

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEINEMENT SUPERRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT D'OPTIQUE ET DE MECANIQUE DE PRECISION

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Matériaux non métalliques

Présenté par : Nadir bouras

THEME

COMPORTEMENT D'UN VERRE BOROSILICATE

Soutenu le : 09/11/2007.

Devant la commission d'examen :

Dr N. BOUAOUADJA	PROF. U.F.A .SETIF	Président
Dr M. HAMIDOUCHE	M.C. U.F.A. SETIF	Rapporteur
Dr D. BOUZID	PROF. U.F.A .SETIF	Examineur
Dr M. MADJOUBI	M.C. U.F.A .SETIF	Examineur
Dr A. AYADI	M.C. U.M.B.BOUMARDES	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé en sa majorité au niveau du laboratoire des matériaux non métalliques du département d'optique et mécanique de précision de l'Université Ferhat Abas de Sétif, un complément de ce travail à été effectué au sein du laboratoire des matériaux minéraux et composites de l'Université de Boumerdes, de même qu'au niveaux du Laboratoire GEMPPM INSA de Lyon.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur Hamidouche Mohamed, maître de conférences à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir accepté de m'encadrer, de diriger continuellement ce mémoire, et d'être disponible le long de ce travail sans avoir épargné la moindre aide.

Je remercie sincèrement monsieur Bouaoudja Nouredine, professeur de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur Bouzid Djamel, professeur de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir accepté de faire partie de la commission de soutenance.

J'exprime ma gratitude à monsieur Madjoubi Mohamed, maître de conférences à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais aussi remercier, monsieur Ayadi Azzedine, maître de conférences à l'Université M'Hamed Bouguara de Boumerdes, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen d'une part, et pour m'avoir aidé d'effectuer le complément des travaux de ce mémoire au niveaux du Laboratoire des matériaux minéraux et composites.

Mes amples remerciements seraient associés à toute l'équipe du laboratoire des matériaux non métalliques pour leur haute sympathie à mon égard, en les personnes : M^r Osmani Hocine, M^r Bousbaa Chaabane, M^r Bahri Hacène, M^r Kolli Mustapha, M^r Loucif Kamel.

RESUME :

Le verre Borosilicaté est hautement résistant au choc thermique, en raison de son faible coefficient de dilatation. Il présente une bonne durabilité chimique et un comportement « anormalique » du point de vue structural et mécanique.

L'objectif de cette étude est la mise en évidence des anomalies que présente le verre borosilicaté relativement au verre silico-sodo-calciqique.

L'une de ces différences réside dans le comportement dilatométrique du verre borosilicaté qui, en plus de son faible coefficient de dilatation, présente une « anomalie » de dilatation à 200°C. L'autre différence est que la structure de ce verre est typique, causée par la présence de l'anhydride borique (B_2O_3) dans la composition chimique du verre en question.

L'indentation Vickers, montre un certain nombre de stries autour de l'empreinte. Le renforcement par échange ionique, ne fait améliorer la résistance mécanique simultanément la ténacité que de 70 %, en raison de la faible teneur en ions de sodium.

L'objectif de ce travail est l'étude théorique et expérimentale du comportement thermomécanique du verre borosilicate.

Mots clés : Verre borosilicate, structure, indentation Vickers, dilatation, traitement chimique.

ABSTRACT

Borosilicate glass has a high thermal shock resistance because of its low linear thermal expansion coefficient and it shows a good chemical durability. It has got an anomalous behaviour on the structural and mechanical form.

The aim of this study is to set up anomalies compared to the soda lime glass.

One of these differences concerns the dilatometric behaviour of the borosilicate glass which, in addition to its low thermal expansion, shows an expansion anomaly at 200°C.

This glass typical behaviour is caused by the anhydride-boric presence (B_2O_3) in its chemical composition. Vickers indentation shows a number of streaks around the print. The strengthening by ion exchange, improves mechanical resistance and toughness only of 70 %, because of the low content of sodium ions.

The aim of this work is a theoretical and experimental study of the thermomechanical behaviour of the borosilicate glass.

Key words: Borosilicate glass, structure, Vickers indentation, dilation, chemical treatment.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1: Les verres borosilicatés et leurs propriétés

1.1- GENERALIT.....	1
1.2- STRUCTURE DES VERRES SILICAT.....	1
1.3- CONSTITUANTS DES VERR	2
1.3.1- Oxydes formateurs de réseau.....	3
1.3.2- Oxydes modificateurs de réseau	3
1.3.3- Oxydes intermédiaires	3
1.4- VERRES RESISTANTS AUX CHOCS THERMIQUES	4
1.5- VERRE BORATES ET BOROSILICATES	5
1.5.1- Oxyde de bore vitreux (anhydride borique)	5
1.5.2- Verres alcalins-borates	6
1.6- VERRES BOROSILICATES THERMORESISTANTS	6
1.6.1-Introduction	6
1.6.2- Composition des verres «3.3»	6
1.6.3- Structure du verre Borosilicaté	7
1.7- LES PROPRIETES DES VERRES «3.3»	8
1.7.1-Viscosité.....	8
1.7.2- Dilatation thermique	10
1.7.3- Anomalie en cours de la dilatation du verre borosilicate	11
1.7.4- Resistance au choc thermique	13
1.7.5- PROPRIETES OPTIQUES	14
1.7.5.1-Transmission	14
1.7.5.2- Refraction	15
1.7.5.3- Birefringence	16
1.7.6- PROPRIETES CHIMIQUE	16
1.7.6.1- Durabilité chimique	16
1.7.6.2- Comportement des verres « 3.3 » dans l'eau	16

CHAPITRE 2 : Indentation

2.1- INDENTATION VICKERS	18
2.1.1- Déformation et morphologie du verre borosilicaté	18
2.1.2 Séquences d'indentation du verre Borosilicaté	19
2.1.3- PARAMETRES INFLUENCANT LA MORPHOLOGIE DES VERRES BS	20
2.1.3.1- Paramètre environnement et géométrie de l'indenteur	21
2.1.3.2 Paramètre composition chimique	21
2.2- METHODES DE RENFORCEMENT DU VERRE	23
2.2.1- Trempe thermique	24
2.2.2- Trempe chimique	25
2.2.3- Procédé Schott	25

2.2.4- Désalcanisation	26
2.2.5-Echange ionique	26
2.2.5.1- Echange de Na ⁺ par Li ⁺	26
2.2.5.2- Echange de Na ⁺ par K ⁺	26
2.3- INFLUENCE DE K⁺ SUR LE VERRE BOROSILICATE	27
2.4- MECANIQUE LINEAIRE DE RUTURE	28
2.5- RUPTURE FRAGILE	29
2.5.1- Modes de rupture	29
2.6- THEORIE DES MICROFISSURES DE GRIFFITH	30
2.6.1- Critère d'amorçage	30
2.6.2- Facteur d'intensité des contraintes	31
2.7- CORROSION SOUS CONTRAINTE	32
2.7.1- Théorie de Charles et Hillig	32
2.7.2- Influence du taux d'humidité sur la vitesse de propagation	33
2.7.3- Influence de la température	34
2.7.4- Influence de la composition	34
2.8- DISTRIBUTION DES VALEURS DE RESISTANCE A LA RUPTURE	35
2.8.1- Analyse de Weibull	36
2.8.2- Identification des paramètres	37
CHAPITRE 3 : Procédure expérimentale	
3.1- OBJECTIF DU TRAVAIL	40
3.2- MATERIAUX UTILISES	40
3.2.1- Verre borosilicate	40
3.2.2- Nitrate de potassium.....	41
3.3- DISPOSITIFS ET MONTAGES EXPERIMENTAUX	41
3.3.1 : Dilatomètre	41
3.3.2- Analyseur thermique différentiel	42
3.3.3- Spectrophotomètre	43
3.3.4- Four électrique	43
3.3.5- Dispositif d'indentation Vickers	44
3.3.6- Microscope métallographique (Néophot 21)	45
3.3.7: Machine de traction	45
3.3.8- Kit pour la mesure de la durabilité chimique	46
3.4- PREPARATION DES ECHANTILLONS	47
3.4.1- Préparation des échantillons pour l'indentation Vickers	47
3.4.2- Préparation des échantillons pour l'essai de flexion	47
3.5 - DEROULEMENT DES ESSAI	48
3.5.1- Pour l'essai d'indentation	48

3.5.2- Pour l'essai de flexion à quatre points	49
CHAPITRE 4 : Résultats et discussions	
4.1- DILATATION THERMIQUE	50
4.2- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	50
4.3- TRANSMISSION OPTIQUE	51
4.4- DURABILITE CHIMIQUE DU VERRE BOROSILICATE	52
4.5- MORPHOLOGIE DE L'EMPREINTE VICKERS	54
4.6: Evolution de la diagonale 2a (μm) en fonction de la charge appliquée	56
4.7: Evolution de la longueur de fissure 2C (μm) en fonction de la charge appliquée ...	57
4.8: DURETE	58
4.9 : TENACITE	59
4.10- Effet de l'échange ionique (verre trempé chimiquement)	60
4.11- PROPAGATION DES FISSURES	63
4.11.1: à l'air libre	63
4.11.2: Dans l'eau	64
4.12 : RESISTANCE A LA RUPTURE	65
4.12.1 : Influence du traitement sur la résistance à la rupture	65
4.12.2 : Influence du temps du maintien de la trempé chimique sur la résistance à la rupture	66
4.13 : Effet du temps du maintien de la trempé chimique sur la ténacité	67
4.14 : STATISTIQUE DES RESULTATS DE L'INDENTATION	68
CONCLUSION	70

INTRODUCTION

L'oxyde de bore (B_2O_3) peut être préparé à l'état vitreux [PIGA 66], l'ajout de faibles quantités d'oxydes alcalins à la silice entraîne une diminution de la température de transformation T_g , et une augmentation du coefficient de dilatation α . Par contre, l'addition de faibles quantités d'oxydes alcalins à l'oxyde borique entraîne une augmentation de T_g [SHEL 97].

L'addition similaire en oxyde borique cause une diminution du coefficient de dilatation α , car le bore possède la propriété de changement de coordinence en passant d'une structure triangulaire à une structure tétraédrique (BO_4) [SHEL 97]. Il présente alors une structure pontante et joue le rôle de formateur d'un réseau vitreux lorsque la quantité d'oxyde modificateur (Na_2O) est très faible [BURG 04-1].

Le verre borosilicaté est classé comme étant un verre thermorésistant, il a une bonne résistance au choc thermique en raison de son faible coefficient de dilatation qui est de l'ordre de $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ K^{-1}$, ainsi qu'une bonne durabilité chimique [ARAU 80, ARAU-83, COLU-62, UHLM90-1]. Ces deux propriétés lui confère un usage approprié : verrerie de laboratoire et domestique.

Il est désigné par l'organisation internationale de standardisation <I.S.O> par une abréviation « 3.3 », relativement à son faible coefficient de dilatation.

Ce verre est susceptible de travailler dans des milieux chauds, alternativement froids, auxquels nous nous sommes intéressés :

1. le premier volet concerne l'étude de la partie thermique, réduite à mesurer le coefficient de dilatation, d'effectuer l'analyse thermique différentielle, et de faire le traitement thermochimique.
2. le deuxième volet concerne l'étude de la partie mécanique, réduite à la mesure par indentation de la dureté Vickers, ténacité, propagation de fissures, micrographie à microscope optique, et à microscope électronique à balayage (MEB).

La convergence des deux volets, entraîne systématiquement l'étude du « comportement thermomécanique du verre borosilicaté ».

Ce travail est composé de quatre chapitres:

- Dans le premier chapitre de cette étude nous avons abordé la théorie structurale du verre, en particulier le verre borosilicaté, sa composition chimique, ses propriétés physico-chimiques, thermiques, et mécaniques.

- Dans le deuxième chapitre nous avons parlé de la méthode de renforcement du verre, de la mécanique linéaire de la rupture qui nous a servi comme outil de travail et de calcul, ainsi que la morphologie des empreintes de différents verres borosilicatés qui nous ont mené à la compréhension de la forme de la morphologie du verre en question, et enfin les séquences d'indentation.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté le but du travail, les moyens et matériaux utilisés, et enfin le déroulement des essais.
- Le quatrième chapitre comprend les résultats et discussions correspondantes.

1.1- GENERALITES :

Le cristal correspond à un arrangement ordonné des atomes suivant une cristallographie qui se traduit par un type de structure. Cependant, il existe une famille de matériaux qui présentent globalement les propriétés d'un solide, mais dans l'arrangement atomique ne présente pas d'ordre à longue distance. Ces matériaux sont appelés : solides non cristallins.

Ces derniers peuvent être décomposés en deux grandes familles : les amorphes et les verres.

- Les amorphes correspondent à des matériaux pour lesquels le désordre structural est en majeure partie associé à une technique de synthèse, ou à une action extérieure imposé par l'expérimentateur.

- Le nom verre est généralement réservé aux solides obtenus par refroidissement d'un liquide, et qui, lors de ce refroidissement, ils ont acquis les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin. Les verres présentent le phénomène de transition vitreuse, caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement d'un liquide [PHAL 01-1].

1.2- STRUCTURE DES VERRES SILICATÉS :

Le verre qui a la composition la plus simple, est le verre de silice (SiO_2). Il est constitué d'un réseau tridimensionnel composé de tétraèdres réguliers identiques SiO_4 [GUIL 95]. Il est représenté schématiquement dans la figure 1.1 [PHAL 01-1]. Chacun des tétraèdres est lié au réseau par ses quatre sommets occupés par les oxygènes, les atomes du silicium étant placés au centre de chacun des tétraèdres. L'orientation mutuelle des tétraèdres constitutifs et consécutifs doit être variable [ZARZ 82].

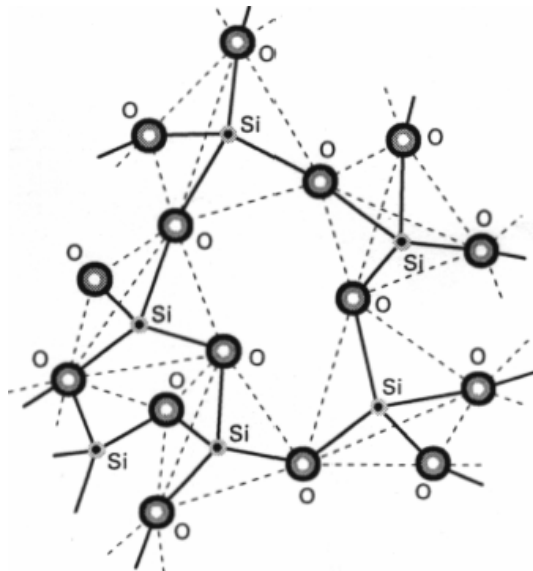
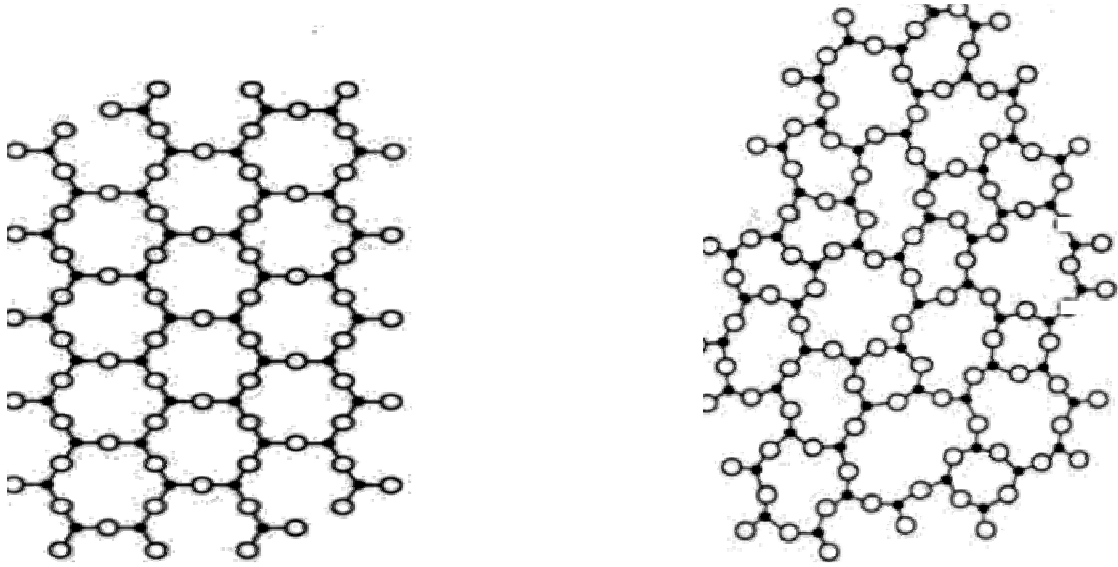


Figure 1.1 : Verre de silice : représentation schématique de la structure [PHAL 01-1].

En dépendance des conditions de refroidissement et de composition chimique, la silice peut prendre deux formes de structure :

- La forme d'un réseau cristallin (quartz, cristobalite) : Cette structure est obtenue à partir d'un refroidissement lent, et une composition quelconque figure 1.2 a.
- La formation d'un réseau désordonné (verre de silice) : Il se forme lors d'un refroidissement rapide, et un rapport défini entre les masses des composants figure 1.2 b.



a) réseau cristallin de silice

b) réseau désordonné du verre de silice

Figure 1.2 : Représentations schématiques planes de réseaux à base de silice [ZARZ 87].

1.3- CONSTITUANTS DES VERRES :

Un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble des règles suivantes [ZARZ 87, ZARZ 82, PHAL 01-1] :

1. Le nombre d'oxygène entourant l'atome A doit être petit (3 ou 4).
2. Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A.
3. Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs, mais pas d'arêtes ni de faces communes.
4. Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres voisins.

Remarque: Si la composition du verre comporte un autre oxyde, et en particulier un oxyde alcalin M_2O , les oxygènes liés à deux cations « A » n'échangent pas de liaison avec un cation

« M ». C'est pour cela, que dans un verre, on pourra donc attribuer à chacun des oxydes une fonction particulière [PHAL 01-1].

1.3.1- Oxydes formateurs de réseau : Ce sont les oxydes simples qui conduisent, par refroidissement, à un verre (vitrifiant). Parmi ces oxydes, on distingue: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . [PHAL 01-1].

1.3.2- Oxydes modificateurs de réseau : Ils sont essentiellement des oxydes alcalins tels que : Li_2O , Na_2O , K_2O qui abaissent notablement la température de fusion (fondants) alors que les oxydes alcalinoterreux (CaO , BaO) donnent au verre une bonne résistance aux agents chimiques (stabilisants) [ZARZ 87, PHAL 01-1].

1.3.3- Oxydes intermédiaires: Ce type d'oxydes se comporte, soit comme des formateurs de réseaux, soit comme modificateurs. Les plus communs sont : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , As_2O , PbO , TiO_2 , ZnO , [PHAL 01-1]. Ils sont ajoutés en petites quantités, jouant le rôle d'affinant pour l'élimination des inclusions gazeuses, ou bien le rôle de colorant pour l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde du spectre [PHAL 01-1, ZARZ 87].

Les silicates, les borates, les phosphates ou les mélanges de ses constituants forment la série des verres usuels. Le tableau 1.1 donne quelques compositions de verres industriels, dans lesquels nous nous intéressons au verre de laboratoire (Borosilicate de sodium).

Type Oxydes	Sodocalcique	Borosilicaté	Aluminosilicaté	Au plomb	de silice
SiO_2	70% - 75%	73% - 81%	57%	53% - 68%	96%
Na_2O	12%- 18%	3% - 10%	1%	5% - 10%	-
K_2O	0% - 1%	0,4% - 1%	-	1% -10%	-
CaO	5% - 14%	0% - 1%	5,5%	0% - 6%	-
PbO	-	0% -10%	-	15% - 40%	-
B_2O_3	-	5% - 20%	4%	-	4%
Al_2O_3	0,5%- 2,5%	2% - 3%	20,5%	0,2 %	-
MgO	0,4	-	12%	-	-

Tableau 1.1: Compositions chimiques moyennes (% poids) de verres silicatés[ZARZ 87].

1.4- VERRES RESISTANTS AUX CHOCS THERMIQUES :

Le terme de verre résistant aux chocs thermiques ne désigne pas une classification comprenant un groupe unique. D'une manière générale, il englobe un certain nombre de groupes particuliers de verres, chacun conçu pour un usage déterminé.

Toute fois, il est couramment considéré comme s'appliquant à un type de verre employé uniquement en raison de ses propriétés de résistance au choc thermique [HALL 70, DANE 76].

En général, une classification basée sur la dilatation permettra de séparer les divers groupes, car la résistance au choc thermique dépend beaucoup de la dilatation thermique [PIGA 66]. Ils peuvent être classés comme suit [NORM 97]:

1.4.1-Verres à coefficient de dilatation thermique : $6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Ils sont pour la plupart les plus anciens verres résistants aux chocs thermiques. Ils sont destinés à la fabrication d'appareils de chimie, pour lesquels l'inaltérabilité chimique est impérative. Ils comprennent de nombreux verres neutres utilisés pour les fioles, leur fabrication est moins régie par la dilatation thermique que par les impératifs de neutralité chimique.

1.4.2-Verres à coefficient de dilatation thermique : $5.0 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ à $4.1 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$

Ce groupe comprend de nombreux verres spéciaux qu'il serait impossible de fabriquer sans anhydride borique. Sans ces verres, la science de l'électronique n'aurait fait que de faibles progrès.

1.4.3-Verres à coefficients de dilatation thermique : $4.0 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ à $3.1 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$

C'est la gamme des verres fabriqués en premier lieu, pour leur excellente résistance aux chocs thermiques. Les ustensiles de cuisson sont fabriqués avec des verres de dilatation thermique entre 3.14 et $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ depuis presque un demi-siècle.

Au delà de ces classifications particulières, il existe deux cas exceptionnels de verres à résistance thermique extrême, qui peuvent avoir de nombreuses applications techniques et industrielles. Il s'agit du verre de silice connu pour ses bonnes propriétés et qui possède un coefficient de l'ordre de $0.55 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, et le verre Vycor qui a un coefficient de dilatation de $0.80 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$. En plus de cette classification, il existe aussi, les vitrocéramiques qui présentent de bonnes résistances aux chocs thermiques.

1.5- VERRES BORATES ET BOROSILICATES :

1.5.1- Oxyde de bore vitreux (anhydride borique)

L'oxyde de bore, peut être préparé à l'état vitreux sous des conditions normales, sa température de fusion est faible (environ 450 °C). Le modèle courant de la structure de l'oxyde de bore vitreux diffère significativement de celui de la silice vitreuse bien que le bore se trouve en coordinence triangulaire et tétraédrique dans les composants cristallins. Il est supposé qu'il se trouve seulement à l'état triangulaire dans l'oxyde borique vitreux (coordinence 3). Tous ces triangles sont connectés par des oxygènes pontants aux trois sommets, pour former un réseau complètement en chaîne [BIGA 66, BROW 72, DONA 98]. Sa structure est facilement interrompue d'où la température de transformation T_g de l'oxyde de bore vitreux est très faible ($T_g \sim 533$ °k), alors que celle de la silice vitreuse est de 1373 °k.

La structure de l'oxyde de bore vitreux est supposée contenir une grande concentration d'unités intermédiaires de trois triangles bore-oxygène, joints ensemble, ils forment la structure connue sous le nom «groupe boroxol» [DONA 98]. C'est un anneau planaire contenant six membres, alternativement atomes de bore et d'oxygène. Ces anneaux sont liés ensemble dans un réseau tridimensionnel par des liens Bore-Oxygène-Bore, et que l'angle B-O-B soit variable [DORE 94].

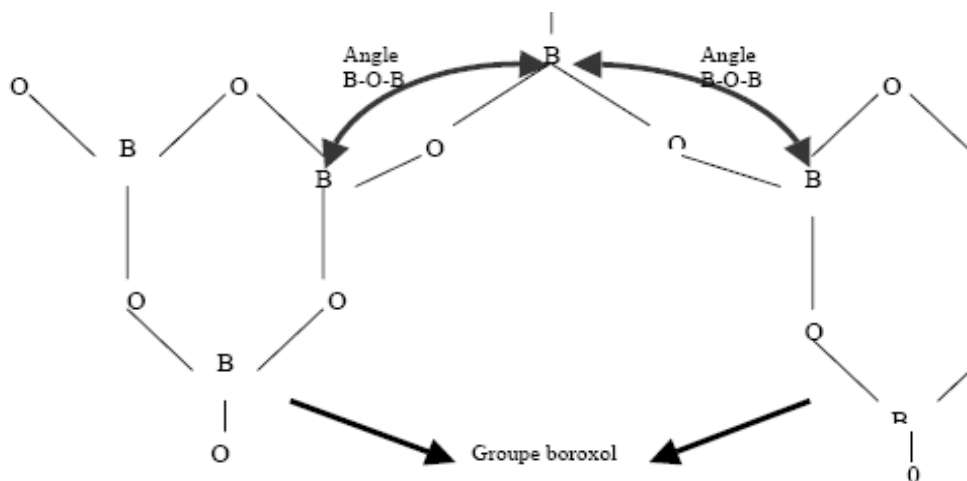


Figure 1.3: Structure du groupe boroxol dans l'oxyde borique vitreux [SHEL 97].

1.5.2- Verres alcalins-borates

L'addition des oxydes alcalins à la silice conduit à la formation des oxygènes non pontants, mais ce n'est pas le cas pour les verres alcalino-borates. De faibles additions d'oxydes alcalins à la silice entraînent une diminution de la température de transformation T_g , alors qu'une faible addition d'oxydes alcalins à l'oxyde borique entraîne une augmentation de T_g [SHEL 97].

Inversement, de faibles additions d'oxydes alcalins à la silice entraînent une augmentation du coefficient de dilatation thermique, alors que l'addition similaire en oxyde borique cause une diminution du coefficient de dilatation thermique.

Dans le groupe BO_3 , les oxygènes sont complètement pontants, et aussi après la conversion de B_3 à B_4 , tous les oxygènes restent pontants.

1.6- VERRES BOROSILICATES THERMORÉSISTANTS :**1.6.1- Introduction**

Les laboratoires et les industries verrières utilisent beaucoup les verres borosilicates à faibles coefficients de dilatation de $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ K^{-1}$. Ce verre est commercialisé selon la composition chimique sous plusieurs noms (pyrex, terex, pyrex jobling, duran, simax, razoterm, boral,...). L'origine de ces verres revient aux américains **Sullivan** et **Taylor**, de Corning Corporation (1915), qui ont élaboré pour la première fois six compositions de verres borosilicates thermorésistants.

L'organisation internationale de standardisation «ISO» désigne ce verre par une abréviation standard «3.3» [MILO 90].

1.6.2- Composition des verres «3.3»

Les verres «3.3» tolèrent de petites variations en composition à cause, d'une part, de leurs très intéressantes propriétés, particulièrement la haute durabilité chimique et résistance aux chocs thermiques, d'autre part, de leurs bonnes propriétés diélectriques, ainsi que le façonnage facile [ARAU 80, ARAU 83, COLU 62].

Parmi les premières compositions brevetées (1915), on trouve: $SiO_2 = 80.6 \%$, $B_2O_3 = 13\%$, $Al_2O_3 = 2\%$, $Na_2O = 4.4 \%$ (en % massique). Tous les verres «3.3» sont proches par leurs compositions chimiques ainsi que par leurs propriétés physiques [MILO 90].

Le développement des verres «3.3» a été possible grâce à quelques modifications concernant l'amélioration de la stabilité chimique de façon à obtenir les intervalles de

composition suivante : $\text{SiO}_2 = 79.5\%$ à 80.6% , $\text{B}_2\text{O}_3 = 12\%$ à 13% , $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\%$ à 2.8% , $\text{Na}_2\text{O} = 4.5\%$ à 5.5% , $\text{K}_2\text{O} = 0\%$ à 1.1% (en % massique).

Les travaux de **Pauling** [MILO 90] ont conduit aux conclusions suivantes :

1. Le réseau du verre «3.3» composé par les tétraèdres SiO_4 , AlO_4 , BO_4 et partiellement les polyèdres BO_3 , est caractérisé par l'absence des oxygènes non-pontant, c'est ce qui explique le très bas coefficient de dilatation thermique.
2. Les composants borates des verres «3.3» ont une faible tendance à la cristallisation, B_2O_3 diminue fortement la température du liquide, il ne réagit pas comme une phase cristalline durant le refroidissement.

Weyl Marboc [ARAU 80] a montré que l'absence des oxygènes non-pontant rendent l'interaction de l'hydrogène de l'eau ou de l'acide impossible ce qui explique leur grande durabilité chimique.

1.6.3- Structure du verre Borosilicaté

Le verre Borosilicaté contient 80% d'oxyde de silice, qui selon la configuration spatiale la plus convenable, des tétraèdres SiO_4 sont liés aux autres par leurs sommets [UHLM 90], aussi l'anhydride borique B_2O_3 passe d'une structure triangulaire à une structure tétraédrique, il le fait en fixant un tétraèdre SiO_4 libre [PHAL 01-2]. Donc le B_2O_3 joue le rôle d'un formateur et lorsque la quantité des oxydes modificateurs est très petite ou peu négligeable [BURG 04-1]. La structure de verre borosilicaté est représentée selon la figure.1.4.

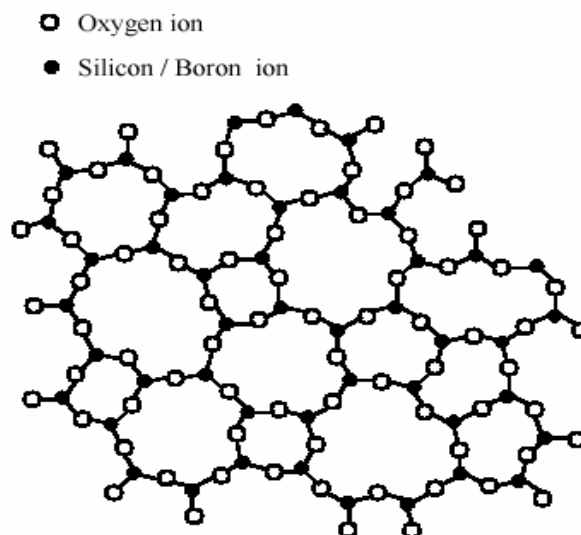


Figure 1.4 : Structure du verre borosilicaté [BURG 04-1].

1.7- PROPRIETES DES VERRES «3.3»

Le comportement de ces verres est complexe aux températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g . Ils se comportent comme des solides élastiques, tandis qu'aux températures suffisamment élevées ils ont des propriétés des liquides visqueux. Le passage d'un comportement à l'autre est continu (contrairement aux solides cristallins).

Dans le domaine intermédiaire, les verres montrent un comportement viscoélastique [ZARZ 82], de ce fait, la propriété la plus importante pour l'élaboration et le formage du verre, est la viscosité [DORE 94, SCHO 74].

1.7.1-Viscosité

Elle dépend de la nature et de la structure du verre, et varie fortement avec la température [ZARZ 87]. Pour respecter ces variations, on utilise généralement la formule dite VOGEL-FULCHER-TAMMAN [ZARZ 87, SCHO 74, ZARZ 82].

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1.1)$$

η : Viscosité à la température T .

A, B, T_0 : Paramètres déterminés expérimentalement, en mesurant trois valeurs de η pour trois températures distinctes T .

En général, il a été convenu d'adopter trois viscosités standardisées, pour déterminer les températures correspondantes T qui varient en fonction de la nature du verre [KOLI 99].

- Point de ramollissement (litleton) dont la viscosité est de $10^{7.6}$ poises.
- Point de recuit dont la viscosité est de 10^{13} poises Au point de recuit, les contraintes internes sont considérablement relaxées après une trentaine de minutes.
- Point de tension (de contrainte) dont la viscosité est de $10^{14.5}$ poises.

Pour éliminer les tensions permanentes dans le verre «3.3» pyrex, on le porte à une température maximale de 560°C , et on le maintient à cette température pour un temps de 30 minutes, lors de son refroidissement, il a été recommandé d'appliquer des vitesses indiquées dans le tableau 1.2 [FICH 05].

Plage de température	550 à 480 °C	480 à 400 °C	400 à 20 °C
Épaisseur du verre	Vitesse de refroidissement [°C/min]		
3 mm	12	24	Jusqu'à 480
6 mm	3	6	Jusqu'à 120
12 mm	0.8	1.6	Jusqu'à 32

Tableau1.2 : vitesses de refroidissement pour différentes épaisseurs du verre pyrex « 3.3 » [FICH 05].

La figure 1.5 montre la variation de la viscosité de quelques verres commerciaux silicatés en fonction de la température [DORE 94]. Nous remarquons que le comportement du verre borosilicaté est compris entre le verre silicosodocalcique et le verre aluminosilicaté.

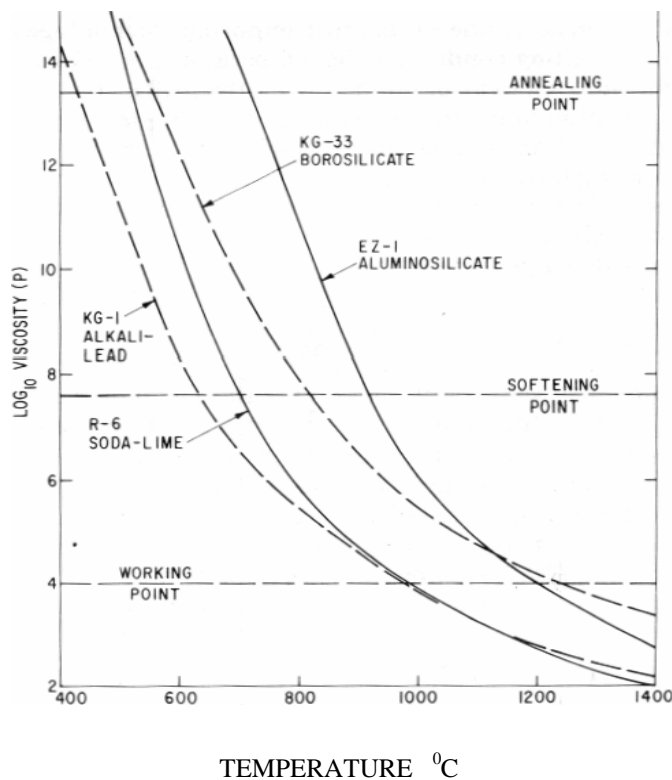


Figure1.5 : Variation de la viscosité de quelques verres silicatés en fonction de la température [DORE 94].

1.7.2- Dilatation thermique

Dans le processus de fabrication, en plus de la fusion et du façonnage, s'ajoute le refroidissement, au cours duquel une autre propriété devient importante: la dilatation thermique. Le comportement dilatoimétrique permet aussi de déterminer la température de transformation (T_g) du verre [SCHO 74].

Chaque atome de matière oscille par suite de l'énergie thermique, c'est-à-dire, que lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente, et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibrations des atomes. Du fait que les atomes ne sont pas liés par des forces harmoniques, voient leurs distances augmenter à cause de ce processus, cela signifie que lorsque la température s'élève, il se produit une dilatation.

On caractérise la dilatation thermique par le coefficient moyen d'augmentation de longueur (coefficient de dilatation linéaire), ou bien, coefficient moyen d'augmentation de volume (coefficient de dilatation cubique) [SCHO 74, ZARZ 82, AYAD 04].

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (1.2)$$

ou bien

$$\beta_{\Delta T} = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta T} \quad (1.3)$$

En générale $\beta \approx 3 \alpha$.

l_0 : longueur initiale de l'échantillon.

v_0 : volume initial de l'échantillon.

Δl : variation de la longueur de l'échantillon.

Δv : variation de du volume de l'échantillon.

ΔT : variation de la température.

Si l'on introduit l'oxyde B_2O_3 dans des verres de silicates, il se produit comme dans le cas de Al_2O_3 une fermeture des "coupures". Mais comme le bore a une intensité de champ plus grande que celle de l'aluminium, la structure sera encore plus renforcée, c'est-à-dire que le coefficient sera encore plus petit.

Si $(B/Na) = 1$ (rapport atomique) est dépassé, alors les ions du bore en excès sont en coordinence 3, ce qui affaiblit la structure, et provoque donc une augmentation de α .

C'est surtout pour les soudures que la valeur du coefficient de dilatation est importante (la différence des coefficients ne doit pas dépasser $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) [UHLM 90].

1.7.3- Anomalie en cours de la dilatation du verre borosilicaté

La plus "étrange" des anomalies des verres « 3.3 » est le coefficient de dilatation thermique. Il a été trouvé que pour tout ces verres, leurs comportements lors de la dilatation présente cette anomalie. Cependant, il a été supposé que le phénomène est une caractéristique des verres « 3.3 », car elle est plus accentuée. Avec la plus part de ces verres, le coefficient de dilatation thermique (α) augmente continuellement avec l'augmentation de la température (de 20 à 100, de 20 à 200, de 20 à 300 et de 20 à 400° C).

Par conséquent, avec les verres « 3.3 », le coefficient de dilatation (α) augmente uniquement jusqu'à 200° C, puis diminue comme indiqué sur la figure 1.6.

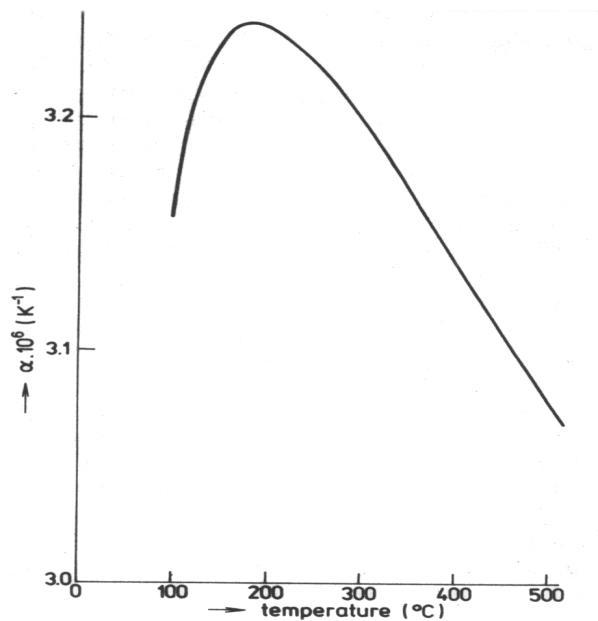


Figure1.6 : Changement anormal du coefficient de dilatation thermique α des Verres «3.3» à 200 °C [MILO 90].

Sur la gamme 20 à 300° C , $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$,et il s'élève à $3,24 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ sur la gamme 20 à 200 °C. Les valeurs du coefficient de dilatation thermique du verre Simax pour différentes températures sont indiquées dans le tableau 1.3 [MILO 90].

Intervalle de la température (°C)	α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$)
20-100	3.16
20-200	3.24
20-300	3.2
20-400	3.14
20-500	3.7

Tableau 1.3: Valeurs du coefficient de dilatation thermique du verre Simax pour différentes températures [MILO 90].

Remarque :

- K_2O ne supprime pas cette anomalie.
- Les valeurs contenant Al_2O_3 au dessus de 3% ne montrent aucune inversion dans le coefficient de dilatation.

Un phénomène intéressant dans la région de $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ a été décrit par **Dussolier** et **Robredo** en référence [MILO 90], tel que sur la courbe de l'analyse thermique différentielle ATD des fibres de Pyrex (France) figure 1.7, apparaît un pic à la température $T=196^\circ\text{C}$ causée par une modification microstructurale du verre « 3.3 ».

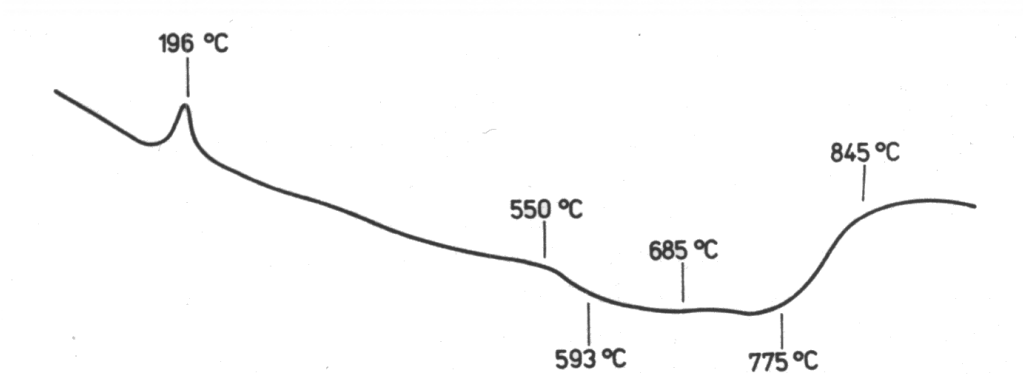


Figure 1.7: Thermogramme (DTA) des fibres pyrex-France [MILO 90].

1.7.4- Résistance au choc thermique

La résistance aux chocs thermiques est l'aptitude d'un matériau de supporter des brusques changements de température sans endommagement [AYAD 04, HAMI 99]. De ce fait, si l'on porte rapidement une baguette de verre à une température plus élevée ou plus basse que la température de départ, la surface du verre prend alors cette température, tandis que le cœur demeure encore à la température initiale. La surface se dilate ou se contracte à cause de la dilatation ou de la contraction thermique. Ceci provoque des contraintes d'origine thermique [HAMI 99]:

- Un état de compression aux températures plus élevées
- Un état d'extension aux températures plus basses .
- Les variations de température les plus dangereuses pour les verres seront les brusques Refroidissements [HAMI 99, AYAD 04]. La dilatation ou la contraction sont plus grandes du fait que le coefficient de dilatation est plus élevé. Il s'ensuit alors, que les verres qui ont une grande résistance aux chocs thermiques, sont ceux qui ont un faible coefficient de dilatation comme par exemple le verre «3.3» [MAHD 97].

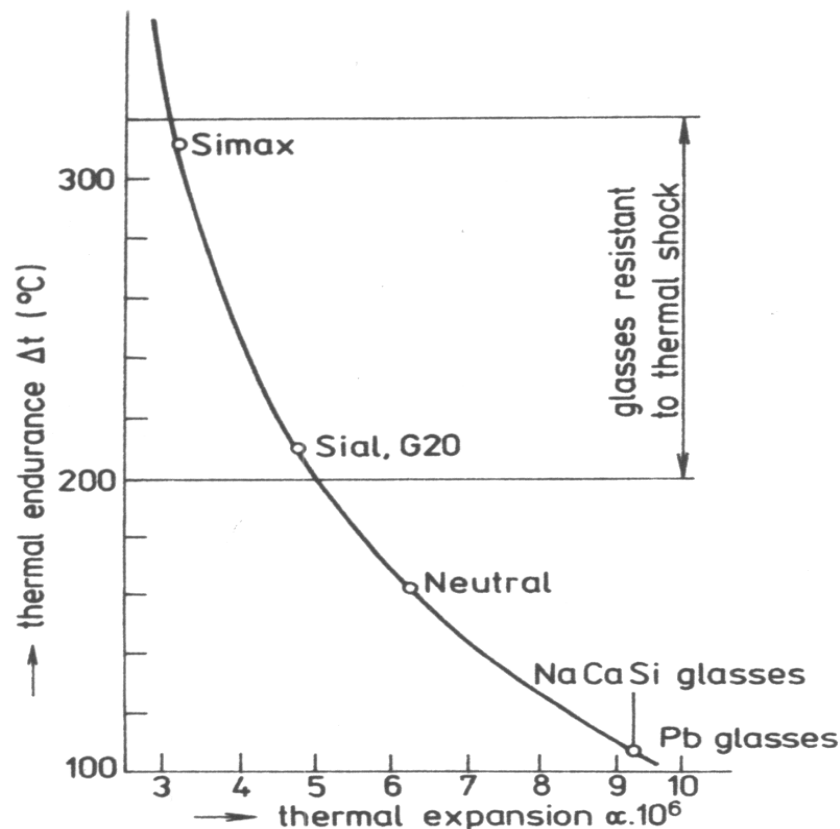


Figure 1.8 : Résistance au choc thermique en fonction de la dilatation thermique pour certains verres techniques, et silico-sodo-calcique. [MILO 90].

L'étude quantitative de la résistance au choc thermique est abordée par Kingery [HAMI 99, FANT] sous un aspect thermo élastique. Il s'est intéressé à l'amorçage de la fissuration par choc thermique. Hasselman [HAMI 99, SUDR 92] a étudié le choc thermique sous un aspect énergétique, il a considéré la propagation des défauts préexistants. Par contre, Evans considère que le choc thermique est un phénomène transitoire [HAMI 99].

1.7.5- PROPRIETES OPTIQUES :

Un produit verrier plan transparent ou translucide peut être assimilé à une lame à deux faces parallèles. Il divise tout faisceau lumineux incident en lumière transmise, absorbée et réfléchie, ou diffusée, selon des pourcentages qui sont fonction de la nature du produit [PHAL 01-2].

L'intérêt des verres optiques est lié à certaines caractéristiques qui leur sont propres: isotropie, degré d'homogénéité élevé, possibilité de variations étendues et continues des propriétés par variation des compositions [ZARZ 82]. Quelques propriétés optiques du verre feront l'objet de la présentation suivante:

1.7.5.1-Transmission

La transmission de la lumière est considérée comme étant la propriété du verre la plus connue. Une substance quelconque est gênée pour transmettre la lumière à cause de l'interaction entre cette substance et l'énergie lumineuse [SCHO 74, AYAD 04].

L'atténuation de la lumière traversant un matériau d'épaisseur x est donnée par la formule

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot x) \quad (1.4)$$

Où

I : l'intensité transmise.

I_0 : l'intensité incidente.

α : Coefficient linéaire d'absorption.

On appelle le rapport $\frac{I}{I_0}$ la transmission T , donnée le plus souvent en pourcentage [ZARZ 82]. La figure 1.9 montre que les courbes de transmission du verre borosilicaté (pyrex) pour différentes épaisseurs [FICH 05] dans les domaines où il ne se produit aucune absorption, n'atteint pas 100 %. La raison en est la réflexion R , qui diminue la transmission avec un facteur égale à $(1-2R)$,

Où
$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.5)$$

Pour rappel, l'enregistrement de la transmission en fonction de la longueur d'onde λ s'effectue à l'aide d'un spectrophotomètre [SCHO 74].

1.7.5.2- Refraction

Pour une incidence verticale de la lumière, la trajectoire du rayon n'est pas modifiée. Mais, si l'incidence est oblique, il y a brisure du rayon lumineux au moment où celui-ci pénètre dans le verre. Ce phénomène peut être décrit par la loi de réfraction

$$n = \frac{c_0}{c} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (1.6)$$

α, β : désignent l'angle du rayon lumineux avec la normale, respectivement dans l'air et dans le verre.

c, c_0 : sont les vitesses des rayons lumineux respectivement dans l'air et dans le verre .

n : représente l'indice de réfraction du verre.

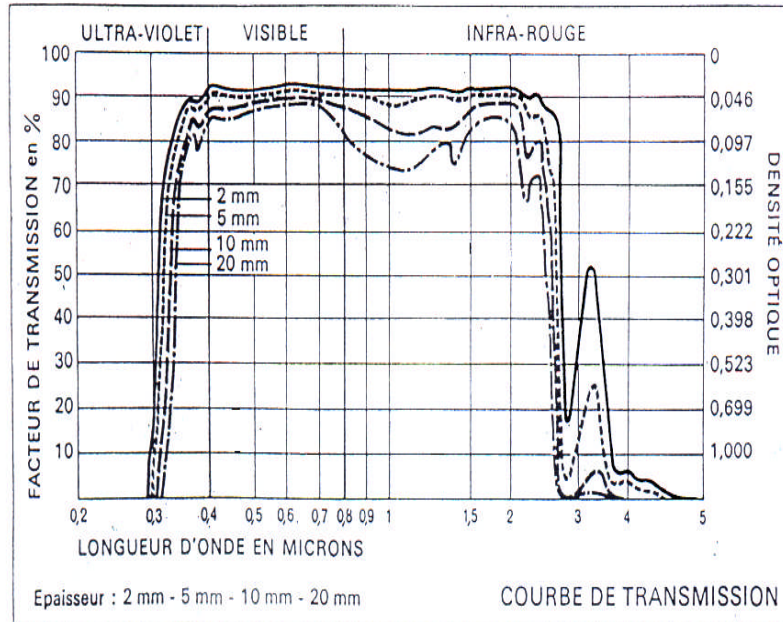


Figure 1.9: Spectres de transmission d'un verre borosilicaté de différentes épaisseurs (2mm, 5mm, 10mm, 20mm) [FICH 05].

1.7.5.3- Birefringence

Dans certaines conditions, les verres peuvent devenir anisotropes. La cause la plus fréquente est l'application de contraintes mécaniques qui induisent une biréfringence [ZARZ 82]. La vitesse de propagation, donc l'indice de réfraction, dépend de l'orientation du plan de polarisation. Le verre aura deux indices de réfraction correspondants n_o et n_e , et la biréfringence est définie par [ZARZ 87].

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (1.7)$$

n_e : pour plan de polarisation perpendiculaire à la contrainte (rayon extraordinaire).

n_o : pour plan de polarisation parallèle à la contrainte (rayon ordinaire).

D'autres causes peuvent provenir, soit du figeage d'une déformation élastique, soit d'une microstructure dans les verres à séparation de phase où contenant des particules orientées [ZARZ 82].

1.7.6- PROPRIETES CHIMIQUES :

1.7.6.1- Durabilité chimique

La durabilité chimique est l'expression de la résistance du matériau à un environnement. Pour un verre, elle exprime sa résistance à la dégradation dans les solutions aqueuses [PHAL 01-2].

Le verre borosilicaté résiste particulièrement bien aux différents agents chimiques et à l'eau. Cependant l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique chaud et les solutions alcalines attaquent le verre borosilicaté. L'attaque sera d'autant plus importante que la concentration et la température s'élève [FICH 05].

La conséquence directe d'une corrosion menée sans renouvellement d'eau, est que le pH d'une eau pure augmente progressivement en raison de la libération des alcalins du verre.

1.7.6.2- Comportement des verres « 3.3 » dans l'eau

1- Les verres 3.3 sont en général insolubles dans l'eau froide (20°C) et la perte en masse est négligeable.

2- La surface naturelle des verres « 3.3 » est très lentement hygroscopique.

3- Au point d'ébullition, la perte en masse de la surface est considérée comme extrêmement petite par rapport au verre S.S.C figure 1.10.

Remarque: L'attaque chimique est environ 10 fois plus forte pour une élévation de température de 20 °C. Des verres tout à fait stables à la température ambiante peuvent ainsi subir des dommages considérables à 100° C.

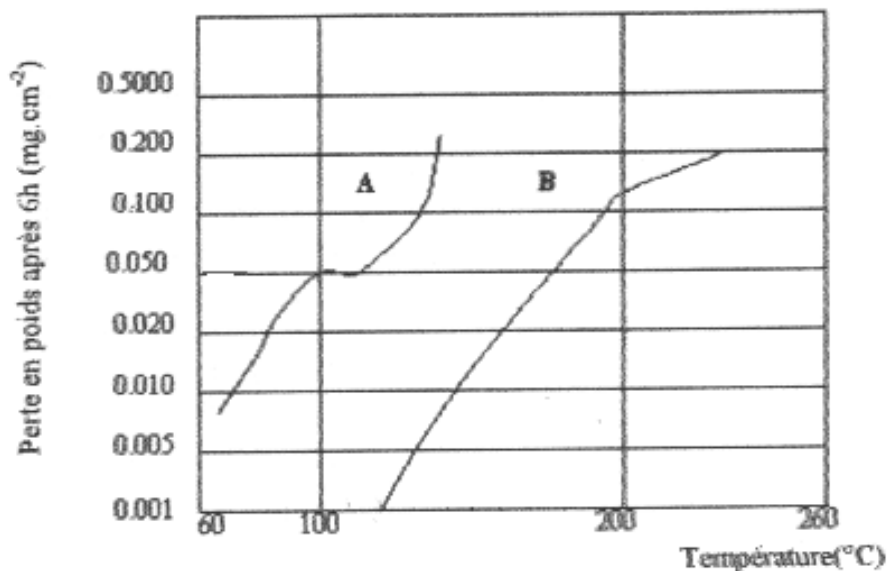


Figure 1.10 : Perte en poids dans l'eau en fonction de température [MILO 90]

A-Verre ampoule alcalino-silico-calciue,

B-Verre Pyrex 7740.

2.1- INDENTATION VICKERS:

2.1.1- Déformation et morphologie du verre borosilicaté

Pour le verre borosilicaté, on observe une multitude de microfissures dans la région de l'empreinte comme signature typique du comportement anormal de ce verre figure 2.1.

On remarque une rugosité extérieure élevée, provenant de la présence d'un plus petit nombre de défauts de cisaillement, parallèle aux bords de l'empreinte, avec une séparation relativement grande.

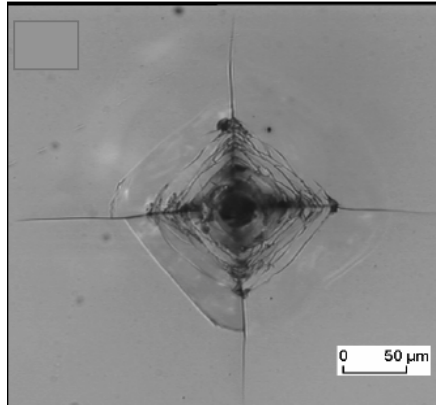


Figure 2.1 : Micrographie optique d'une empreinte par indentation associée aux fissures radiales d'un verre borosilicaté résultant d'une indentation Vickers avec une charge de 49N [BURG 04-1 , BURG 04-2].

Pour la sous-surface de rupture (sous le creux), le verre borosilicaté montre une fissure conique bien développée. Dans ce cas-ci, les fissures latérales et médianes sont également développées, mais à un degré limité du fait de la restriction exercée par la fissure conique figure 2.2.

Le comportement des verres borosilicatés est un résultat de la structure. Les empreintes permanentes vont avec le déplacement de la masse du verre vers le bas, ce qui engendre une augmentation de la densité du verre liée aux changements des angles (O-Si-O) et (Si-O-Si).

La formation des défauts de cisaillement bien séparés est une conséquence de l'existence d'une petite quantité d'ions de sodium qui est différente de zéro [BURG 04-1].

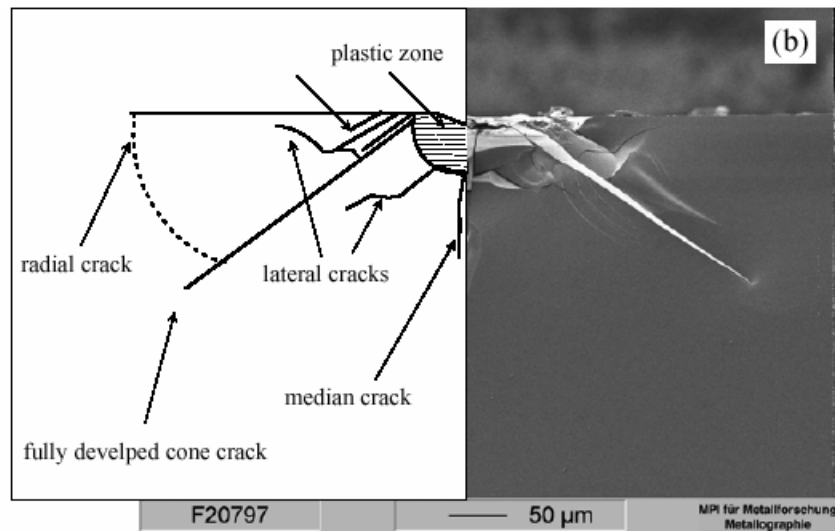


Figure 2.2: Micrographie électronique à balayage de la surface de rupture du spécimen cassé à l' emplacement de l'impression, combiné avec une vue schématique des systèmes de fissures. L'impression a été exécutée en appliquant une charge de 49N à un verre borosilicaté [BURG 04-1] .

2.1.2 Séquences d'indentation du verre Borosilicaté

Le tracé de chargement P (N), en fonction du déplacement h (μm) pour le verre borosilicaté révèle un comportement similaire à celui du verre de silice figure 2.3.

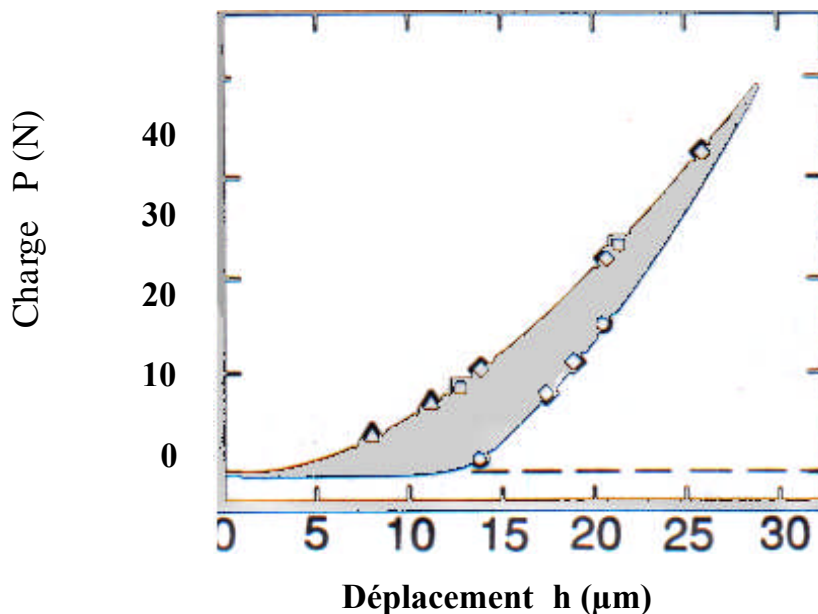


Figure 2.3: Tracé de la charge en fonction du déplacement de l'indentation Vickers pour un verre borosilicaté fissures radiales (\square), fissures latérales (\circ), fissures cônes (\triangle), fissures radiales secondaires (\diamond) [COOK 90].

2.1.3- PARAMETRES INFLUENCANT LA MORPHOLOGIE DES VERRES BS

L'influence de quelques paramètres (composition chimique, milieu et géométrie de l'indenteur) sur le comportement des verres borosilicatés (BS) mentionnés dans les tableaux 2.1 et 2.2, est présentée ci-dessous :

	BS 75-10-15	BS 80-10-10	Commercial
Composition (wt %)			
SiO ₂	78.6	81.8	80.4
B ₂ O ₃	8.2	9.3	13.2
Na ₂ O	13.2	9.2	3.5
K ₂ O	-	-	0.7
Al ₂ O ₃	-	-	2.4
Propriétés physiques			
ρ (g/cm ³)	2.41 ± 0.01	2.38 ± 0.01	2.23 ± 0.01
T _g (°C)	578	607	557
Propriétés mécaniques			
E (GPa)	76±1	74±2	63 ± 1
H (GPa)	5.3±0.1	5.8±0.1	5.2 ± 0.1

Tableau 2.1 : Propriétés physiques et mécaniques de quelques verres en fonction de leurs compositions chimiques [MASS 04].

	BS 75-10-15	BS 80-10-10	Commercial
Eau			
ψ =64°	M	Mc	C
ψ =68°	Mc	MC	C
Huile de silicone			
ψ =64°	M	M	C
ψ =68°	M	M	C

C: fissure « cône ».
M: fissure médiane seulement.
Mc: fissure principale médiane.
MC: fissure principale « cône ».

Tableau 2.2 : Comportement de la fissure cône en fonction de la géométrie de l'indenteur, de la composition chimique du verre, et de l'environnement [MASS 04].

2.1.3.1- Paramètre environnement et géométrie de l'indenteur

L'indentation réalisée dans l'eau ou dans l'huile de silicone (environnement inerte, ou de fatigue) est différente. La morphologie de la fissuration produite sur le verre (BS 80-10-10) dans l'eau en utilisant deux indenteurs différents est montrée sur les figures 2.4.a et 2.4.b.

L'effet de la géométrie est clairement visible, l'indenteur d'angle ($\psi = 64^\circ$) est plus tranchant dans la figure 2.4.a, et l'impression est bien « façonnée » que le comportement se présente normal. Sur le même verre, la figure 2.4.b présente une fissure « cône » avec un indenteur standard d'angle ($\psi = 68^\circ$), le comportement est dit anormal, par conséquent les fissures radiales sont plus courtes.

L'effet de l'environnement peut être observé dans les figures 2.4.b et 2.4.c, la morphologie de l'empreinte obtenue dans l'huile de silicone avec un indenteur d'angle $\psi = 68^\circ$ est normale, par contre, avec le même indenteur, elle est anormale dans l'eau [MASS 04].

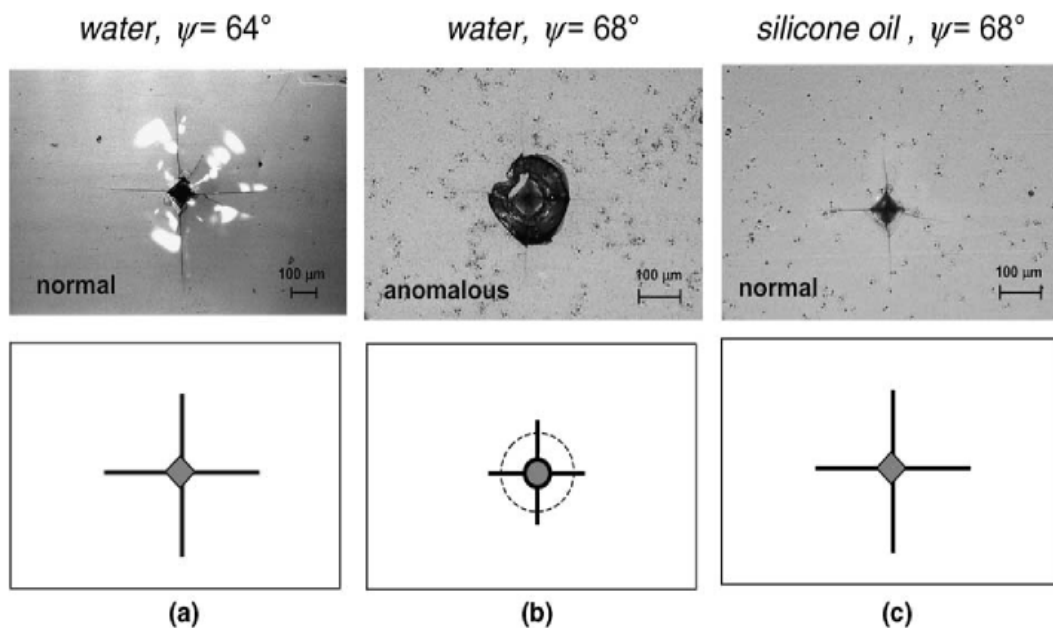


Figure 2.4 : Types de fissures produites sur le verre BS 80-10-10, dans différents milieux (eau et huile de Silicone), avec des indenteurs d'angles $\psi=64^\circ$ et $\psi=68^\circ$ [MASS 04].

2.1.3.2 Paramètre composition chimique

Le paramètre le plus important qui influence le comportement des verres BS est la composition chimique. Les morphologies observées sur le verre BS 80-10-10 et le verre

commercial dans les mêmes conditions d'indentation, dans l'eau et avec un indenteur d'angle $\psi = 64^\circ$, sont représentées dans la figure 2.5.

Il apparaît dans la figure 2.5.a que l'empreinte est bien délimitée, celle représentée en figure 2.5.b montre une multitude de stries qui est une caractéristique typique du verre anormal. Les figures 2.5.c et 2.5.d représentent les grossissements nécessaires des régions des empreintes, pour différencier respectivement le comportement normal et anormal des verres mentionnés ci-dessus [MASS 04].

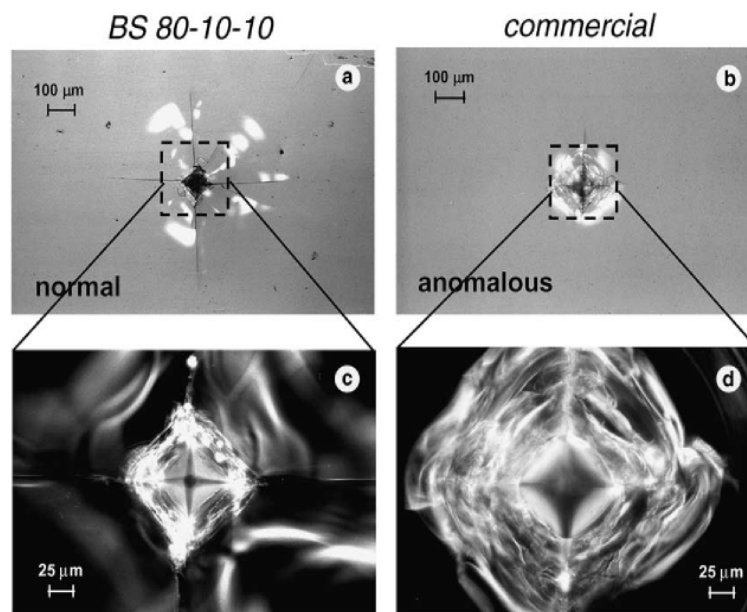


Figure 2.5: Morphologie d'empreintes produites dans l'eau, avec un indenteur d'angle $\psi = 64^\circ$, a) sur verre BS 80-10-10 b) sur verre commercial [MASS 04].

L'indentation du verre BS 75-10-15 et du verre commercial dans l'eau, avec un indenteur Vickers modifié d'angle $\psi = 64^\circ$, montre que le premier verre présente une fissure médiane figure 2.6.a. Par contre, le deuxième verre présente une fissure cône figure 2.6.b malgré l'existence d'une fissure médiane courte. Pour des grossissements plus élevés, il est clair que les bords de l'empreinte en figure 2.6.c sont plus tranchants qu'en figure 2.6.d. On peut noter aussi figure 2.6.b que les fissures cônes referment les fissures latérales et la fissure médiane. On constate que la principale différence est la présence réelle d'une fissure cône.

Seulement le verre Commercial présente un comportement anormal, pendant que les deux autres verres ne montrent pas de fissures cônes évidentes. Une tendance de passage du comportement normal au comportement anormal paraît exister, surtout dans l'eau, lorsque le

taux de sodium diminue. Une influence de l'angle de la pyramide de l'indenteur peut être aussi observée pour les indentations dans l'eau. Selon les différents paramètres suscités, la fissure cône est présentée en fonction de la géométrie de l'indenteur, de la composition chimique du verre et de l'environnement.

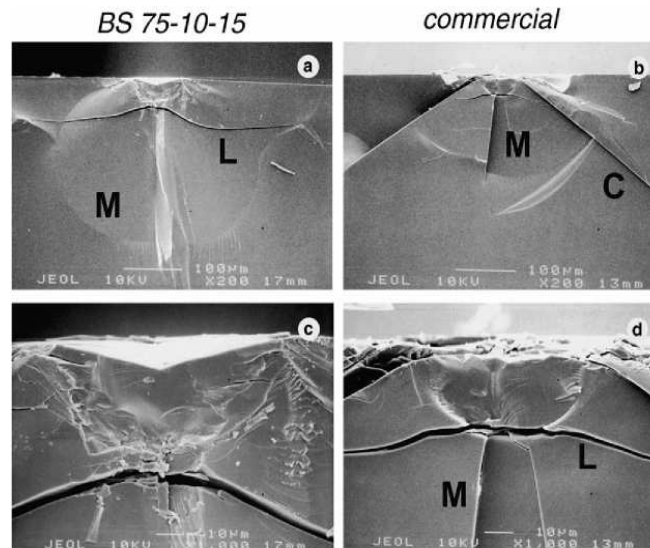


Figure 2.6: Morphologie de la sous-surface de fissures produites dans l'eau, avec un indenteur d'angle $\psi = 64^\circ$ a) verre BS 75-10-15, b) verre commercial [MASS 04].

2.2- METHODES DE RENFORCEMENT DU VERRE :

La résistance mécanique du verre en compression est environ dix fois plus élevée que la résistance en traction. La rupture du verre démarre généralement dans une zone en extension, par activation d'une microfissure superficielle. Etant donné qu'il est, dans la pratique impossible d'empêcher la formation de ces défauts, on cherche surtout à les neutraliser par une mise en précontrainte des couches superficielles [ROLA].

En effet, toute modification qui, à haute température, conduit à l'obtention d'une couche superficielle dont le coefficient de dilatation est plus faible que celui du cœur, permet à température ambiante, d'obtenir une surface en compressions [PHAL 01-2].

Si deux solides élastiques A, B de coefficients de dilatation respectifs $\alpha_1 > \alpha_2$ figure 2.7.a sont refroidis librement, le solide A se raccourcira davantage que le solide B. S'ils sont soudés à la température élevée, le solide A est empêché de se raccourcir librement par B, il sera en extension et, pour des raisons d'équilibre, mettra B en compression. De même, si deux

solides de nature identique A_1 , A_2 portés à des températures différentes T_1 , T_2 figure 2.8.b. Au refroidissement, s'ils étaient libres, A_1 se raccourcirait plus que A_2 . S'ils ont été soudé l'un à l'autre alors qu'ils étaient à température élevée, au refroidissement A_1 mettra A_2 en compression et se mettra lui même en extension.

Ces considérations trouvent leur application dans les procédés de renforcement du verre (trempe α) [ZARZ 82].

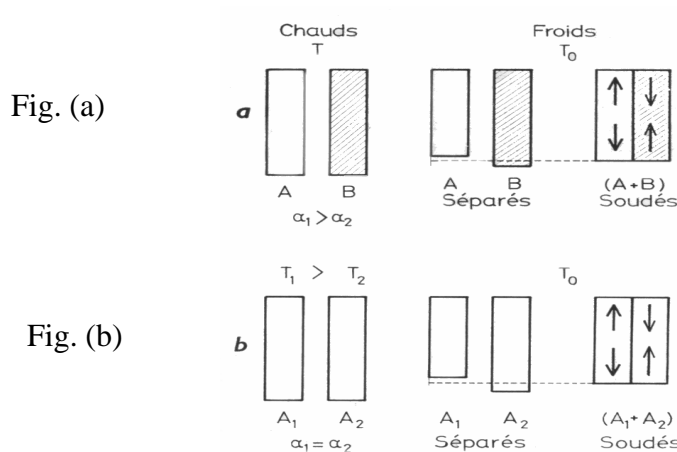


Figure 2.7: Mécanismes d'apparition des contraintes d'origine thermique

a) deux solides A, B de coefficients de dilatation $\alpha_1 > \alpha_2$

b) deux solides identiques portés à deux températures différentes $T_1 > T_2$ [ZARZ 82].

2.2.1- Trempe thermique

Le verre est porté à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g mais pour laquelle il ne se déforme pas d'une manière significative [PHAL01- 2] et voisine de son point ramollissement [ZARZ 82]. Dès que toutes les parties du verre ont atteint cette température, la surface est refroidie rapidement à l'aide de jets d'air. Le refroidissement étant réalisé au niveau des deux surfaces de la plaque de verre, un gradient de température s'établit.

Pour que le verre subisse cette trempe, il faut qu'il ait une faible conductivité thermique, et que son épaisseur soit suffisante (3mm minimum pour le verre à vitre). Ce profil de température est conservé lors de la décroissance de la température de l'ensemble surface-cœur. Au bout d'une dizaine de secondes, la surface atteint la température de transition vitreuse et se fige, tandis que le cœur plus chaud continue de fluier.

Initialement on peut donc avoir, pendant une très courte période, une mise en tension de la surface. Au fur et à mesure que les couches internes se figent, une contrainte en surface se développe en réponse à la différence de déformation induite par le gradient de température locale tandis que le cœur non figé relaxe instantanément les contraintes.

Lorsque le cœur, à son tour, se fige, le matériau a un comportement élastique. Le cœur, qui est à plus haute température que la surface, devrait avoir une plus grande contraction. Il est empêché par la surface qui est, de ce fait, mise en état de compression, tandis que le cœur se trouve dans un état de tension figure 2.8 [PHAL 01- 2, ZARZ 82].

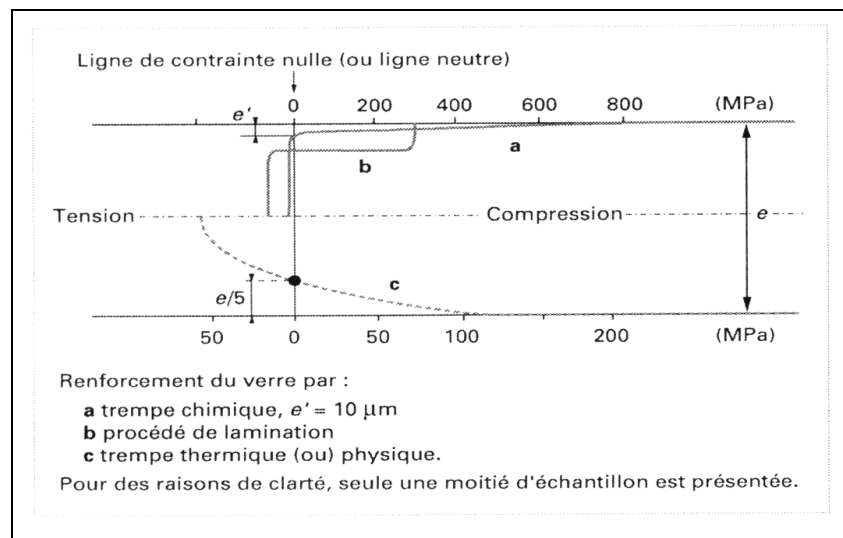


Figure 2.8: Répartition de la contrainte à l'intérieur d'une plaque de verre d'épaisseur « e » suivant le type de renfort [PHAL 01- 2].

2.2.2- Trempe chimique

Un deuxième mode de mise en précontrainte consiste à modifier le coefficient de dilatation thermique α des couches superficielles pour obtenir le mécanisme exposé dans la figure 2.8. Ceci s'effectue en modifiant la nature chimique de la surface du verre. Plusieurs possibilités sont offertes pour les verres silico-sodo-calcique [ZARZ 82].

2.2.3- Procédé Schott

On soude à chaud une couche superficielle d'un verre ayant un coefficient de dilatation plus faible. Au refroidissement, les couches superficielles se contractant moins, sont mises en

compression. On atteint ainsi des contraintes superficielles de l'ordre de 240 à 280 MPa [ZARZ 87, ZARZ 82].

2.2.4- Désalcanisation

Un verre contenant un pourcentage moindre d'oxyde modificateur Na_2O possède un coefficient de dilatation plus faible. En diminuant superficiellement la teneur en Na_2O , on crée une couche superficielle désalcanisée qui au refroidissement sera mise en compression.

Dans la pratique, on y arrive en traitant les objets en verre dans une atmosphère contenant du gaz sulfureux et de la vapeur d'eau. Les ions Na^+ extrait participent à la formation du sulfate qui se rassemble à la surface sous forme de poudre soluble, ils sont remplacés par des protons qui entrent sous forme d'hydroxyles dans la structure du verre. La désalcanisation peut avoir lieu au cours de la recuisson [ZARZ 87, ZARZ 82].

2.2.5-Echange ionique

Les procédés modernes de trempe chimique sont basés sur des échanges ioniques se produisant par diffusion. En immergeant la pièce de verre chaud à tremper chimiquement dans un bain de sels fondus appropriés, on provoque des échanges superficiels, les cations alcalins du verre diffusent depuis la surface vers le bain et sont remplacés par les cations du bain cheminant en sens inverse figure 2.9 [ZARZ 82]. Alors, deux variantes des échanges ioniques sont possibles:

2.2.5.1- Echange de Na^+ par Li^+

Le remplacement du cation Na^+ ($r = 0.98 \text{ \AA}$) par un cation Li^+ ($r = 0.78 \text{ \AA}$) à partir d'un bain de sels fondus contenant Li^+ . Cette opération doit être conduite à une température supérieure à T_g pour permettre le fluage, c'est-à-dire une relaxation complète des contraintes à la température du traitement. Le verre à base de Li^+ , ayant un coefficient de dilatation plus faible que celui contenant du Na^+ , au refroidissement il y a mise en compression des couches superficielles comme pour le procédé Schott [ZARZ 82, ZARZ 87].

2.2.5.2- Echange de Na^+ par K^+

Le remplacement du cation Na^+ ($r = 0.89 \text{ \AA}$) par le cation K^+ ($r = 1.33 \text{ \AA}$) à partir d'un bain de nitrate de potassium fondu. L'ion K^+ plus volumineux entrant dans le réseau provoque son expansion, donc la mise en compression superficielle des couches [ZARZ 82, ZARZ 87].

La contrainte superficielle associée à une variation relative de volume $\frac{\Delta V}{V}$ peut être évaluée approximativement [ZARZ 82, PHAL 01-2].

$$\sigma = \frac{E}{3(1-2\mu)} \times \frac{\Delta V}{V} \quad (2.1)$$

Dans ce cas, il faut éviter au maximum le fluage qui provoquerait la relaxation des contraintes et annulerait l'effet désiré. Il est donc indispensable d'opérer à une température inférieure à T_g .

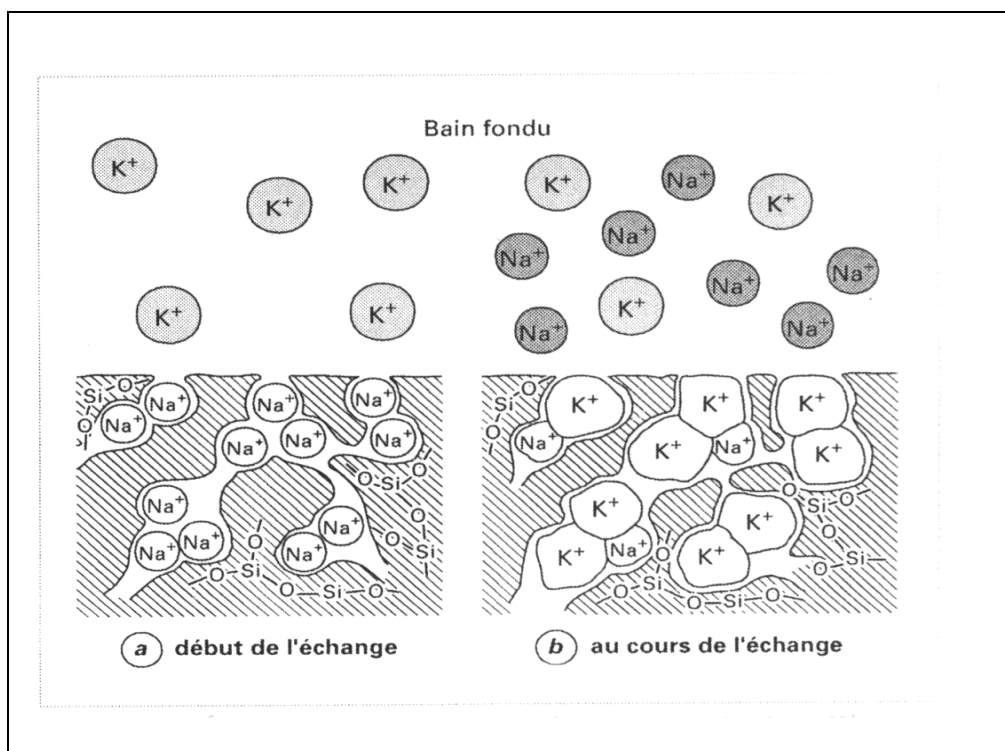


Figure 2.9: Echange ionique d'ions Na⁺ (verre) par des ions K⁺ [PHAL 01- 2].

2.3- Influence de K⁺ sur le verre borosilicaté

L'étude faite par **Zanotto** [PEIT 99] est basée sur des échantillons traités chimiquement à 480° C dans un bain de KNO₃ pendant (4h; 8h ; 16h ; 24h ; 32h et 64h), puis refroidis sous air. La caractérisation a été faite par la mesure de la résistance à la rupture figure 2.10.a et de la microdureté figure 2.10.b.

Le module de rupture croît en fonction de l'augmentation du temps de traitement thermochimique. Le maximum est atteint pour des traitements moyens de 8 à 16h. Des temps allongés conduisent à une relaxation structurale.

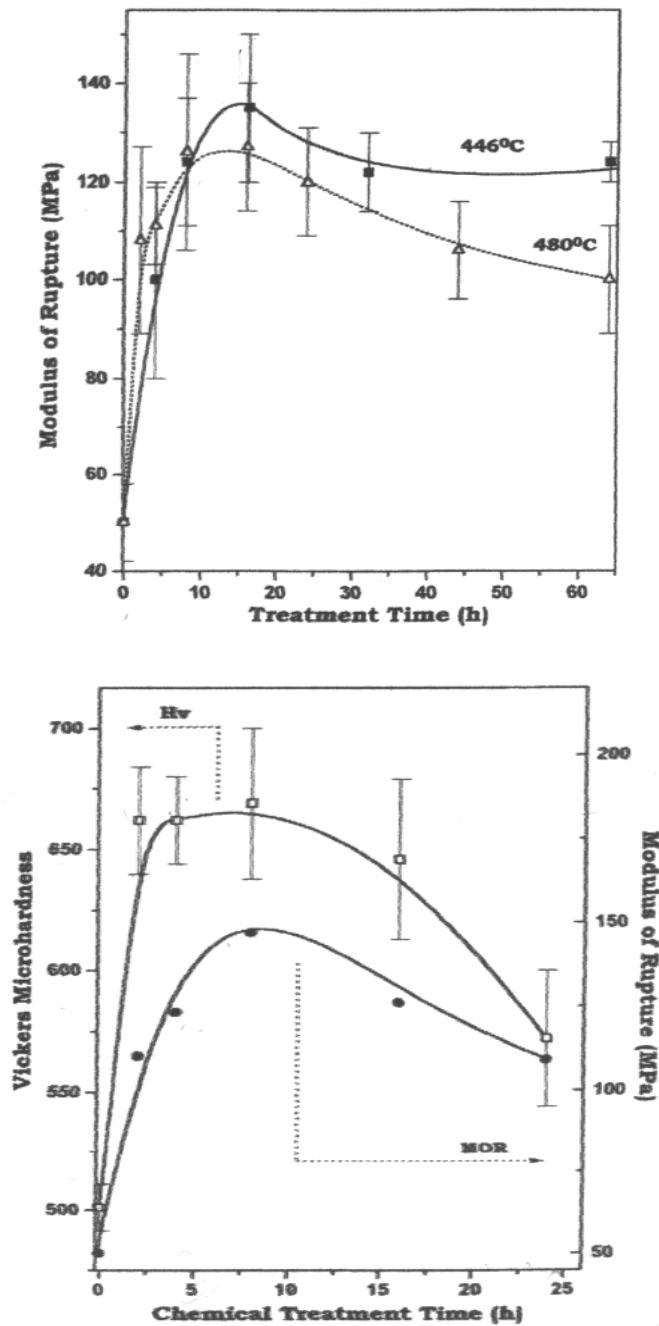


Figure 2.10: Module de rupture et Micro dureté en fonction du traitement chimique [PEIT 99].

2.4- MECANIQUE LINEAIRE DE RUTURE :

L'approche des problèmes de mécanique linéaire de la rupture, présentée dans ce travail est très souvent basée sur des modèles à deux dimensions.

- On parle de contraintes planes lorsque les seules contraintes non nulles sont dans le plan (x, y). C'est une approximation des équations de l'élasticité qui caractérise bien les problèmes où les contraintes hors du plan (x, y) sont négligeables face à celles contenues dans le plan. C'est le cas d'une plaque de faible épaisseur, soumise à une charge dans son plan (sans flexion).

- On parle de déformations planes lorsque les déplacements sont parallèles à un plan (x, y) et ne sont pas fonction de la position dans ce plan. C'est le cas d'un milieu, infini dans la direction z, auquel on applique des contraintes indépendantes de z, perpendiculairement à cette direction. Pour passer des contraintes planes aux déformations planes, il suffit, de façon générale, de faire le changement suivant pour le coefficient de Poisson [FABR 04].

$$\nu \rightarrow \nu / (1 - \nu) \quad (2.2)$$

2.5- RUPTURE FRAGILE :

2.5.1- Modes de rupture

La propagation de fissure peut se faire suivant trois modes de déplacement des faces de la fissure dans un plan défini, elle peut aussi se faire suivant un mode qui les combine tous les trois. Ces modes de déplacement sont classés de la manière suivante:

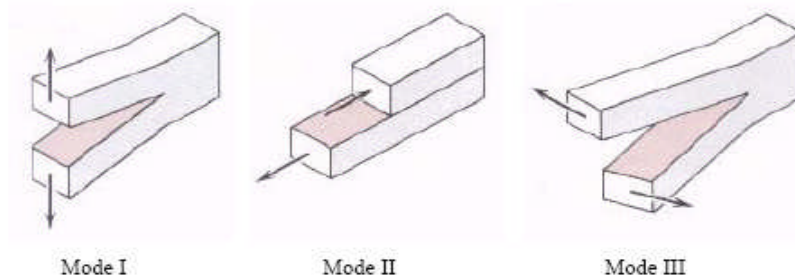


Figure 2.11: Modes de rupture simple [CHER 79]

- **Mode I** : les surfaces de la fissure se déplacent perpendiculairement l'une par rapport à l'autre (on l'appelle également mode par ouverture).
- **Mode II** : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire au front de fissure (on l'appelle également mode par glissement droit).
- **Mode III** : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plans et dans une direction parallèle au front de fissure (on l'appelle également mode par glissement vis).

Seul le mode I, mode de rupture le plus dangereux, sera pris en considération, car c'est le mode de rupture des matériaux fragiles [CHER 79].

Les valeurs expérimentales sont de 100 à 1000 fois inférieures à celles calculées théoriquement. C'est **Griffith** en 1921 qui propose une explication à cet écart entre la théorie et l'expérience [FABR 04].

2.6- THEORIE DES MICROFISSURES DE GRIFFITH :

2.6.1- Critère d'amorçage

Griffith est le premier à introduire le concept de microfissures qui seraient présentes dans tous les verres courants et qui agiraient comme concentrateurs de contraintes, diminuant ainsi la valeur théorique de rupture. Pour cela il a utilisé les travaux d'**Inglis** (1913) qui a calculé la répartition des contraintes dans une plaque mince comportant un trou elliptique et soumis à une tension uniforme. Ainsi, il a démontré que la contrainte maximale était produite au sommet du grand axe de l'ellipse et était égale à :

$$\sigma_{MAX} = \sigma(1 + 2a/b) = \sigma[1 + 2(a/\rho)^{1/2}] \quad (2.3)$$

Où :

2a correspond au grand axe de l'ellipse, 2b au petit axe de l'ellipse et ρ au rayon de courbure minimale obtenue sur le grand axe de l'ellipse, $\rho = b^2/a$ figure 2.12.

L'équation (2.3) peut se ramener à $\sigma_{MAX} = 2\sigma(a/\rho)^{1/2}$ dans le cas où $a \gg b$.

On peut donc en déduire que la résistance de la plaque dépend seulement du rapport des axes de l'ellipse et que le rapport $2(a/\rho)^{1/2}$ agit comme un facteur de concentration des contraintes. De plus, ce facteur augmente avec l'excentricité de l'ellipse, donc si l'excentricité est très importante, le facteur de concentration des contraintes tend vers l'infini et donc, dans ce cas, des contraintes extérieures très faibles suffiront à amorcer la fracture du verre [FABR 04].

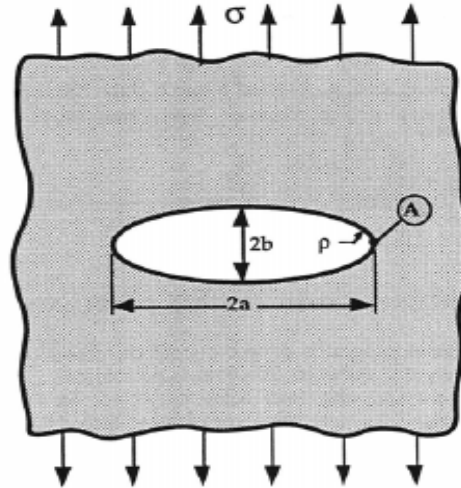


Figure 2.12– Plaque contenant une cavité elliptique, soumise à une tension uni axiale uniforme σ . $2b$ correspond au petit axe de l'ellipse, $2a$ au grand axe de l'ellipse et ρ au rayon de courbure elliptique [FABR 04].

2.6.2- Facteur d'intensité des contraintes

Il faut attendre 1957 pour qu'**Irwin** généralise le modèle de **Griffith** en observant la vitesse avec laquelle la contrainte tend vers l'infini à l'extrémité de la fissure. En se plaçant dans un système de coordonnées cylindriques figure 2.13, **Irwin** montre que les composantes σ_{ij} du tenseur des contraintes au voisinage de la tête de fissure peuvent s'écrire sous la forme d'un produit de 3 facteurs :

$$\sigma_{ij} = K f_{ij}(\theta) / (2\pi r)^{1/2} \quad (2.4)$$

- Le premier : K est appelé facteur d'intensité des contraintes. Il ne dépend que des conditions aux limites externes : de la géométrie de l'échantillon, de la longueur de la fissure ainsi que de la charge extérieure appliquée et de la façon dont elle est appliquée.
- Le deuxième : $f_{ij}(\theta)$ est une fonction donnant la variation angulaire.
- Le troisième représente la dépendance radiale. Elle est toujours inversement proportionnelle à $r^{1/2}$, quels que soient le mode ou la valeur de la charge et la géométrie de l'échantillon.



Fig. 2.13 – Représentation conventionnelle d’une fissure de longueur c se propageant dans un solide [FABR 04].

K_1 est le facteur d’intensité des contraintes pour le mode I (mode ouvrant), il est de la forme :

$$K_1 = Y\sigma \cdot a^{1/2} \quad (2.5)$$

avec Y comme facteur géométrique et σ pour la charge extérieure appliquée. K s’exprime en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [FABR 04].

2.7- CORROSION SOUS CONTRAINTE :

2.7.1- Théorie de Charles et Hillig

C’est en 1962 que **Charles** et **Hillig** proposent la théorie de « corrosion sous contrainte » afin d’expliquer les phénomènes de fatigue statique. Bien que les verres silicatés aient une bonne résistance à la corrosion, on ne peut empêcher une destruction du réseau de silice par des molécules corrosives telles que l’eau (hydrolyse). En l’absence de contraintes, la surface du verre est uniformément attaquée. Toutefois si la vitesse d’attaque chimique dépend de l’état de tensions existant autour d’une fissure, il peut en résulter une augmentation du caractère aigu de la fissure produisant finalement la rupture.

A partir de cette hypothèse, **Charles** et **Hillig** développent une relation décrivant un changement de géométrie du fond de fissure en fonction du temps, de la température et de la contrainte appliquée. Il en résulte la formulation mathématique de la vitesse v de fissuration :

$$V = V_0 e^{\left[\frac{-\Delta E + (\sigma \Delta V / 3) - V_m \gamma / \rho}{RT} \right]} \quad (2.6)$$

ΔE = Energie d’activation de la réaction chimique en l’absence de contraintes.

ΔV = Volume d’activation.

V_m = Volume molaire du verre.

γ = Energie de surface.

ρ = Rayon de courbure à l'extrémité de la fissure. Cette équation montre que, si les contraintes appliquées sont faibles, l'attaque est uniforme sur les surfaces de fracture, ce qui conduit à augmenter le rayon de courbure ρ de la pointe de fissure (émoussage).

Par contre, si on augmente la contrainte on aura une attaque chimique plus importante là où les contraintes sont les plus élevées. Dans ce cas, la pointe de fissure devient de plus en plus aiguë [FABR 04].

2.7.2- Influence du taux d'humidité sur la vitesse de propagation

Afin de définir la notion de corrosion sous contrainte, observons dans un premier temps l'influence du taux d'humidité sur la vitesse de propagation d'une fissure. Les travaux de **Wiederhorn** ont montré un décalage vers des vitesses supérieures lorsque le taux d'humidité augmente figure 2.14.

En augmentant le pourcentage d'humidité relative, la densité de molécules d'eau par unité de volume augmente et de ce fait, la probabilité de trouver une molécule d'eau en tête de fissure est accrue. L'avancée du front de fissure en est donc accélérée.

Dans le diagramme en échelle semi-logarithmique, les courbes décrivant le régime I sont linéaires et de même pente. Ceci s'explique par le fait que cette pente est liée à la nature chimique des liaisons du réseau vitreux.

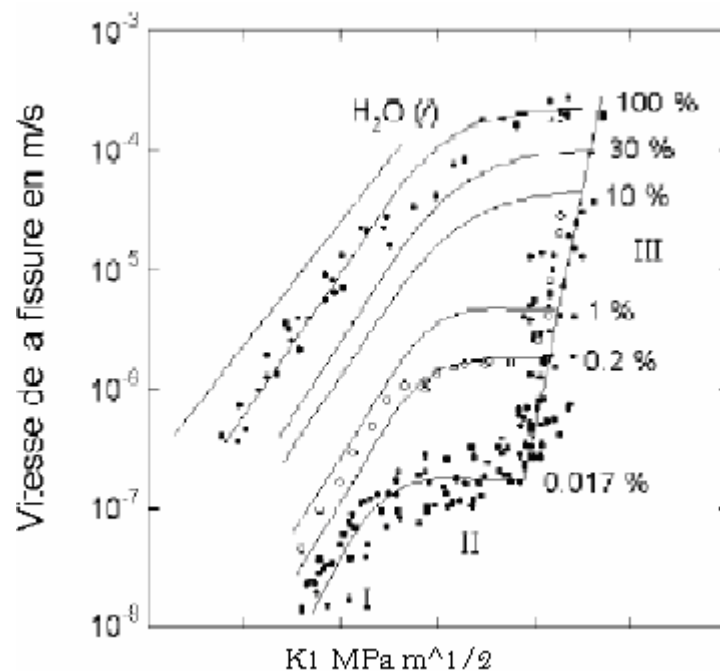


Figure 2.14: Influence de l'accroissement du pourcentage du taux d'humidité sur la vitesse de propagation de la fissure dans un verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ [FABR 04, SILK 04].

Cette dépendance exponentielle de la courbe décrivant la région I ainsi que le décalage constaté lors de la variation de la concentration de molécules d'eau sont en parfait accord avec la théorie de **Charles-Hillig**. Nous voyons donc le rôle essentiel que jouent les molécules d'eau dans le cas d'une vitesse de fissuration inférieure au mm/s [FABR 04].

2.7.3- Influence de la température

Wiederhorn constate également une augmentation de la vitesse de fissuration lorsqu'on plonge un échantillon dans de l'eau liquide et lorsqu'on augmente la température du bain. Comme pour le taux d'humidité, les courbes sont parallèles. Ces travaux montrent également, pour des verres de type silico-sodo-calcique, qu'en augmentant de la température le passage de la région 0 à la région 1 s'opère pour des vitesses plus importantes.

A partir de ces données montrant l'influence de la température, la vitesse de fissuration en région I peut être ajustée à l'aide de l'équation suivante [FABR 04]:

$$V = V_0 e^{[(-E^* + bK_1) / RT]} \quad (2.7)$$

E^* étant l'énergie d'activation apparente pour une contrainte nulle et qui varie pour les verres d'oxydes entre 0,1056 MJ/mol et 0,139 MJ/mol.

b est une constante modulant le facteur d'intensité des contraintes, elle varie entre 0,11 et 0,216. En règle générale, dans la pratique, une simplification de l'équation précédente est utilisée pour décrire le régime I :

$$V = AK_1^n \quad (2.8)$$

A et n sont des constantes définies expérimentalement.

n est appelé facteur de susceptibilité à la corrosion sous contrainte.

2.7.4- Influence de la composition

L'effet de la composition d'un verre pour le régime de corrosion sous contrainte est complexe (figure. 2.15).

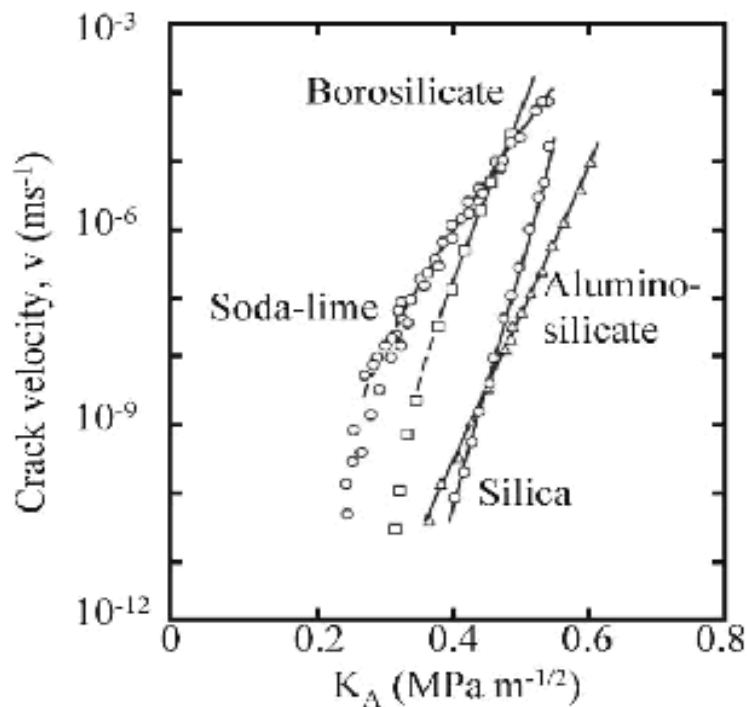


Figure 2.15: Influence de la composition du verre sur les vitesses de fissuration [FABR 04].

Pour les verres de type « float glass » et borosilicate les courbes suivent un comportement exponentiel pour une vitesse $v > 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. En deçà, la vitesse décroît très rapidement (régime 0). Les verres de type aluminosilicate et silice pure, ne semblent pas posséder de « seuil » en contrainte à partir duquel la vitesse décroît très rapidement. Peut être en existe-t-il un, cependant il sera difficile à mettre en évidence avec des mesures utilisant des techniques macroscopiques ou microscopiques.

2.8- DISTRIBUTION DES VALEURS DE RESISTANCE A LA RUPTURE :

Les défauts présents dans un matériau sont de forme et de taille variable. De plus, ils sont généralement orientés de façon aléatoire (par rapport à la contrainte appliquée). Cette distribution aléatoire des défauts rend compte de la distribution des valeurs de résistance à la rupture observée dans les matériaux fragiles. En effet, ce n'est pas la tendance moyenne mais les valeurs extrêmes de la distribution des tailles de défauts qui contrôlent la résistance de ces matériaux.

L'approche statistique de la rupture est essentielle pour l'utilisation des matériaux fragiles [ORAN].

2.8.1- Analyse de Weibull

L'approche statistique la plus utilisée est développée à partir de la loi empirique de **Weibull** également appelée « modèle du maillon le plus faible ». L'analyse de **Weibull** repose sur les hypothèses suivantes :

1. le matériau est isotope et homogène statistiquement
2. la rupture au niveau du défaut le plus critique conduit à la rupture totale.
3. le nombre de défauts est très grand.

Soit un matériau de volume V soumis à une contrainte de tension σ . La fonction de distribution de Weibull est de la forme.

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.9)$$

$P_f(\sigma)$: Probabilité de rupture correspondant à la contrainte σ .

σ_u : Contrainte seuil.

σ_0 : Facteur de normalisation.

m : Paramètre du matériau appelé « module de Weibull ».

Cette expression s'applique uniquement aux matériaux soumis à une contrainte uniforme de tension. Dans le cas d'un système de contrainte non uniforme mais uni axiale (flexion par exemple), on a :

$$P_f = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dv \right] \quad (2.10)$$

Tel que R est le risque de rupture défini comme :

$$R = \int_V \left[(\sigma - \sigma_u) / \sigma_0 \right]^m dv, \quad \text{pour } (\sigma > \sigma_u) \quad (2.11)$$

$$R = 0, \quad \text{pour } (\sigma < \sigma_u) \quad (2.12)$$

On aura la probabilité de survie P_s est égale à $1 - P_f$ [ORAN].

Dans le cas du verre ou les défauts sont surfaciques, l'expression de risque de rupture est :

$$R = \int \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dA = Y_s . A [\sigma / \sigma_0]^m \quad (2.13)$$

Y_s : Facteur de chargement du corps avec des défauts de surface

$Y_s.A$: Aire de la surface effective.

Selon le chargement $Y_s=1$ en tension uniforme, il prendra des formulations appropriées selon le type de chargement.

Etant donné que Y_s et A sont des valeurs constantes, elles peuvent être liées à σ_0 redéfini de manière à ce que la distribution de Weibull soit réduite à la forme :

$$P_f = 1 - \exp\left[-(\sigma/\sigma_0)^m\right] \quad (2.14)$$

La dérivée $\frac{dP_f}{d\sigma}$ donne la densité de probabilité p , qui est la probabilité pour qu'un échantillon se rompt entre σ et $\sigma + d\sigma$. La distribution de résistance est donnée par:

$$p = \frac{dP}{d\sigma} = \left[\frac{m}{\sigma_0} (\sigma/\sigma_0)^{m-1} \cdot \exp\left[-(\sigma/\sigma_0)^m\right] \right] \quad (2.15)$$

Prenant deux fois le logarithme de $1 - P_f$ (probabilité de survie), on obtient alors [MADJ 96]

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1 - P_f}\right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0. \quad (2.16)$$

Et par aménagement de l'équation (2.15) on aura [JARO 92]

$$\ln \sigma = \frac{1}{m} \left[\ln \ln\left(\frac{1}{1 - P_f}\right) \right] + \ln \sigma_0 \quad (2.17)$$

Cette relation est de la forme $y = ax + b$

$$\text{avec} \quad a = \frac{1}{m} \quad \text{et} \quad b = \ln \sigma_0.$$

Le module de Weibull m peut être obtenu à partir de la droite $\ln \ln\left[\frac{1}{1 - P_f}\right]$ en fonction de $\ln \sigma$. La pente donne m et l'ordonnée à l'origine $m \ln \sigma_0$ [ZARZ 82, SYLV 06].

Les valeurs typiques de m pour le verre sont comprises entre 5 et 15.

2.8.2- Identification des paramètres

Pour identifier les paramètres m et σ_0 , il faut dans un premier temps réaliser de nombreux essais.

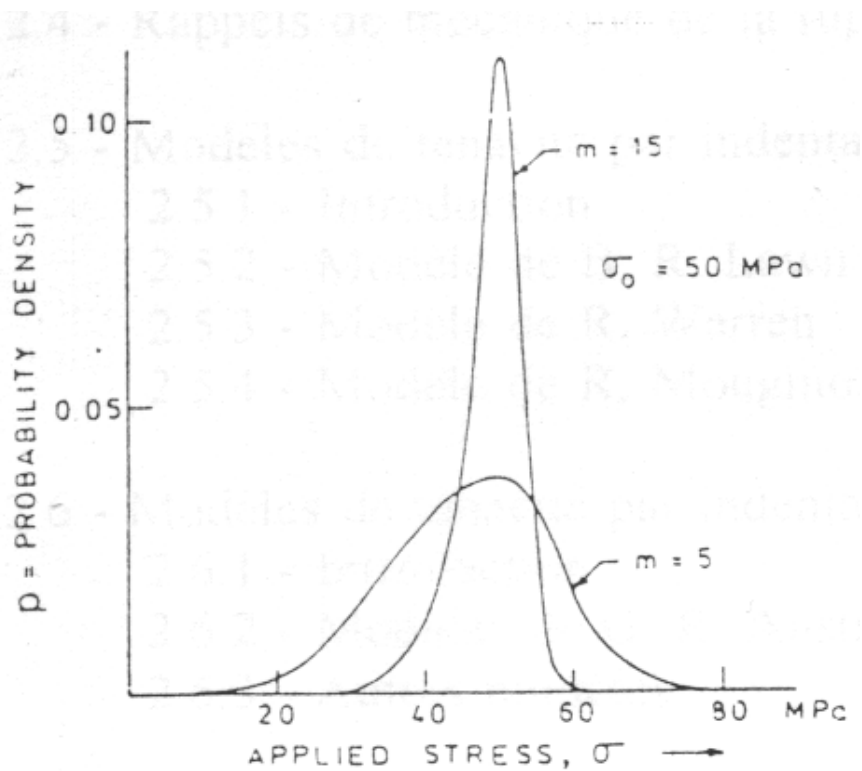
On dispose alors des probabilités de rupture de chaque niveau de contrainte atteint dans chaque essai [SYLV 06].

Pour tracer la pente de la droite régie par (2.15), il faut classer par ordre croissant les contraintes σ_j obtenues, qui sont reliées aux probabilités cumulées [MADJ 96, JARO 92]

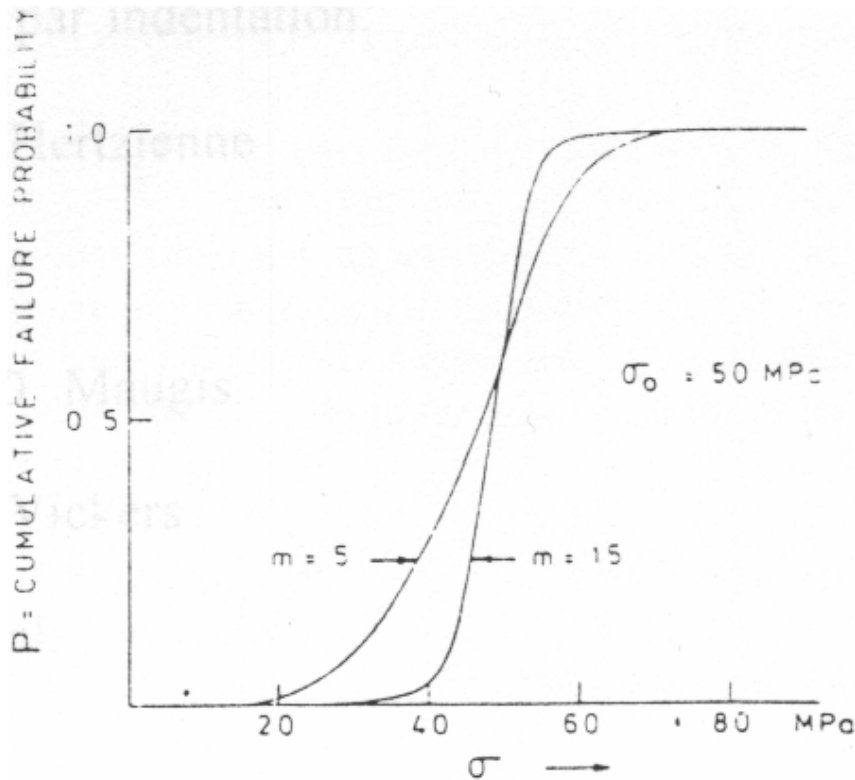
$$P_j = j/(n+1).$$

n : le nombre de mesures, J : les valeurs de 1 à n

Deux exemples de distribution de probabilité cumulée et de densité de probabilité p en fonction de la résistance σ pour m égal à 5 et 15, et σ_0 égal à 50 MPa sont donnés sur la figure 2.16. Les graphes montrent que la dispersion de résistance diminue avec l'augmentation du module de Weibull m .



a) densité de probabilité $p(\sigma)$



b) probabilité cumulée de rupture $p(\sigma)$

Figure 2.16 : distribution de Weibull [MADJ 96].

L'estimation exacte du module de **Weibull** pour la caractérisation de la distribution des résistances mécaniques, lors de l'emploi de l'indentation Vickers recommande au moins 30 essais répétés [MADJ 96].

L'analyse statistique de **Weibull** peut être appliquée à la mesure de la ténacité par indentation.

$$P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{K_c}{K_0}\right)^m\right] \tag{2.18}$$

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1-p}\right) = m \ln K_c - m \ln K_0 \tag{2.19}$$

Où K_0 : paramètre de l'échelle, m : module de **Weibull**.

La probabilité correspondante à la ténacité située au rang i , est calculée à l'aide de l'estimateur le plus recommandé qui conduit à des paramètres statistiques peut sensible au nombre de mesures n . [JIAN 02]

$$P_i = \frac{i - 0.5}{n} \tag{2.20}$$

3.1- OBJECTIF DU TRAVAIL :

Le verre borosilicaté est un verre d'oxyde thermorésistant destiné à travailler dans des milieux chauds (ustensiles de cuisson), et dans des milieux agressifs chimiquement (verre de laboratoire). Relativement aux autres verres d'oxydes, ce verre présente un comportement anormal. Son faible coefficient de dilatation lui confère une bonne résistance aux chocs thermiques, sa faible teneur en alcalin lui assure une bonne durabilité chimique.

Du fait que le verre borosilicaté a des différences distinctes sur les autres verres quant à plusieurs propriétés, c'est alors, que nous nous sommes penchés sur son comportement thermomécanique, chimique et structural pour mieux cerner ces différences. Son comportement à la fissuration sera abordé à travers les essais d'indentation pour la détermination de la dureté Vickers, et la ténacité. Ses anomalies structurales et de dilatation thermique seront étudiées successivement par dilatométrie, analyse thermique différentielle, microscopie optique et électronique. Nous étudions l'effet du traitement thermo-chimique (recuit et trempe chimique) sur la rupture.

Enfin, nous essayons de comprendre l'effet de l'environnement sur la propagation des fissures, et de voir la distribution statistique de la fissuration de ce verre par la technique d'indentation vickers.

3.2- MATERIAUX UTILISES :

3.2.1- Verre borosilicate

Le verre utilisé dans cette étude est un verre borosilicaté de type (pyrex France). C'est un verre plat d'épaisseur 5 mm, poli au feu, il est commercialisé par la société: Verres et Equipements de France.

La composition chimique de ce verre, communiqué par le fournisseur, est donnée dans le tableau ci-dessous.

composants	symboles	% (en masse)
Silice	SiO ₂	80.60
Anhydride borique	B ₂ O ₃	12.60
Oxyde de sodium	Na ₂ O	4.20
Alumine	Al ₂ O ₃	2.25
Chlore	Cl	0.10
Oxyde de calcium	CaO	0.10
Oxyde de magnésium	MgO	0.05
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	0.04

Tableau 3.1:Composition chimique du verre utilisé.

Quelques caractéristiques physiques et thermo-élastiques de ce verre sont données dans le tableau 3.2.

Caractéristique	Unité	Valeurs	
Coefficient de dilation linéaire	°C ⁻¹	3.3.10 ⁻⁶	entre 20 et 300°C
Coefficient de poisson	/	0.22	entre 25 et 400°C
Module d'élasticité	GPa	64	
Température de transition	°C	525	

Tableau 3.2 : propriétés physiques et thermoplastiques du verre utilisé.

3.2.2- Nitrate de potassium

Il est appelé aussi salpêtre (du latin salpêtre) qui veut dire, sel de pierre. Sa formule chimique est KNO₃. Il est utilisé dans différents domaines: Poudre à canon, engrais, industrie verrière,..... Ses caractéristiques essentielles sont rassemblées dans le tableau suivant:

Propriétés		Valeurs
Température de fusion	°C	334
Densité	g/cm ³	2.1
Solubilité	/ 100 cm ³ d'eau	357 g

Tableau 3.3: Propriétés usuelles du Sel KNO₃.

Le nitrate de potassium a été utilisé pour le traitement superficiel du verre par échange ionique.

3.3- DISPOSITIFS ET MONTAGES EXPERIMENTAUX :

3.3.1 : Dilatomètre

Le dilatomètre utilisé est de marque NETZSCH DIL 402 C figure 3.1 (laboratoire des matériaux minéraux et composites de l'Université de Boumerdes). Cet appareil est piloté par un ordinateur, permettant ainsi l'introduction des commandes et l'acquisition des données. Il travaille sous air, il est muni d'un porte-échantillon en alumine. Les dimensions de l'échantillon utilisé sont: (50mm x 7mm x 5mm).

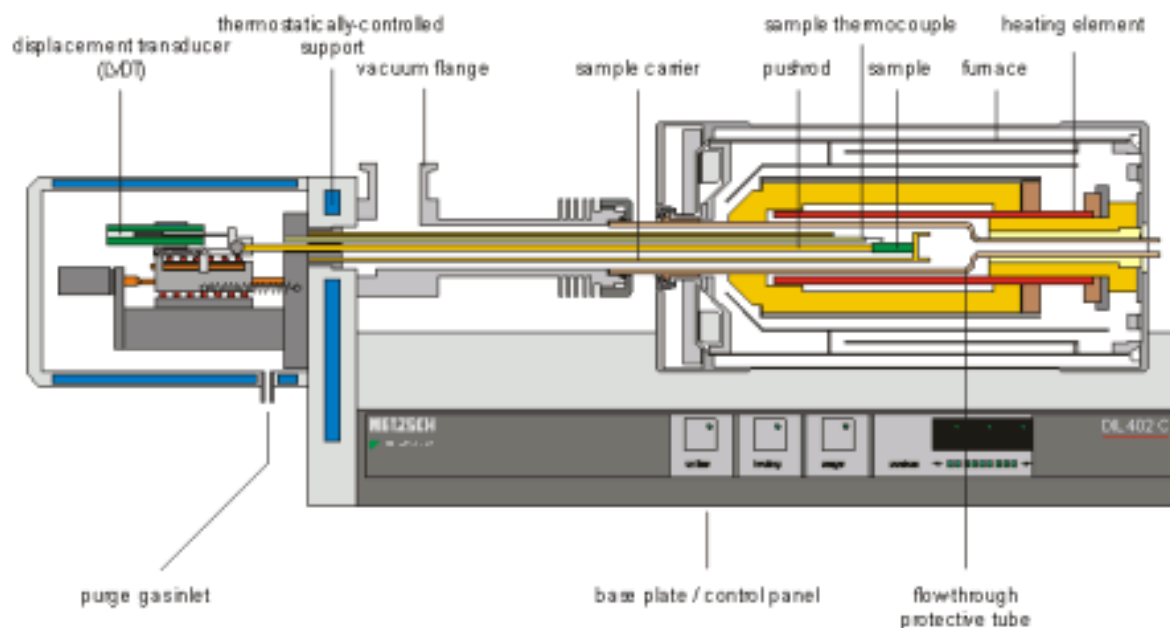


Figure 3.1 : Dilatomètre de type NETZSCH DIL 402 C.

3.3.2- Analyseur thermique différentiel

Le comportement thermique du verre borosilicate a été étudié dans le but de détecter toute éventuelle transformation physique ou chimique en fonction de la température. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un analyseur SETARAM 85 figure 3.2 permettant une analyse thermique (A.T.D.) et une analyse thermo-gravimétrique (A.T.G.). La première est basée sur la différence de température ΔT entre l'échantillon et un matériau de référence en fonction de la température. Cette différence de température correspond à une quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. Elle se traduit par des pics de transformation (exothermiques ou endothermiques).

Pour notre étude, le matériau est une poudre de verre broyée finement et tassée dans un creuset en alumine placé à l'intérieur du four de l'analyseur dont les conduites de balayage sont contrôlées. L'analyseur est couplé avec un système d'acquisition informatique. Les conditions de manipulations sont les suivantes : matériau de référence : platine, domaine de température : 20°C-1200°C, vitesse de montée en température : 5°/min, atmosphère de chauffage : air.

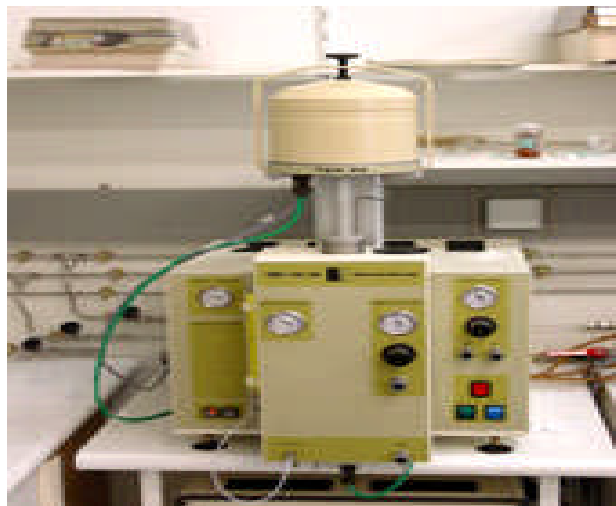


Figure 3.2: Analyseur thermique différentiel (ATD) de type SETARAM.

3.3.3- Spectrophotomètre

Nous l'avons utilisé pour la mesure de la transmission optique du verre étudié. Il est de type Lambda EZ210 Spectrophotometer (laboratoire des matériaux minéraux et composites de l'Université de Boumerdes). La longueur d'onde initiale est de $\lambda = 1100$ nm et la longueur finale est de $\lambda = 200$ nm alors que la vitesse de balayage est de 800 nm/min.

3.3.4- Four électrique

Pour le recuit des échantillons et leurs traitements thermochimiques, nous avons utilisé un four de marque FILLMANFREDI figure 3.3, il travaille sous air. Il peut atteindre une température de 1100°C, il est muni d'un thermocouple de type R, et d'un régulateur à affichage digitale. Il affiche successivement le temps de démarrage, la température du premier palier, et le temps de maintien désiré.



Figure 3.3: Four électrique de traitement

3.3.5- Dispositif d'indentation Vickers

Le dispositif d'indentation utilisé figure 3.4 est réalisé au laboratoire des matériaux non métalliques (OMP, UFA Sétif). Il est constitué essentiellement d'une vis d'application de la charge, d'un indicateur de la force de chargement et d'une table porte-échantillon munie d'un système à vis micrométrique permettant le maintien et les déplacements horizontaux micrométriques de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de ce dispositif est le suivant: En tournant la vis d'application de la charge, elle descend et agit sur le ressort annulaire qui agit à son tour sur le porte-indenteur. Par conséquent l'indenteur descend et entre en contact avec la surface de l'échantillon à indenter. La déformation du ressort, inséré entre la vis et l'indenteur, est directement convertie en terme de forces indiquées sur le cadran par l'indicateur. Ce dispositif peut être utilisé pour des charges allant de 5 N à 1000 N. Il présente aussi la possibilité de l'orientation et le choix de l'emplacement de l'empreinte sur l'échantillon. Ce dispositif a été utilisé pour la réalisation des empreintes Vickers sur le verre utilisé.

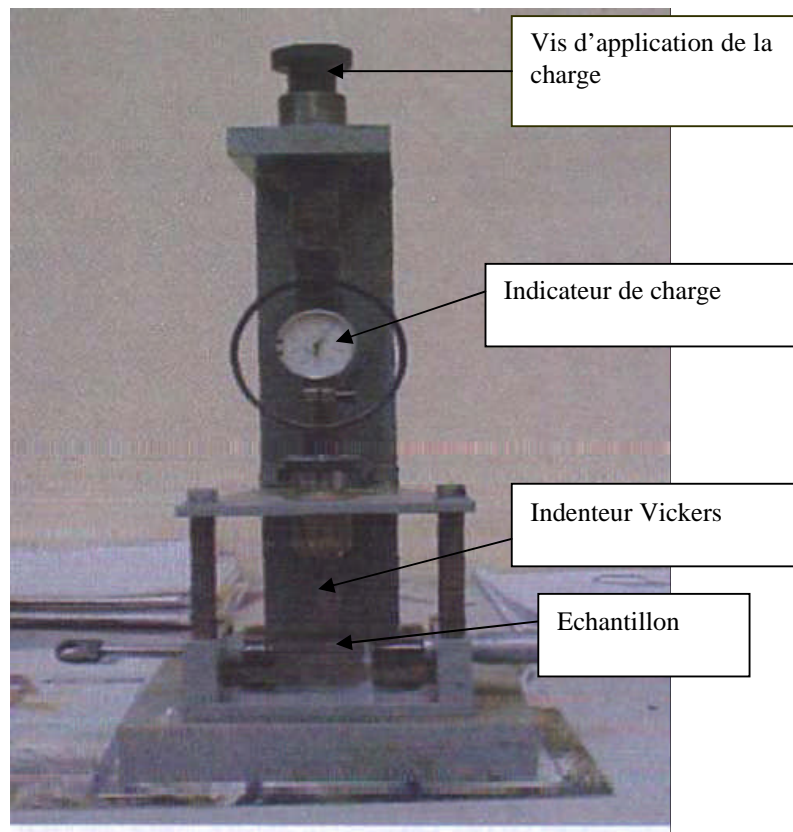


Figure 3.4: Dispositif d'indentation

3.3.6- Microscope métallographique (Néophot 21)

Le microscope métallographique (Néophot 21) figure 3.5 permet de visualiser et de mesurer les diagonales des empreintes et les longueurs des fissures. Son grossissement peut atteindre (2000X). Il est composé des accessoires suivants (microscope, semelle, table de travail stable antivibratoire, armoire électrique contenant le système d'exposition automatique, bloc d'alimentation, dispositif d'éclairage équipé de deux lampes à halogène (12V, 100W), d'une lampe au xénon de 150 W, et d'une chambre photographique). Un montage de visualisation (caméra web) permet d'enregistrer les photographies sur un ordinateur.



Figure 3.5: Microscope métallographique (Néophot 21).

3.3.7: Machine de traction

La machine de traction de désignation Fu 1000e (marque Heckert) peut atteindre 10 000 N. Elle est équipée d'un système inverseur de sollicitation qui permet la réalisation des essais de flexion et de compression. La figure 3.6 montre la machine avec le système inverseur, la lecture de la charge se fait sur un cadran comprenant deux aiguilles : la première est liée à la cellule de charge alors que la deuxième n'est qu'un témoin qui permet de lire la valeur de la force à la rupture. La vitesse minimale de sollicitation (déplacement de la traverse mobile) est de 3 mm/min.

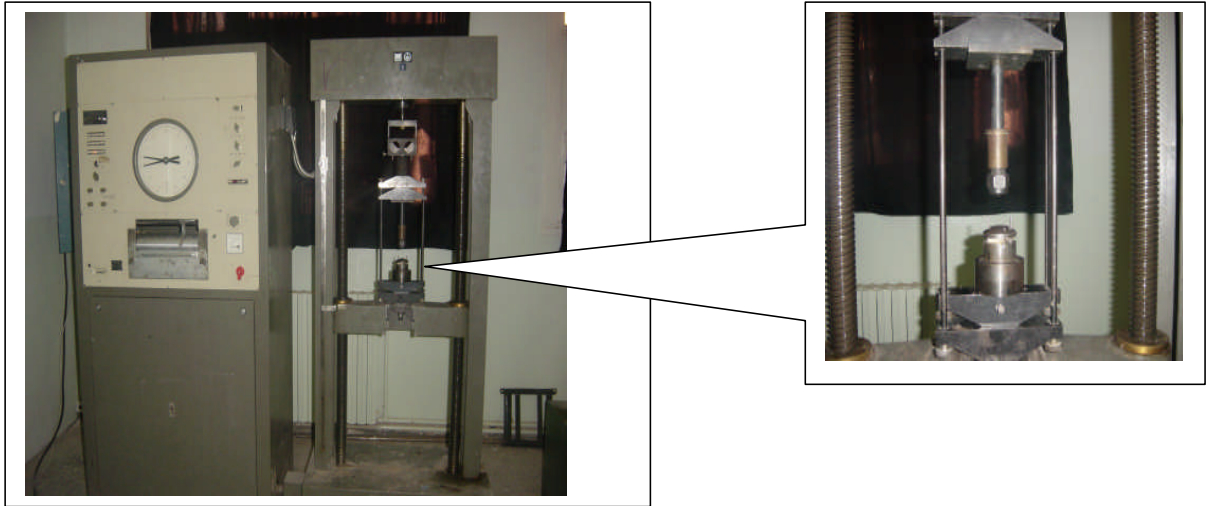


Figure 3. 6: Machine de traction Fu 1000e avec système inverseur

3.3.8- Kit pour la mesure de la durabilité chimique

L'essai a été effectué au niveau du laboratoire des matériaux minéraux et composites de l'Université de Boumerdes. Le kit est constitué de:

- Balance analytique.
- Un bain marie réglable.
- Fioles, Becher, Pipettes.
- 5 échantillons de verre
- Eau distillée, HCl, NaOH, Na_2CO_3 .

Les essais ont été effectués selon la norme (Norme CSN 700533) :

- 1- Préparer 3 solutions de 800 ml
 - a/- Solution acide : (1M de HCl), avec un pH de 1, 2, 3, 4, 5 et 6
 - b/- Solution basique: (1M NaOH + 1/2M Na_2CO_3), avec un pH de 8, 9, 10, 11, 12, 13 et 14.
 - c/- Solution neutre: Eau distillée, avec un pH de 7.
- 2- Peser les échantillons de verre à sec (M_0).
- 3- Mettre les échantillons de verre dans les solutions préparées.
- 4- Laisser chauffer pendant 3 heures à 100°C .
- 5- Laisser refroidir la solution, retirer les échantillons de verre et les essuyer à l'aide d'un chiffon humide.
- 6- Peser les échantillons à l'aide d'une balance analytique.
- 7- Calculer la perte de masse d'après la formule :

$$\Delta M = \frac{M_0 - M_1}{M_0} 100\% \quad (3.1)$$

Où M_0 : Masse de l'échantillon avant l'attaque.

M_1 : Masse de l'échantillon après l'attaque.

ΔM : Perte de masse résultante de l'action d'attaque.

3.4- PREPARATION DES ECHANTILLONS:

3.4.1- Préparation des échantillons pour l'indentation Vickers

A partir d'une plaque de verre borosilicate de type pyrex de France « verre 3.3 », on a procédé au tronçonnage d'échantillons prismatiques selon une longueur de 50 mm, d'une largeur de 14mm, et d'une épaisseur de 5mm. Après leur chanfreinage, les échantillons ont subi les traitements suivants:

- Recuit : Ce traitement thermique a été effectué dans le but de relaxer les contraintes résiduelles. Le chauffage des échantillons, jusqu'à la température de recuit (565°C), a été effectué avec une vitesse de 5°C/min. Les échantillons sont maintenus à cette température durant 30 min. Enfin on refroidit le verre lentement avec une vitesse 5°C/min jusqu'à la température ambiante.
- Trempe chimique: Ce traitement thermo-chimique consiste à chauffer communément mais séparément l'échantillon de verre et le bain de nitrate de potassium (KNO_3) à une température de 480°C avec une vitesse de 5°C/min. Une fois la température de traitement atteinte, on immerge les échantillons dans le bain de sel fondu pendant un temps de maintien de (5 h, 15 h, et 24 h). Après ce temps d'immersion, les échantillons sont retirés du bain, on les laisse s'égoutter dans le four puis on les refroidit à l'intérieur du four avec une vitesse de 5°C/min.

3.4.2- Préparation des échantillons pour l'essai de flexion.

Les échantillons préparés pour cet essai mécanique, sont adaptés au dispositif de flexion 4 points. Ils sont de dimensions (50mm x 12.5mm x 5mm), leurs bords sont chanfreinés pour éliminer les micro fissures qui peuvent influencer sur la contrainte à la rupture. Comme cela a été mentionné précédemment, une partie des échantillons a subi un recuit alors que l'autre moitié a subi un traitement d'échange ionique.

3.5 : DEROULEMENT DES ESSAIS :

3.5.1- Pour l'essai d'indentation

Les essais d'indentation ont été réalisés selon l'organigramme de la figure 3.7. L'essai consiste à appliquer une charge sur l'indenteur Vickers avec un temps de maintien de 15 sec. L'empreinte et les fissures radiales obtenues ont été mesurées. Pour chaque charge, 3 indentations ont été effectuées.

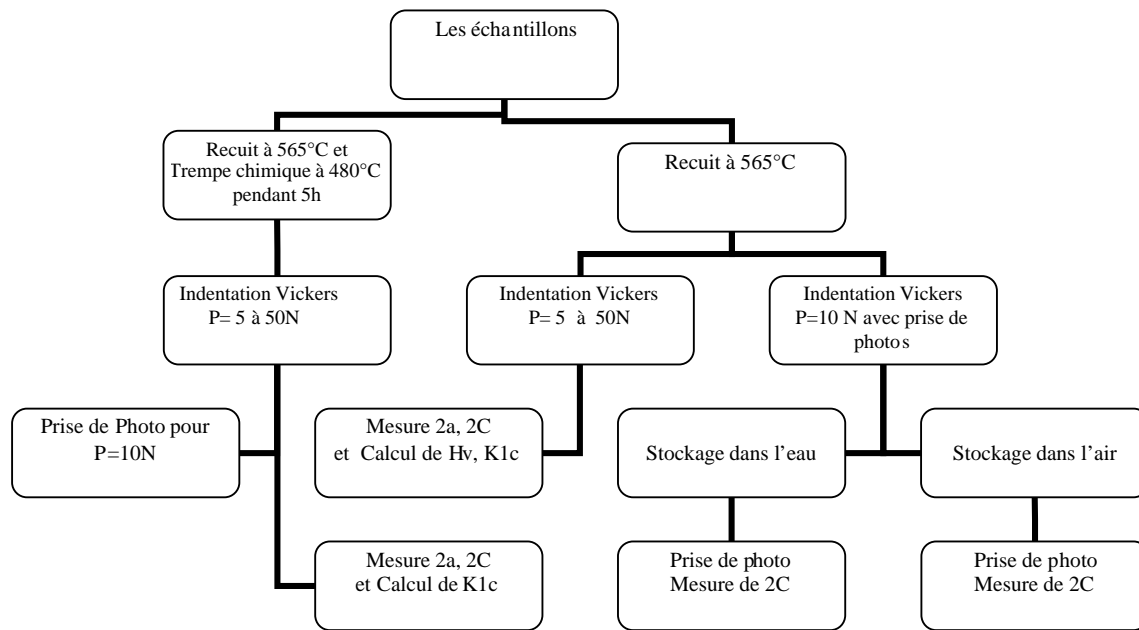


Figure 3.7: Organigramme du déroulement des essais d'indentation.

La dureté Vickers a été calculée selon la formule suivante :

$$Hv = 1.854 \frac{P}{(2a)^2} \quad [\text{GPa}] \quad (3.2)$$

La ténacité est donnée par:

$$K1c = 0.016(E/H)^{1/2} \frac{P}{(C)^{3/2}} \quad [\text{MPa m}^{1/2}] \quad (3.3)$$

2c: longueur de la fissure radiale, 2a: Diagonale de l'empreinte Vickers.

H: Dureté Vickers,

E: Module de Young.

Pour l'aspect statistique, l'analyse de Weibull a été appliquée pour les mesures de ténacité par indentation.

3.5.2- Pour l'essai de flexion à quatre points

La préparation des échantillons pour l'essai de flexion est représentée par l'organigramme de la figure 3.8.

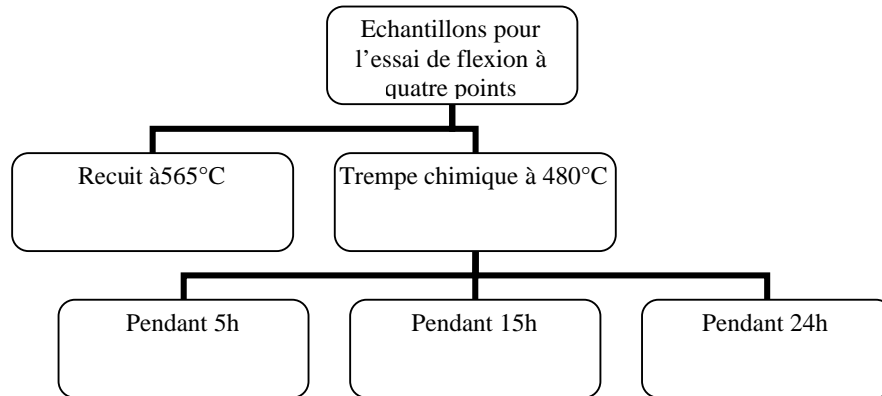


Figure 3.8 : Organigramme de déroulement des essais de flexion à quatre points

La vitesse de sollicitation a été fixée à 3 mm/min. Le montage de flexion 4 points est donné sur la figure suivante :

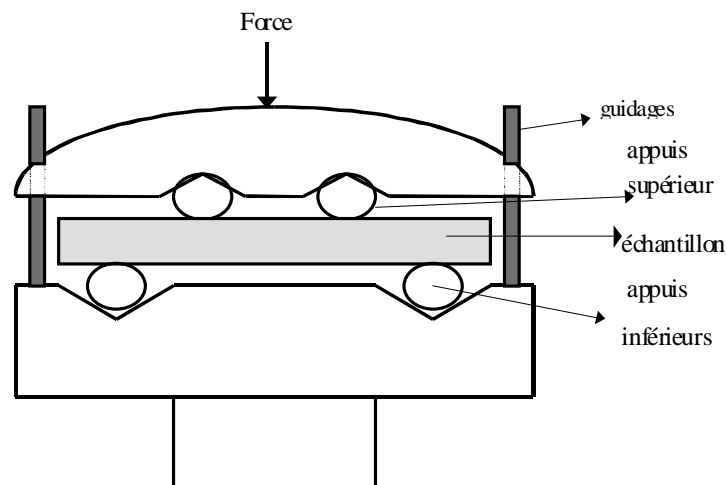


Figure 3.9: Principe du montage de flexion 4 points.

La charge P est appliquée en des points symétriques distants de $l = 20$ mm, alors que la distance entre appuis inférieurs est de $L = 35$ mm. Pour une éprouvette à section rectangulaire ($b \times w$), la contrainte à la rupture σ_r est donné par la formule 3.4. Pour chaque type d'essai, trois échantillons ont été utilisés.

$$\sigma_r = \frac{3.P.r.(L-l)}{2.b.w^2} \quad (3.4)$$

4.1- DILATATION THERMIQUE :

La courbe de dilatation thermique du verre borosilicaté figure 4.1 comporte une anomalie aux environs de 200°C. Nous constatons qu'à cette température, la courbe présente un point d'inflexion. Ce comportement est observé aussi dans le cas de la chaleur spécifique pour ce type de verre [MILO 90]. Dans le cas du verre à vitre (sodo-calcique), dans cet intervalle de température, la courbe dilatométrique est linéaire. Cette anomalie dilatométrique est causée par une transformation microstructurale. La courbe montre aussi une deuxième inflexion vers 465°C, elle est due au début de la transition vitreuse, c'est-à-dire que le verre passe d'un état quasi fragile à un état viscoélastique.

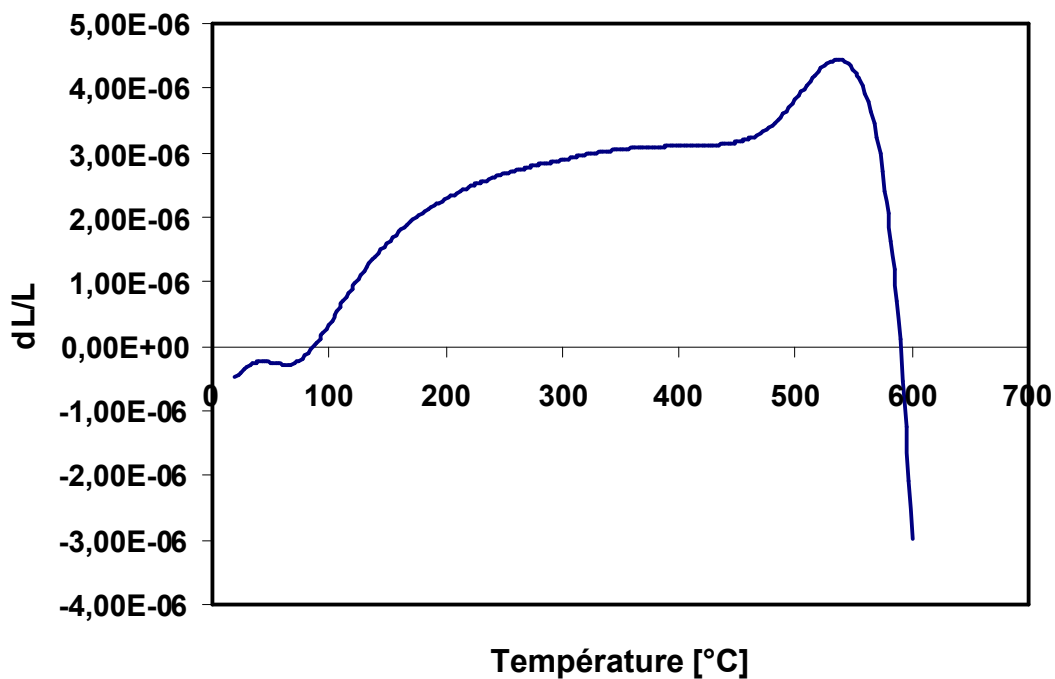


Figure 4.1 : Courbe dilatométrique du verre borosilicaté

4.2- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE :

Par comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle présentées en figure 1.7 et en figure 4.2, nous constatons la même allure de la courbe pour les températures inférieures à 130 °C, puis il y a un pic considérable relativement aux autres pics, précisément à 196 °C en figure 1.7 et à 198 °C en courbe expérimentale (figure 4.2).

Ce pic correspond exactement à la déflexion de la courbe dilatométrique décrite précédemment. Cela est expliqué par un changement microstructural des composants silicates du réseau du verre [MILO 90]. **Haggerty et al** dans [MILO 90] décrivent que la petite

inflexion et due au frottement interne en dépendance de la température de la chaleur spécifique à 200 °C.

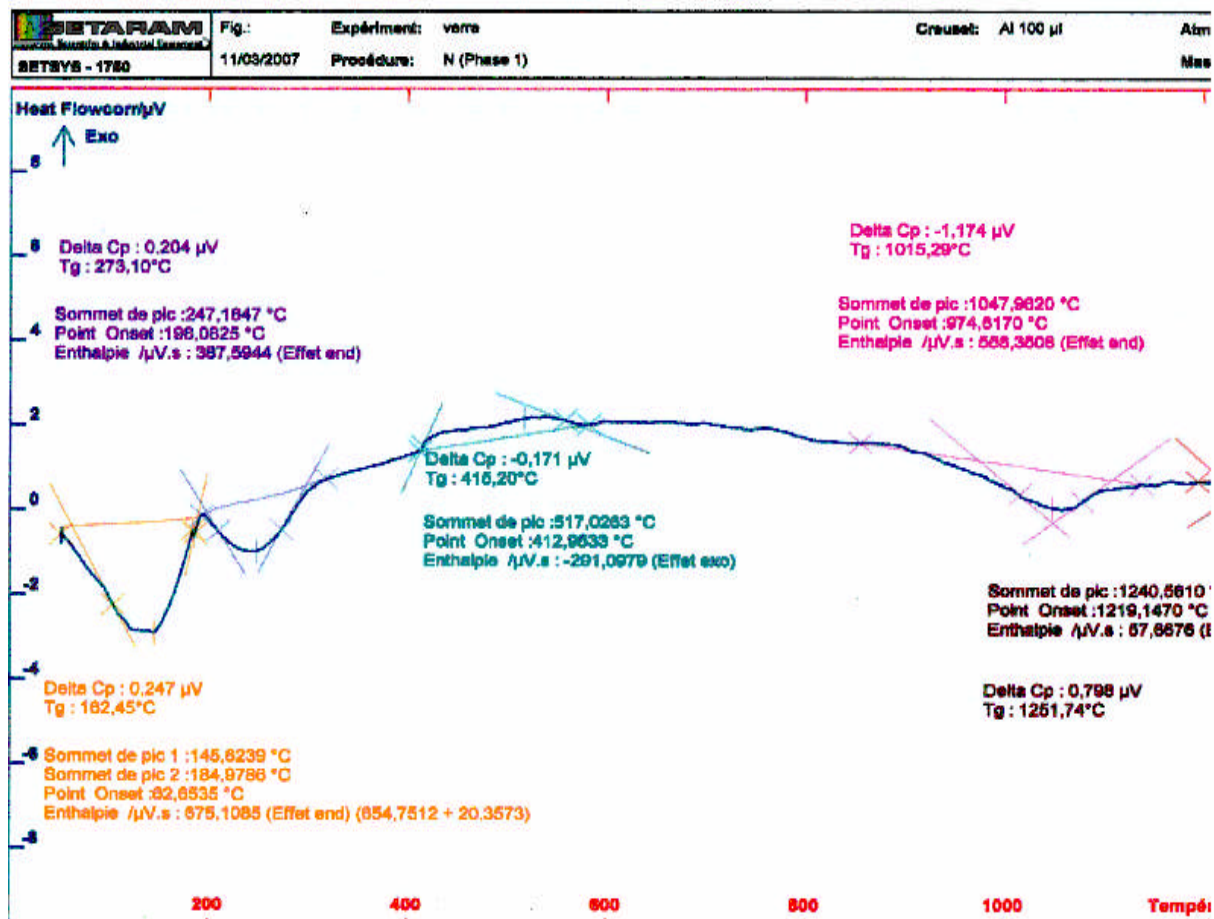


Figure 4.2 : Analyse thermique différentielle (ATD) du verre borosilicaté.

4.3- Transmission optique

L'indice de réfraction n_D des verres « 3.3 » est de l'ordre de 1.474, il est proche de celui du verre de silice 1.458 [MILO 90].

Comparés aux verres alcalino-silico-calcique, les verres « 3.3 », ont un plus faible indice de réfraction ainsi qu'une faible dispersion de couleur.

La transmission des verres « 3.3 », dans l'intervalle de lumière visible, varie peu avec la teneur en Fe_2O_3 . La figure 4.3 montre le spectre de transmission mesuré pour les longueurs d'ondes de la lumière visible, les valeurs varient de 85,9% à 89,9%, qui sont inférieurs aux valeurs présentées par le fournisseur en figure 1.9 variant de 89,9% à 90,1%.

Dans la région de l'ultraviolet, il y a un pic d'absorption brusque à 255 nm, l'essai de transmission effectué sur le verre borosilicaté a donné une transmission de 0% pour une longueur d'onde variant de (200 à 254 nm), au-delà, la transmission est de 85,9 %.

Dans la région infrarouge, les verres sont transistifs. Cette limite de transistivité correspond à la bande d'absorption des groupes OH dans la structure de ces verres. Dans l'infrarouge, la transmission dans l'intervalle de longueurs d'ondes variant de (800 à 1100nm) est de (89,8% à 90,5%).

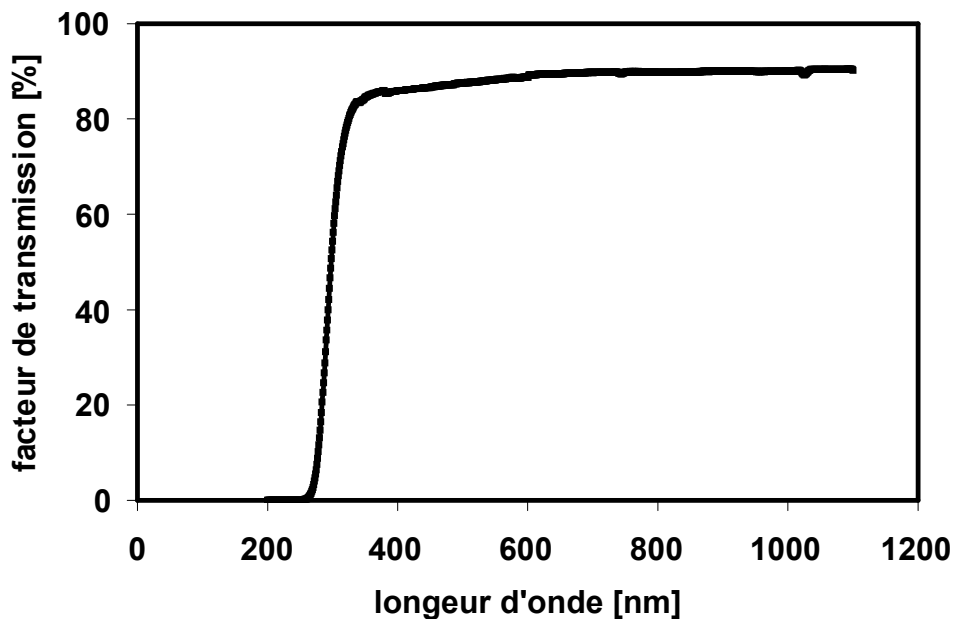


Figure 4.3 : Courbe de transmission du verre borosilicaté.

4.4- Durabilité chimique du verre borosilicaté

Le tableau 4.1 résume les résultats de la perte en masse du verre borosilicaté en fonction du pH. Nous constatons qu'elle n'est pas stable vis-à-vis des solutions aqueuses, avec lesquelles le verre réagit. Lorsque le pH varie de 1 à 6, les solutions aqueuses sont dites acides, elles sont caractérisées par la présence d'ions H^+ ou H_3O^+ . Nous constatons alors, que la perte de masse Δm (%) est presque constante pour les pH compris entre 1 et 2, puis elle augmente jusqu'à un pH= 4 figure 4.4. Cette perte de masse est due à l'immigration des cations, tandis qu'à l'interface verre-solution, l'ion H^+ peut remplacer le modificateur de réseau (Na^+ , Ca^{2+}). Il est à noter que l'attaque du verre par des solutions acides est gouvernée par la diffusion.

Le verre borosilicaté, qui contient une faible quantité de Na_2O et CaO relativement au verre silico-sodo-calcique, ne présente pas une assez grande migration de Na^+ vers la solution aqueuse acide et inversement pour les ions H^+ .

Les verres chimiquement stables montrent des pertes de masse semblables à celles obtenues par attaque acide [SCHO 74], c'est ce que nous avons remarqué dans notre cas pour les pH de 4, 5 et 6 qui ont des pertes en masse de 0.122%, semblables à celle du pH neutre figure 4.4.

pH	1	2	3	4	5	6	7
Δm (%)	0,0987	0,0954	0,01082	0,122	0,122	0,122	0,122
pH	8	9	10	11	12	13	14
Δm (%)	0,1221	0,1228	0,1247	0,1358	0,1458	0,1525	0,1616

Tableau 4.1 : Valeurs de pertes en masse (%) en fonction du pH.

L'attaque par les solutions alcalines est régie par un autre mécanisme, où l'ion OH^- est déterminant. Dans ce cas, il apparaît une coupure du réseau. Pour les pH allant de 9 à 14 la perte en masse est significative par rapport à celle des acides dont le pH varie de 1 à 3. Du fait qu'à un pH neutre de 7 il y'a perte en masse de 0.122, on peut dire que l'attaque par l'eau est présentée comme un mécanisme combiné. Elle est fonction de la composition du verre et de la température. Le processus qui déclenche l'attaque est tout d'abord un échange d'ions alcalins et des ions H^+ . Celui-ci a pour conséquence une diminution du nombre des ions H^+ de l'eau qui devient alcaline et qui provoque une coupure du réseau, alors une dissolution du verre.

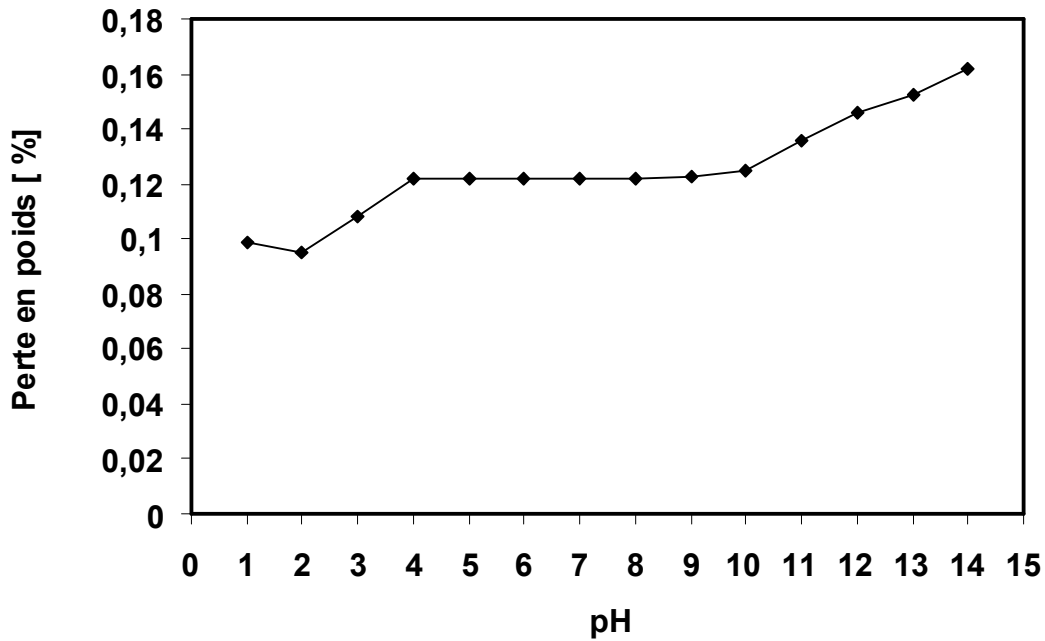


Figure 4.4 : Perte en masse en fonction du pH à une température de 100°C pendant 3h

4.5- MORPHOLOGIE DE L'EMPREINTE VICKERS :

Le verre Silicosodocalcique contient dans sa composition des ions modificateurs du réseau (Sodium et Calcium) pouvant atteindre 22 %. Sous pénétrateur, ces ions modificateurs limitent la densification, ce qui mène à une conservation du volume. En même temps, le modificateur remplit les interstices.

Par contre, le verre Borosilicaté ne contient approximativement que 4% d'ions de Sodium mais une quantité significative de Bore. De ce fait, la structure du réseau permet la densification sous pénétrateur [BURG 04, LE HO 05].

La formation des défauts de cisaillement figure 4.5 est une conséquence du petit nombre d'ions de sodium contenu dans la composition.

Le peu du taux d'ions modificateurs, lors de la pression exercée par l'indentation, induit une compression du réseau, augmentant ainsi sa densité. De ce fait, ce procédé dit de densification, est une déformation non conservatrice en volume. Elle est attribuée à la possibilité qu'ont les atomes de bouger du fait de la relative souplesse des liaisons Si-O-Si. Les ions modificateurs restreignent ces mouvements [LE HO 05].

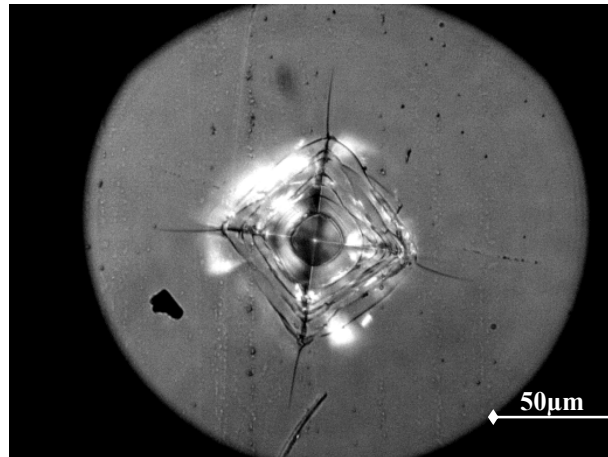


Figure 4.5 : Empreinte Vickers obtenue sur le verre borosilicaté avec une charge de 10N. (Gros. 200 x).

Le comportement anormal du verre Borosilicaté est un résultat de sa structure. Il y a évidence que les impressions permanentes vont avec le déplacement de la masse du verre vers le bas figure 4.6, ce qui cause une augmentation de la densité liée aux changements des angles O-Si-O et Si-O-Si [BURG 04].

L'anormalité du comportement est attribuée au processus de densification sous haute pression, processus trouvant son origine dans la faible raideur des liaisons angulaires Si-O-Si et dans l'existence du volume libre, permettant une redistribution des éléments (atome, molécule) constituant le verre [SANG 03].

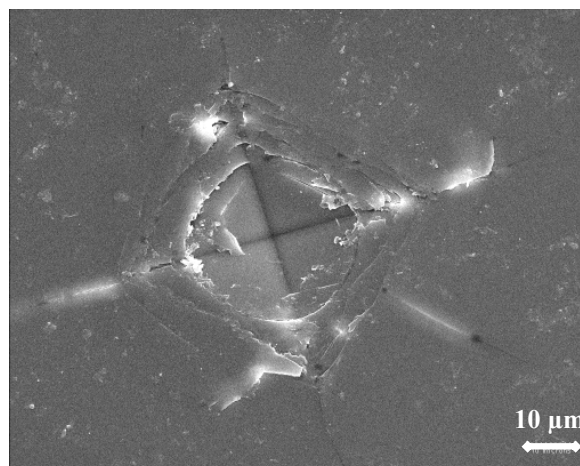


Figure 4.6: Photo MEB d'une empreinte Vickers obtenue sur le verre borosilicaté avec une charge P=10N.

Slgavo [MASS 04], a mis en évidence que la densification a un effet d'émoussement sous la pointe de l'indenteur lors de l'indentation des verres anormaux. La contrainte induite

dans la matrice élastique, qui entoure le site de l'indentation, est semblable à la génération du champ de contrainte Hertzien sous un indenteur sphérique. Le principal système de fissures résultant ressemble au cône Hertzien, pourtant quelques fissures courtes médianes, latérales et radiales sont aussi présentes.

Il a été enregistré que l'angle du cône ne dépend pas de la géométrie, mais varie avec la composition du verre.

L'événement de la fissure « cône », résumé dans le tableau 2.2, permet de dire que la fissure du cône est « encouragée » par un indenteur plus émoussé et un verre avec un taux de sodium réduit, et par la présence d'un environnement corrosif pour la fatigue.

4.6: Evolution de la diagonale 2a (μm) en fonction de la charge appliquée.

Pour la mesure de la diagonale de l'empreinte 2a (μm) sur le verre borosilicaté, on constate que les stries qui entourent l'indentation limitent la précision des mesures des diagonales 2a. En général, une des stries en losange est incomplète, ou bien il y'a interférences de stries adjacentes. De ce fait, les erreurs pour certaines mesures sont assez considérables. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.2 en mentionnant les moyennes et les écarts types.

P (N)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
2a	38,59	55,28	67,67	83,02	89,86	95,86	118,16	111,31	132,08	144,85
(μm)	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	2,07	4,99	4,33	5,41	4,84	4,87	6,52	16,47	9,04	15,04

Tableau 4.2 : Valeurs de 2a (μm) en fonction de la charge P (N).

La figure 4.7 montre l'évolution de la diagonale 2a (μm) en fonction de la charge appliquée P. Elle augmente linéairement avec l'augmentation de la charge, mais d'une façon moins importante que pour le verre silicosodocalcique.

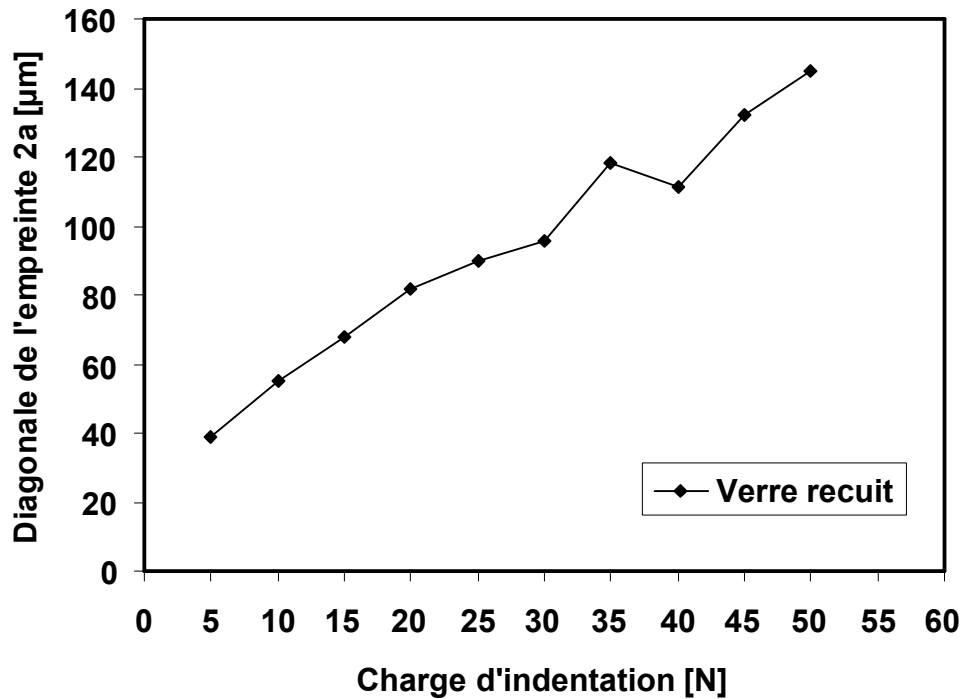


Figure 4.7: Evolution des 2a (µm) du verre borosilicaté en fonction de la charge appliquée P (N).

4.7: Evolution de la longueur de fissure 2C (µm) en fonction de la charge appliquée

Lors de la mesure de la longueur 2C (µm) selon le tableau 4.3, on a observé des fissures radiales qui sont moins longues que celles observées habituellement sur le verre silico-sodocalcique.

P (N)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
2C (µm)	115,45 ± 6,4	125.88 ± 2.36	160.7 ± 2.16	186.6 ± 4.18	206.8 ± 7.73	213.19 ± 10.87	254.34 ± 5.6	285.47 ± 8.2	299.45 ± 9.45	315.68 ± 8.39

Tableau 4.3 : Valeurs de 2C (µm) en fonction de la charge P (N).

L'évolution des valeurs des fissures radiales 2C (µm) en fonction de la charge d'indentation P en (N) est linéaire, et de pente plus ou moins rabattue selon la figure 4.8. On

constate que les contraintes résiduelles sont moins considérables dans le verre borosilicaté.

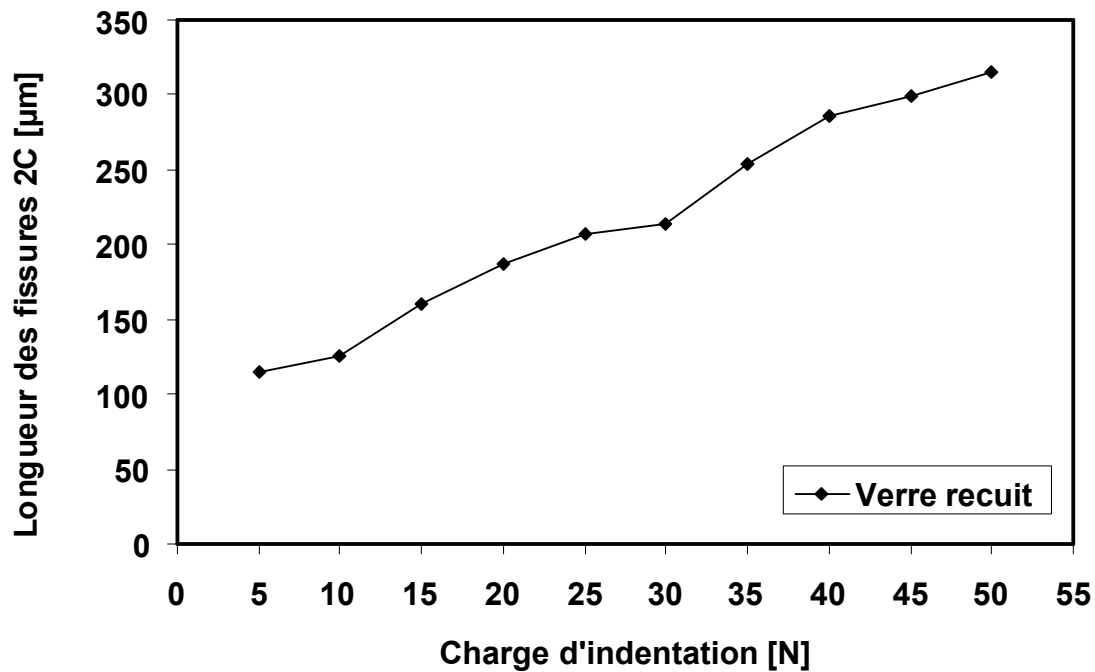


Figure 4.8: évolution de 2C (µm) en fonction de la charge (P).

4.8: Dureté

La dureté Vickers a été calculée selon la formule 4.1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.4.

$$H_V = 1.854 \times \frac{P}{(2a)^2} \quad (4.1)$$

P : charge appliquée (N).

2a : diagonale de l'empreinte.

P (N)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Hv	6,261	6,167	6,123	5,560	5,773	6,084	4,676	6,257	4,827	4,515
(GPa)	± 0,674	± 1,116	± 0,784	± 0,734	± 0,622	± 0,618	± 0,516	± 1,866	± 0,661	± 0,941

Tableau 4.4: Dureté Hv en fonction de la charge appliquée (P).

L'évolution de la dureté (Hv) selon la figure 4.9 est comprise entre $4.515 \pm 0,941$ GPa et $6,257 \pm 1,866$ GPa. La dureté moyenne est de 5.624 GPa, elle est proche de celle mentionnée

en [MILO 90]. Les valeurs trouvées sont variables, cette variation est liée aux conditions expérimentales et précisément à la difficulté du cernement du contour de l'empreinte pour la détermination de la diagonale (2a) qui est implicite dans le calcul de la dureté.

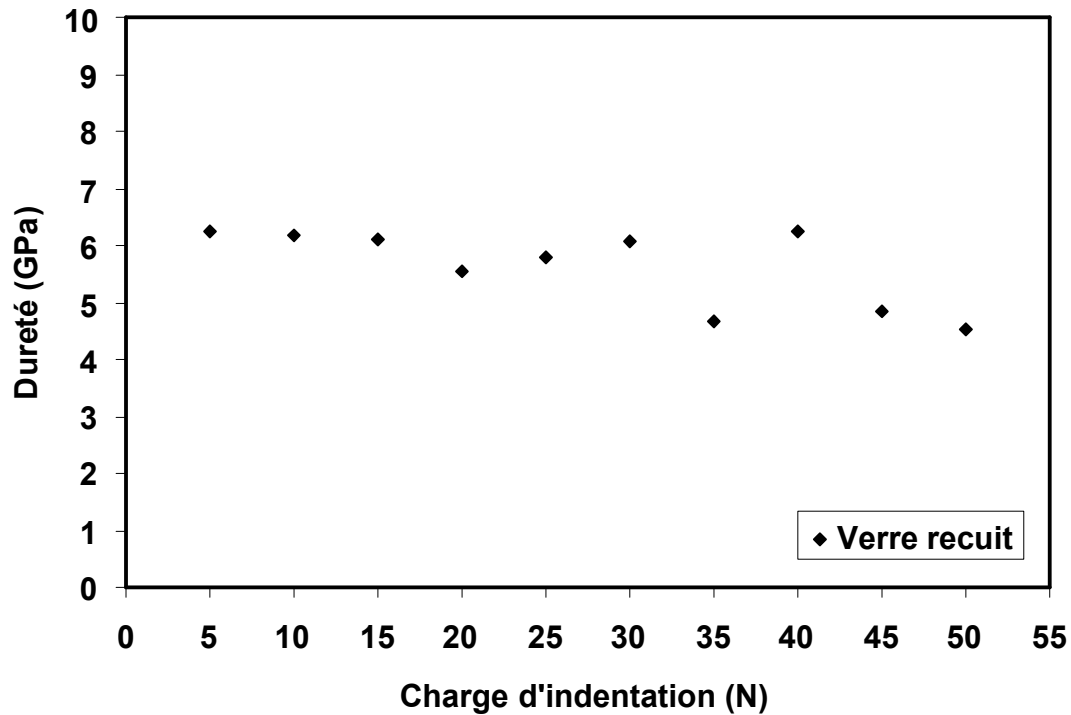


Figure 4.9 : Evolution de la dureté (Hv) en fonction de la charge (P).

4.9 : La ténacité

A partir du calcul de la longueur de $2C$ (μm) selon le tableau 4.3, et d'après la formule d'Anstis:

$$K1c = 0.016 \times \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \times \frac{P}{C^{1.5}} \quad (4.2)$$

Pour toutes les charges appliquées, nous avons calculé les ténacités moyennes, comme indiqué sur le tableau 4.5.

P (N)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
K_{Ic}	1,176	1,042	1,077	1,208	1,269	1,419	1,448	1,223	1,436	1,532
$[MPa \cdot \sqrt{m}]$	\pm 0,144	\pm 0,109	\pm 0,061	\pm 0,039	\pm 0,002	\pm 0,036	\pm 0,032	\pm 0,128	\pm 0,030	\pm 0,098

Tableau 4.5 : Valeurs de K_{Ic} en fonction de la charge (P).

On constate que la variation du K_{Ic} selon la figure 4.10 est comprise dans un intervalle de $(1.042 \pm 0,109) MPa \cdot \sqrt{m}$ et $(1.532 \pm 0,098) MPa \cdot \sqrt{m}$. Ces résultats sont proches de la valeur mentionnée dans la bibliographie [BURG 04-1] et qui est de l'ordre de $1.2 MPa \cdot \sqrt{m}$

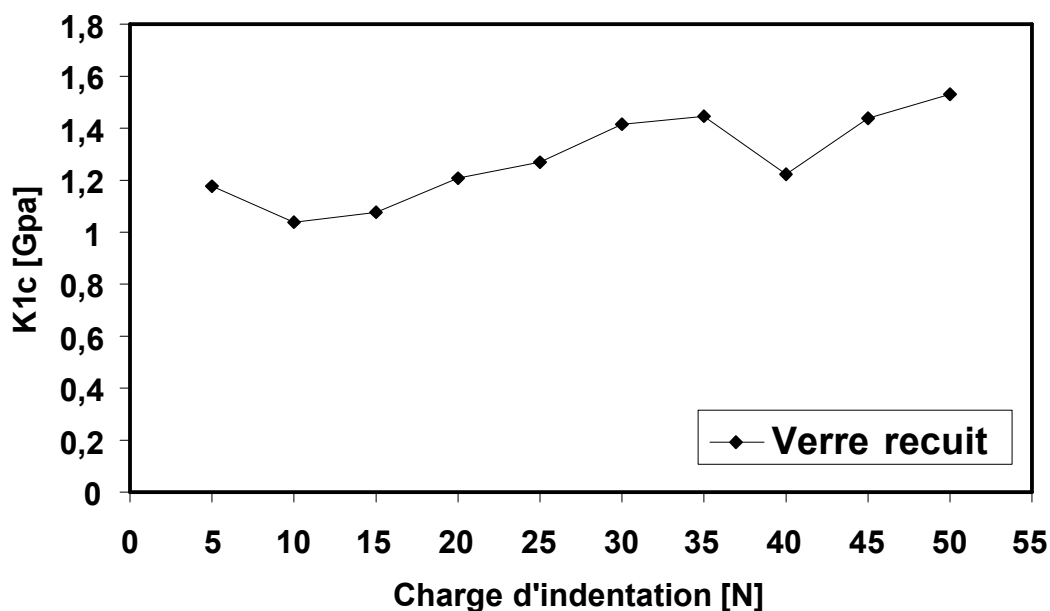


Figure 4. 10: Variation de la ténacité en fonction de la charge P (N).

4.10- Effet de l'échange ionique (verre trempé chimiquement)

Nous rappelons que le verre trempé chimiquement est celui ayant subi un traitement par échange ionique, dans un sel de nitrate de potassium fondu, à $480^{\circ}C$ durant 5h. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour le verre recuit. Les résultats des diagonales de l'empreinte 2a sont donnés dans le tableau 4.6.

P (N)	10	15	20
2a du verre trempé (μm)	$56,38 \pm 4,3$	$67,93 \pm 1,52$	$78,34 \pm 9,81$
2a du verre recuit (μm)	$55,28 \pm 4,99$	$67,67 \pm 4,33$	$83,02 \pm 5,41$

Tableau 4.6 : Valeurs des 2a en fonction de la charge (P) pour un verre trempé

chimiquement pendant 5 heures et un verre recuit.

On remarque que les tailles des diagonales sont très proches les unes des autres. Par conséquent, le traitement thermochimique n'a pas d'influence notable sur la taille des empreintes d'indentation. La figure 4.11 montre l'évolution des diagonales des indentations pour les deux états du verre.

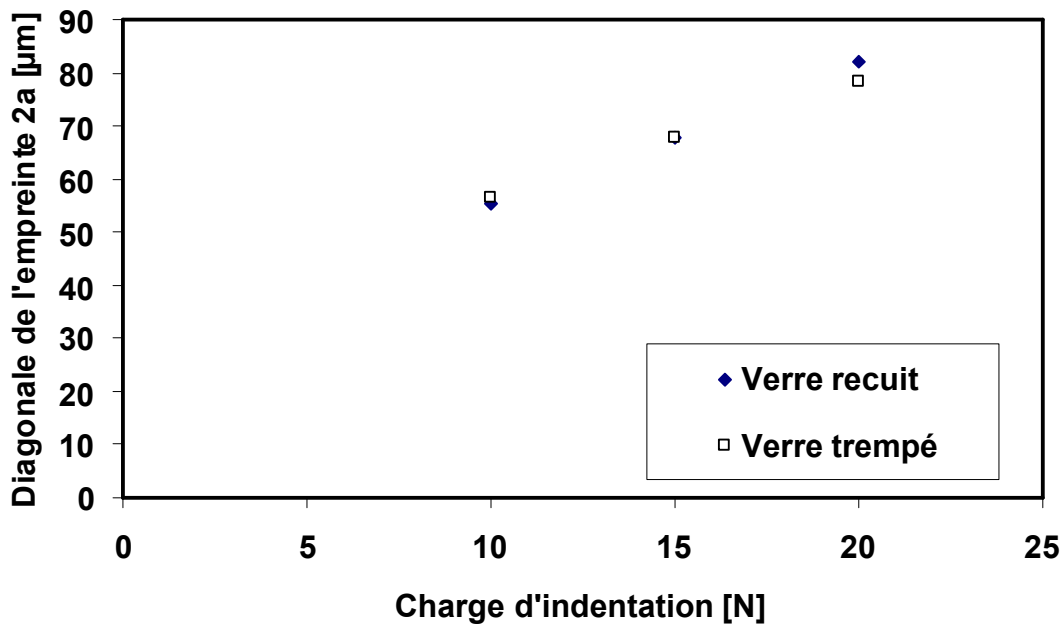


Figure 4.11: Evolution des 2a en fonction de la charge (P) pour un verre trempé chimiquement pendant 5 heures, et un verre recuit.

Les mesures des fissures radiales 2C pour les deux cas (verre recuit et verre traité) sont résumés dans le tableau 4.7.

P(N)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
2C(μm)	76,91	100,03	131,22	146,4	175,56	185,21	220,32	234,93	245,81	270,87
verre trempé	± 8,1	± 13,03	± 6,77	± 3,8	± 7,2	± 4,85	± 7,9	± 5,5	± 9,8	± 7,97
2C(μm)	115,45	125,88	160,7	186,6	206,8	213,19	254,34	285,47	299,45	315,68
verre recuit	± 6,4	± 2,36	± 2,16	± 4,18	± 7,73	± 10,87	± 5,6	± 8,2	± 9,45	± 8,39

Tableau 4.7 : Longueurs 2C (μm) pour les deux états du verre : trempé et recuit .

La figure 4.12 montre l'évolution de 2C en fonction des charges d'indentation. Nous observons que les longueurs de fissures du verre trempé chimiquement à 480°C pour un temps de maintien de 5h, sont inférieures à celles du verre recuit. Cela s'explique par la mise en compression de surface du verre par échange ionique. Ces contraintes de compression s'opposent aux contraintes résiduelles responsables de la fissuration radiale.

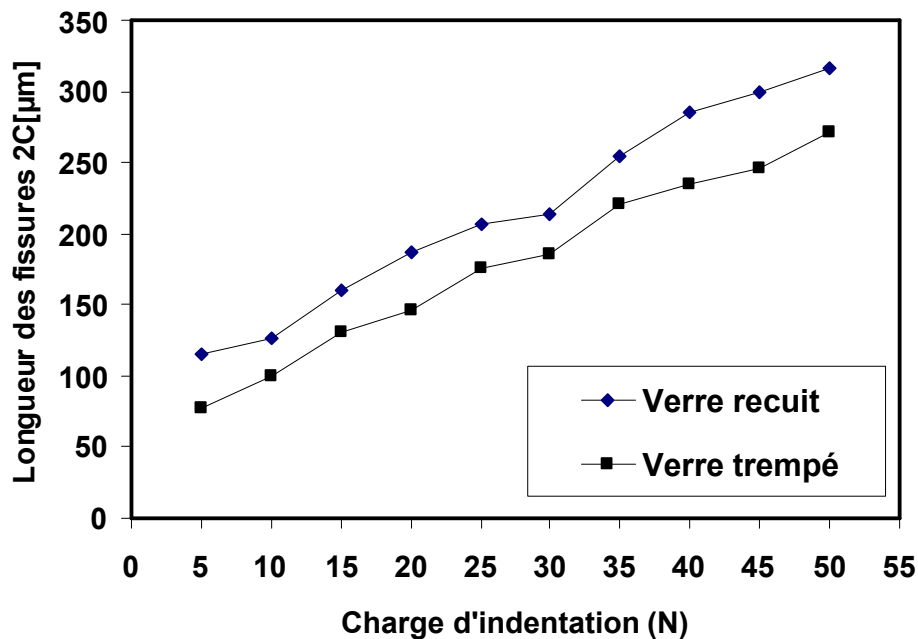


Figure 4.12: Evolution des 2C en fonction de la charge (P) pour un verre trempé chimiquement pendant 5 heures, et pour un verre recuit.

Les photographies des empreintes obtenues avec la même charge (10N) sont regroupées dans la figure 4.13. Il a été constaté que les $2a$ (μm) sont presque égales, par contre les longueurs de fissures $2C$ (μm) sont différentes.

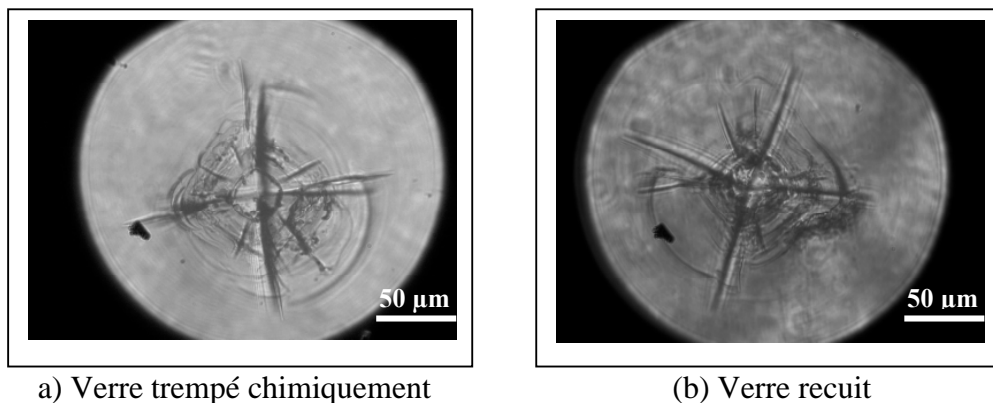


Figure 4.13: Empreintes pour une charge de 10N obtenus sur les deux verres.

4.11- Propagation des fissures

Sous l'effet des contraintes résiduelles d'indentation, les fissures radiales se propagent pour atteindre leurs longueurs d'équilibre. Par conséquent, nous avons mesuré leurs longueurs en fonction du temps de stockage (air, eau).

4.11.1: à l'air libre

Le tableau 4.8 représente les valeurs de $2C$ (μm) pour différents temps de stockage à l'air libre.

Temps (jour)	0	1	2	5	6	7	8	9	12	13	14	15	16
$2C(\mu\text{m})$	125.8	135	138	142.1	142.1	143.7	144	144.6	144.6	145.3	145.6	145.9	145.9

Tableau 4.8 : Longueurs $2C$ pour des temps de stockage à l'air libre.

La figure 4.14 représente l'évolution des fissures radiales ($P=10\text{N}$) du verre recuit en fonction du temps de stockage à l'air libre.

On remarque que leur longueur augmente rapidement pendant les première 24 heures, par la suite l'augmentation devient lente jusqu'à ce qu'elles atteignent leur stabilité au bout de 5 jours.

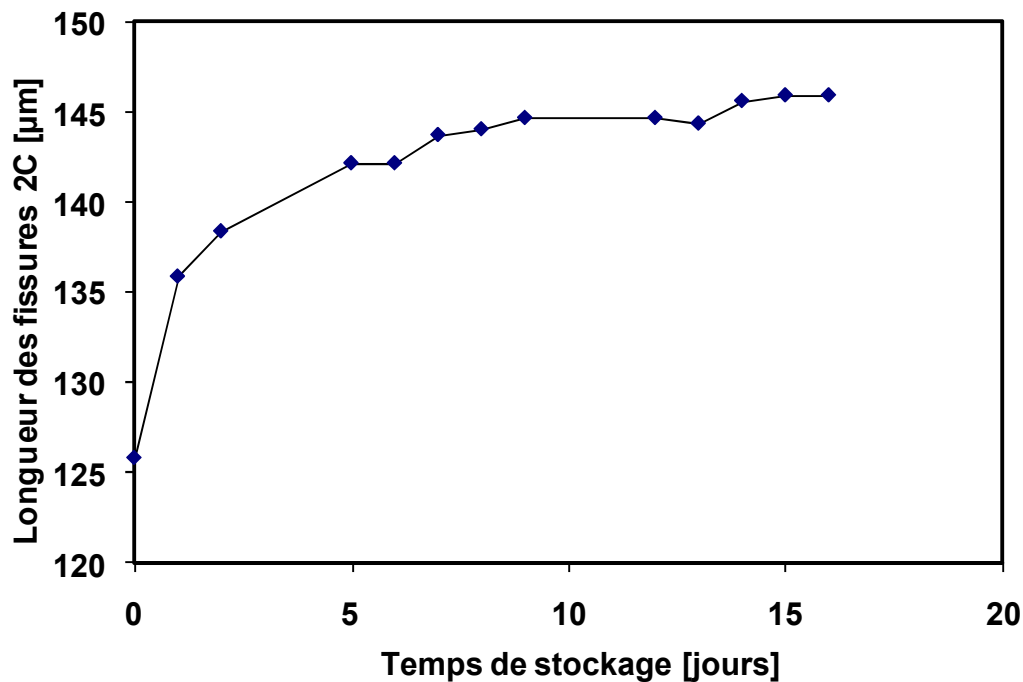


Figure 4.14: Evolution de $2c$ en fonction du temps de stockage à l'air libre.

4.11.2: Dans l'eau

Le tableau 4.9 représente les valeurs des 2C (μm) pour des temps de stockage mesurés en jour.

Temps (jour)	0	1	2	5	6	7	8	9	12	13	14	15	16
2C(μm)	135.5	137.4	138.4	145.6	144.2	146.8	149.4	150.9	153.5	155.3	156.9	156.3	156.3

Tableau 4.9 : les valeurs de 2C pour des temps de stockage à l'eau.

La figure 4.15, pour les mêmes conditions que précédemment, on remarque que l'incrément d'augmentation de la longueur de fissure stockée dans l'eau est plus grand que celui de la fissure stockée à l'air libre.

La rupture des liaisons silicium - oxygène et bore - oxygène est accentuée par l'eau. L'augmentation des fissures dans les deux cas de stockage (air, eau) est due à l'effet des contraintes résiduelles d'indentation autour des empreintes et de l'effet chimique (corrosion).

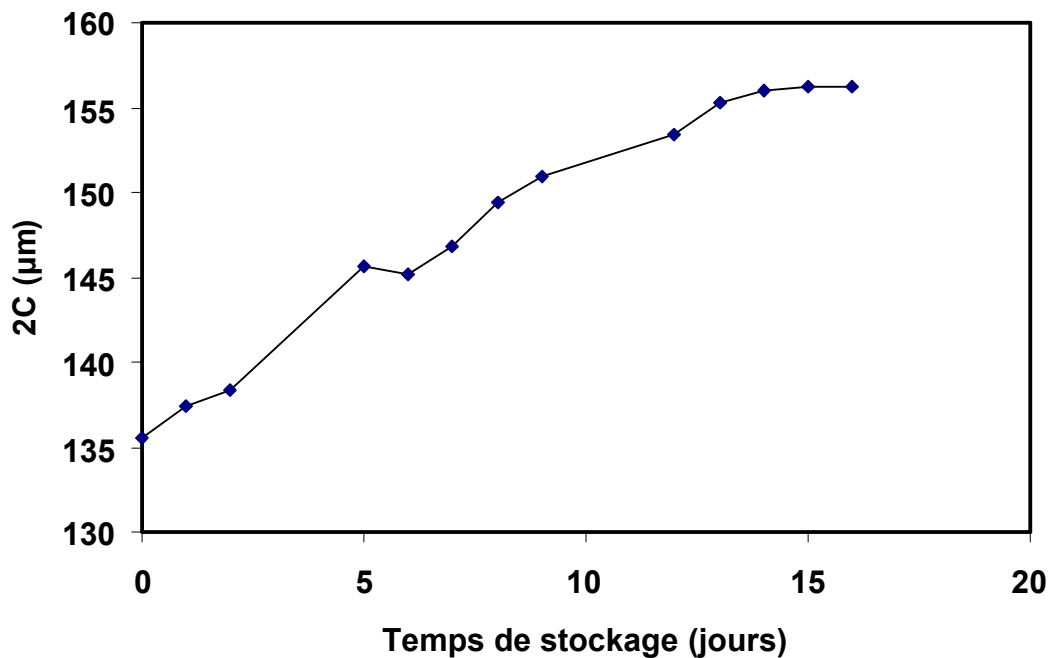


Figure 4.15: Longueur 2c en fonction du temps de stockage dans l'eau.

Pour confirmer cette comparaison, une prise de photos des empreintes figure 4.16 pour une même charge de 10 (N) a été effectuée (200 x).

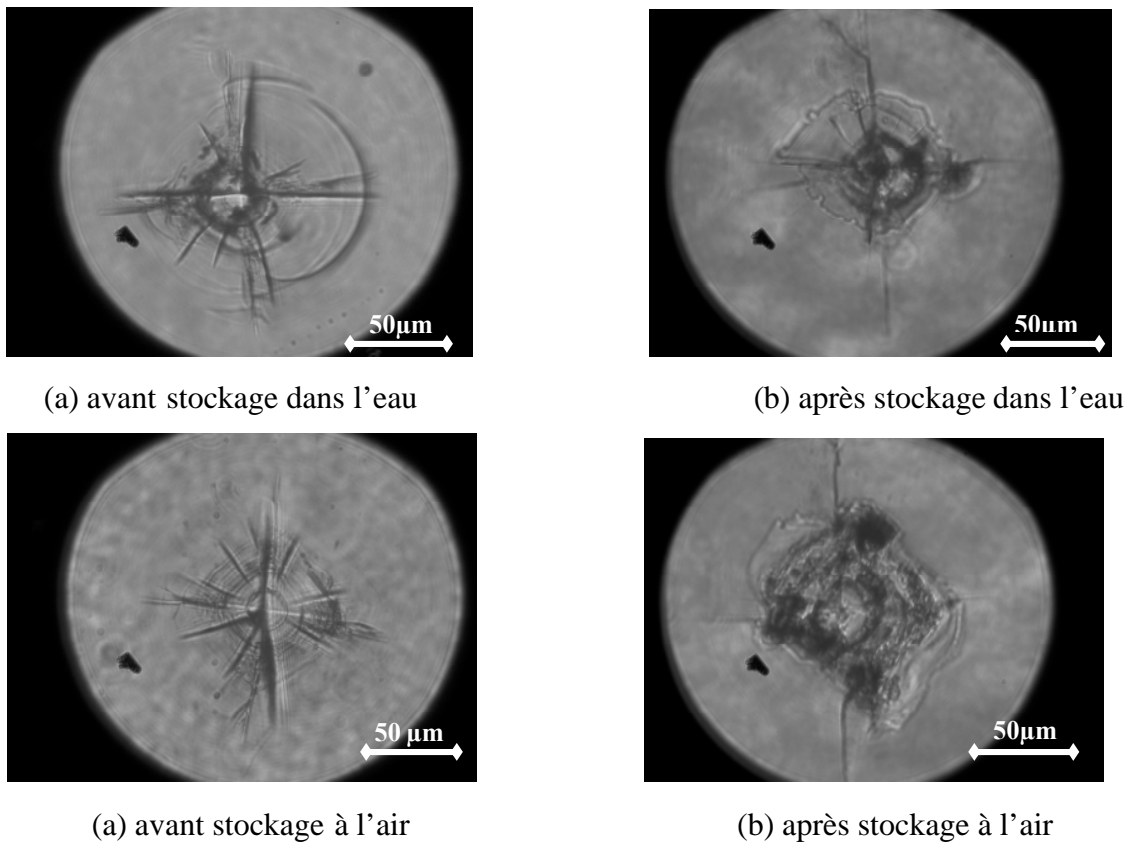


Figure 4.16: Evolution des longueurs de fissures pour deux empreintes avec une charge $P = 10\text{N}$ et un grossissement de (200x).

4.12- Résistance à la rupture

4.12.1- Influence du traitement sur la résistance à la rupture

Le tableau 4.10 présente la résistance à la rupture pour deux états de verre l'un recuit à 565 °C alors que l'autre a été trempé chimiquement pendant 5 heures à 480 °C.

Etat du verre	recuit à 565°C	Trempé chimiquement pendant 5h à 480°C.
Résistance à la rupture (MPa)	54,72 ± 12,35	65,012 ± 9,24

Tableau 4.10 : la résistance à la rupture pour deux traitements différents

On constate que le verre trempé chimiquement présente une résistance à la rupture supérieure à celle du verre recuit. Nous pouvons dire que les surfaces mises en compression par traitement chimique font augmenter la résistance à la rupture. Cette amélioration est très limitée (60 %) relativement au cas du verre silico-sodo-calcique.

4.12.2 : Influence du temps du maintien de la trempe chimique sur la résistance à la rupture

Le tableau 4.11 présente la résistance à la rupture pour différents temps de maintien 5h, 15h, 24h et pour un verre recuit à 565 °C.

Etat du verre	recuit à 565°C	Trempe chimiquement à 480°C pendant		
		5 heures	15 heures	24 heures
Résistance à la rupture (MPa)	54,72	65,012	76	72,96
	± 12,35	± 9,24	± 15,36	± 17,26

Tableau 4.11 : la résistance à la rupture pour différents temps de maintien

L'échange ionique par substitution par diffusion d'ions plus petit (Na^+) dans le verre par des plus grands ions (K^+) provenant du bain de nitrate de potassium, introduit des contraintes de compression à sa surface. Ce traitement fait augmenter la contrainte à la rupture. Les échanges ioniques effectués à 480 °C durant différents temps de maintien (5h, 8h et 15h) ont montré que l'optimum est atteint pour une trempe chimique de 15h figure 4.17.

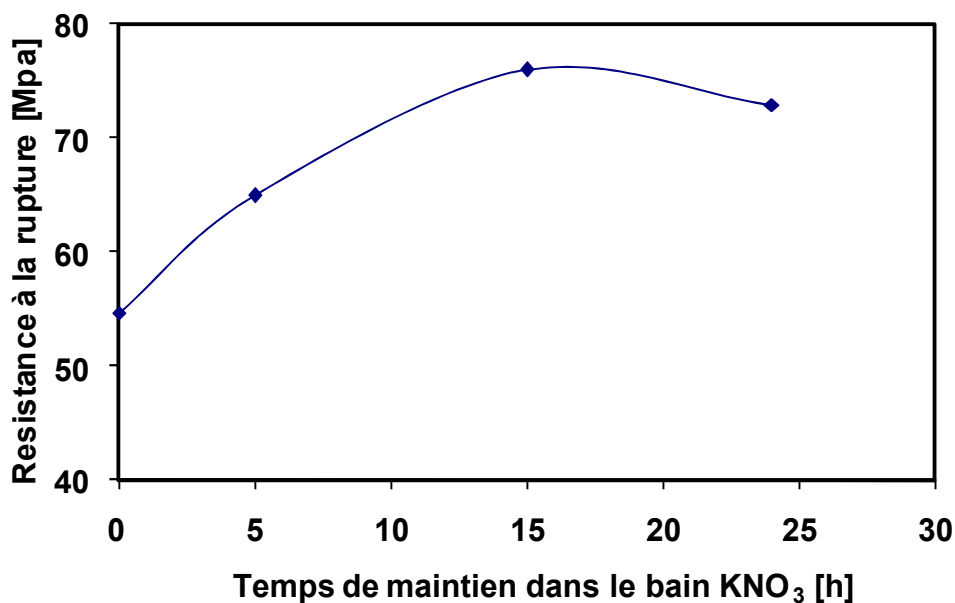


Figure 4.17: Influence du temps de maintien dans le bain de nitrate de potassium à 480 °C sur la résistance du verre traité.

Un temps plus petit réduit le nombre d'ions échangés, donc une contrainte de compression plus faible. Par contre, un temps de maintien plus long, à cette température de 480 °C, conduit à un début de relaxation des contraintes introduites. Par conséquent, un verre borosilicaté a une teneur d'ions échangeables (Na^+), mais qui n'est pas approprié au renforcement par échange ionique, la contrainte à la rupture n'a été améliorée, dans le meilleur des cas, que de 70 %. A titre comparatif, un traitement identique effectué sur le verre sodocalcique fait multiplier sa résistance mécanique par un facteur de 3.

4.13 : Effet du temps du maintien de la trempe chimique sur la ténacité

Le facteur d'intensité de contraintes critique en fonction du traitement subi fig.4.18, montre que l'échange ionique fait accroître la ténacité en moyenne de 70 %. Nous remarquons aussi que la ténacité augmente à mesure que la charge d'indentation croît. Ce comportement s'explique qu'à mesure que la charge augmente, la surface de contact avec la couche traitée augmente engendrant une fissuration radiale moindre donc un K_{Ic} plus important.

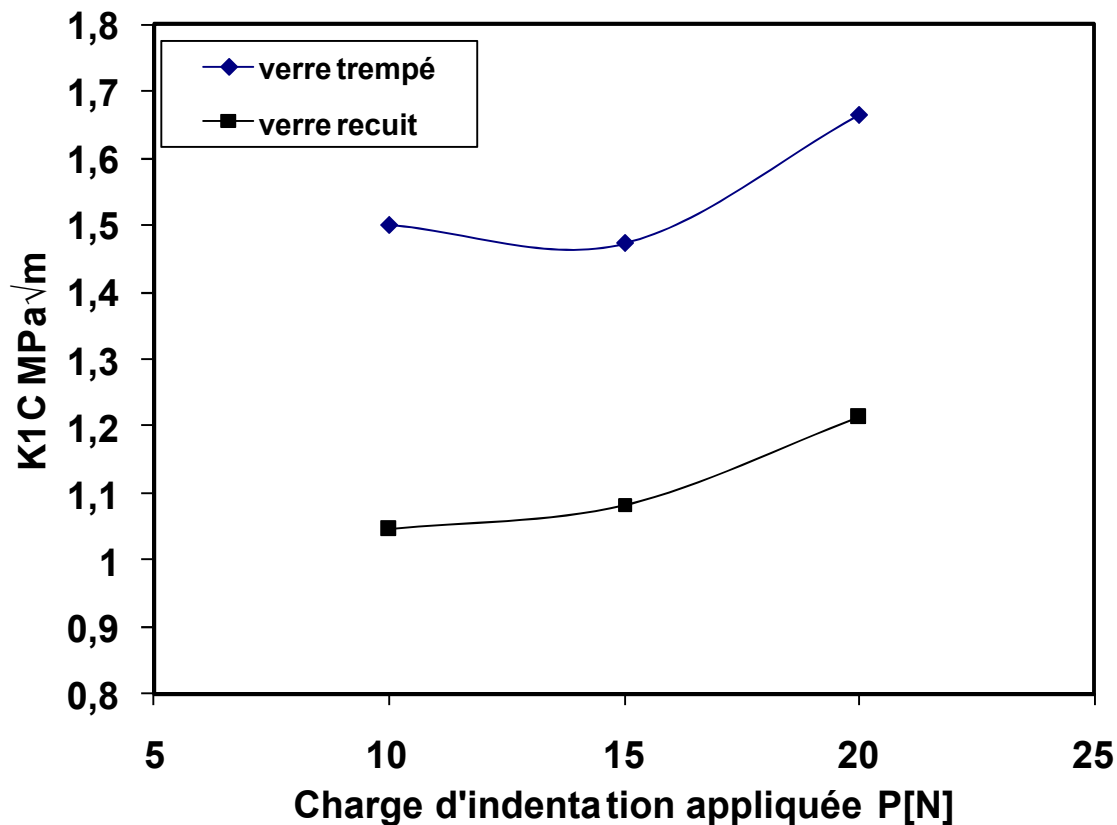


Figure 4.18: Influence de l'échange ionique sur la ténacité du verre borosilicaté.

4.14- Statistique des résultats de l'indentation

La figure 4.19 représente la dispersion de la ténacité K_{Ic} mesurée à partir des indentations obtenues avec différentes charges sur le verre recuit et le verre trempé.

Les différentes courbes correspondant aux deux charges d'indentation (10N et 20N) présentent une seule branche et ont pratiquement une même pente. Cela démontre que la dispersion des résultats est indépendante des charges d'indentation.

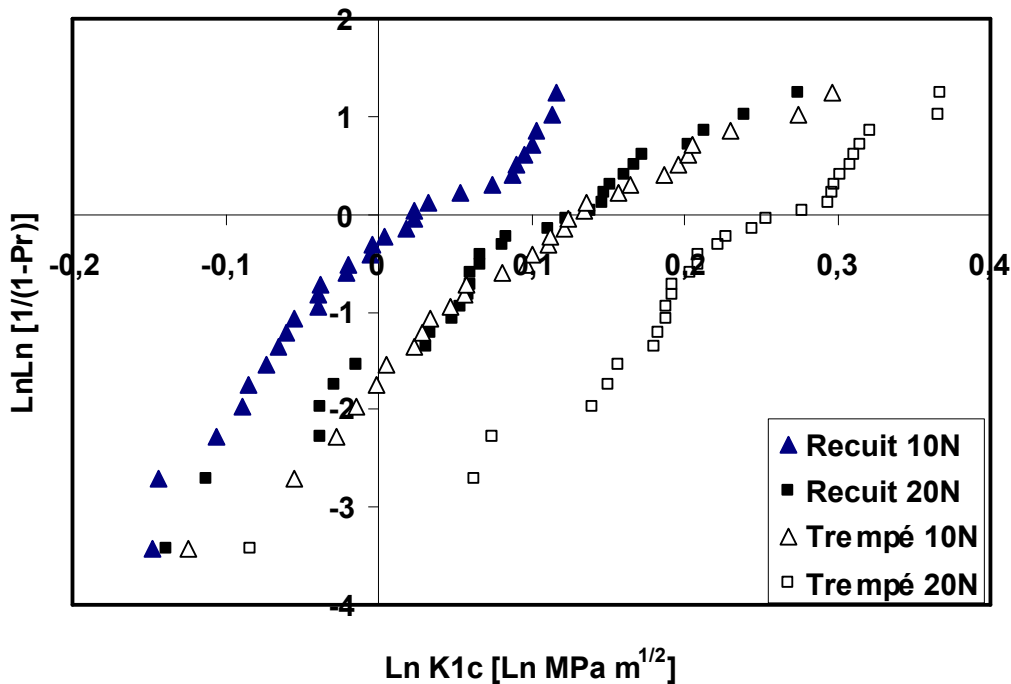


Figure 4.19 : distribution statistique des résultats d'indentation.

Pour chaque courbe, nous avons calculé les paramètres de Weibull tableau 4.12. Les valeurs trouvées prouvent bien que les paramètres m et K_{Ic0} ne dépendent pas de la charge d'indentation pour ce type de verre.

Nous avons trouvé pratiquement la même valeur du paramètre K_{Ic0} . Par contre, le module de Weibull évolue pour la charge 10N et reste pratiquement constant dans le cas des indentations de 20N.

Il apparaît nettement que la dispersion du verre recuit est insensible à la charge d'indentation alors que pour le verre trempé on observe une petite différence. Nous notons aussi que le verre traité thermo chimiquement présente des valeurs de ténacité plus grandes.

Charge d'indentation	P=10N		P=20N	
	K1c₀	m	K1c₀	m
Verre recuit	1.036	14.249	1.140	11.364
Verre trempé	1.157	11.3	1.307	11.509

Tableau 4.12 : Paramètres de Weibull déterminés graphiquement.

CONCLUSION

A travers cette étude, nous nous sommes intéressés à deux aspects du verre borosilicate : Le comportement thermique et le comportement mécanique.

L'étude thermomécanique du verre borosilicaté nous a mené à comprendre pourquoi ce verre possède un comportement anormal du point de vue structurale et mécanique.

Le verre borosilicaté présente un faible coefficient de dilatation, de l'ordre de $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ entre 20 et 475°C avec une anomalie à la température de 200°C. Cette dernière a été confirmée par dilatométrie et analyse thermique différentielle.

Les empreintes Vickers présentent une morphologie de stries en surface. Cet aspect est dicté surtout par le faible taux des alcalins. Le verre est dit anormal, à cause du déplacement vers le bas de la masse du verre lors de l'indentation.

La vitesse de chargement et de déchargement du verre borosilicaté lors de l'indentation Vickers est rapide, contrairement au verre silico-sodo-calcique.

Les pertes en masse en (%) à la température d'ébullition, pour des pH acides sont inférieures à celles obtenues au pH neutre et au voisinage du neutre, ainsi qu'à celles au pH basique. Sachant qu'aux mêmes conditions d'essais pour un verre silico-sodo-calsique, les pertes en masse en (%) sont portées au double, alors nous pouvons dire que le verre borosilicaté est de bonne durabilité chimique.

La valeur de la dureté moyenne est de l'ordre (5.624GPa), et que la dureté énoncée en théorie pour le verre pyrex est de l'ordre de (6GPa).

Sa ténacité avoisine $1,2 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$, valeur qui est en concordance avec les travaux trouvés dans la bibliographie.

Pour la propagation sous corrosion des fissures, l'augmentation de longueur des fissures est plus accentuée pour le verre stocké dans l'eau.

Malgré que le verre borosilicaté a une teneur d'ions échangeables (Na^+), cette dernière ne permet pas d'exploiter le procédé d'échange ionique pour le renforcement de ce type de verre du fait que la contrainte à la rupture ainsi que la ténacité n'ont été améliorées que de 70%, taux très inférieur au cas du verre sodocalcique.

Le verre traité chimiquement présente des valeurs de ténacité plus grandes.

BIBLIOGRAPHIE

[**ARAU 80**]- **ARAUJO, R. J.**, The journal of physical chemistry of glasses. "Temperature dependence of boron Coordination in alkali borate glasses as an example of a second order transition. " 1980. Vol.21. p. 193.

[**ARAU 83**]- **ARAUJO, R. J.**, The journal of non-crystalline solids. "Statistical Mechanics of chemical disorder: Application to Alkali borate glasses". 1983. Vol. 58. p.201-208.

[**AYAD 04**]- **Ayadi, A.**, "Technologie du verre" , édition o.p.u, Alger, 2004 Institut national des materiaux de construction –Boumerdes, p.129.

[**BROW 72**]- **BROWN, H.C.**, Boranes in organic chemistry. Cornel University Press, 1972.

[**BURG 04-1**]- **BURGHARD, Z.**, "Behaviour of glasses and polymer-derived amorphous ceramics under contact stress", universität stuttgart, juni 2004. p116.

[**BURG 04 -2**]- **BURGARD, Z., ZIMMERMANN, A., RODEL, J., ALDINGER, F., LAWN, B.R.**, "Crack opening profiles of indentation cracks in normal and anomalous glasses" Universitat stuttgart, Germany, Acta materiala 2004, pp 293-297.

[**CHER 79**]- **CHERMENT, J.L., OSTERSTOCK, F., et Vadam, G.**, " Utilisation de la mécanique de la rupture dans le cas des matériaux fragiles" Laboratoire et chimie du solide, ISMRA - Université, Caen, 14032, 1979. Vol.33, n°6. pp 843-847.

[**COLU 62**]- **COLUOT, P.**, Le verre et la céramique dans la technique du vide. Paris: Eyrolles, 1962.

[**DANE 66**]- **DANE, P.** Guide pratique pour l'utilisation du verre dans les ensembles mécaniques. Paris: Dunod, 1966.

[**DONA 98**]- **DONALD, E.**, Borate handbook of deposits, processing, properties and use. Academic Press: San Diego 1998.

[**DORE 94**]- **DOREMUS, R., H.**, "Glass science", 2nd Edition, wiley-Interscience publication, New york, 1994.

[**FABR 04**]- **FABRICE, C.**, " Dynamique de fissuration à basse vitesse des matériaux vitreux" Ecole Doctorale : Sciences chimiques et physiques , Université Montpellier II. 2004. p137.

[**FANT**]-**FANTOZZI, G.**, "Rupture des matériaux" 3^{ème} partie, cours 5^{ème} année. G.E.M.P.P.M I.N.S.A Lyon.

[FICH 05]- FICHE TECHNIQUE, “Verre Borosilicate”, Verre Equipement, Mai 2005, p 1-6.

[GUIL 95]- GUILLEMET, C., “Fracture et plasticité des verres”, la revue de metallurgie-CIT/science et Génie des materiaux, fevrier 1995, pp.253-263.

[HALL 70]- HALLER, W and WAGSTAFF, F, E., “The journal of American ceramic society”.Metastable Immiscibility surface in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂ .1970. Vol. 53, p. 34-39.

[HAMI 99]- HAMIDOUCHE, MALOU Z., “ Etude de la résistance au choc thermique du verre silico-sodo-calciq ue ”, Thèse de Magister, I.O.M.P. Sétif, 1999 . p151.

[LE HO 05]-LE HOUEROU, V., “ Rayabilité des verres silico-sodo-calciques” Thèse de Doctorat laboratoire de recherche en mécanique appliquée de Université de Rennes1 France, 2005. p274.

[JARO 92]-JAROSLAV, M., “Strength and fracture of glass and ceramics” Glass Science and technology 12, Hradec kralové, Czechoslovakia. Tokyo1992. p 357.

[JIAN 02]-JIANGGONG, G., “Indentation toughness of ceramics: a statistical analysis” State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 1000 84, PR China. 2002. pp767-772.

[KOLI 90]-KOLI, M., “ Etude de la guerison des fissures dans le verre”,thèse de Magister, I.O.M.P Setif,1999 p.87.

[MADJ 96]-MADJOUBI, M^{ed} A., “Etude du comportement a la rupture du verre sodocalcique par les techniques d’indentation” Thèse de Magister, I.O.M.P. Sétif, 1996. p117.

[MAHD 97]-MAHDAOUI, T., “Effets des paramètres de dépôt par pyrolyse d’une couche d’oxyde de fer sur un verre plat, sur la transmission optique et les caractéristiques mécaniques”, Thèse de Magister, I.O.M.P. Sétif, 1997. p143.

[MASS 04]- MASSIMO, B., VINCENZO, M. SGLAVO “Soda–borosilicate glasses: normal or anomalous behaviour underVickers indentation” Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Technologie Industriali, Università degli Studi di Trento, Trento, Italy 2004.pp 51-59.

[MILO 90]- MILOS, B et KOLF., Technical approach to glass. Amsterdam: Elsevier, 1990. p392.

[**NORM 97**]- **NORME**, EN 1748-1: 1997 (CEN/ TC 129): " Verre dans la construction – Produits de base spéciaux Partie1: Verre borosilicate. "

[**ORAN 1**]-**ORANGE, G.**, " Propriétés mécaniques et comportement élastique des matériaux" 1^{ère} partie, cours 5^{ème} année. G.E.M.P.P.M I.N.S.A Lyon.

[**PEIT 99**]- **PEITL, O., ZANOTTO, E.D.**, "Thermal shock properties of chemically toughened borosilicate glass", vitreous materials laboratory. (La mav), department of materials Engineering (DeMa).Federal University of São carols (U F scar) .13565-905 São carols SP Brazil.1999. pp 39-49.

[**PHAL 01-1**]- **PHALIPPOU, J.**, "Verres", technique de l'Ingénieur, Vol, AF 3600, 2001, pp.1-15.

[**PHAL 01-2**]- **PHALIPPOU, J.**, "Verres", technique de l'Ingénieur, Vol, AF 3601, 2001, pp.1-15.

[**PIGA 66**]- **PIGANOL, P.**, Les industries verrières. Paris: Dunod, 1966.

[**ROBE 90**]- **COOK, R.F., PHARR,G.M.**, " Direct observation and analysis of indentation b craking in glasses and ceramics", J.Am. Ceram.Soc.,73(4) 787-817(1990).

[**ROLA 1**]- **ROLAND, F.**, "Comportement Mécanique des Matériaux" Ecole Nationale Supérieur des Mines158 cours Fauriel 42023 Saint-Étienne. France.

[**SANG 03**]-**SANGLEBOEUF, J.C., ROUXEL, T., GUIN, J. P.; DERIANO, S. and LE HOUEROU, V** " comportement à l'indentation et au rayage de verres spéciaux "verre, Vol.9(4), laboratoire de recherche en mécanique appliquée de Université de Rennes IFrance, 2003. pp29-33.

[**SCHO 74**]- **SCHOLZE, H.**, "le verres: nature, structure et propriétés ", 2^{ème} édition, institut du verre, paris,1974,p.387.

[**SHEL 97**]- **SHELBY, J.E .**, "Introduction to glass, science and technologies". The royal society of chemistry, 1997. Immiscibility / Phase separation, p. 48-67.

[**SILK 04**]- **SILKE, P.**, "Mécanismes de rupture du verre à l'échelle nanométrique" Thèse de Doctorat Université Paris VI.2004.p 112.

[**SUDR 92**]-**SUDREAU, F.**, "Méthodes d'analyse et de simulation de la fatigue thermique de céramiques thermomécaniques ", Thèse de doctorat I.N.S.A Lyon, 1992. p 273.

[**SYLV 05**]-**SYLVIE, P.**, "Science des matériaux (LA 314)" licence de mécanique et de technologie année L3.Université Pierre et Marie Curie.Paris.2005 -2006.

[UHLM 90-1]- UHLMANN, D and KREIDL,N.,J., “Glass science and technology”,Vol, 4B, advances in structural Analysis, Boston, 1990,pp.385.

[UHLM 90-2]- UHLMANN, D., R and KREIDL,N.,J., “Glass science and technology”, Vol, 4A structure, microstructure,and properties New york,1990, p.346.

[ZARZ 82]- ZARZYCHI, J., “Verres et l'état vitreux”, Eddition Masson, paris, 1982, p.391.

[ZARZ 87]- ZARZYCHI, J., “Verres” ,technique de l'Ingénieur, Vol , A238, 1987, pp1-24.

