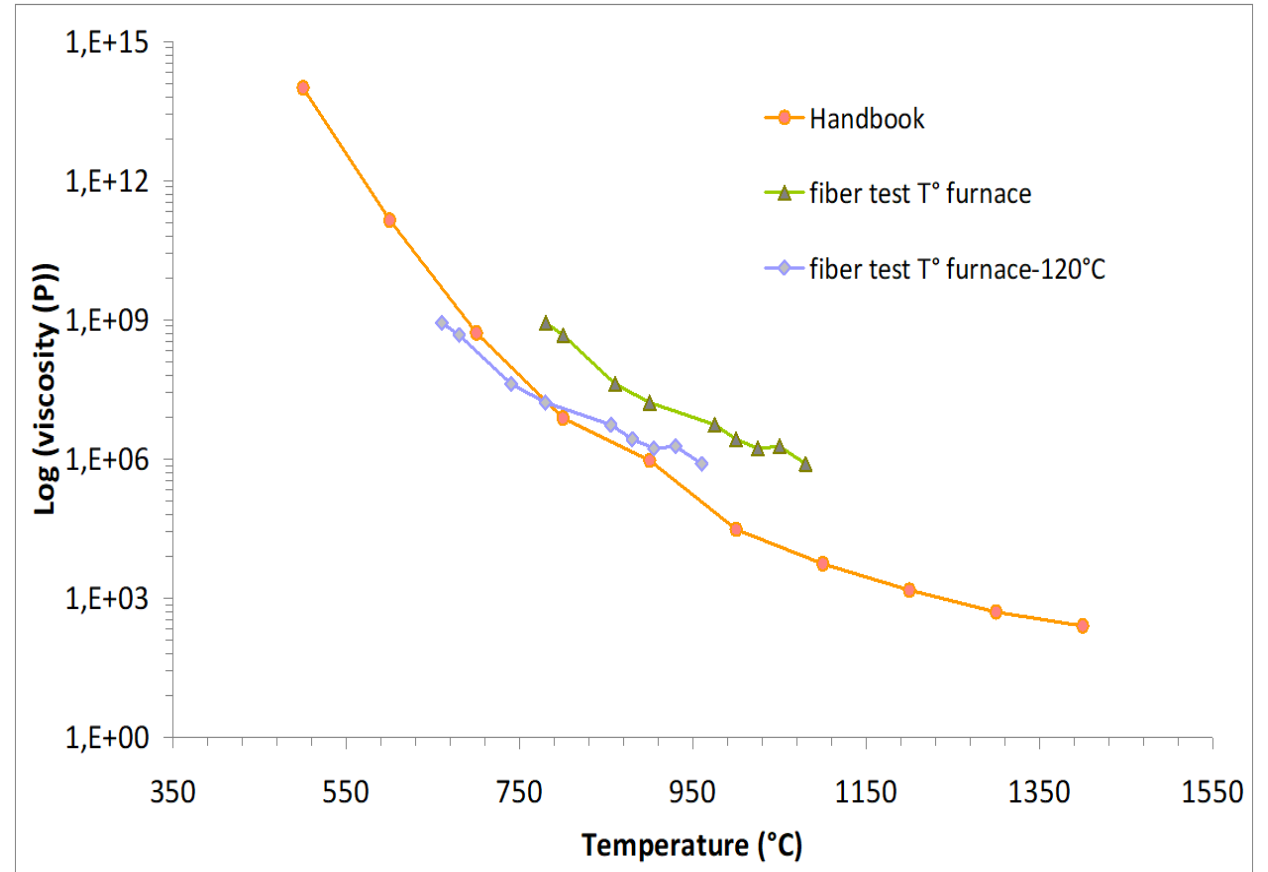
# Cas du verre borosilicaté

<b>Calcul de sigma</b>	0.0622	
diamètre fibre ( $\mu\text{m}$ )	500	
rayon de la fibre (m)	0.00025	0.000005
l' (mm) longueur sous fluage	0.044	0.002
densité de la fibre (kg/m <sup>3</sup> )	2230	20

Sigma	r l' $\rho$ g
240.6	mJ/m <sup>2</sup>

Temp °C	vitesse en m/s
780	6.84E-10
800	1.26E-09
860	1.42E-08
900	3.59E-08
975	-1.07E-07
1000	-2.22E-07
1025	-3.50E-07
1050	-3.14E-07
1080	-7.45E-07





# Tension de surface et composition

Type de verre	$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )±10	Température
soda lime glass	300	1000°C
Borosilicate glass	240	1000°C
Phosphate glass	180	400°C

- Calcul à partir de la composition : loi des mélanges

$$\gamma = \sum_{i=1}^n x_i p_i$$

$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Dietzel (900°C)	Lyon (1200°C)	Appen (1300°C)	Sasek (1200°C)	Golius (900-1450°C)
soda lime glass	327	311	297	314	300
Borosilicate glass	303	284	-	-	237

# Tension de surface et composition

Type de verre	$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )±10	Température
soda lime glass	300	1000°C
Borosilicate glass	240	1000°C
Phosphate glass	180	400°C

- Calcul à partir de la composition : loi des mélanges

$$\gamma = \sum_{i=1}^n x_i p_i$$

$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Dietzel (900°C)	Lyon (1200°C)	Appen (1300°C)	Sasek (1200°C)	Golius (900-1450°C)
soda lime glass	327	311	297	314	300
Borosilicate glass	303	284	-	-	237

Composition intérieure/surface

# Influence de l'atmosphère

Parikh

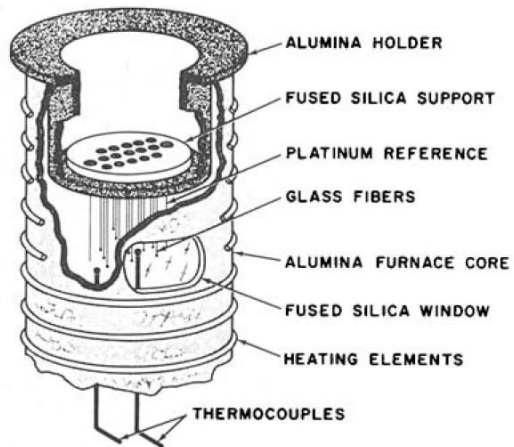


Fig. 4. Schematic diagram of furnace core, holder, and support for glass fibers.

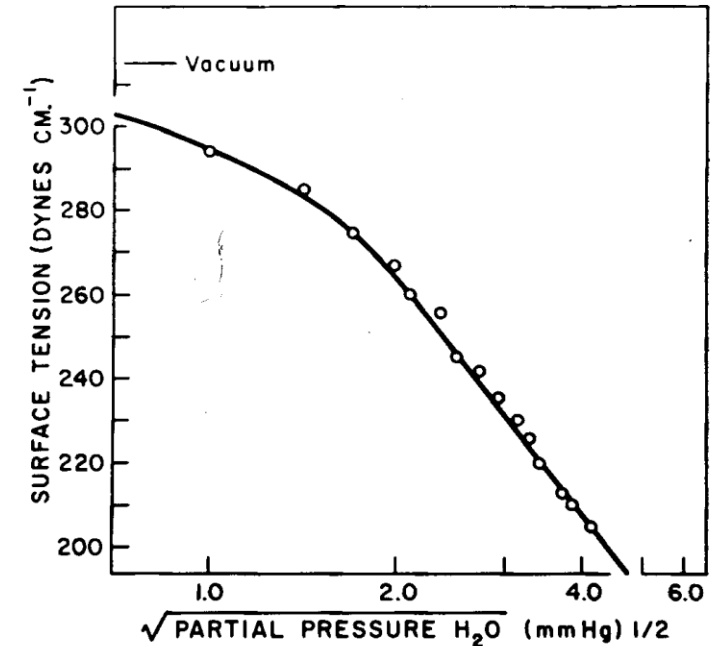
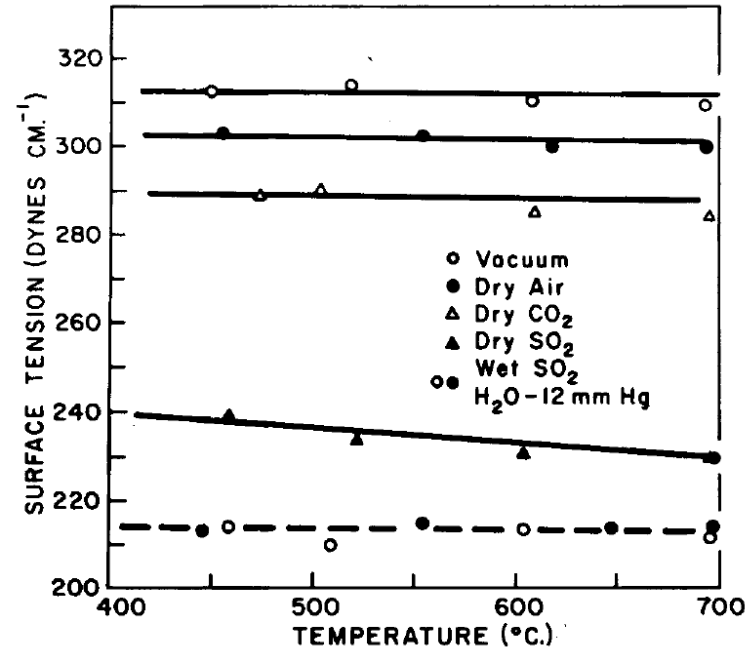


Fig. 10. Surface tension of soda-lime-silica glass as a function of vapor pressure of water at 550°C.

N. M. Parikh, Effect of Atmosphere on Surface Tension of Glass, *J. Am. Cer. Soc.*, 41[1] 18-22 (1958).

# Influence de la température

Parikh

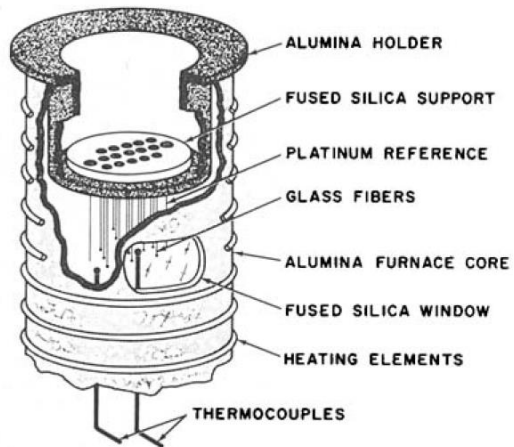
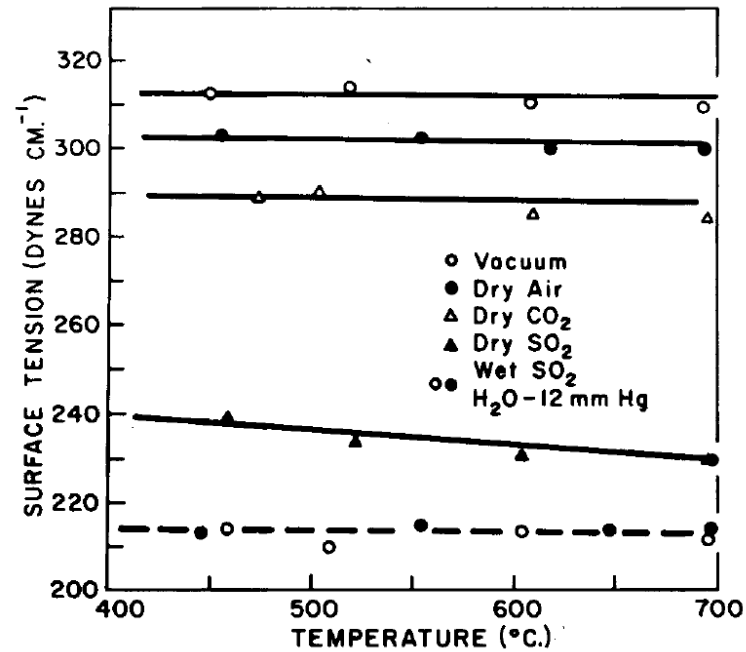


Fig. 4. Schematic diagram of furnace core, holder, and support for glass fibers.



$$\frac{d\gamma}{dT}$$

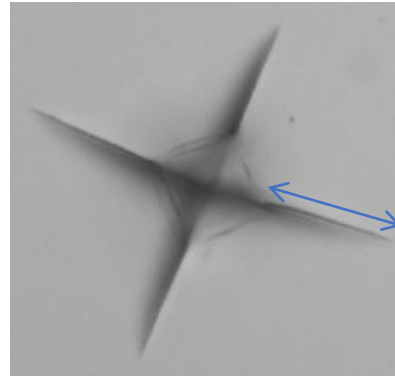
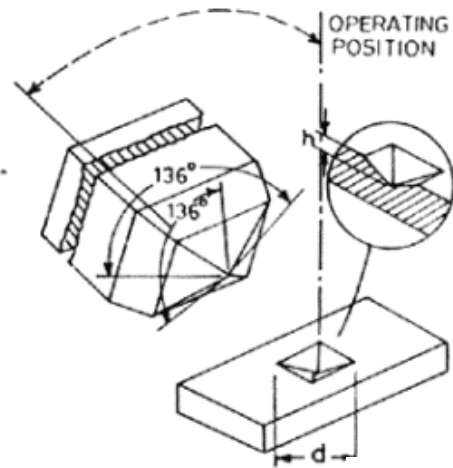
-4 à -10mN/m par 100°K

Parfois > 0

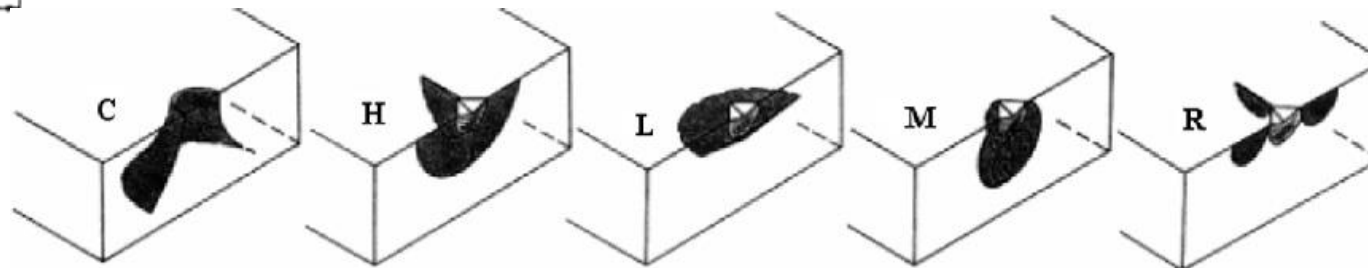
N. M. Parikh, Effect of Atmosphere on Surface Tension of Glass,  
*J. Am. Cer. Soc.*, 41[1] 18-22 (1958).

# Application: cas de la guérison de fissures

- Thèse de Rémi Girard - 2012
- Float glass – verre silicosodocalcique
- indentation Vickers : 385g i.e. 3,78N.

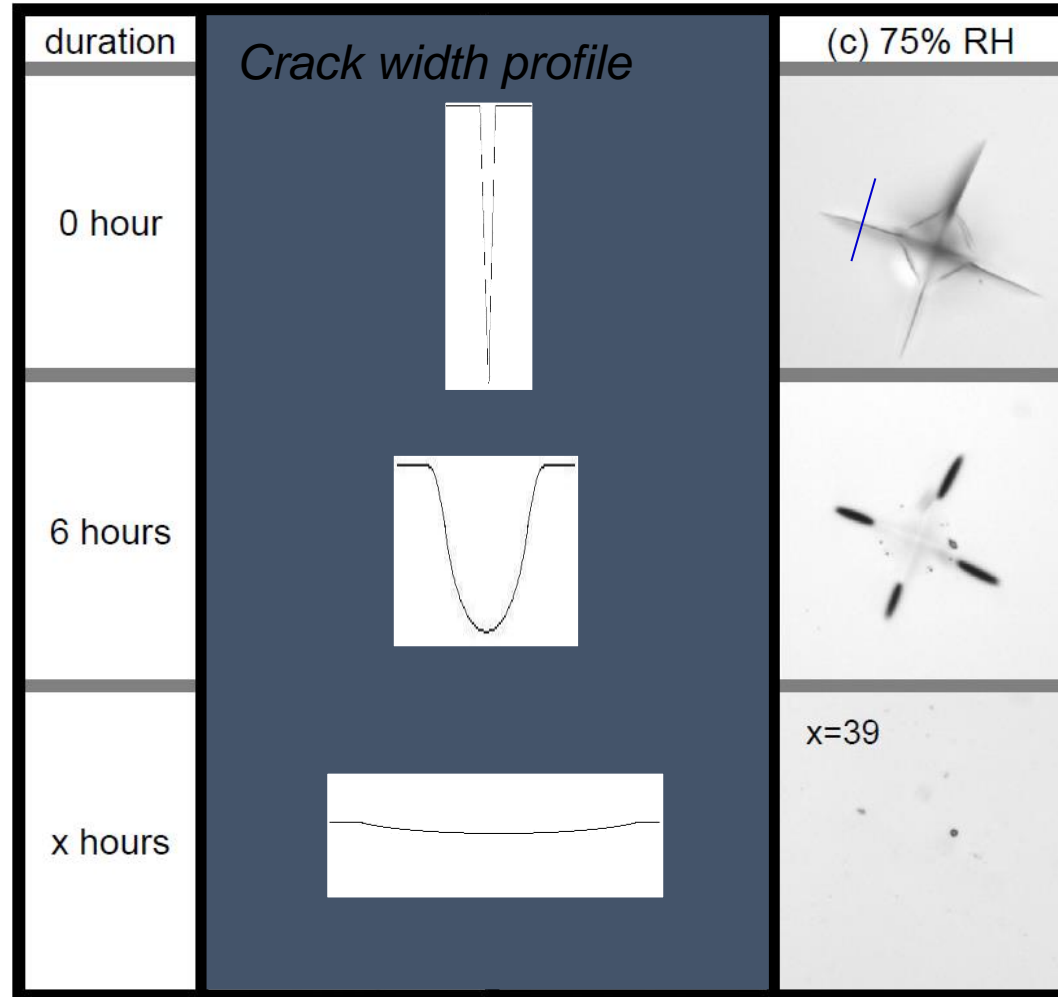


Longueur  
reproductible  
 $= 30 \pm 3 \mu\text{m}$

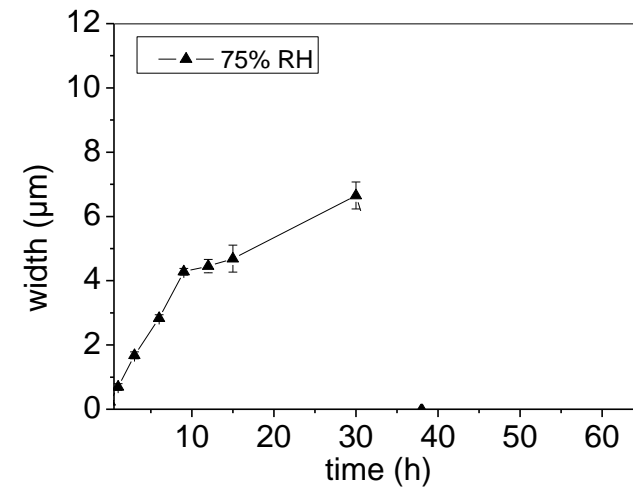
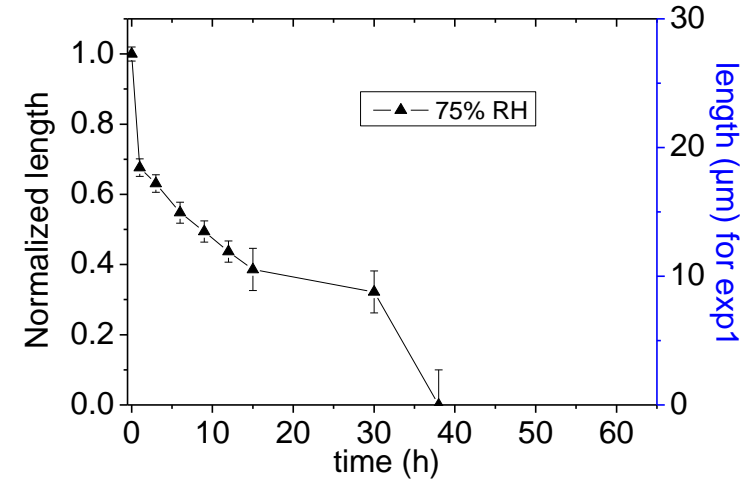


Cook & Pharr, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (4) 1990 787-817

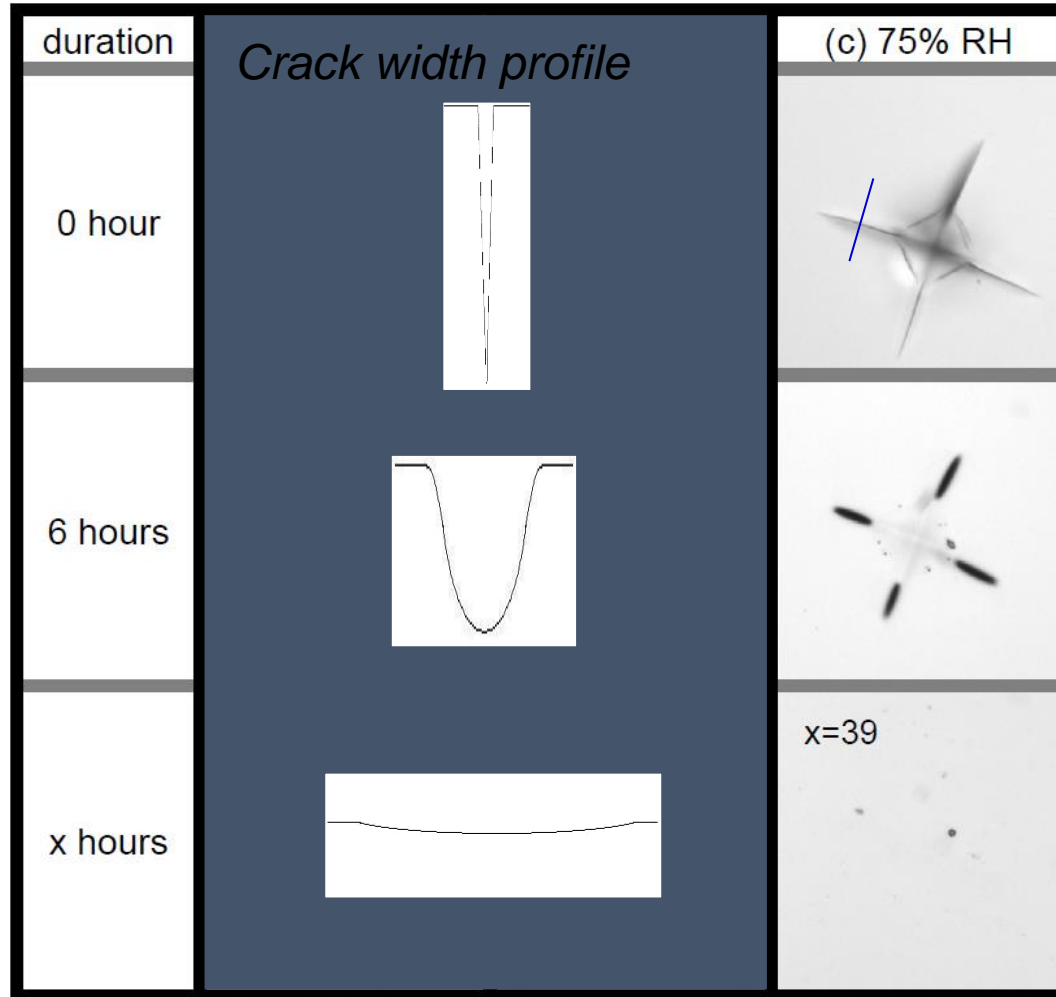
# Application: cas de la guérison de fissures



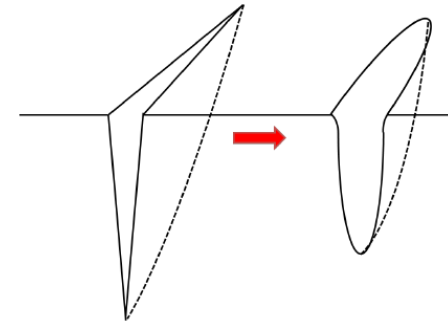
T=620°C



# Application: cas de la guérison de fissures



T=620°C



Raccourcissement

Elargissement

Emoussement



Force motrice ?

$$\gamma_s dA$$

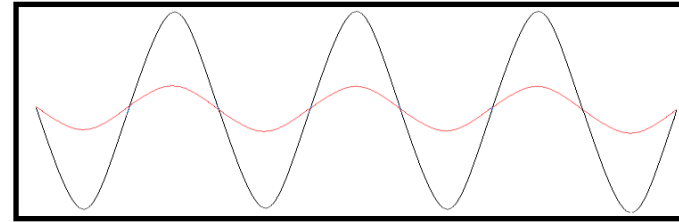
# Application: émoussement de surface

## Etudes de Mullins<sup>1</sup>, Tomozawa<sup>2</sup> and Cassidy<sup>3</sup>

→ Traitement thermique de surfaces perturbées

L'amplitude du profile décroît de manière exponentielle :

$$A(t) = A_0 \exp(-Kt)$$



→ La constante de relaxation:

$$K \propto \frac{\gamma}{\eta}$$

$\gamma$  surface tension ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\eta$  viscosity (Pa.s)

→ processus de flux visqueux entraîné par la tension de surface

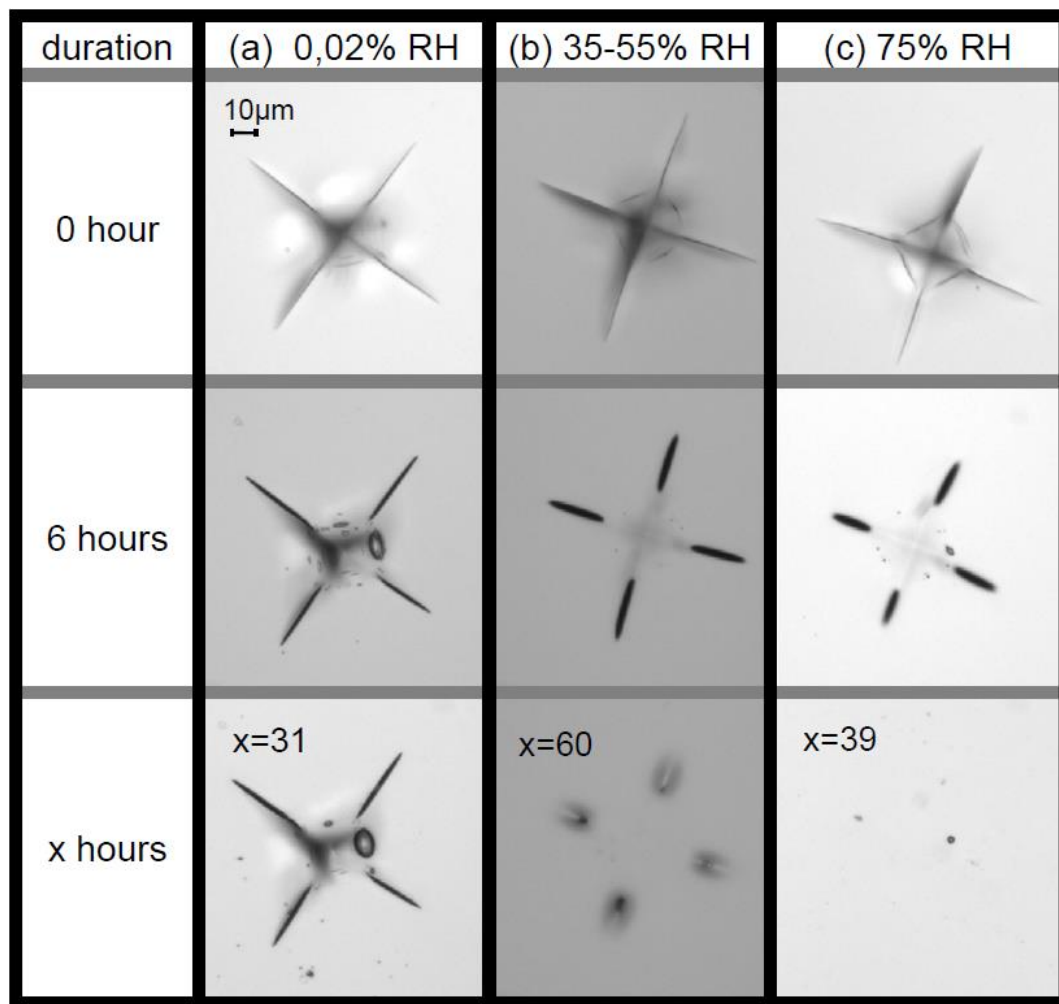
[1] Mullins, J. Appl. Phys., 30 (1959) 77-83

[2] Hirao and Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 43-48

[3] Cassidy and Gjostein, J. Am. Ceram Soc., 53 (1970) 161-168.



# Application: cas de la guérison de fissures



**Forte influence de l'atmosphère  
du four  
Et en particulier de RH%**

$$K \propto \frac{\gamma(T, RH\%)}{\eta(T, RH\%)}$$

T=620°C

# Application: cas de la guérison de fissures

$$K \propto \frac{\gamma(T, RH)}{\eta(T, RH)}$$

Surface tension  $\gamma$

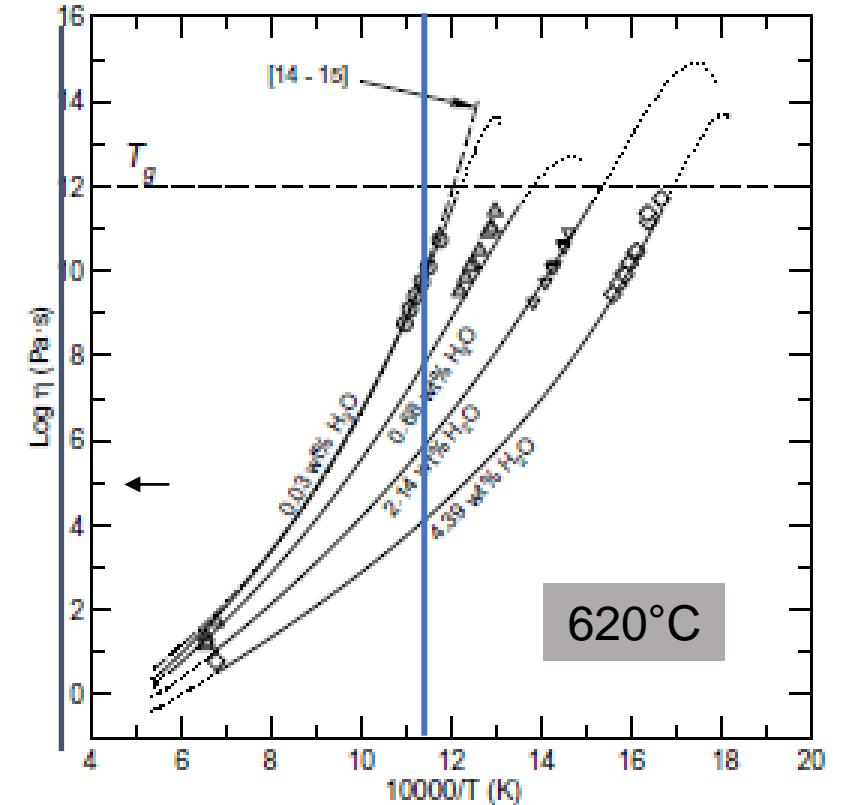
viscosity  $\eta$

0%RH	100%RH
315mJ/m <sup>-2</sup>	205mJ/m <sup>-2</sup>

N.M. PARIKH, J. Am. Ceram Soc., 41 (1958) p18-22

$$K = \frac{0.315 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}}{10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}} = 3 \cdot 10^{-11} / \text{s}$$

$$K = \frac{0.205 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}}{10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}} = 2 \cdot 10^{-7} / \text{s}$$



P. DEL GAUDIO et al., J. Non. Cryst. Solids, 353 (2007) p223-236

# Application: cas de la guérison de fissures

---

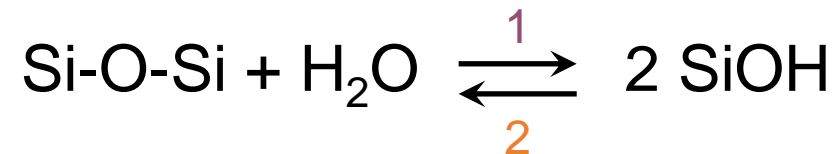
P. B. McGinnis et al., "Water Diffusion and Solubility in Glasses and Melts of Float, Container, and Other Commercial Compositions"; pp. 127–34 in *Ceramic Transactions, Vol. 141, Advances in Fusion and Processing of Glass III*, American Ceramic Society, 2004

J.E. Shelby, "A Limited Review of Water Diffusivity and Solubility in Glasses and Melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 703-708 (2008).

Diffusivité de l'eau à 620°C :  $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$

Solubilité de l'eau à 600°C : 1400wtppm

- ▶ Sous **atmosphère humide** : hydratation
- ▶ Sous **atmosphère sèche** : déshydratation
- ▶ Réactions chimiques



# Merci de votre attention

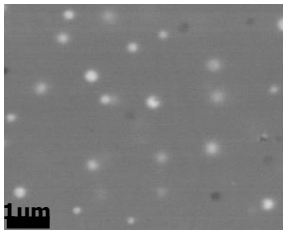


# Application: cas de la séparation de phase

CEA, DTCD, SECM, LDMC CEA Marcoule Sophie Schuller

Incorporation de Mo dans les verres de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O}$

→ séparation de phase



Glass type	$\gamma$ ( $\text{N.m}^{-1}$ ) $\pm 0,002$
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O}$	0,225
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O} - 0,5\% \text{ MoO}$	0,177
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O} - 1\% \text{ MoO}$	0,172

# Application: cas de la séparation de phase

CEA, DTCD, SECM, LDMC CEA Marcoule Sophie Schuller

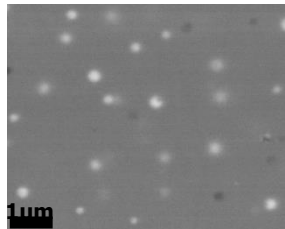
## Incorporation de Mo dans les verres de $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O}$

→ séparation de phase

Approche classique de Volmer et Becker (approximation capillaire):

- germe de forme sphérique
- cristal de même nature que la matrice vitreuse
- cristallisation à volume constant

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_C + 4 \pi r^2 \gamma$$



Glass type	$\gamma$ (N.m <sup>-1</sup> )±0,002
SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-Cs <sub>2</sub> O	0,225
SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-Cs <sub>2</sub> O - 0,5% MoO	0,177
SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-Cs <sub>2</sub> O - 1% MoO	0,172

# Tension de surface et composition

---

- G. W. Morey, Properties of Glass, 2d ed. American Chemical Society Monograph No. 124, Reinhold Publishing Corp., New York, 1954. 591 pp.; Ceram. Abstr., 1954, October, p. 180h.

The Young-Dupré equation describes the three-phase mechanical equilibrium of forces acting on a stationary liquid drop that is at rest on a smooth, horizontal, solid surface (sessile drop):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

A perturbation in the Gibbs free energy of a system,  $dG$ , attending the creation of a new phase is described by:

$$dG = -S dT + V dP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (3)$$

where:  $S$  is the entropy of the system,  $T$  is temperature,  $V$  is volume,  $\gamma$  is the interfacial free energy,  $A$  is the interfacial area,  $\mu_i$  is the chemical potential of component  $i$ , and  $n_i$  is the number of moles of component  $i$ . The interfacial free energy is therefore related to the Gibbs free energy of the system by:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, n_i}$$

Les particules se trouvant à la surface des matériaux ont un environnement différent de celles se trouvant à cœur. En effet pour les particules se trouvant à cœur, la pression est la même de tous les côtés. On définit la notion d'énergie de surface  $\gamma$  comme la quantité de travail à fournir pour créer pour créer une surface unité :

$$dW = \gamma d\Omega$$

La diminution de l'énergie de surface n'a pas seulement lieu physiquement par changement de la forme de la surface  $dW$ , mais il peut y avoir une influence chimique :

$$dW = \gamma d\Omega = d(\sigma\Omega) = \sigma d\Omega + \Omega d\sigma$$

$$\gamma = \sigma + \Omega d\sigma/d\Omega$$

b) effet de la composition :

La tension superficielle d'un matériau est donc d'autant plus faible que la force résultante des attractions mutuelles qui s'applique sur les particules à sa surface.

Dans les verres d'oxydes, les ions alcalins auront donc tendance à diminuer l'énergie de surface et ce d'autant plus que leur polarisabilité sera grande.

Un verre pur de silice devrait avoir une énergie de surface très élevée du fait des cations  $Si^{4+}$ . Cependant, il n'apparaît pas d'ions  $Si^{4+}$  en surface, mais seulement de  $SiO_4$ .

Si on ajoute des alcalins dans ce verre de silice, les effets dépendent du type d'alcalins. L'introduction d'ion sodium n'induit pas d'effet particulier (d'après les travaux de G. Lippmann).

Contrairement au verre de silice, le verre  $B_2O_3$  présente avec le groupement  $[BO_3]$ , motif structural plan dont les forces perpendiculaires à son plan sont faibles. Ce qui explique la faible énergie de surface de ce verre.

L'introduction d'éléments alcalins dans un verre de  $B_2O_3$  pur conduit à des évolutions qui sont linéaires avec la concentration en alcalins. Pour les faibles teneurs, seuls les ions alcalins ont un effet.

Mettre la le calcul en fonction de la composition

c) effet de l'atmosphère

A côté de la composition, l'atmosphère environnante exerce une grande influence sur les résultats des mesures, surtout aux basses températures. Des mesures de tension superficielle ont été effectuées dans l'air et dans le vide.

L'adsorption devenant plus faible lorsque la température croît, les variations d'énergie de surface avec l'atmosphère diminuent lorsque la température augmente, voir figure 1.



- La tension de surface joue un rôle très important au cours des étapes de fabrication des verres de conditionnement des déchets radioactifs. C'est en particulier une propriété de première importance dans le cas de phénomènes de séparation de phase [1] et de cristallisation. L'influence respective des différents oxydes entrant dans la composition des verres sur la tension de surface est assez bien connue et prédite dans le cas des verres de silicates simples [2]. Pour des compositions de verre plus complexes, il est difficile d'anticiper l'effet d'un élément ou l'effet combiné de plusieurs éléments car la tendance d'un système à diminuer son énergie de surface induit généralement un enrichissement de certains éléments à la surface.

- Afin de pouvoir caractériser les évolutions de tension de surface des verres de composition moins courante, et pour s'intéresser en particulier au cas des verres enrichis en oxyde de molybdène, nous développons actuellement un système de fibrage, la fabrication de fibres étant l'étape préliminaire à la mesure de tension de surface. Un premier travail réalisé par Flannery [1] relie, la séparation de phase générée par l'oxyde de molybdène à son influence sur la tension de surface de matrice vitreuse de type borosilicate de sodium et des phases séparées formées. Pour décrire cette influence dans le cas de compositions plus complexes, des verres enrichis en oxyde de molybdène contenant différents alcalins (Na, Cs) et alcalino-terreux (Ca) sont étudiés. Dans objectif de mieux comprendre le lien entre tension de surface et microstructure des phases séparées et/ou cristallisées, des mesures par SAXS permettant de décrire l'évolution de la distribution de taille des phases séparées en fonction de la température ont également été réalisées. L'objectif à long terme est de mieux comprendre les effets couplés des éléments présents (Mo, Ru, Zn, Al, Zr,..) dans les compositions de verres complexes de conditionnement sur la tension superficielle afin de déterminer de nouvelle voie d'optimisation (adjuvant de vitrification) de compositions de verre de conditionnement.