

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Le rayage des verres a récemment constitué une base de recherche pour développer de nouvelles structures, en introduisant ou en substituant des éléments chimiques dans le réseau vitreux, garantissant une meilleure compréhension du phénomène de fissuration, et offrant un bon rendement en améliorant les propriétés optique et mécanique du verre. La liaison atomique de la molécule du verre est principalement le point de départ, conduisant à plusieurs structures qui affectent et contrôlent ces propriétés, une bref recherches bibliographique nous montre certaines d'entre elles et leurs conséquences.

I.2 Les verres oxycarbure de silicium (SiOC).

Plusieurs axes de recherches se sont ouverts devant les chercheurs pour illustrer ce phénomène, entre autre des travaux de résistance au rayage sur les verres du type oxycarbure de silicium (SiOC) pour leurs remarquables propriétés mécaniques

Les liaisons covalentes d'atomes de carbone et silicium C-Si sont principalement le cas des études de verres actuelle, les emplacements quadruples de la molécule du verre en présence de carbone $C(Si)_4$ ont pour conséquences la croissance de la dureté et du module de Young [1] qui sont liés directement a la structure du verre dont la propagation des fissures dépend finement de ces détails. La comparaison avec la silice vitreuse confirme leurs résultats obtenus et permet d'expliquer le rôle du carbone dans la structure du verre.

Les expériences menées sur les verres du type oxycarbure de silicium [2] avec des charges normales constantes ont révélées deux régimes de rayages. Quand La charge est inférieure à la charge critique, une déformation micro-plastique est observée, au-delà de celle-ci un régime d'endommagement abrasif apparait. Des valeurs critiques de charges normales sont identifiées avec 0.2N pour la silice vitreuse, et 0.5N pour les verres oxycarbure de silicium $D^{HTH}1$. De très faibles fissures sont observées le long de la rayure dans le verre de la silice vitreuse tandis que les fissures radiales commencent à se former dans les verres oxycarbure. Cela explique le comportement normal de ce type de verre [3-4] (Voir Fig.1). Cette rayure est plus profonde dans la silice vitreuse que dans l'oxycarbure SiOC .

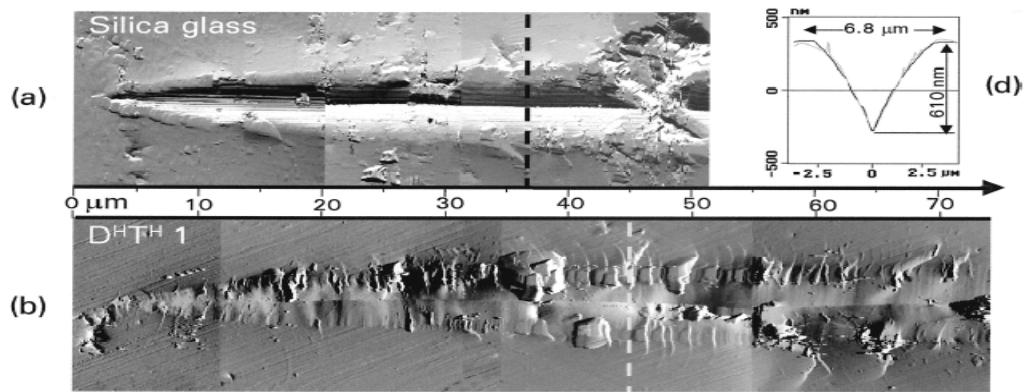


Fig.1 : Images d'un rayage à charge normale constante du régime micro-plastique (a) verre de silice (b) oxycarbure de silicium [2].

Pour des charges normales supérieures à 2N de petites écailles apparaissent dans le verre SiOC résultant de l'extension des fissures radiales et latérales en intersection, la Fig.2 montre la différence d'amplitude pour les deux sortes de verres correspondant à l'apparition de l'écailage bien visible au-delà d'une force tangentielle supérieure à 1N.

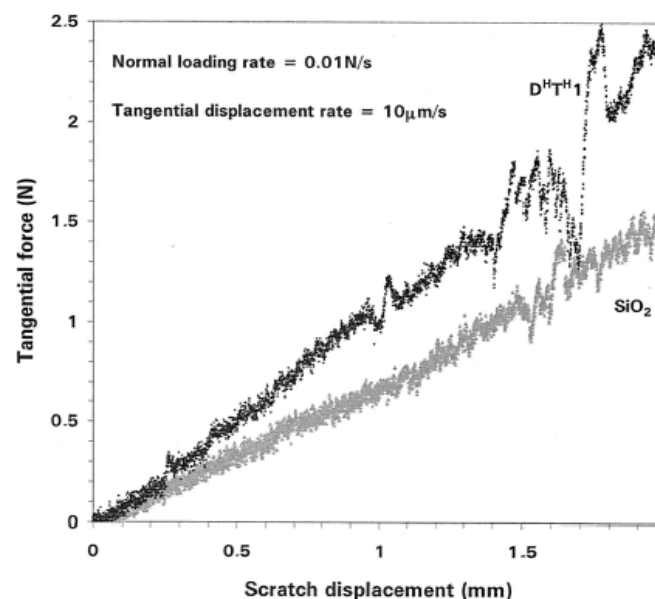


Fig.2: Rayage effectué à l'air avec un chargement normal constant et un taux de déplacement tangential correspondant à l'observation de la Fig.1 [2].

I.2.1 Comportement normal

Les verres oxycarbure possèdent des nanoparticules de carbone formées par les liaisons atomiques Si--C--Si et C--Si--O dans le réseau laissant apparaître deux domaines l'un riche en carbone, l'autre pauvre en carbone. Une constatation importante s'est révélée où le domaine

pauvre en carbone fragilise beaucoup le verre. De ce fait, des anneaux de fissures sont formés à la surface et ne résistent guère à la propagation, tandis-que les régions riches en carbone (à la surface possédant une dureté supérieur à celle du centre du verre) résistent mieux [5] (Voir Fig.3).

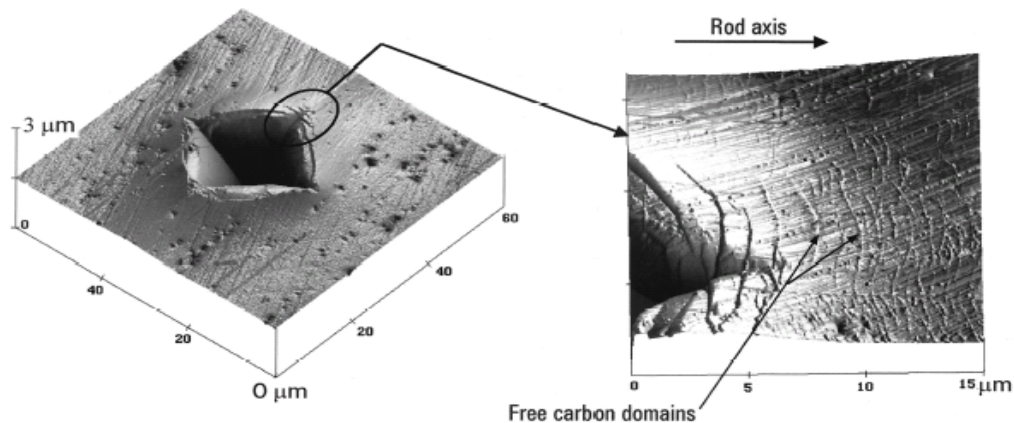


Fig.3: Image d'une indentation Vickers de 2.94N de charge sur la surface d'un verre oxycarbure de silicium $D^H T^{H.0.5}$ montrant l'initiation des fissures au coin dans le domaine pauvre en carbone [2].

I.2.2 Comportement anormal

Par comparaison avec la silice vitreuse dont le comportement à l'indentation et au rayage est dit anormal, celui-ci est gouverné par le procédé de densification grâce à leur haute teneur en silice et une flexibilité de l'angle des liaisons Si--O--Si qui peuvent se déformer par glissement local et ou par densification [3-4] (Voir Fig.4).

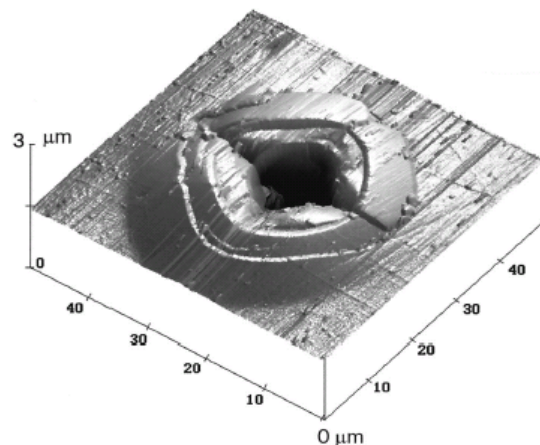


Fig.4: Image d'une indentation Vickers sur un verre de silice vitreuse avec 2.94N de charge à l'air [2].

Les duretés Vickers H_v et Meyer H qui représentent la résistance qu'oppose un corps à la pénétration par un autre corps selon F.KNOOP sont déduites des expressions suivantes [6]:

$$H_v = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (I.1) \quad H = 2 \frac{P}{d^2} \quad (I.2)$$

Où :

P : Charge normale appliquée (Kg)

d : La moyenne arithmétique des 2 diagonales de l'empreinte (mm)

Les mêmes régions pauvres en carbone dans les verres oxycarbure de silicium réduisent la résistance à la rupture bien qu'ils possèdent une dureté et un module d'élasticité élevés par rapport à ceux de la silice vitreuse. Cette résistance à la rupture est déduite de l'expression suivante [7]:

$$K_{Ic} = 0.59 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} (\sigma_r P^{1/3})^{3/4} \quad (I.3)$$

Où :

K_{Ic} : Facteur d'intensité de contrainte

σ_r : Résistance à la rupture par flexion

E : Module d'élasticité

H : La dureté Vickers

Conclusion 1 :

- Une proportion élevée de carbone induit un comportement normal à l'indentation et au rayage, expliqué par l'apparition des fissures radiales dans le verre oxycarbure.
- La résistance à la rupture du verre SiOC est inférieure à celle de la silice vitreuse.
- La rayure est plus profonde pour le verre de silice vitreuse.
- Le coefficient abrasif est plus élevé pour le verre SiOC que pour le verre de silice.

I.3 Les verres oxynitride aluminosilicate

Un autre axe de recherche s'est révélé efficace sur la rayabilité des verres du type oxynitride aluminosilicate dont la structure est (Mg, Ca)-Si-Al-O-N. Le comportement à haute température du nitrure de silicium est gouverné par les propriétés de la phase vitreuse inter-granulaire [8-9]. Les résultats obtenus sont utilisés pour l'étude de la contribution des

cations à travers la substitution du calcium par le magnésium, provoquant les changements de propriétés physiques et mécaniques du verre tel que, la température de transition vitreuse, la densité, le module d'élasticité, la dureté et la résistance à la rupture [10]. Ces changements aboutissent à de nouvelles perspectives concernant la structure et les propriétés des verres oxyde (Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO) [11-12] et oxynitride dans les systèmes aluminosilicate de calcium et de magnésium [13-14], par conséquent une amélioration.

Les expériences, qui caractérisent la résistance au rayage par un scléromètre linéaire à travers, un ensemble de paramètres initialement imposés et une humidité de 65%, sur 4 types de verres oxyde et oxynitride, dont la composition chimique est donnée dans le tableau 1 ont révélé 3 régimes d'endommagements (Voir Fig.5).

- Régime micro-ductile (charge normale faible) ou une déformation du verre est observée sans fissures.
- Régime micro-fragile ou apparaît des microfissures (fissures latérales sous la surface du verre).
- Régime micro-abrasif avec formation de débris de part et d'autre de la rayure à haute charge normale.

% des cations équivalent						% atomique					
Verres	Si	Al	N	Mg	Ca	Si	Al	N	Mg	Ca	O
Ca28-O	56	16	0	0	28	16.8	6.4	0	0	16.8	60
Mg28-O	56	16	0	28	0	16.8	6.4	0	16.8	0	60
Ca28-N	56	16	15	0	28	16.8	6.4	6	0	16.8	60
Mg28-N	56	16	15	28	0	16.8	6.4	6	16.8	0	60

Tableau1: Pourcentage équivalent des cations et pourcentage atomique des verres oxyde et oxynitride étudiés [10].

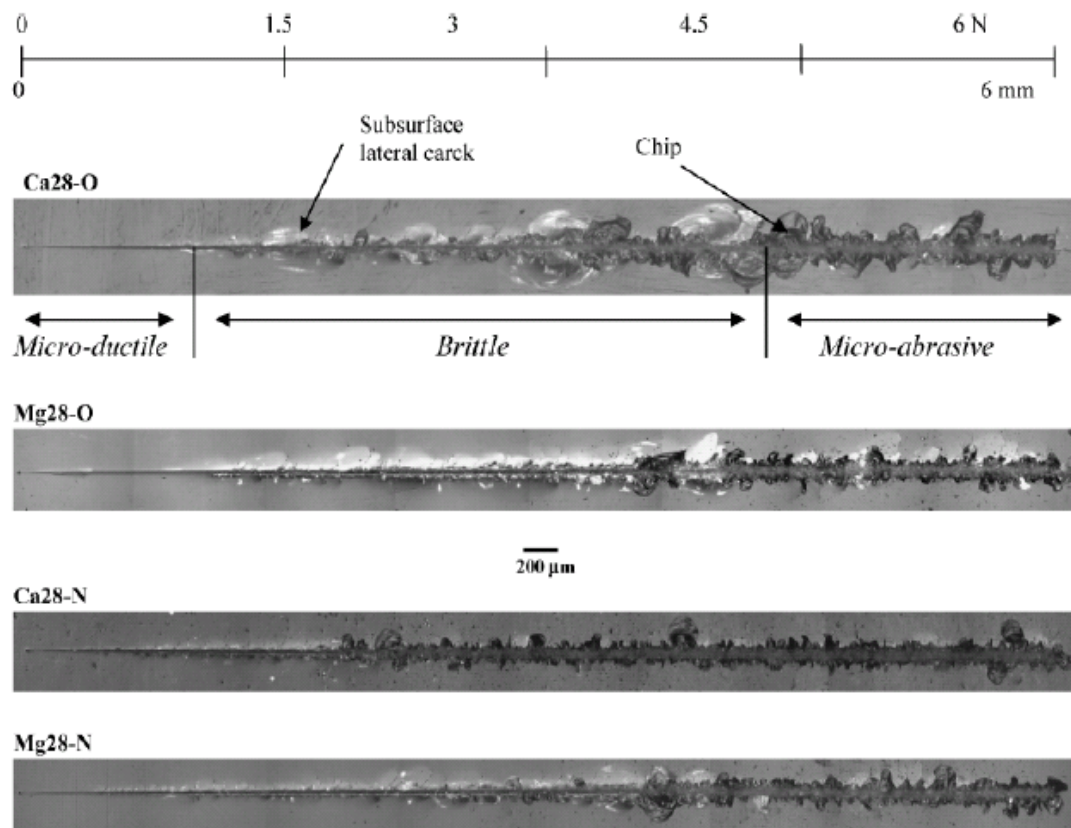


Fig.5: Images de rayures obtenues à charge normale de 0 à 6 N à l'air de verres oxyde et oxynitride. Les 3 régimes de rayage sont indiqués sur l'image du verre Ca28-O [10].

La Fig.5 montre que durant l'augmentation monotone de la charge normale, le régime micro-abrasif apparaît tardivement. Cet effet est faiblement produit chez les verres oxynitride car l'azote réduit l'écaillage mais aussi la résistance des verres contre l'abrasion. Quand la fragilité B diminue, le régime abrasif apparaît à des charges normales élevées [10].

L'augmentation du pourcentage d'azote dans le verre est accompagnée d'une augmentation de sa température de transition T_g [15], tandis que la densité diminue quand le magnésium remplace le calcium du fait de leurs différences de masses molaires $Z_{Mg}=12$, $Z_{Ca}=20$. L'effet de l'azote c'est d'augmenter la densité en compressant le réseau vitreux (croissance de la rigidité) [16-9] et la substitution du calcium par le magnésium fait augmenter le module de Young, la dureté ou la résistance à la rupture. Les mêmes observations sont révélées quand l'azote remplace l'oxygène voir tableau 2.

Glasses	T_g (°C)	d	α (10^{-6} K $^{-1}$)	E (GPa)	ν	H (GPa)	K_C (MPa·m $^{1/2}$)	B (m $^{-1/2}$)
Ca28-O	777	2.875	8.7	96	0.281	6.6	0.63	10 500
Ca14-Mg14-O	732	2.825	7.9	102	0.293	7.3	0.76	9600
Mg28-O	772	2.766	6.4	114	0.279	7.7	0.89	8650
Ca28-N	822	2.899	8.2	101	0.284	7.1	0.64	11 100
Ca14-Mg14-N	784	2.896	7.1	115	0.282	8.2	0.80	10 250
Mg28-N	818	2.869	6.3	133	0.272	9.1	0.96	9500
Experimental error	± 5	± 0.005	± 0.2	± 1	± 0.01	± 0.1	± 0.02	± 500

Tableau 2: Propriétés physique et thermomécanique des verres Mg-Ca [10].

La fragilité B est réduite par le magnésium alors que l'azote tend à l'augmenter. Le test de rayage montre que le magnésium réduit la sensibilité des verres à la propagation des fissures et à l'écaillage mais améliore leurs résistances à l'abrasion.

Conclusion 2 :

- Quand l'azote remplace l'oxygène, T_g , d , E , H , et K_C augmentent et améliorent la résistance des verres à l'initiation et à la propagation des fissures ainsi qu'à l'écaillage durant le test de rayage tandis que le régime abrasif commence à de faibles charges normales.
- Il a une influence directe sur les propriétés des verres et sur le comportement de la structure du magnésium en favorisant ses cations dans le site tétraédrique.
- Une amélioration des propriétés mécaniques tel que E , H , K_C , lorsque le magnésium remplace le calcium.

I.4 Modélisation numérique des contraintes de contact

D'autres travaux sont menés sur la formation et propagation des fissures dans les matériaux fragiles et plus spécialement sur les verres lors d'un rayage ou d'une indentation sphérique afin de déterminer la charge normale critique en fonction du diamètre des billes. Les premières études établissant le champ de contraintes au niveau du contact et permettant de situer le lieu d'initiation de la fissure, ainsi que sa trajectoire de propagation en fonction de la force tangentielle de frottement et de la taille des défauts existant dans le matériau, ont été réalisées par Hamilton et Goodman [17], où pour énoncer la proportionnalité entre la charge

critique de fissuration et le rayon de l'indenteur, une simulation utilisant la courbe du rapport Pc/R (charge critique et rayon de l'indenteur) et celle du rapport C/a (la longueur de fissure c.à.d. indenteur-indenté) a permis de déterminer le lieu d'initiation de fissures à partir d'un modèle numérique 3D.

Les études permettant de situer ce lieu d'initiation de fissures et leurs trajectoires de propagation ont été établis grâce à un modèle numérique d'analyse 3D du champ de contraintes du contact en fonction de la force tangentielle de frottement engendrée et de la taille des défauts présent dans le matériau [18]. Le rapport de la charge critique Pc et le rayon de l'indenteur R permet d'accéder au mode de propagation des fissures pour différents coefficients de frottements.

Le test de rayage effectué par indentation sphérique a permis de déterminer cette charge critique en fonction du rayon des billes utilisées à partir de la courbe Fig.6(b), une fissure est alors observée sur le verre à l'arrière de l'indenteur (Voir Fig.6(a)).

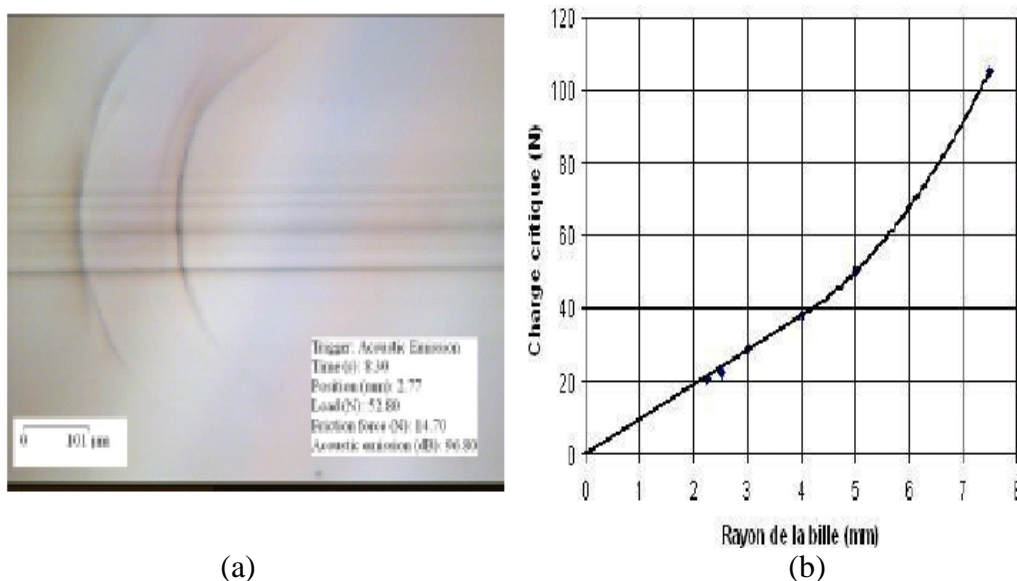


Fig.6 : (a) Fissure observée pour une bille d'acier de rayon $R = 5\text{mm}$, (b) Charge critique en fonction du rayon des billes [18].

Le but de cette étude est d'analyser le champ de contraintes pour définir le lieu d'initiation de fissures et leurs propagations. Moyennant certaines hypothèses tel que l'absence de défauts et le développement perpendiculaire des fissures par rapport à la contrainte de traction maximale, on arrive au chemin de propagation de ces fissures pour un coefficient de frottement $f = 0$ et différents points de départ (Voir Fig.7).

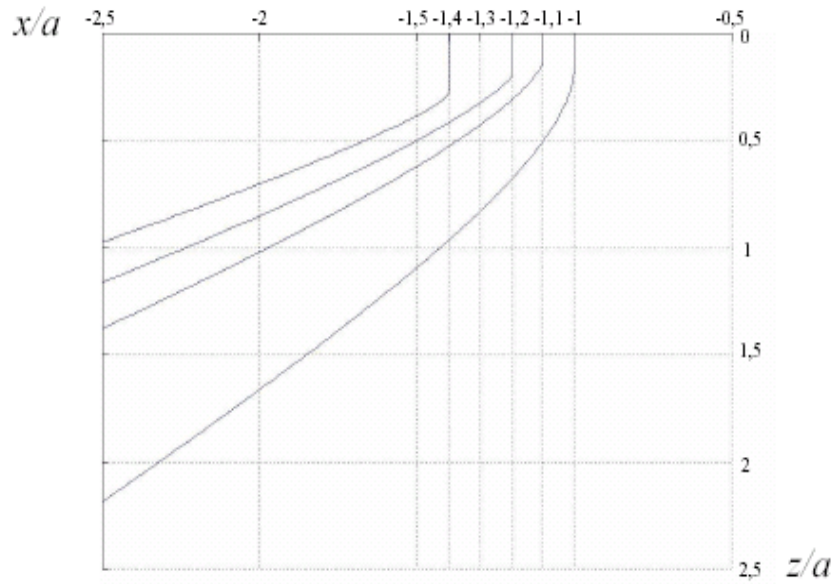


Fig.7: Chemin de propagation des fissures à partir de différents points de départ [18].

En connaissant les chemins de propagation, la contrainte maximale est déterminée sur un point fixe bien défini par des courbes expérimentales et ainsi le lieu d'initiation de la fissure et sa propagation sont illustrés par modélisation numérique [18] en fonction du rapport (Pc/R) (Voir Fig.8).

$$\frac{Pc}{R} = \left(\frac{32.\pi\gamma k}{27(1-\nu_2^2)} \frac{1}{\left[\frac{1-2\nu_2}{3} + f\pi \frac{4+\nu_2}{8} \right]^2} \right) \left(\frac{a^*}{c^*} \right) I^{*-2} \quad (I.4)$$

Où :

k : Facteur d'intensité de contraintes

γ : Energie de rupture

ν_2 : Coefficient de poisson du verre

f : Coefficient de frottement

(c^*/a^*) : Longueur de fissure critique

I^* : Facteur de forme critique, $I^* = f(\sigma_t)_{\max}$

Pc : Charge critique

R : Rayon des billes

Le terme de droite est une constante et la charge critique Pc est proportionnelle au rayon des billes R .

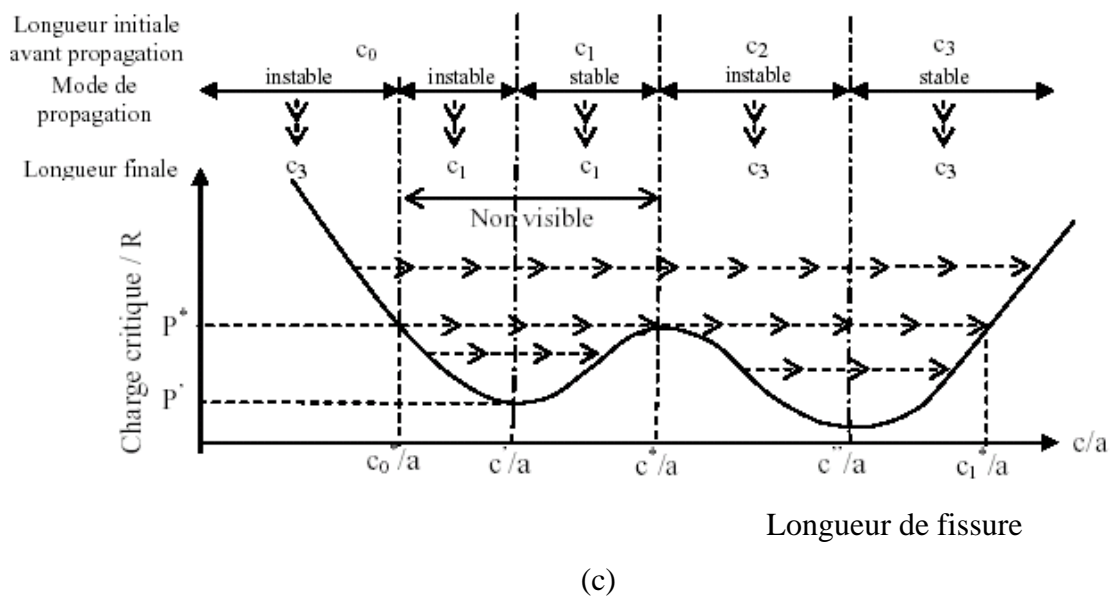
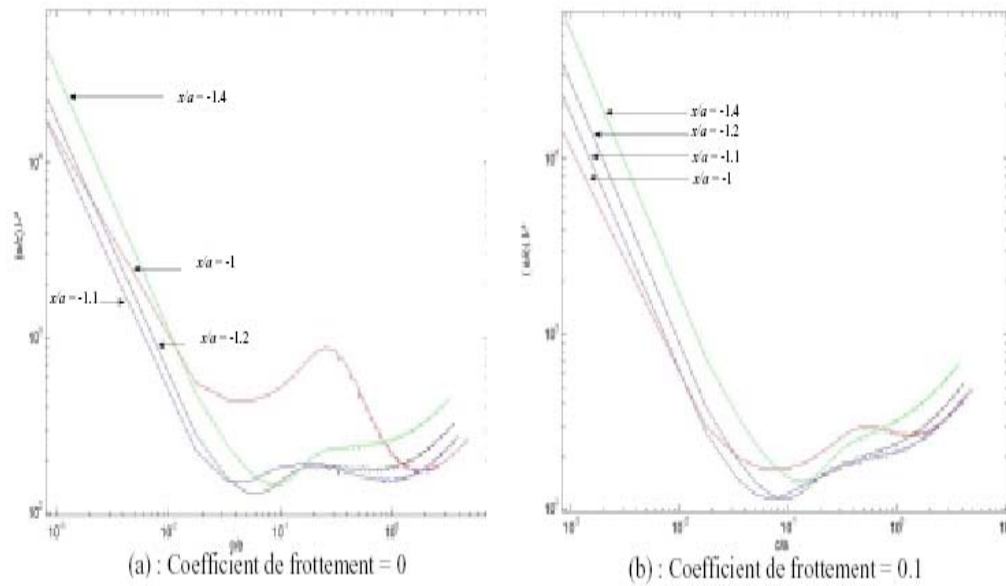


Fig.8 : (a),(b) Courbes expérimentales obtenues par modélisation numérique de $(a/c)I^{-2}$ en fonction de la longueur de fissure (c/a), (c) Courbe théorique de Pc/R en fonction de (c/a) [18].

Conclusion 3 :

- Dans le cas statique, la charge critique de fissuration est proportionnelle au rayon de l'indenteur.
- Possibilité de simuler Pc/R de l'indenteur en fonction de (c/a).
- Possibilité de trouver le lieu d'initiation de fissure à partir de la courbe $(a/c)I^{-2}$ obtenue par modélisation numérique.

I.5 Les verres borosilicaté

Des études se sont dirigées vers un nouveau verre de borosilicaté contenant une faible teneur en ions alcalins synthétisé [19] pour déterminer ses propriétés et les comparer à celles d'un verre à vitre commercial (verre float) qui appartient à la classe des verres silico-sodocalcique car en général la présence d'une grande quantité d'ions alcalins mène à de faibles performances mécaniques du verre [20].

Théoriquement, les techniques d'indentation et de rayage révèlent un glissement local au niveau de la fissure (sous contraintes localisées) contrôlé par les forces de liaisons Si – O et à la compacité du réseau due aux microfissures de Griffith [21], d'où le changement de propriétés. Possédant un petit degré de polymérisation NBO et un nombre élevé de compacité par rapport à ceux d'un verre float, le verre borosilicate rend un réseau plus rigide et un module de Young plus élevé ainsi que la dureté, la présence du bore et de l'aluminium dans le réseau réduit le NBO et donc l'écoulement (pile-up) sera difficile, ce nouveau verre s'opposera aux fissures latérales aussi longtemps que possible mais sa fragilité le rend sensible au régime micro abrasif [22].

Ce nouveau verre borosilicaté synthétisé est comparé avec ses propriétés à celles d'un verre float [23]. Le test de rayage nous renseigne sur le comportement mécanique de ce nouveau verre. La résistance au rayage est caractérisée par un indenteur Vickers d'angle 136° , chargé verticalement de 0 à 2N et une vitesse constante de $100\mu\text{m/s}$ sur une distance de 2mm [23]. Les résultats obtenus concernant les propriétés des deux verres sont portés dans le tableau.3.

Properties	New glass	Planilux TM	Error on the measurement
T_g (° C)	535	562	± 2
d	2.526	2.498	± 0.005
$\alpha_{50-300^\circ\text{C}}$ (K ⁻¹)	7.1×10^{-6}	9.3×10^{-6}	± 0.2×10^{-6}
E (GPa)	83	72	± 1
H (GPa)	6.5	5.5	± 0.1
K_c (MPa.m ^{1/2})	0.67	0.77	± 0.02
B (m ^{-1/2})	9700	7100	± 500

Tableau.3: Propriétés du verre borosilicaté et du verre float [23].

L'augmentation légère de la densité chez le nouveau verre est due à la présence du zirconium possédant des cations plus légers. Par contre la diminution de température de transition est due à la présence de bore qui la réduit.

Le coefficient d'expansion thermique (α) est affaibli par la proportion des cations alcalins. La présence d'aluminium et du bore réduisent le NBO qui entraîne aussi la diminution de (α), par contre E et H du nouveau verre sont plus élevés que ceux du verre float cela est dû à la présence de larges quantités d'aluminium faisant augmenter la rigidité du réseau. Une fragilité B élevée induit une sensibilité à l'écaillage du nouveau verre. La Fig.9 montre le modèle de rayage des deux verres considérés.

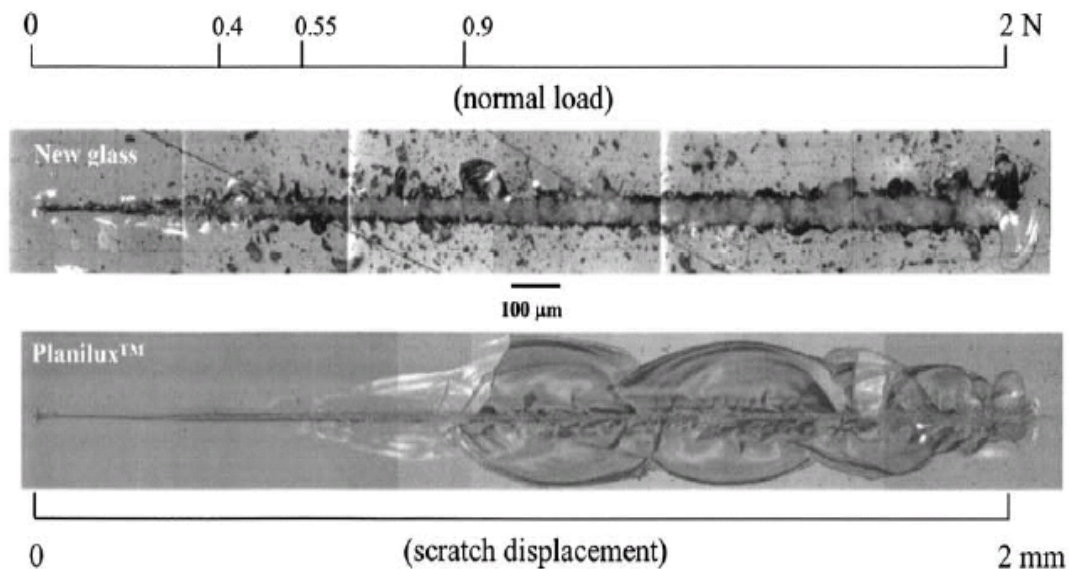


Fig.9 : Modèle de rayage obtenue pour le nouveau verre borosilicaté comparé au verre silico-sodo-calciques SLS Planilux [23].

Le comportement à l'endommagement des 2 surfaces de verres est quasi-différent, le nouveau verre présente un seuil à ($P = 0.4N$) à partir duquel apparait le régime abrasif dans la zone plastique tandis que le verre float présente 2 seuil différents à ($P = 0.55$ et $0.9N$) où les fissures latérales et l'écaillage apparaissent respectivement.

Le nouveau verre apparait plus résistant aux fissures latérales et à l'écaillage, mais moins résistant au régime micro-abrasif.

Conclusion 4:

- Le comportement au rayage des 2 verres est dû à la différence de leurs degrés de polymérisation NBO (0.46 et 0.66) qui s'oppose à l'écoulement du matériau et augmente la dureté.
- Le verre borosilicaté possède une compacité plus élevée donc une bonne rigidité du réseau vitreux et un module de Young assez élevé gouverné directement par la densité des liaisons.