

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF -1-

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES
En Optique et Mécanique de Précision

Par

Leila YOUNES

Thème

**Etude des contraintes d'indentation dans les verres
silico-sodo-calciques**

Soutenue le : 22/10/2020

devant le jury composé de

Président	A. CHORFA	Professeur	U.F.A Sétif -1
Rapporteur	M. HAMIDOUCHE	Professeur	U.F.A Sétif -1
Co-rapporteur	K. AYADI	Professeur	U.F.A Sétif -1
Examineurs	H. BELHOUCHE	Professeur	U. M. B M'sila
	K. BOUDEGHDEGH	MCA	U. S. B Jijel
	N. BOUZIDI	MCA	U. A. M Béjaïa
Invité	M. KOLLI	Professeur	U.F.A Sétif -1

REMERCIEMENT

Avant tout, je tiens à remercier DIEU tout puissant qui m'a accordé la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de laboratoire des Matériaux Non Métalliques de l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision et l'Unité des Matériaux Emergents de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

Je mesure la chance d'avoir préparé ma thèse dans un environnement scientifique aussi riche et vivant que le laboratoire LMNM et l'unité des matériaux émergents.

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur le professeur M. HAMIDOUCHE. Ses encouragements et ses conseils appréciables ont apportés un secours pour la réussite de ce travail. Je tiens à lui exprimer également mon profond respect pour son soutien, sa patience ainsi que sa générosité.

Je tiens à remercier aussi mon co-encadreur le professeur K. AYADI. J'exprime mes profonds remerciements au professeur N. BOUAOUADJA et l'ingénieur A. BENKHELIF, pour leurs aides et encouragements.

Mes vifs remerciements sont adressés aux président du jury ainsi les membres d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Ceux qui présente pour moi la source de la lumière qui éclaire
mon chemin, le symbole de la volonté et l'espoir :

Mon Père et ma Mère

Mon frère : Ahmed et

Mes sœurs,

Qui m'ont beaucoup aidé tous ces années d'études

Mes nièces et mes neveux surtout :

Ghofrane et Mohamed Racim

Mes ami (e) s.....

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 : Les contraintes résiduelles	
1.1-Introduction	3
1.2.1- Notion des contraintes	3
1.2.2- Définition des contraintes résiduelles	4
1.3-Classement des contraintes résiduelles	4
1.3.1- Les micro-contraintes résiduelles	4
1.3.2-Les macro-contraintes résiduelles	5
1.4- Avantages et inconvénients des contraintes résiduelles	6
1.4.1- Avantages	6
1.4.2- Inconvénients	6
1.5- Techniques de mesure et d'évaluation des contraintes résiduelles	7
1.5.1- Techniques destructives	7
1.5.1.1-La méthode de contour	8
1.5.1.2-Enlèvement de la couche ou méthode de la flèche	8
1.5.1.3-Trou forant ou perçage d'un trou ' Hole Drilling Method'	9
1.5.2- Techniques semi destructive	10
1.5.3- Techniques non destructives	10
1.5.3.1-Photoélasticimétrie	10
1.5.3.2-Méthode de diffraction des rayons X	11
1.5.3.3-Méthode magnétique	12

1.5.3.4-Méthode ultrasonore	12
1.5.3.5-Méthode d'effet Raman	13
1.6- Mesure des contraintes résiduelles dans le verre	13
1.6.1- Mesure des contraintes résiduelles par l'indentation Vickers	13
1.6.2- Mesure des contraintes résiduelles par photoélasticimétrie	18

Chapitre 2 : Le verre

2.1-Introduction	23
2.2- Transparence	23
2.3- Verre	26
2.3.1- Définition du verre	26
2.3.2- Familles des verres	27
2.3.2.1- Verres d'oxydes	27
2.3.2.2- Verres de chalcogénures	28
2.3.2.3- Verres d'halogénures	28
2.3.2.4- Verres métalliques	28
2.3.2.5- Vitrocéramiques	29
2.3.3- Propriétés mécaniques des verres	29
2.3.3.1- Dureté	30
2.3.3.2-Elasticité	31
2.3.3.4- Ténacité	31
2.4- Contraintes résiduelles dans le verre	32
2.4.1- Contraintes résiduelles dues aux indentations	32
2.4.2- Contraintes résiduelles dues aux traitements thermiques	35
2.4.3- Contraintes due à la trempe chimique	36

2.4.3.1-Procédés Schott	36
2.4.3.2-Désalcalinisation	36
2.4.3.3-Echange ionique	36
• Echange ionique purement thermique	38
• Echange ionique assisté par champ électrique	39
2.4.2.4-Double échange ionique	40
2.4.4- Contraintes créées dans le verre par Radiations	41
2.4.5- Contraintes dues aux hétérogénéités	42
2.4.6-Contraintes dans les articles composites en verre	42
2.4.6.1-Contraintes dans les joints verre –métal et verre-céramique	42
2.4.6.2-Contraintes due aux inclusions	43

Chapitre 3 : Procédure expérimentale

3.1- Objectif du travail	45
3.2- Matériaux utilisés	45
3.2.1- Verre silico-sodo-calcique	45
3.2.2- Sels utilisés	46
3.2.3- Acide hydrofluorhydrique HF	47
3.3- Techniques et moyens utilisés	47
3.3.1- Spectrophotomètre	47
3.3.2- Four électrique	47
3.3.3- Dispositif d'indentation	49
3.3.4- Microscope optique	50
3.3.5- Spectromètre de fluorescence X (XRF)	50
3.3.6- Spectroscopie Raman	51

3.4- Préparation des échantillons	51
3.5- Déroulement des essais de caractérisation	52
3.5.1- Indentation Vickers	52
a) Dureté Vickers	53
b) Module de pénétration élastique	53
c) Ténacité	54
d) Contrainte de compression	54
e) Caractérisation de la couche du verre sous compression induite par l'échange ionique	54
3.5.2- Mesure des contraintes résiduelles d'indentation par photoélasticimétrie	55

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1- Echange ionique	56
4.1.1- Transmission optique	56
4.1.2- Dureté Vickers (HV)	58
4.1.3- Pénétration résiduelle	61
4.1.4- Energie de déformation	62
4.1.5- Module de pénétration élastique	65
4.1.6- Ténacité	67
4.1.7- Evolution du pourcentage molaire du K_2O et Na_2O en surface	68
4.1.8- Rapport molaire des oxydes alcalins	69
4.1.9- Coefficient d'inter-diffusion	72
4.1.10- Caractérisation des échantillons par la microscopie Raman	75
4.2- Caractérisation de la couche de compression induite par l'échange ionique	77
4.2.1- Evolution des longueurs des fissures radiales en profondeur (par décapage)	78
4.2.2- Dureté après les décapages chimiques successifs	80

4.2.3- Module de pénétration élastique en profondeur	82
4.2.4-Ténacité après décapage chimique successif	84
4.2.5-Variation du taux de K ₂ O en profondeur pour les différents temps d'immersion	87
4.3-Etude des contraintes résiduelles induites par échange ionique	89
4.3.1- Par l'indentation Vickers	89
4.3.1.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles	89
4.3.1.2- Contraintes de compression résiduelles en profondeur	91
4.3.2- Par photoélasticimétrie	95
4.3.2.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles induite	96
4.3.2.2- Contraintes de compression résiduelles induite par l'échange ionique en profondeur	101
4.4- Double échange ionique	102
4.4.1- Dureté Vickers (HV)	103
4.4.2- Module de pénétration élastique	105
4.4.3- Ténacité	107
4.4.4-Evolution du pourcentage molaire du K ₂ O et Na ₂ O en surface	109
4.4.5-Rapport molaire des oxydes alcalins	111
4.4.6- Caractérisation des échantillons par la microscopie Raman	113
4.5- Caractérisation de la couche de compression induite par le double échange ionique	117
4.5.1- Evolution des longueurs des fissures radiales en profondeur	117
4.5.2- Dureté après décapage chimique successif	122
4.5.3- Ténacité après décapage chimique successif	127
4.5.4- Variation du taux de Na ₂ O en profondeur pour les différents temps d'immersion	134

4.6-Etude des contraintes résiduelles induites par le double échange ionique	136
4.6.1- Par l'indentation Vickers	136
4.6.1.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles	136
4.6.1.2- Contraintes de compression résiduelles en profondeur	139
4.6.2- Par photoélasticimétrie	144
4.6.2.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles induite par le double échange ionique	144
4.6.2.2- Contraintes de compression résiduelles induite par le double échange ionique en profondeur	150
CONCLUSION GENERALE	154
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	157

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Représentation des contraintes.

Figure 1.2 : Modèle de rupture associé à l'empreinte Vickers sur la surface du verre trempé, montrant les vues dans la section (en haut) et dans le plan (en bas).

Figure 1.3 : Schéma de principe de mesure des contraintes résiduelles par indentation. Les indentations secondaires sont placées à différentes positions dans le demi-quadrant limité par les deux fissures radiales primaires.

Figure 1.4 : Schéma montre la base de l'analyse. Le facteur d'intensité de contrainte au front de la fissure est toujours K_c .

Figure 1.5 : Changement des distances interatomiques et déformation des nuages électroniques dans un solide soumis à une contrainte mécanique de traction.

Figure 1.6 : Micrographies à la lumière polarisée des empreintes Vickers prises in situ sous la zone de contact (carré central foncé) : a) charge maximale ($P = 40$ N), b) le déchargement complet.

Figure 1.7 : Schéma de la mesure de la biréfringence autour de l'empreinte Vickers.

Figure 1.8 : Images de la biréfringence après l'indentation Vickers (a) Verre sodocalcique (b) Verre trempé chimiquement (580 MPa).

Figure 1.9 : Schéma du système de mesure optique de la biréfringence des contraintes.

Figure 1.10 : Profil dans un verre trempé chimiquement : vue de côté, dans un polariscope équipé d'un compensateur de Babinet.

Figure 1.11 : Vue de côté dans un polariscope pour un profil de contraintes de trempe chimique présentant une contrainte de compression maximale sous la surface.

Chapitre 2

Figure 2.1 : Mise en évidence du caractère plus ou moins transparent d'une céramique nano-structurée.

Figure 2.2 : Spectre de transmission d'un verre plat commercial (épaisseur : 1 mm).

Figure 2.3 : Formes des empreintes provoquées par les essais de dureté Knoop, Vickers et Berkovitch.

Figure 2.4 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un matériau fragile et un matériau ductile.

Figure 2.5 : Courbe d'essai d'indentation instrumentée statique.

Figure 2.6 : Courbe d'essai d'indentation instrumentée dynamique.

Figure 2.7 : Microphotographie d'un verre silico-sodo- calcique après indentation Vickers (a) les fissures médianes (M) (b) et latérales (L).

Figure 2.8 : Schéma du processus de l'échange ionique.

Figure 2.9 : Représentation schématique des liaisons chimiques lors du processus d'échange ionique.

Figure 2.10 : Illustration schématique de l'échange ionique purement thermique où le dépôt est en phase gazeuse (vapeur de sel).

Figure 2.11 : Echange ionique $Ag^+ - Na^+$ assisté par champ électrique.

Figure 2.12 : Profil de contraintes de l'échange ionique et le double échange ionique.

Figure 2.13 : Vue de la particule de NiS.

Figure 2.14 : Une inclusion de sulfure de nickel (NiS) ayant subie une transformation de phase dans le verre et observée au microscope polarisant.

Chapitre 3

Figure 3.1 : Spectrophotomètre utilisé.

Figure 3.2 : Four électrique utilisé pour le recuit des échantillons.

Figure 3.3 : Four électrique utilisé pour les traitements thermochimiques des échantillons.

Figure 3.4 : Duromètre ZHU 2.5.

Figure 3.5 : Microscope optique utilisé.

Figure 3.6 : Le spectromètre de fluorescence X.

Figure 3.7 : Schéma d'une empreinte Vickers avec les fissures radiales induites en surface par l'indenteur Vickers.

Figure 3.8 : Montage utilisé pour la photoélasticimétrie.

Chapitre 4

Figure 4.1 : Courbes charge - décharge d'un essai d'indentation instrumentée avec une charge de 5N réalisées sur le verre traité à 480 °C à différents temps d'immersion dans KNO_3 .

Figure 4.2 : la transmission optique des verres dans la région visible entre les longueurs d'onde de 360 et 700 nm.

Figure 4.3 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation des échantillons traités dans le bain KNO_3 à différents temps d'immersion.

Figure 4.4 : Variation de la macrodureté Vickers en fonction de la charge d'indentation des échantillons traités à différents temps d'immersion dans le bain de KNO_3 .

Figure 4.5 : Evolution de la pénétration résiduelle en fonction de la charge d'indentation pour différents états du verre traité.

Figure 4.6 : Les énergies de déformation élastique et plastique lors de l'indentation instrumentée.

Figure 4.7 : Variation de l'énergie de déformation de différents états de verre en fonction de la charge.

Figure 4.8 : Variation du module de pénétration élastique de différents états de verre en fonction de la charge d'indentation.

Figure 4.9 : Evolution de la ténacité des échantillons en fonction du temps de traitement par échange ionique pour différentes charges d'indentation.

Figure 4.10 : Variations de la concentration molaire du potassium et du sodium en surface après le processus d'échange ionique.

Figure 4.11 : Rapport molaire des échantillons traités par échange ionique pendant différents temps d'immersion dans le sel de KNO_3 fondu.

Figure 4.12 : Variation du rapport de l'échange ionique pendant différents temps d'immersion dans le KNO_3 fondu.

Figure 4.13 : Coefficient d'inter-diffusion dans le verre en fonction de la concentration de K_2O à différentes temps d'immersion.

Figure 4.14 : Variation du coefficient d'inter-diffusion (D) en fonction du temps d'immersion dans le bain.

Figure 4.15: Les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons traités durant les différents temps.

Figure 4.16: Variation de l'indice de polymérisation en fonction du temps de traitement des échantillons.

Figure 4.17 : Evolution des longueurs des fissures radiales (2C) en profondeur des échantillons traités pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h indenté avec différentes charges d'indentation.

Figure 4.18 : Evolution de la dureté Vickers en profondeur des échantillons traités pendant différents temps.

Figure 4.19: Variation du module de pénétration élastique en profondeur des échantillons traités pendant différents temps.

Figure 4.20: Evolution de la ténacité après décapages chimiques successifs des échantillons traités pendant différents temps d'immersion en fonction de la charge d'indentation.

Figure 4.21 : Images prises au microscope des empreintes Vickers obtenues avec une charge d'indentation de 5N sur des échantillons traités pendant différents temps (grossissement 20X) et décapés à l'acide HF à différentes profondeurs.

Figure 4.22 : Profils de la concentration molaire du potassium en profondeur des échantillons traités à différents temps d'immersion dans le sel de nitrate de potassium fondu.

Figure 4.23 : Contraintes de compression superficielles induites dans des échantillons trempés chimiquement à différents temps et différentes charges d'indentation.

Figure 4.24 : Profil des contraintes de compression résiduelles en profondeur des échantillons traités pendant divers temps de traitement.

Figure 4.25 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 5N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.26 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 10N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.27 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 15N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.28 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 20N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.29 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec les charges 5N, 10N, 15N et 20N respectivement en fonction du temps de stockage, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.30 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

Figure 4.31: Variation de la dureté Vickers, en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique, pour des échantillons indentés avec différentes charges.

Figure 4.32: Evolution du module de pénétration élastique en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique et indentés avec différentes charges.

Figure 4.33: Variation de la ténacité en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique et indentés avec différentes charges.

Figure 4.34 : Variations de la concentration molaire du potassium et du sodium en surface après le processus du double échange ionique.

Figure 4.35 : Variation du rapport molaire des oxydes alcalins des différents verres traités par le double échange ionique.

Figure 4.36: Les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons traités durant les différents temps de l'échange et le double échange ionique.

Figure 4.38 : Evolution des longueurs des fissures radiales (2C) en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min avec différentes charges d'indentation.

Figure 4.39 : Evolution de la dureté Vickers (HV) en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10 min, 20 min et 30 min avec différentes charges d'indentation.

Figure 4.40: Variation de la ténacité en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10 min, 20 min et 30 min avec différentes charges d'indentation.

Figure 4.41 : Images prises au microscope des empreintes Vickers obtenues avec une charge d'indentation 5N sur des échantillons traités par le double échange ionique pendant différents temps (grossissement 20X) et décapés à l'acide HF à différentes profondeurs.

Figure 4.42 : Profils de la concentration molaire du sodium en profondeur des échantillons traités par le double échange ionique à différents temps d'immersion dans le bain fondu du mélange KNO_3 et NaNO_3 avec un rapport (1,8/1).

Figure 4.43 : Variation des contraintes de compression résiduelles superficielles des verres traités par le double échange ionique pendant différent temps de traitement en fonction de la charge d'indentation.

Figure 4.44 : Variation des contraintes de compression résiduelles des verres traités par le double échange ionique pendant différents temps de traitement induite par différentes charge d'indentation en fonction de la profondeur.

Figure 4.45 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 5N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.46: Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 10N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.47 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 15N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.48 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 20N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.49 : Empreintes Vickers du verre traité par échange ionique pendant 20h suivie par un traitement de double échange ionique durant 10min et leurs isochromes obtenues avec les charges 5N et 10N en fonction du temps de stockage, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Figure 4.50 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités par échange ionique pendant 20h suivie par un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

Figure 4.51 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités par échange ionique pendant 30h suivie par un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

Figure 4.52 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités par échange ionique pendant 40h suivie par un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

Liste des tableaux

Chapitre 3

Tableau 3.1 : La composition chimique du verre utilisé en pourcentages massiques et molaires.

Tableau 3.2 : Propriétés physiques et thermoélastiques moyennes du verre silico-sodo-calcique utilisé.

Tableau 3.3: Caractéristiques usuelles des deux sels KNO_3 et $NaNO_3$.

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Valeurs de la transmission optique des verres traités par échange ionique suivis d'un recuit (à 530 °C pendant 1h) et sans recuit.

INTRODUCTION GENERALE

Les contraintes résiduelles sont souvent présentes dans tous les matériaux. Elles sont des contraintes mécaniques internes qui existent en absence de forces externes et elles sont en équilibre sur toute la section transversale du matériau et contribuent à son énergie potentielle. Ces contraintes résiduelles peuvent provenir de contraintes thermiques, qui résultent d'un refroidissement rapide, non homogène, à partir de l'état fondu [ROUA 07].

Les contraintes résiduelles dans les matériaux vitreux ont reçu une grande attention des scientifiques et des industriels. Selon la situation, elles peuvent être bénéfiques ou nuisibles. Elles sont avantageuses comme par exemple celles de compression qui sont introduites intentionnellement pour améliorer les performances mécaniques des produits en empêchant la propagation des fissures superficielles [CHUC 09, MAHM 13]. D'autres sont nuisibles comme dans le cas des contraintes résiduelles de tension causant la rupture des objets [MAHM 13].

Dans les matériaux fragiles, les contraintes résiduelles existent soit lors de la fabrication ou par la suite dues à des traitements. Tout processus de fabrication ou de façonnage de verre se traduit par des gradients de température dans les produits verriers causant ainsi des contraintes résiduelles. Indépendamment de la cause des contraintes résiduelles, celles-ci jouent un rôle important dans la fonctionnalité d'un composant. Pour cela, la connaissance des différentes techniques de mesure et d'évaluation des contraintes résiduelles est nécessaire pour déterminer leurs importances mais chaque méthode a ses limites.

Habituellement, les mécanismes de contact aigus, tels que ceux qui se produisent lors de l'indentation Vickers, sont importants dans l'étude des propriétés mécaniques du verre et des matériaux fragiles en général, en raison de la nature des dommages causés sur la surface de l'objet. Comme les défauts naturels sont difficiles à localiser, ces défauts d'indentation peuvent être utilisés pour simuler le comportement des défauts superficiels naturels.

Le verre ne cesse de progresser et de prendre de plus en plus une place importante dans notre vie. Des lames de couteaux préhistoriques aux fibres de verre actuelles, l'homme a toujours tiré profit de ses propriétés singulières [YOUN 11].

Malgré les nombreux atouts des verres, la fragilité cause leur essentiel problème. Combiné à la présence des microfissures superficielles, qui jouent le rôle de concentrateurs de contraintes favorisant leur propagation, elles conduisent ainsi à sa rupture. L'échange ionique permet de

neutraliser ces microfissures par la création de contraintes résiduelles de compression qui ont tendance à les fermer et à stopper leur propagation. Alors que le double échange ionique conduit à d'importantes contraintes résiduelles de compression juste au-dessous de la surface du verre, plutôt qu'à la surface, c'est-à-dire juste au niveau des fronts de fissures.

L'objectif de notre travail est l'étude des contraintes résiduelles, dans les verres silico-sodo-calcique, générées un traitement d'échange ionique et de double échange ionique. Dans cette étude, nous avons utilisé deux méthodes pour les évaluer ; la première est quantitative avec la technique d'indentation instrumentée, en utilisant différentes charges d'indentation, alors que la deuxième technique est qualitative à savoir la photoélasticimétrie. Nous avons choisi le verre silico-sodo-calcique comme matériau transparent. Ce verre a subi deux types de traitement : l'échange ionique et le double échange ionique.

La présente thèse est subdivisée en quatre chapitres :

- Les deux premiers chapitres sont d'ordre bibliographique. Le premier est consacré aux contraintes résiduelles, les différentes techniques pour les déterminer ainsi qu'aux méthodes de mesure des contraintes résiduelles dans le verre. Le deuxième chapitre est consacré au matériau « verre » et les contraintes résiduelles dans ce matériau.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les matériaux et les techniques expérimentales utilisés.
- Le chapitre quatre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Le travail s'achève par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 :

Les Contraintes

Résiduelles

Chapitre 1 : Les contraintes résiduelles

1.1-Introduction

Les contraintes résiduelles sont connues par l'homme depuis le début de la civilisation. En effet, la fabrication des produits en argile cuite était en fait un art qui maintenait l'équilibre entre la réduction du gradient de contraintes résiduelles et l'obtention de la forme désirée des produits rigides. Aujourd'hui encore, la présence des contraintes résiduelles impose leur connaissance dans la conception de nombreux composants, que ce soit dans un vaisseau spatial ou d'un petit circuit intégré [CHEN 07].

Egalement, les propriétés des structures d'ingénierie telles que la fatigue, la corrosion, la distorsion, la stabilité des dimensions, la résistance et la rupture fragile sont affectées par les contraintes résiduelles de façon significative. Les contraintes résiduelles jouent un rôle important dans de nombreux processus de défaillance des matériaux.

En raison de ces rôles, la connaissance des contraintes résiduelles est nécessaire pour une meilleure prédiction de toute défaillance des structures.

1.2.1- Notion des contraintes

Lorsqu'un solide est soumis à une charge externe mécanique et/ou thermique, il change de forme et de dimensions. Ces changements géométriques sont décrits quantitativement par des déplacements et des déformations. Les charges externes sont transmises à l'intérieur du matériau par des forces agissant entre les éléments à travers des sections et des interfaces imaginaires. Ces interactions sont décrites quantitativement par les contraintes (composantes de la force par unité de surface) et font l'objet des disciplines de la statique ou de la dynamique [ABEN 93, KORS 17].

Les états de contraintes résiduelles dans des corps solides de formes arbitraires sont habituellement complexes et difficiles à décrire, car dans le cas général, ils doivent être représentés par les six composantes du tenseur de contraintes variant en fonction de trois variables spatiales. Il est pratiquement impossible d'imaginer une procédure expérimentale qui fournirait facilement et régulièrement ce niveau de détail. Quoi qu'il en soit, l'interprétation de données ponctuelles en termes de six composantes indépendantes est susceptible de présenter un sérieux défi pratique [KORS 17].

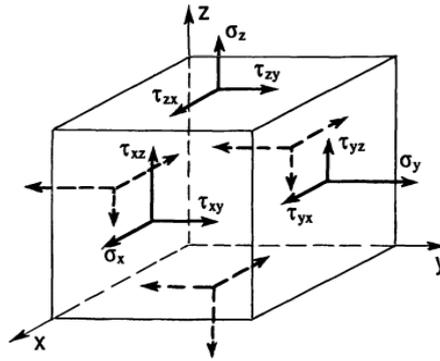


Figure 1.1 : Représentation des contraintes [ABEN 93].

1.2.2- Définition des contraintes résiduelles

Les deux termes « contraintes internes » et « contraintes résiduelles » sont couramment utilisés mais ne sont pas synonymes ; plutôt, ils sont applicables à des moments différents dans la vie du matériau. Une partie des contraintes internes ont été libérées ou se sont relaxées ; donc les contraintes résiduelles sont les contraintes restantes [ROUA 07].

Le terme « contraintes résiduelles » désigne le champ de contraintes lorsqu'elles demeurent dans les matériaux après l'élimination de la charge extérieure, après fabrication ou déformation plastique etc..., au repos et à l'équilibre avec son environnement [HUTC 92, ABEN 93, CHEN 07, MAHM 13]. Les contraintes résiduelles ne peuvent jamais survenir uniquement en raison de déformations élastiques, mais sont causées par des déformations permanentes inélastiques, par des contraintes supplémentaires, par des procédures de coupe et d'assemblage, etc... [KORS 17].

1.3-Classement des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dépendent des propriétés du matériau et des conditions de mise en œuvre. Selon l'échelle relative des contraintes résiduelles par rapport aux dimensions du matériau, on trouve : des contraintes résiduelles micro et macro [SIEG 82, HUTC 92, ROUA 07]. Les macro-contraintes résiduelles varient lentement à l'échelle de la microstructure des matériaux, tandis que les micro-contraintes résiduelles varient à l'échelle microstructurale [HUTC 92].

1.3.1- Les micro-contraintes résiduelles

Les micro-contraintes sont les différences entre les contraintes réelles présentes et la valeur des macro-contraintes, également ces micro-contraintes résultent de différentes

propriétés physiques des deux phases telles que les différences dans les coefficients de dilatation, un comportement différent lors de la déformation plastique, ou des différences des constantes élastiques de deux phases [HUTC 92]. Aussi, l'origine possibles des micro-contraintes résiduelles est l'anisotropie locale élastique dans les matériaux poly-cristallins qui est due aux différences dans les constantes élastiques et les coefficients de dilatation thermique des phases constitutives dans les matériaux multi-phases, aussi la non homogénéité de cisaillement plastique à l'intérieur des phases et la déformation non uniforme entre les phases [SIEG 82, ROUA 07].

Dans un matériau isotrope (à l'échelle macroscopique), les micro-contraintes s'annulent sur des distances qui sont faibles par rapport aux dimensions des composants et leur effet primaire est alors sur les propriétés mécaniques globales [SIEG 82]. Les micro-contraintes sont généralement inhomogènes à l'échelle macroscopique et peuvent également être inhomogènes à l'échelle microscopique, de sorte que les composants du tenseur des micro-contraintes sont différents à tous points du volume de matériau [NOYA 87].

1.3.2-Les macro-contraintes résiduelles

Les macro-contraintes sont généralement le résultat de différentes déformations plastiques dans différentes régions du solide [HUTC 92]. Ces contraintes sont homogènes à l'échelle macroscopique au moins dans une direction [NOYA 87]. Les macro-contraintes résiduelles proviennent généralement de contraintes imposées à un matériau pendant le traitement. Elles résultent des déformations plastiques non homogènes lors d'un chauffage ou d'un refroidissement non uniforme. Aussi, elles proviennent de [SIEG 82, TOTT 02] :

- l'écoulement plastique non uniforme sous l'action d'un traitement externe (grenailage, martelage, le traitement par laser...),
- la déformation de la structure lors du travail des métaux (traitement thermique),
- l'hétérogénéité d'ordre chimique ou cristallographique (nituration ou cémentation),
- les divers traitements de surface (émaillage, nickelage, chromage, revêtement PVD et CVD),
- les différences de coefficients de dilatation,
- l'incompatibilité mécanique des différents composants des matériaux composites (matériaux composites à matrice métallique et organique, des revêtements en céramique).

Les macro-contraintes affectent les caractéristiques physiques et mécaniques du matériau et doivent être prises en considération lors de la conception des structures. La technologie des verres inorganiques tire profit de ces contraintes afin d'améliorer la performance des produits verriers [SIEG 82].

1.4- Avantages et inconvénients des contraintes résiduelles

1.4.1- Avantages

Les contraintes résiduelles sont devenues un facteur important dans le domaine de l'intégrité structurelle des objets [MAHM 13]. Il est bien connu, que les contraintes résiduelles de compression sont intentionnellement introduites pour améliorer les propriétés mécaniques afin d'empêcher l'amorçage et la propagation des fissures améliorant ainsi la durée de vie en fatigue de l'objet. D'autre part, les contraintes résiduelles sont soumises à des modifications pendant la charge thermique et mécanique de l'objet, par divers mécanismes liés à la plasticité indépendante du temps [CHUC 09, MAHM 13]. En effet, la trempe thermique augmente considérablement la résistance au choc, puisqu'elle place la surface extérieure du matériau en état de compression [ROUA 07]. Indépendamment de l'origine des contraintes résiduelles, elles jouent un rôle important dans la fonctionnalité du composant [CHUC 09]. Aussi, les contraintes résiduelles ont un effet significatif sur les propriétés optiques et mécaniques du matériau [ROUA 07].

1.4.2- Inconvénients

Généralement, les contraintes résiduelles de tension posent des problèmes pouvant générer de nombreux phénomènes indésirables sur la durée de vie en fatigue et provoquent la corrosion sous contrainte et la propagation des fissures dans les matériaux [MAHM 13].

Les macro-contraintes résiduelles affectent le comportement physique et mécanique du matériau [ROUA 07]. La connaissance exacte de la distribution de ces contraintes résiduelles est essentielle dans la conception des structures d'ingénierie car des défaillances inattendues sont inévitables partout où de telles contraintes sont ignorées [MAHM 13]. Ces contraintes mènent aussi à des ruptures prématurées lorsqu'elles sont superposées aux contraintes additionnelles provoquées par des forces extérieures ou des effets d'environnement. Elles affectent aussi la stabilité dimensionnelle du matériau, provoquant ainsi un retrait non uniforme [ROUA 07].

En outre, la prévision des contraintes résiduelles est trop difficile en raison de leur dépendance à de nombreux paramètres lors du processus de fabrication (et à leur durée de vie antérieure). La détermination des contraintes résiduelles constitue une étape décisive dans la conception des pièces d'ingénierie et dans l'estimation de leur durée de vie sous charges de service. Par conséquent, si les contraintes résiduelles ne sont pas connues, elles peuvent provoquer une défaillance imprévue lorsqu'elles sont combinées à des contraintes appliquées lors de l'utilisation de l'objet [MAHM 13].

1.5- Techniques de mesure et d'évaluation des contraintes résiduelles

Compte tenu de leur importance, il n'est pas étonnant qu'il y ait eu un intérêt dans le développement des méthodes de mesure des contraintes résiduelles [NOYA 87]. Les méthodes expérimentales diffèrent par le niveau de la précision et du détail avec lequel les contraintes résiduelles peuvent être évaluées : certaines ne sont que qualitatives, tandis que d'autres fournissent des informations très détaillées qui sont résolues en termes d'emplacement et d'orientation spatiale [KORS 17].

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales pour déterminer les contraintes résiduelles dans les structures d'ingénierie. Ces méthodes peuvent être classées en techniques destructives, demi-destructives et non destructives [MAHM 13, KORS 17]. Chaque méthode a ses limites. Par exemple, les techniques de diffraction des rayons X ne peuvent être appliquées efficacement qu'aux matériaux cristallins. Les méthodes biréfringentes ou la technique de photoélasticimétrie sont limitées aux matériaux transparents, et les applications de jauges de contrainte électriques sont limitées dans leur capacité à distinguer les contraintes résiduelles des contraintes totales [CHUC 09].

1.5.1- Techniques destructives

Cette approche est donc étroitement liée directement à la définition conventionnelle de contrainte. La quantification de la déformation ou du déplacement provoquée, peut être utilisée en combinaison avec la modélisation numérique pour recalculer les contraintes résiduelles initialement présentes dans le matériau. Les techniques expérimentales qui s'appuient sur cette approche incluent la méthode du trou forant et de contour, avec une résolution typique dans la gamme des fractions de millimètres pouvant être atteinte [KORS 17].

1.5.1.1- Méthode de contour

La méthode de contour est une méthode relativement nouvelle et puissante. Cette méthode destructive de mesure des contraintes résiduelles a une haute résolution et peut être utilisée pour une grande variété de matériaux et pour de grands composants. Par contre, la technique de la diffraction des rayons X est relativement insensible aux petits changements dans la chimie des matériaux. La performance de la méthode du contour a été appliquée sur une soudure en acier pour mesurer la distribution des contraintes complexes en 2D dans la direction de la soudure [PRIM 01, MAHM 13] ; le principe de la méthode est le suivant :

- 1- Considérons une plaque contenant une répartition des contraintes résiduelles [KORS 17].
- 2- La partie expérimentale qui est suivie par une simulation numérique. Dans la méthode du contour, la pièce est coupée en deux [MAHM 13] avec un minimum de perturbation. En raison de la présence des contraintes résiduelles, la surface libre nouvellement créée sera déformée. Une carte de contour de la hauteur de la surface est réalisée à l'aide du profilomètre [KORS 17].
- 3- La contrainte résiduelle libérée lors de la coupe correspond à la traction répartie nécessaire pour apporter le contour à plat, les contours relaxés des nouvelles surfaces sont mesurés. Il peut être trouvé en imposant les déplacements mesurés des deux surfaces est appliqué à la surface de coupe du corps en tant que conditions aux limites avec le signe négatif à l'intérieur d'un modèle par éléments finis [MAHM 13, KORS 17].

1.5.1.2- Enlèvement de la couche ou méthode de la flèche

Elle est appelée aussi technique de Treuting et Read [GIRO 01, ROUA 07] puisqu'elle fut, d'abord, introduite par eux pour des produits métalliques puis appliquée par la suite aux polymères amorphes et semi-cristallins [GIRO 01]. Cette méthode est appelée aussi méthode de pelage de couche [ROUA 07]. Un échantillon plan est extrait de la pièce (ce n'est évidemment pas possible sur les pièces de forme complexe). Des couches de 0,03 à 0,5 mm sont successivement retirées de l'échantillon [GIRO 01]. Lorsque des couches minces uniformes sont enlevées à partir d'une surface plane contenant des contraintes résiduelles, la courbure qui est produite pour rétablir l'équilibre des forces qui est perturbé et doit être rétabli par la flexion de la plaque. La courbure dépend de la distribution des contraintes présente d'origine dans la couche qui a été enlevée sur les propriétés élastiques du reste de la plaque. En

effectuant une série de mesures de courbure après l'enlèvement successif des couches, on peut déduire la distribution des contraintes dans la plaque d'origine [PATE 89, GIRO 01, KORS 17].

Cette méthode est délicate à mettre en œuvre, et son principe n'est pas exempt de critique [GIRO 01]. La courbure de l'échantillon peut être mesurée à l'aide de diverses méthodes, notamment la microscopie optique, le balayage laser, les jauges de contrainte ou la profilométrie, dépend de la résolution et de la plage requises et au choix de l'instrument. Les mesures sont généralement effectuées sur des bandes étroites pour éviter la courbure multiaxiale et l'instabilité mécanique. Cette technique a été utilisée avec succès dans le cas des composites polymères, des polymères moulés et les revêtements céramiques sur des substrats métalliques [KORS 17].

1.5.1.3-Trou forant ou perçage d'un trou « Hole Drilling Method »

Cette méthode appelée aussi la dissection [KULA 82], cette technique consiste à percer un trou et à mesurer la relaxation autour du trou (la déformation) avec des jauges de contrainte à résistance électrique. Cette technique est largement utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles, elle est relativement simple, économique, précise, fiable, rapide et polyvalente. L'équipement peut être de laboratoire ou portable [KULA 82, NOYA 87, GIRO 01, SCHA 10].

La technique peut être appliquée à une large gamme de matériaux et de composants. Le principe de la technique consiste à introduire un petit trou (ce trou est souvent tolérable ou réparable) et dans un composant contenant des contraintes résiduelles et à mesurer ensuite les déformations superficielles localement libérées. La contrainte résiduelle peut être ensuite calculée à partir de ces déformations à l'aide de formules et de calculs dérivés de mesures expérimentales et/ou d'analyses par éléments finis [SCHA 10, KORS 17]. La réalisation du trou doit être effectuée avec précaution pour éviter d'introduire de nouvelles contraintes, et pour éviter ou corriger les déformations dues aux effets de concentration des contraintes du trou [KULA 82, NOYA 87]. En outre, le trou lui-même est un concentrateur de contrainte, et cela peut entraîner une déformation plastique locale indésirable, ce qui contribue à la distorsion [KULA 82].

Parce que toute contrainte résiduelle créée par le trou forant affectera les résultats, il est important de choisir une méthode de trou forant appropriée. Cela inclut l'utilisation de forage conventionnel, d'usinage au jet d'abrasif et de turbines à air à grande vitesse.

La profondeur du trou forant est une variante de la technique mise au point pour mesurer les contraintes résiduelles dans les composants à section épaisse. La procédure de base consiste à percer un petit trou de référence dans l'échantillon, puis enlever une colonne de matériau, centrée autour du trou de référence en utilisant une technique de trépanation. Le diamètre du trou de référence est mesuré avec précision sur toute sa longueur avant l'usinage de la colonne. Lorsque la colonne est enlevée, les contraintes se relaxent, le diamètre du trou de référence et les dimensions de la colonne changent ; les dimensions de la colonne et du trou de référence sont ensuite remesurées et les contraintes résiduelles sont calculées à partir des changements dimensionnels causés par l'enlèvement du matériau de la masse de l'échantillon. En utilisant cette technique, la distribution des contraintes résiduelles à travers l'épaisseur peut être mesurée sur des échantillons jusqu'à 100 mm d'épaisseur [WINI 10, KORS 17].

1.5.2- Techniques semi destructive

Ces techniques sont similaires aux techniques destructives, concernant la quantification du changement de déformation induit à la surface. Le fraisage en anneau par faisceau d'ions focalisés à l'échelle nanométrique (FIB) en combinaison avec la corrélation numérique d'images (DIC) permet de quantifier les contraintes résiduelles dans des volumes. Des jauges définissent avec précision les déformations de l'ordre du micron. Une comparaison avec la simulation est nécessaire pour relier la relaxation de la déformation à la contrainte résiduelle préexistante [SONG 11, LUNT 14, KORS 17].

1.5.3- Techniques non destructives

Les méthodes physiques sont non destructives, mais beaucoup d'entre elles sont en grande partie qualitatives. Elles permettent d'évaluer les contraintes résiduelles via la quantification des modifications des paramètres structurels ou physiques, ce qui nécessite une comparaison avec une référence. La précision de ces techniques est donc limitée par la précision des valeurs de référence [KORS 17].

1.5.3.1- Photoélasticimétrie

La photoélasticimétrie est une technique industrielle, d'analyse ou de prévision des contraintes, basée sur le phénomène de la biréfringence ou l'effet photoélastique. Tout matériau solide transparent acquiert une biréfringence locale lorsqu'il est soumis à des sollicitations mécaniques extérieures. La détermination par voie optique des biréfringences créées par

sollicitation mécanique constitue la photoélasticimétrie. L'ensemble des lois physiques décrivant ce phénomène dans sa généralité constitue la photoélasticité [PARA 01].

La technique de photoélasticimétrie a été largement utilisée pour déterminer expérimentalement l'état des contraintes en situation réelle. Cette approche expérimentale a été appliquée à diverses situations de l'analyse des contraintes [AYAT 10]. Cette technique a été utilisée la première fois pour la détermination des contraintes résiduelles dans les verres [ROUA 07]. Le problème majeur de cette technique est de déconvoluer la contribution de l'orientation moléculaire et des contraintes. De plus, il est plus aisé d'obtenir des résultats dans le plan de la pièce que dans l'épaisseur [GIRO 01].

La biréfringence peut être étudiée en analysant la façon dont la polarisation de la lumière est transformée après le passage à travers le matériau. Par exemple, une onde lumineuse polarisée rectilignement pourra ressortir polarisée elliptiquement. Cela s'explique par le fait que les deux composantes de l'onde subissent un retard l'une par rapport à l'autre. Ce retard est directement lié aux contraintes présentes dans le matériau. Donc on peut mesurer les contraintes grâce à cette modification de la polarisation [BREM 04, YOUN 11]. Cette biréfringence vient changer l'état de polarisation en créant un retard de phase, à la manière des lames à retard. Plus les contraintes sont importantes, plus la biréfringence induite est forte [MATT 06]. C'est pourquoi les images obtenues avec de la lumière blanche présentent des irisations colorées [BREM 04].

1.5.3.2- Méthode de diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X pour la détermination des contraintes résiduelles mesure essentiellement les angles auxquels l'intensité maximale de diffraction se produit lorsqu'un échantillon cristallin est irradié par des rayons X [NOYA 87]. La diffraction utilise la relation simple qui est la loi de Bragg entre le paramètre de distance inter réticulaire du réseau d et les longueurs d'onde λ .

La distance inter réticulaire d est trouvée expérimentalement en fixant l'un des deux paramètres E ou θ , et en variant l'autre pour trouver un pic. Par conséquent, deux principales méthodes expérimentales de diffraction sont utilisées, la dispersion angulaire (monochromatique, $\lambda =$ constante) ou la dispersion d'énergie (faisceau blanc, $2\theta =$ constante). Des informations très détaillées peuvent être extraites grâce à l'interprétation simultanée de multiples pics de diffraction [KORS 17]. Cette méthode a lieu à partir d'une fine couche de surface ($\approx 20\mu\text{m}$) et détermine la somme des contraintes micro et macro. Bien que la mesure en utilisant cette méthode nécessite une connaissance et une compréhension de leur origine [NOYA 87].

1.5.3.3- Méthode magnétique

Ces dernières années beaucoup des travaux ont été menés pour la mesure des contraintes résiduelles dans les matériaux ferromagnétiques en utilisant les champs magnétiques appliqués. Les méthodes magnétiques sont classées en deux techniques :

- Les techniques magnétiques actives : un champ magnétique est appliqué au matériau et des variations de paramètres de champ telles que la perméabilité, l'hystérésis et l'émission magnétique sont utilisés pour tirer des conclusions sur les contraintes résiduelles. Les techniques magnétiques actives utilisent généralement des champs de hautes intensités et de basses fréquences pour amener le matériau à un état de saturation et offrent ainsi une assez bonne pénétration.
- Les techniques magnétiques passives : l'intensité du champ magnétique à la surface du matériau est mesurée sans application préalable d'un champ magnétique. Les techniques magnétiques passives telles que la mémoire magnétique métallique (MMM) utilisent les variations du champ de fuite magnétique autonome (SMFL) d'un matériau ferromagnétique dues à des discontinuités géométriques telles que des fissures et des dislocations à haute densité, formées en présence de champs magnétiques ambiants. Ces variations reflètent l'historique des contraintes résiduelles du matériau [WILS 07, ROSK 12].

1.5.3.4- Méthode ultrasonore

Une autre technique qui suscite actuellement un grand intérêt est basée sur la propagation des ondes acoustiques [NOYA 87]. Cette technique est facile et relativement peu coûteuse, utilisée récemment dans certaines applications industrielles [JAVA 13]. La plupart des solides sont anharmonique ; quand une contrainte est appliquée, il y a un changement dans les constantes élastiques par conséquent, la vitesse de propagation des ondes est modifiée par les contraintes [KULA 82].

La mesure des contraintes par ultrasons est basée sur la relation linéaire entre la vitesse de l'onde ultrasonore et la contrainte du matériau [JAVA 13]. Les variations de la vitesse des ondes ultrasonores dans un matériau sont directement affectées par la grandeur et la direction des contraintes présentes. Les changements de vitesse étant faibles et sensibles à la texture du matériau (alignement du grain), il est souvent plus pratique de mesurer les temps de passage. Comme les changements de vitesse dépendent du champ de contrainte sur l'ensemble du trajet ultrasonique, la résolution spatiale est faible. Les coefficients acousto-élastiques nécessaires

aux analyses sont généralement calculés à partir des essais de calibrage. Bien que les méthodes ultrasonores fournissent une mesure des contraintes résiduelles macroscopiques sur un grand volume du matériau, la présence de texture dans le matériau limite souvent leur résolution spatiale. Néanmoins, elles peuvent être mesurées dans la partie majeure du matériau et sont donc bien adaptés aux opérations de contrôle de routine [KORS 17].

1.5.3.5- Méthode d'effet Raman

L'effet Raman implique l'interaction de la lumière avec la matière. La lumière laser incidente fait vibrer les liaisons entre les atomes. L'analyse de la lumière diffusée, appelée spectre Raman, révèle des informations essentielles sur l'état physique et la structure chimique d'un échantillon. Cette technique présente une résolution spatiale élevée. Les lignes Raman ou de fluorescentes se décalent linéairement avec les variations de la contrainte hydrostatique. Cette méthode a une résolution spatiale de l'ordre micrométrique. A l'aide du microscope optique, la zone à étudier est facilement sélectionnée, elle offre aussi la possibilité d'obtenir des informations de la sub-surface. Cette méthode trouve une large application dans les matériaux transparents [ZHU 06, KORS 17].

1.6- Mesure des contraintes résiduelles dans le verre

1.6.1- Mesure des contraintes résiduelles par l'indentation Vickers

Les méthodes d'indentation ont été proposées depuis les années 1930 comme un moyen de mesure des contraintes résiduelles en surface [CHUC 09, YOUN 11], en raison de leur simplicité inhérente et de l'utilisation des appareils d'essai de dureté. Elle est très attrayante en tant que technique d'évaluation des contraintes résiduelles en surface [KARL 10]. Les contraintes résiduelles de tension peuvent être estimées en comparant l'effort de rupture des échantillons soumis à une contrainte à celui des échantillons non contraints [CHUC 09, YOUN 11]. Parmi les différentes méthodes où l'indentation Vickers est utilisée, il existe les possibilités suivantes :

- La méthode consiste à appliquer des indentations avec un indenteur pyramidal. La figure 1.2 représente la déformation ainsi que les fissures médianes de dimensions caractéristiques C (profondeur sous la surface) et C' (fissure de surface) qui se développent après suppression de la charge. La mesure comparative des longueurs des fissures radiales dans les états contraints et non contraints donnent des informations sur l'état des contraintes résiduelles [MARS 77].

Une simple analyse de la mécanique de la rupture permet d'établir une base quantitative pour cette technique. Le facteur d'intensité de contrainte pour la configuration des fissures de type half-penny de la figure 1.2 peut s'écrire comme la somme de 2 termes :

$$K = \frac{\aleph P}{C^{3/2}} - 2m\sigma_c(C/\pi)^{1/2} \quad (1.1)$$

Dont le premier terme, représente la force de l'indentation sur la fissure, \aleph est une constante de contact sans dimension qui englobe les détails du contact indenteur/échantillon. Le second terme, représente la force de résistance résiduelle, m est un facteur de modification sans dimension dont la valeur est l'unité lorsque les effets de la surface libre et des gradients de contraintes sur la profondeur de la fissure sont négligés. La fissure reste en équilibre stable au cours de sa croissance si elle satisfait à la condition :

$$K = K_c = \text{constante} \quad (1.2)$$

K_c est un paramètre du matériau.

En combinant l'équation 1 et 2, nous obtenons une relation avec P et C comme variables et K_c , m et \aleph des constantes de l'essai. Parmi ces constantes, les deux premières doivent être trouvées par des moyens indépendants, mais \aleph peut être déterminé directement à partir d'essais de calibrage sur une plaque non contrainte. L'équation d'équilibre général peut donc s'écrire comme suit :

$$\left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)_{\sigma_c} = \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)_0 (1 + 2m\sigma_c C^{1/2}/\pi^{1/2}K_c) \quad (1.3)$$

Avec : $\left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)_0 = \frac{K_c}{\aleph} = \text{constante}$. La linéarisation de $\left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)_{\sigma_c}$ avec $C^{1/2}$ permettrait d'obtenir alors la contrainte σ_c de la pièce contrainte (trempée) à partir de la pente de la droite. La contrainte de compression est calculée selon la formule :

$$\sigma_c = \frac{\left(\frac{P}{C^{3/2}} - \frac{P}{C_0^{3/2}}\right)\sqrt{\pi}K_{IC}}{2mC^{1/2}\left(\frac{P}{C_0^{3/2}}\right)} \quad (1.4)$$

Avec :

P est la charge d'indentation appliquée, C : la demie longueur des fissures radiales du verre traité, C_0 : la demie longueur des fissures radiales du verre non traité, K_{IC} est la ténacité et m : constante (m égale à 1) [MARS 77].

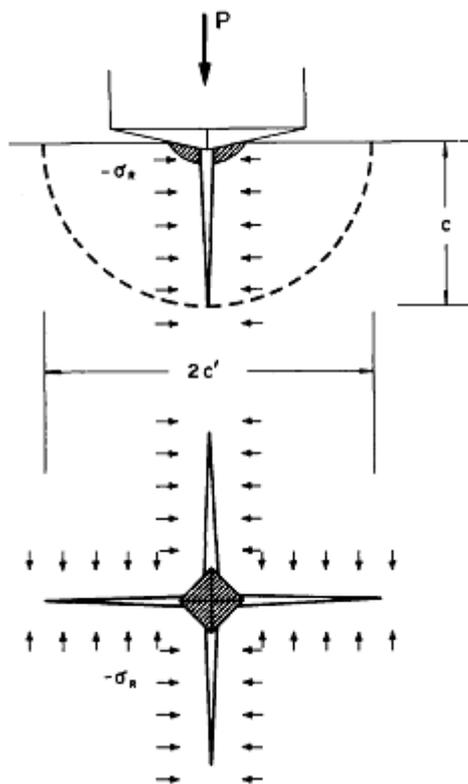


Figure 1.2 : Modèle de rupture associé à l'empreinte Vickers sur la surface du verre trempé, montrant les vues dans la section (en haut) et dans le plan (en bas)

[MARS 77].

- Quand une indentation Vickers est réalisée avec une charge modérée sur la surface du verre, une empreinte permanente est formée. Des fissures orientées radialement sont initiées à partir des coins de l'empreinte. En outre, un champ de contraintes résiduelles est créé autour de l'empreinte. Si une deuxième indentation est placée à proximité de la première indentation (Figure 1.3), les fissures modèles et la longueur des fissures de la seconde indentation seront affectées par le champ de contraintes résiduelles de la première empreinte. La longueur des fissures de la deuxième indentation dépendra de la position de la deuxième empreinte relativement à la première indentation [KAIY 94, KAIY 95, KAIY 98, YOUN 11]. Dans le but de calculer les contraintes résiduelles autour de la première empreinte, premièrement nous considérons d'abord que la deuxième indentation est effectuée sur un matériau non contraint. Dans ce cas, nous admettons que :

$$K_c = X_r \frac{P}{C_0^{3/2}} \quad (1.5)$$

K_c est le facteur d'intensité de contrainte au front de la fissure d'indentation, P est la charge d'indentation, C_0 la longueur de la fissure à cette charge alors que X_r est une constante sans dimension qui est liée au rapport du module d'élasticité à la dureté (E/H).

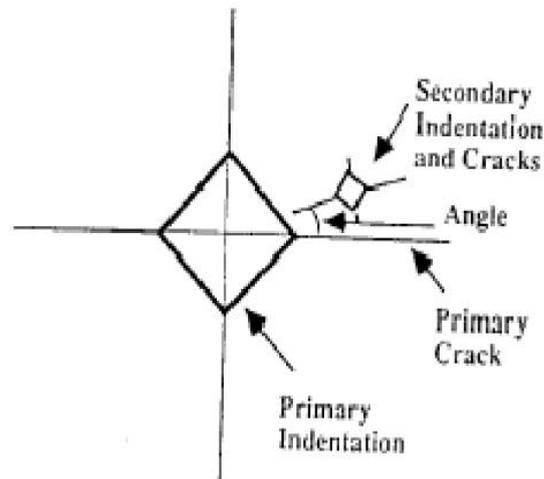


Figure 1.3 : Schéma de principe de mesure des contraintes résiduelles par indentation. Les indentations secondaires sont placées à différentes positions dans le demi-quadrant limité par les deux fissures radiales primaires [KAIY 94, KAIY 95].

Dans le cas où la deuxième indentation sera effectuée dans un milieu contraint au voisinage d'une première empreinte, la longueur de la fissure de cette deuxième indentation prend la valeur C_1 au lieu de C_0 ($C_0 < C_1$) à cause de l'effet de la contrainte résiduelle extensive σ_r de la première indentation, ou prend la valeur C_2 ($C_0 > C_2$) à cause de l'effet de la contrainte résiduelle compressive σ_c de la première indentation. Encore, si le facteur d'intensité de contrainte au niveau du front de la fissure est supposé toujours égal à K_c (figure 1.4), l'équation précédente devient alors :

$$K_c = X_r \frac{P}{C_1^{3/2}} + \sigma_r \varphi C_1^{1/2} \quad (1.6.a) \text{ Pour la contrainte extensive}$$

$$K_c = X_r \frac{P}{C_2^{3/2}} - \sigma_c \varphi C_2^{1/2} \quad (1.6.b) \text{ Pour la contrainte compressive}$$

Où : φ est une autre constante liée à la géométrie de la fissure et les conditions de chargement. Par simplification, nous aurons : $\varphi = \sqrt{\pi}$. En substituant la valeur de X_r de la relation (1.6.a et b) et après réarrangement de l'équation (1.6.a et b) pour σ_r ou σ_c , on obtient :

$$\sigma_r = K_c \frac{1-(c_0/c_1)^{3/2}}{\varphi c_1^{1/2}} \quad (1.7.a) \text{ Pour la contrainte extensive}$$

$$\sigma_c = -K_c \frac{1-(c_0/c_2)^{3/2}}{\varphi c_2^{1/2}} \quad (1.7.b) \text{ Pour la contrainte compressive}$$

Les deux relations (1.7.a) et (1.7.b) peuvent ensuite être utilisées pour le calcul des contraintes résiduelles, à chaque point autour de la première empreinte, uniquement par la mesure des changements de la longueur des fissures de la seconde indentation [KAIY 94, KAIY 95, KAIY 98, YOUN 11]. Ces derniers ont trouvé que le champ de contraintes résiduelles du verre silico-sodo-calcique est composé de :

- Contraintes tangentielles extensives qui font propager les fissures radiales,
- Contraintes radiales compressives qui ont tendance à fermer les fissures radiales dans la direction tangentielle.

Cette méthode est utilisée aussi dans le cas des matériaux opaques, elle peut être étendue à beaucoup d'autres cas, tels que les champs de contraintes causés par une inclusion, une fibre, un trou ou des contraintes internes dans les composites céramiques laminaires [KAIY 94, KAIY 95].

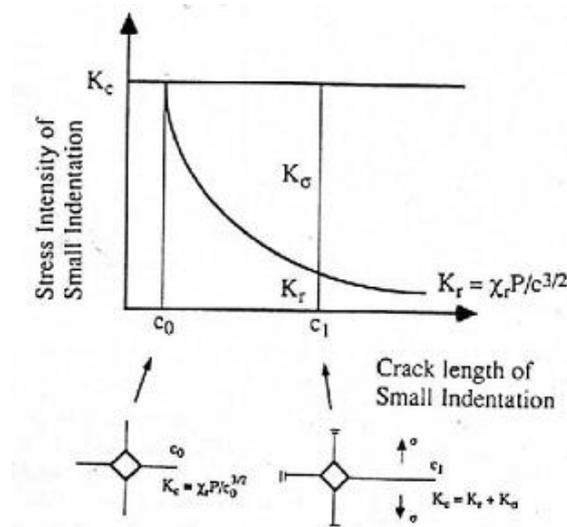


Figure 1.4 : Schéma montre la base de l'analyse. Le facteur d'intensité de contrainte au front de la fissure est toujours K_c [KAIY 94].

1.6.2- Mesure des contraintes résiduelles par photoélasticimétrie

Lorsque le verre est soumis à des contraintes mécaniques, ses atomes se rapprochent selon la direction du cas de la contrainte de compression et s'éloignent selon la direction du cas

de la contrainte de traction. En outre, par suite des déplacements relatifs des atomes, leurs nuages électroniques se déforiment selon les directions des contraintes principales (Figure 1.5). Le verre sous contrainte est ainsi, pour ces deux raisons, devenu anisotrope. Son indice de réfraction change selon l'angle que fait la direction du vecteur électrique de l'onde lumineuse avec la direction de la contrainte. L'amplitude Δn de cette variation s'appelle « biréfringence » :

$$\Delta n = C (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (1.8)$$

Avec : σ_1 et σ_2 sont les contraintes principales, C est la constante de photoélasticité ou constante de Brewster. C varie selon la composition chimique du verre. Pour la silice, $C = 3,25 \text{ TPa}^{-1}$ et pour le verre silico-sodo-calcique, $C = 2.60 \text{ TPa}^{-1}$. La biréfringence du verre disparaît lorsque les contraintes qui l'ont produite sont supprimées. Son intensité reste toujours faible quelques 10^{-4} au maximum [BART 05].

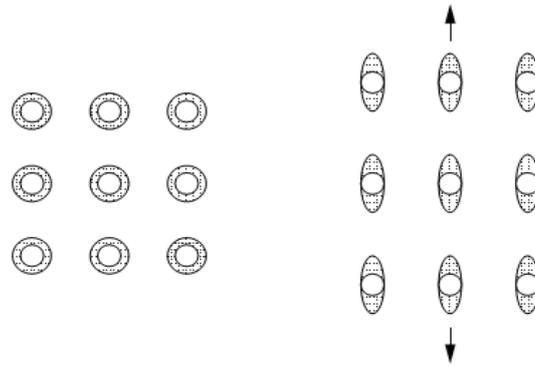


Figure 1.5 : Changement des distances interatomiques et déformation des nuages électroniques dans un solide soumis à une contrainte mécanique de traction [BART 05].

En se basant sur le principe de la photoélasticimétrie, dans le cas du verre, plusieurs méthodes sont utilisées soit pour la visualisation ou la mesure des contraintes résiduelles. Nous citons :

- ARORA et al [AROR 79] : Ils ont utilisé la lumière polarisée pour la visualisation des empreintes de Vickers sur un verre silico-sodo-calcique (à gauche) et à la silice (à droite) (figure 1.6), ils ont trouvé que les contraintes résiduelles induites par l'indentation Vickers dans un verre de silice sont plus petites que celles du verre silico-sodo-calcique. Dans cette figure, le contraste optique des fissures médianes/radiales (M) est supérieur à celle des fissures coniques (C) ou des fissures latérales (L), en raison de leur orientation proche du bord par rapport au faisceau lumineux. Il a été trouvé une largeur de champ de $600 \mu\text{m}$ [AROA 79]. La visualisation du champ de contraintes est possible,

à l'aide de deux filtres polarisants. C'est ce principe que nous avons utilisé dans la partie pratique du présent travail.

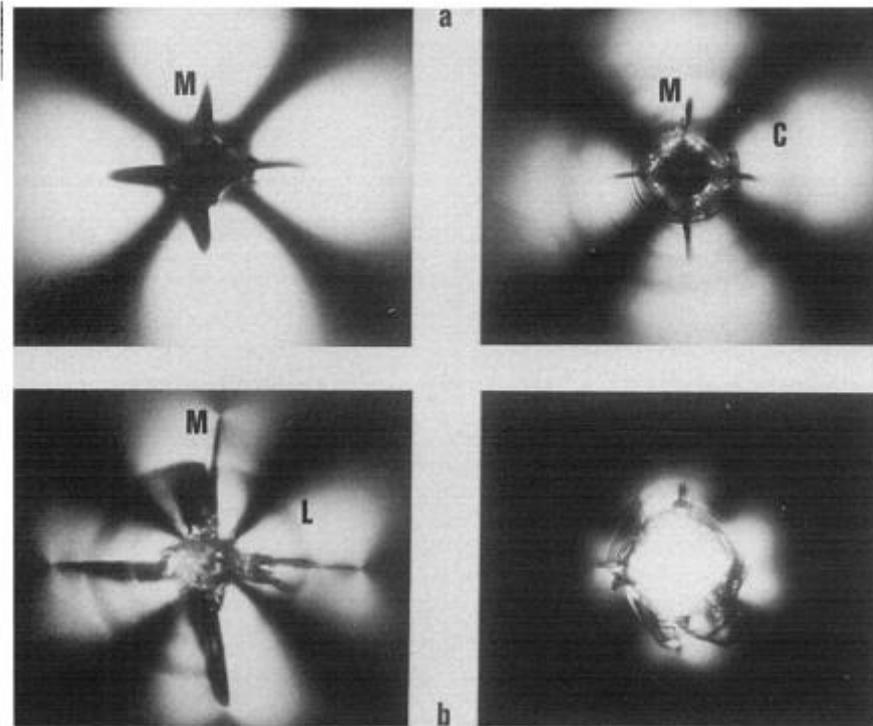


Figure 1.6 : Micrographies à la lumière polarisée des empreintes Vickers prises in situ sous la zone de contact (carré central foncé) : a) charge maximale ($P = 40$ N), b) le déchargement complet [AROR 79].

- De nombreux chercheurs ont mis au point des méthodes de mesure de la contrainte résiduelle entourant l'indentation Vickers. AKIO et al. [AKIO 12] ont utilisé un système d'imagerie par biréfringence avec un microscope optique, l'image de la biréfringence perpendiculaire à la direction de chargement doit être simple, afin d'estimer la zone de déformation plastique et le champ de contraintes résiduelles. Ils ont travaillé avec une longueur d'onde de 546 nm alors que la résolution spatiale était de 1 μm . La biréfringence a été observée sur la face supérieure de l'échantillon de verre (figure 1.7). La figure 1.8 montre des images de biréfringence des échantillons après l'indentation Vickers avec une charge de 0,98 N.

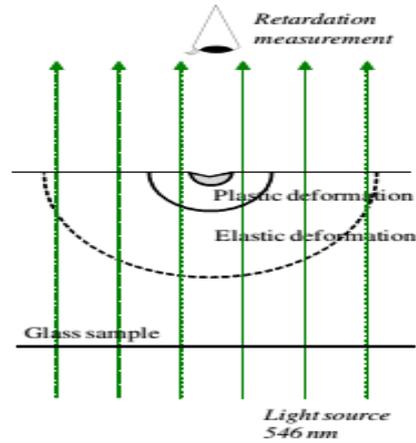


Figure 1.7 : Schéma de la mesure de la biréfringence autour de l'empreinte Vickers [AKIO 12]

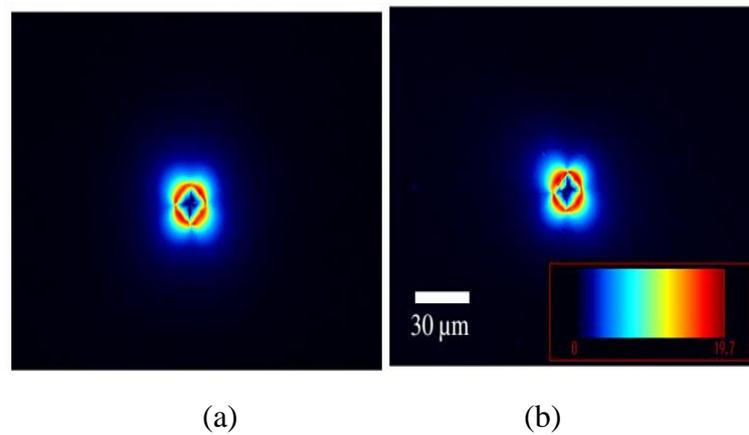


Figure 1.8 : Images de la biréfringence après l'indentation Vickers (a) Verre sodocalcique (b) Verre trempé chimiquement (580 MPa) [AKIO 12].

- La mesure des contraintes en utilisant cette technique est possible avec le compensateur de Babinet. Plusieurs travaux ont été faits avec cette technique. La figure 1.9 représente un schéma du système utilisant le compensateur de Babinet.

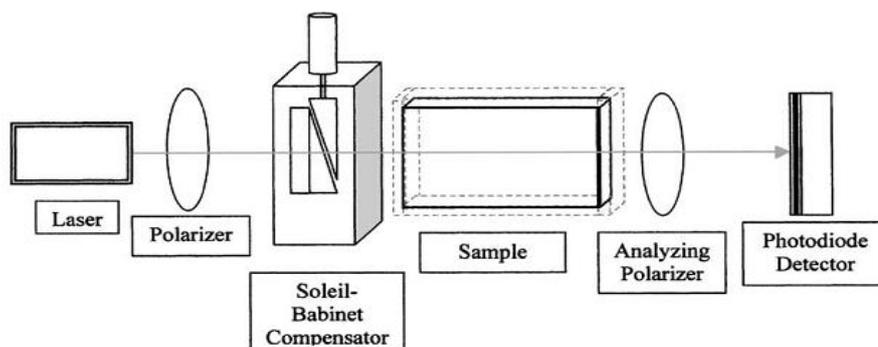


Figure 1.9 : Schéma du système de mesure optique de la biréfringence des contraintes [MATT 02].

- RENE [RENE 08] a montré un exemple en supposant que l'échange ionique ne modifie pas significativement le coefficient photoélastique du verre. La plus simple de ces méthodes est comme suit : une petite sonde rectangulaire est découpée à partir du verre trempé chimiquement. La biréfringence est mesurée dans un polariscope, où le trajet de la lumière est parallèle à la surface de l'échantillon. Lors de l'utilisation d'un compensateur de Babinet, la forme des franges parallèles observées reproduit celle du profil des contraintes résiduelles. Le système est avantageusement intégré à un microscope pour élargir le champ d'observation proche de la surface.

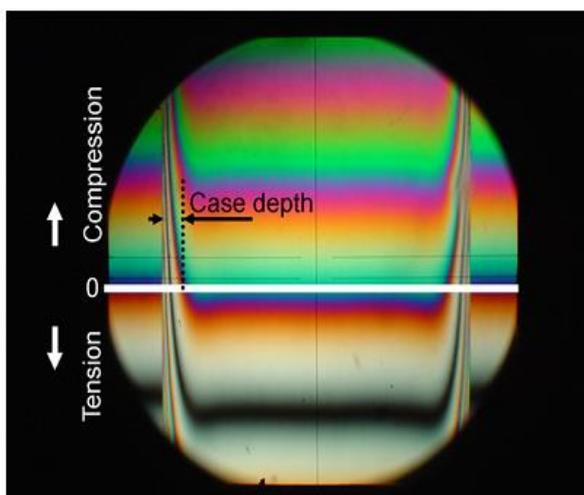


Figure 1.10 : Profil dans un verre trempé chimiquement : vue de côté, dans un polariscope équipé d'un compensateur de Babinet [RENE 08].

La profondeur de compression ou « profondeur de pénétration », peut être évaluée : C'est la profondeur à laquelle une frange traverse la ligne de biréfringence zéro. La contrainte principale est une contrainte de traction faible et uniforme qui peut également être évaluée avec une grande précision.

On observe parfois une légère contrainte de traction maximale juste au-dessus de la zone de compression (c'est le cas du double échange ionique, figure 1.11). Le profil des contraintes de compression et surtout la contrainte maximale à la surface sont difficilement mesurables avec cette méthode, car la biréfringence varie d'une très grande valeur à une très petite valeur sur une courte distance. Cela rend les franges parallèles parfois difficiles à distinguer les unes des autres. Le niveau de biréfringence peut être réduit en découpant une tranche suffisamment fine dans l'échantillon, ce qui permet de distinguer les franges près de la surface [RENE 08].

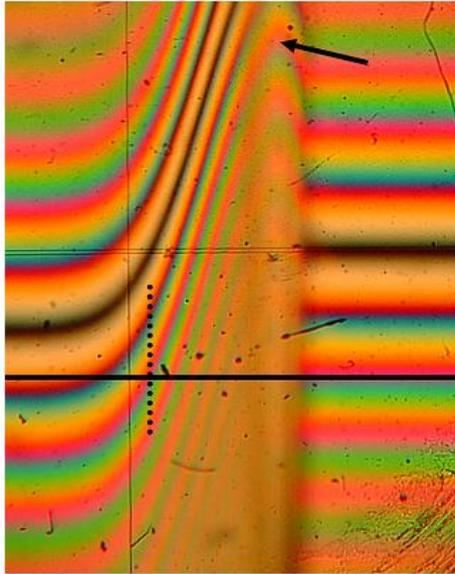


Figure 1.11 : Vue de côté dans un polariscope pour un profil de contraintes de trempe chimique présentant une contrainte de compression maximale sous la surface [RENE 08].

CHAPITRE 2 :

Le Verre

Chapitre 2 : Le verre

2.1-Introduction

Le verre présente des propriétés spécifiques qu'on ne peut trouver dans les autres matériaux. Par exemple, sa transparence lui assure le monopole des vitrages. Cette propriété existe aussi dans certains polymères mais ces derniers ne possèdent pas ni la résistance au rayage ni la résistance à la chaleur voulues. Son inertie chimique lui assure des utilisations dans l'emballage des médicaments, produits alimentaires et des substances chimiques. Sa résistivité électrique élevée lui garantit son emploi comme isolateur [BART 05].

La transparence est apparemment la propriété du verre la plus perceptible. Effectivement, la lumière se propage librement dans le verre parce qu'il ne contient aucune discontinuité (seconde phase, joints de grains, porosité, ...) qui réfléchirait, diffuserait ou réfracterait la lumière.

2.2- Transparence

La transparence est l'aptitude d'un matériau à ne pas interagir avec une longueur d'onde. Les matériaux transparents absorbent très peu la lumière. Cette propriété dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente et de la composition chimique du verre [MONC 1866, BREH 15].

Habituellement, on dit qu'un milieu est transparent lorsque la formation d'une image non déformée d'un objet sur un capteur (écran) placé derrière lui est possible. Alors, le rayonnement électromagnétique venant de l'objet subit un minimum d'interaction avec le milieu traversé avant d'atteindre le capteur. Le critère de transparence d'un matériau pour une application donnée se fait toujours au regard d'un certain intervalle de longueurs d'ondes. L'intervalle de longueurs d'ondes considéré est généralement compris dans une région contenant le visible (400-800) nm et s'étalant du proche UV ($\lambda_{\text{NUV}} \approx 100$ nm) à l'infrarouge lointain ($\lambda_{\text{IR}} \approx 15000$ nm). A vrai dire, un matériau transparent laisse voir clairement un texte ou un objet distant lorsque celui-ci est observé à travers lui. L'application limitée de cette définition permet de faire la distinction entre un matériau transparent et un matériau translucide, qui donne une image floue d'un objet distant comme le montre la figure 2.1. Dans le cas inverse, la même qualité d'image est donnée par les deux matériaux s'ils sont placés directement sur le texte [BOUL 18].

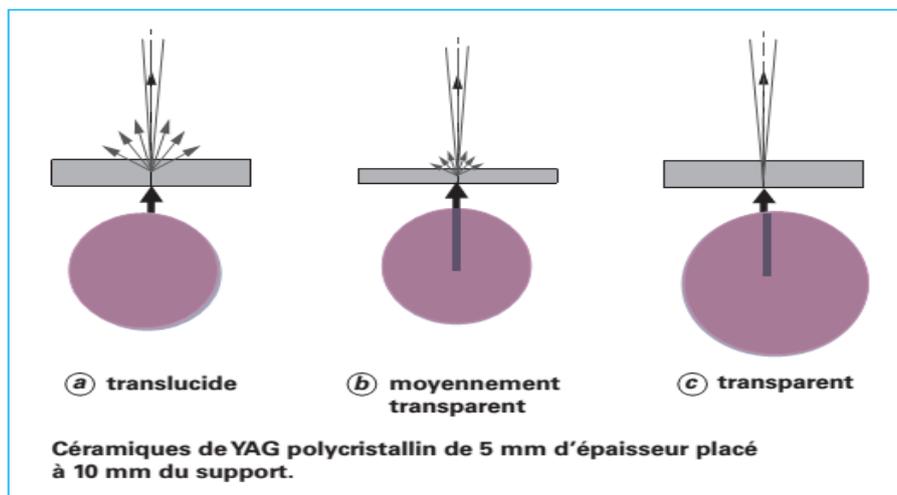


Figure 2.1 : Mise en évidence du caractère plus ou moins transparent d'une céramique nano-structurée [BOUL 18].

Le verre possède les propriétés de réflexion, d'absorption et de transmission qui sont mises en évidence dans la gamme de l'UV/Visible et la propriété de réfraction qui est une caractéristique intéressante dans la gamme de l'infrarouge. Le verre absorbe généralement dans les plus courtes longueurs d'onde et en lumière UV (en dessous de 350 nm), il est transparent au-dessus [VERO 10]. Le verre peut également être translucide ou opaque selon sa composition et son état de surface [AYAD 04].

Cependant, la transparence d'un verre est une notion liée à la transmission de la lumière qui est considérée comme étant la propriété du verre la plus connue. La transmission est définie par le facteur de transmission T [PHAL 01, AYAD 04].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

L'intensité de la lumière traversant une plaque en verre peut être représentée par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (2.2)$$

Avec I_0 : l'intensité d'un rayon entrant dans un volume en verre, d'épaisseur x , I : l'intensité du rayon émergent, α est le coefficient d'absorption qui est lié à l'indice d'absorption $K(\lambda)$ par :

$$\alpha = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) K(\lambda) \quad (2.3)$$

Si la transmission est mesurée à travers un volume de matière, l'intensité réfractée est plus faible en raison des pertes par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie de l'objet. Dans le cas où le faisceau lumineux pénétrant est sous incidence normale, on aura :

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R^2) \exp(-\alpha x) \quad (2.4)$$

Où R exprime la réflexion :

$$R = \frac{(n'-1)^2 + K^2}{(n'+1)^2 + K^2} \quad (2.5)$$

(n') est le rapport de l'indice de réfraction du verre et celui du milieu environnant. Dans le domaine du visible, K a une très faible valeur, dans ce cas elle peut être négligée. n et K sont respectivement les grandeurs réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe :

$$n^* = n - ik \quad (2.6)$$

Ces paramètres sont les expressions de l'interaction d'une onde électromagnétique avec des oscillations du réseau vitreux.

L'indice de réfraction du verre est donné par :

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.7)$$

Où C : est la vitesse de la lumière dans le vide, V est la vitesse de la lumière dans le verre.

La transmission optique décroît lorsque l'indice de réfraction augmente en raison des réflexions. L'indice de réfraction varie en fonction de la composition chimique du verre, ceci est exprimé par la relation de Lorentz-Lorenz :

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (2.8)$$

Avec, R_M : réfraction molaire, \bar{M} : masse molaire moyenne, ρ : masse volumique.

Le verre est constitué par des oxydes (ions), alors la réfraction molaire est la sommation massique des réfractions ioniques des divers éléments. Dans le cas des verres d'oxydes, les atomes d'oxygène qui sont beaucoup plus volumineux que les cations participent majoritairement à la valeur de la réfraction molaire. Les oxygènes non-pontant, porteurs d'un électron excédentaire, sont nettement plus polarisables que les oxygènes pontant. Leur

réfraction ionique est élevée. Une modification de la composition chimique entraîne une variation remarquable du nombre d'oxygènes non pontant, elle affectera la réfraction molaire. D'autre part, l'indice de réfraction augmente avec la masse volumique [PHAL 01].

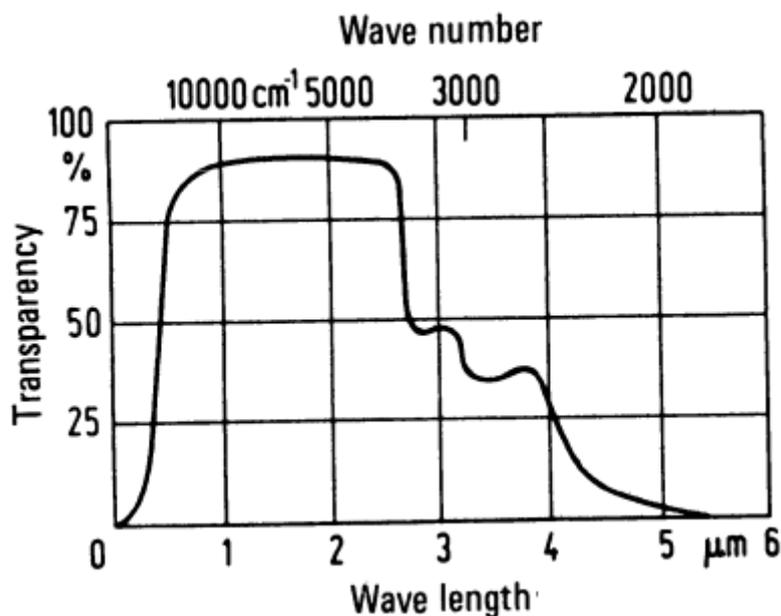


Figure 2. 2 : Spectre de transmission d'un verre plat commercial (épaisseur : 1 mm) [SCHO 91].

La grande transparence du verre aux rayonnements est une caractéristique intéressante. Son spectre de transmission est proche du spectre d'émission du soleil, cela est intéressant pour les serres agricoles, mais moins intéressante dans le cas des vitrages automobiles [BART 05]. La densité optique « D_e » caractérise la transparence du verre :

$$D_e = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \ln \left(\frac{1}{T} \right) = -K \cdot C \cdot l \quad (2.9)$$

K : coefficient d'absorption qui dépend à son tour de la nature du verre.

2.3- Verre

2.3.1- Définition du verre

Le verre est éventuellement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité [BART 05]. Sa première définition a été donnée par Tamma « les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux ». De cette définition découle la définition du verre : c'est un solide amorphe dont l'arrangement atomique présente un ordre à courte distance et un désordre à longue distance. Donc tous les amorphes ne sont pas des verres [VERO 10]. En

1982, Zarzycki est arrivé à la définition définitive, utilisée jusqu'à ce jour : « Le verre est un matériau solide non cristallin qui présente un état physique qui est la transition vitreuse » [BART 05, VERO 10, KARL 12]. D'un point de vue chimique, le verre est composé d'oxydes inorganiques, mais la définition actuelle l'étend à d'autres matériaux comme les sels, les matériaux organiques et métalliques [KARL 12]. Du point de vue mécanique, à la température ambiante le verre possède le comportement d'un solide fragile idéal et a une parfaite élasticité et une considérable dureté [BART 05], mais sur le plan thermodynamique, il est dans un état métastable, l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé [VERO 10].

2.3.2- Familles des verres

Le verre est un matériau aux possibilités de composition illimitées. Ainsi, ses propriétés sont également très variables [SCHO 91], donc la composition du verre est ajustée en fonction du domaine d'application, les performances obtenues et le prix de revient [BART 05], plusieurs grandes familles existent, on peut citer :

2.3.2.1- Verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont les verres les plus anciens et les plus utilisés, notamment les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels [BAAZ 14]. Les verres de silicate consistent en un réseau de tétraèdres désordonné composés d'atomes principalement de silicium et d'oxygène [KARL 12].

Les verres d'oxydes sont formés de différentes compositions, selon le type de verre. On trouve des verres constitués d'un seul formateur, comme les verres de silice pure, deux formateurs comme l'association de l'oxyde de bore et de la silice. Il est possible aussi d'ajouter des alcalins, des alcalino-terreux aux oxydes formateurs ce qui permet de créer de nouvelles compositions. Il existe, une multitude de compositions verrières. Les verres silico-sodo-calcique, les borosilicates et les aluminosilicates sont trois verres constitués d'oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires [LEBO 15].

Les verres sodocalcique sont les plus répandus, en raison de leurs larges utilisations dans plusieurs domaines grâce à leurs propriétés spécifiques ainsi que le faible coût des matières premières et la température modérée de leur élaboration. Le verre silico-sodo-calcique représente plus de 90% des verres produits [BART 05]. Généralement, ils sont composés d'environ de 70% de silice, de 13% de soude et de 5% de chaux. Ils sont caractérisés par la stabilité chimique remarquable et la faible résistance aux chocs thermiques. Le verre silico-

sodo-calcique est utilisé dans le bâtiment, pour la fabrication des verres plats et ronds, l'emballage en verre et les ampoules électriques. Il est utilisé aussi dans la vie quotidienne sous forme d'ustensiles de cuisine [BARK 19].

2.3.2.2- Verres de chalcogénures

L'hypothèse du réseau suggère l'investigation des éléments qui sont positionnés sous l'oxygène dans le tableau périodique des éléments, les chalcogénures S, Se, et Te (groupe VI), pour la possibilité d'être incorporés dans un réseau et donc de former du verre [SCHO 91] lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou VII (F, Cl, Br ou I) [BART 05, BAAZ 14]. Ce verre est caractérisé par un indice de réfraction élevé et une transmission dans l'infrarouge ce qui lui permet d'être employé dans l'optique infrarouge [LEBO 15] des caméras infrarouges, sous formes de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO₂ et pour la spectroscopie infrarouge à distance, les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) [BART 05]. L'opération de dopage le rend utilisable dans le domaine de l'optique active [LEBO 15].

2.3.2.3- Verres d'halogénures

Les verres d'oxydes transmettent moins dans l'infrarouge que les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures). La limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. Ils sont obtenus en substituant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Ces verres sont instables chimiquement, sauf les verres de fluorures qui présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Les propriétés uniques de ces verres, les rendent largement très étudiés. Ils sont utilisés dans les composants optiques à infrarouge et dans les fibres optiques à faible coefficient d'atténuation par rapport aux verres de silice [BAAZ 14].

2.3.2.4- Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques ayant un caractère amorphe ont été obtenus dans le cas des couches minces réalisées soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique soit par électrodéposition [BAAZ 14]. Les verres métalliques sont généralement composés d'un métal de transition et d'un non métal ou deux métaux de rayons atomiques différents [BART 05]. Ils sont obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Les premiers verres métalliques d'épaisseur importante (bulk metallic glasses) ont été synthétisés à base de La-Mg-Zr, puis d'autres compositions vitreuses à base du fer sont apparues : Fe-Al-Ga-P-C-B [BAAZ

14]. Les verres métalliques sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques et sont utilisés également pour leurs propriétés magnétiques, car ils présentent peu de pertes par hystérésis et ont une grande perméabilité. Ces verres sont utilisés pour le renforcement du béton et dans l'industrie électrique [**BART 05**].

2.3.2.5- Vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux technologiques innovants élaborés par cristallisation partielle et contrôlée d'un verre [**ALLI 13**] qui s'appelle « verre précurseur ». Ce verre est transformé en un corps microcristallin. La nature des cristaux dépend de la nature du verre précurseur. Pour que la cristallisation homogène ait lieu, il nécessite la présence d'une forte densité de points de nucléation microscopiques, venant d'une solution d'un constituant en faible concentration introduite dans le liquide verrogène [**BART 05**]. Les vitrocéramiques permettent d'assembler les propriétés du verre (facilité d'élaboration et de mise en forme, absence de porosité, transparence) aux propriétés spécifiques (mécanique, thermique, photonique...) de la phase cristalline qui dépend de sa nature et de sa microstructure [**ALLI 13**]. Ils sont utilisés comme des plaques de cuisson de cuisinières électriques, casseroles et poêles supportant les variations brusques de température [**BART 05**].

2.3.3- Propriétés mécaniques des verres

Les propriétés mécaniques des verres d'oxydes, dans lesquels la liaison iono-covalente prédomine, sont caractérisés par le comportement fragile. Dans la pratique, ces matériaux présentent un comportement complètement élastique jusqu'à leur rupture, sans ductilité macroscopique significative, au moins à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, T_g , et à la pression hydrostatique ambiante [**DONA 89**].

La résistance théorique du réseau vitreux à la décohésion est évaluée que d'une manière très approximative. La variation de la force de la liaison Si-O en fonction de la déformation reste toujours inconnue [**BART 05**]. La résistance mécanique théorique des verres a été estimée comme étant de l'ordre de $E/10$ (E étant le module d'élasticité) donc la résistance intrinsèque du verre silico-sodo-calcique est d'environ 7 000 MPa, en fonction de la résistance des liaisons chimiques formant le réseau vitreux [**DONA 89, KARL 12**]. Pratiquement, sa résistance utile dépasse rarement les 100 MPa. La grande différence entre la résistance théorique et pratique est due aux défauts superficiels qui agissent comme des sites de concentration des contraintes [**DONA 89**]. Ces défauts de surface s'étendent généralement de 1 à 10 μm dans le verre, mais

quelques-uns peuvent être encore plus critiques [KARL 12]. Parmi les différentes propriétés mécaniques du verre, nous abordons uniquement celles qui sont en relation avec notre travail.

2.3.3.1- Dureté

Dans la technologie du verre, le concept de dureté a plusieurs significations. Il est bien connu que le verre avec un faible coefficient de dilatation est appelé dur [SCHO 91]. La dureté est définie comme étant la résistance d'un corps à s'opposer à la pénétration d'un autre corps plus dur [BOUA 98]. Les essais de dureté sont un excellent moyen de mener des études sur le comportement élasto-plastique des verres, de comprendre les micro-mécanismes de la déformation plastique, ainsi que de développer une compréhension de la réponse des verres [RAMA 05]. En effet, l'essai de dureté est facile à mettre en œuvre, il est communément utilisé dans le cas des verres [BART 05].

La dureté est fortement influencée par la composition chimique et l'état du matériau [BARK 19]. Avec l'augmentation de la température, la force d'adhérence ainsi que la viscosité diminuent [SCHO 91].

Pour mesurer la dureté des verres, le plus souvent le pénétrateur est en diamant ayant la forme d'une pyramide. Dans le cas de la dureté Vickers (HV), le pénétrateur est une pyramide à base carrée dont l'angle entre les faces opposées est de 136° . Dans le cas de la dureté Knoop (HK), la base du pénétrateur est un losange. Le plus petit angle entre les deux arêtes opposées a 130° et le plus grand angle entre les deux arêtes opposées est de $172^\circ 30'$. Dans le cas de la dureté Berkovitch, la pyramide a une base triangulaire, l'angle mesuré entre une arête et la face opposée est de $63,3^\circ$ [PERT 03, BART 05].

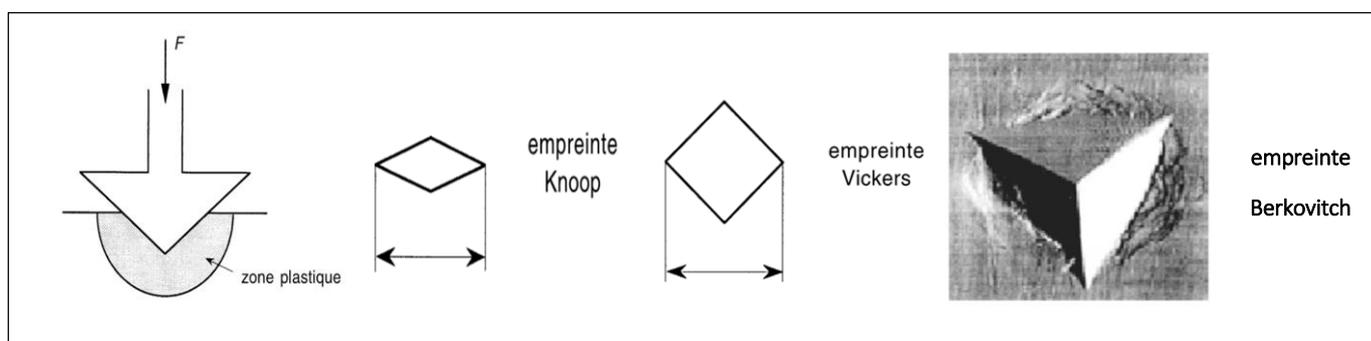


Figure 2. 3 : Formes des empreintes provoquées par les essais de dureté Knoop, Vickers et Berkovitch [PERT 03, BART 05].

La valeur de la dureté pour un verre donné dépend de la forme du pénétrateur, de la durée du chargement, de l'environnement et aussi de l'ordre de grandeur de la charge [BART 05]. Selon le type d'essai, le chargement et le déchargement peuvent être contrôlés en effort ou en déplacement, de même que le seuil imposé en fin de chargement et lors du maintien qui peut être un effort ou un déplacement [BERN 06].

2.3.3.2-Elasticité

Quand un corps solide est soumis à une force quelconque, il subit une déformation. Si cette déformation disparaît après l'annulation de la force, le corps possède un comportement élastique. La déformation ε enregistrée est proportionnelle à la contrainte appliquée σ [BOUA 98, SCHO 91]. Le verre possède un comportement élastique alors que les métaux par exemple présentent un comportement élasto-plastique (Figure 2.4) [FACI 16].

Dans la partie linéaire, la constante de proportionnalité E de la contrainte et de la déformation est appelée « module élastique ». Selon le type de contrainte appliquée (compression, traction, cisaillement, ...), il y a différents modules dont les valeurs dépendent de la composition, ces modules représentent les constantes élastiques du verre [SCHO 91, BOUA 98]. Le module élastique traduit la rigidité du verre avant d'atteindre sa rupture. Dans le cas des verres silico-sodo-calciques, sa valeur est généralement comprise entre 70 et 75 GPa [LAOU 16].

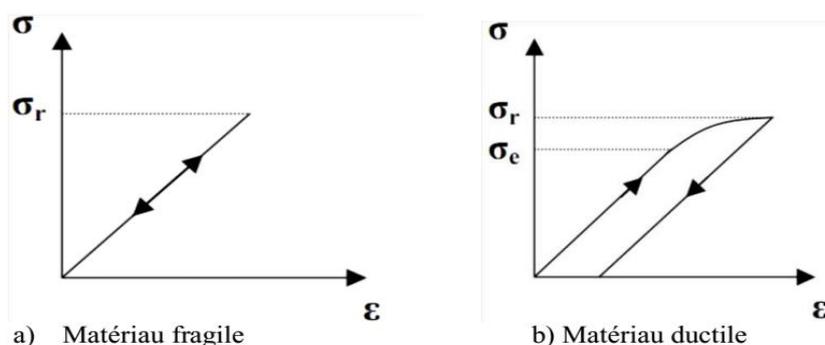


Figure 2.4 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un matériau fragile et un matériau ductile [CELA 04].

2.3.3.4- Ténacité

La ténacité à la rupture K_{Ic} permet de caractériser la capacité d'un matériau à résister à l'initiation et à la propagation des fissures. Cette grandeur permet d'évaluer la taille des défauts critiques. C'est-à-dire la taille maximale admissible que peut avoir un défaut apte à la croissance

[MENC 92, KERM 10]. Le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} est une caractéristique intrinsèque des matériaux [DONA 89].

2.4- Contraintes résiduelles dans le verre

Depuis que l'homme a commencé à fabriquer et à utiliser des produits verriers, il a appris à prendre des précautions afin de réduire les risques de rupture des articles à base de ce matériau fragile. Il a notamment su que les facteurs essentiels qu'il faut contrôler sont les contraintes résiduelles qui sont généralement présentes dans les objets en verre. Les principales origines des contraintes résiduelles dans les verres sont [ABEN 93] :

- Les contraintes induites par un mauvais recuit lors de la fabrication du verre,
- Les contraintes causées par les traitements thermiques telles que la trempe,
- Les contraintes dues à la trempe chimique,
- Les contraintes générées par le rayonnement qui est intéressant en ce qui concerne la connaissance de la structure du verre,
- Les contraintes causées par des hétérogénéités,
- Les contraintes générées par l'indentation mettant en évidence le rôle de la composition chimique de verre.

2.4.1- Contraintes résiduelles dues aux indentations

Le principe de l'essai d'indentation consiste à appliquer une charge sur un indenteur de forme connue (bille, cône ou pyramide) à la surface du verre à tester. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastique et plastique dans la zone de contact. Lors du chargement, une fissure médiane est initiée sous la zone de contact. A la suppression du chargement, une empreinte résiduelle persiste [DEMI 04, YOUN 11]. Au déchargement, la zone déformée élastiquement a tendance à reprendre sa position initiale engendrant ainsi des contraintes résiduelles responsables des fissurations radiale et latérale.

Le meilleur moyen de mettre en évidence le mécanisme d'indentation du verre est l'utilisation du pénétrateur de type Vickers. En général, la surface de l'empreinte Vickers est proportionnelle à la charge appliquée. Il s'ensuit que le verre est soumis à une déformation irréversible lorsque la force atteint une valeur critique, qui est :

$$H_V = K \frac{F}{S'} \quad (2.10)$$

F est la force appliquée, S^* : la surface projetée et K est le coefficient qui est en fonction de l'angle de l'indenteur [ABEN 93].

L'indentation instrumentée, également connue sous le nom « depth sensing indentation », est utilisée pour évaluer la réponse mécanique du verre. Contrairement aux duromètres traditionnels, les systèmes d'indentation instrumentée permettent l'application d'une force sur l'indenteur en fonction de son déplacement (pénétration), de telle sorte que la force « P » et le déplacement « h » sont commandés et/ou mesurés simultanément et en continu pendant un cycle complet de chargement et de déchargement [VANL 03].

Il existe deux types d'indentations instrumentées, la méthode statique et la méthode dynamique (Figure 2.5, 2.6) [DEMI 04, YOUN 11]. La méthode statique comporte un cycle de charge/décharge ce qui correspond aux déformations élastique et plastique, qui sont superposées pendant le chargement. La réponse élastique disparaît pendant le déchargement [ABEN 93]. Cette mesure permet de déterminer la raideur de contact, l'aire de contact, la dureté et le module élastique, etc... Le principe de la méthode dynamique repose sur la superposition d'un chargement et d'un mouvement oscillant à fréquence fixe et de faible amplitude. Cette méthode dynamique permet de s'affranchir du fluage et de mesurer ainsi les modules élastiques [DEMI 04, YOUN 11].

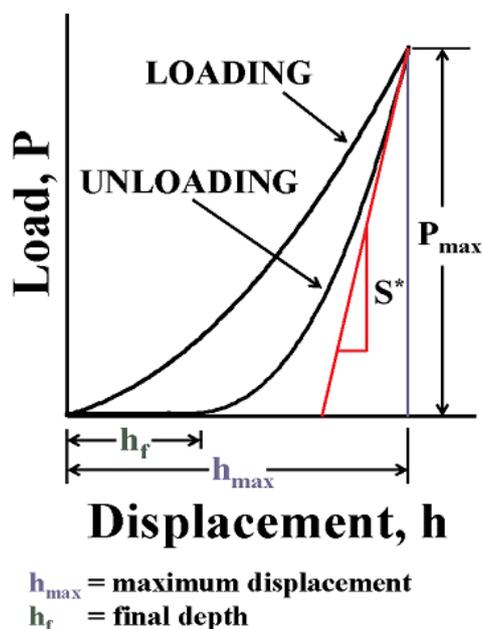


Figure 2.5 : Courbe d'essai d'indentation instrumentée statique [VANL 03].

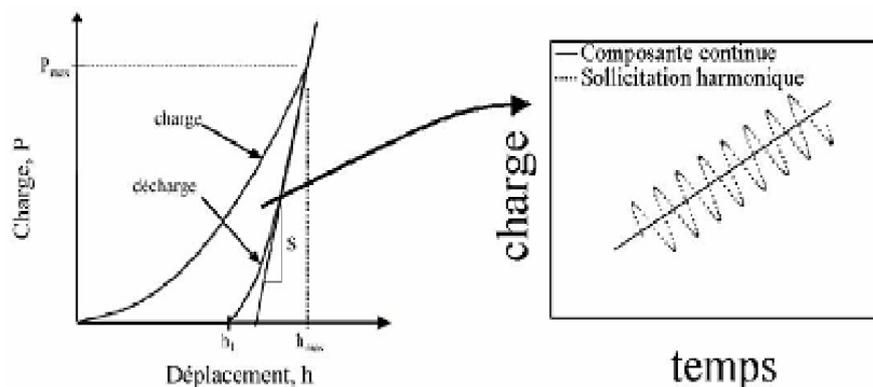


Figure 2.6 : Courbe d'essai d'indentation instrumentée dynamique [DEMI 04, YOUN 11].

Dans le cas de l'indentation Vickers, lors du chargement, l'écoulement s'effectue sous l'indenteur, suivi de la génération de fissures médianes et un champ de contraintes élastiques résulte. Au moment du déchargement, le système de fissures médianes continues à croître et sous l'effet du champ de contraintes résiduelles autour de l'indentation, un nouveau système de fissurations radiales et latérales apparaît. Les fissures latérales sont initialement parallèles à la surface du verre [ABEN 93, KAIY 94]. La figure 2.7 représente la microphotographie d'un verre silico-sodo-calcique après indentation Vickers. Les lignes de glissement sont presque symétriques par rapport à l'axe de chargement. Elles sont situées dans une zone approximativement hémisphérique dont le diamètre est égal à la largeur d'indentation [ABEN 93].

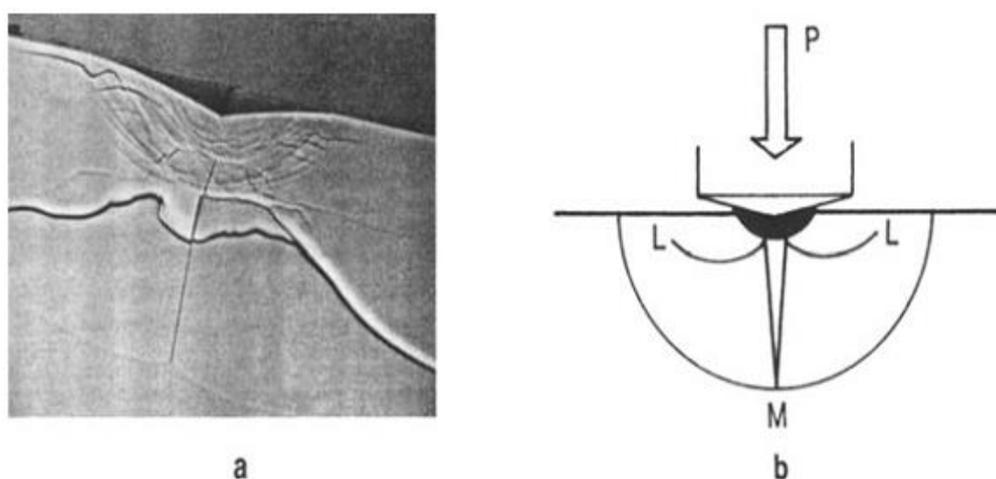


Figure 2.7 : Microphotographie d'un verre silico-sodo- calcique après indentation Vickers (a) les fissures médianes (M) (b) et latérales (L) [ABEN 93].

2.4.2- Contraintes résiduelles dues aux traitements thermiques

Le recuit et la trempe thermique sont deux traitements thermiques qui sont généralement appliqués au verre. En utilisant ce type de traitement, le verre est d'abord chauffé à une température dans la plage de transformation, au-dessus de la température de transition vitreuse. Ensuite, il est refroidi à la température ambiante. Ce refroidissement s'effectue lentement dans le cas du recuit pour éviter l'introduction de contraintes. Alors qu'il se fait rapidement dans le cas de la trempe thermique pour engendrer des contraintes résiduelles de compression à la surface du verre [ABEN 93, BOUA 98].

Le recuit est l'un des processus majeurs dans la fabrication du verre qui se fait en fin d'élaboration. Il est utilisé pour la relaxation des contraintes résiduelles présentes dans les produits verriers. Les produits en verre sont recuits pour obtenir une distribution uniforme des contraintes résiduelles, ce qui garantit qu'aucune partie n'est en contrainte de tension [KREI 86, BOUA 98].

La trempe thermique, est utilisée pour mettre en place un système de précontraintes qui renforcent le verre [ABEN 93]. Cette couche superficielle de compression est épaisse comparativement aux autres méthodes de renforcement [KARL 10]. Les contraintes de compression localisées au voisinage de la surface de l'objet retardent la propagation des défauts superficiels préexistants au sein du volume du verre, même sous l'effet de sollicitations mécaniques ou thermiques extérieures [YOUN 11]. La profondeur de la couche comprimée par trempe doit généralement être supérieure à la taille du défaut critique naturel, c'est-à-dire égale ou supérieure à 50 μm . Cela est justifié par le fait que la plupart des défauts naturels à la surface du verre atteignent 1 à 10 μm , pour une protection efficace contre les fissures dues aux défauts de surface [KARL 10].

La trempe thermique est généralement utilisée sur les lignes de production spéciales où les feuilles de verre sont découpées et chanfreinées avant d'être chauffées et trempées. La technique a été étendue pour produire des vitrages renforcés pour l'industrie du bâtiment et pour renforcer la vaisselle en verre. Dans ce dernier cas, la trempe est effectuée directement sur la ligne de production sans refroidir les articles qui viennent d'être formés [ABEN 93]. Industriellement, la trempe thermique est appliquée aux feuilles de verre d'épaisseurs comprises entre 2 et 20 mm [BART 05].

2.4.3- Contraintes dues à la trempe chimique

La trempe chimique consiste à modifier le coefficient de dilatation thermique des couches superficielles, en effectuant des modifications de la nature chimique de la surface du verre. Pour le verre silico-sodo-calcique plusieurs méthodes peuvent être utilisées [YOUN 11] :

2.4.3.1-Procédés Schott

Des différences de dilatations thermiques peuvent être produites en superposant un verre à faible coefficient de dilatation thermique sur un autre verre ayant un coefficient de dilatation thermique élevé [KARL 12]. Au refroidissement, ces couches se contractent moins, donc sont mises en compression [KARL 12].

2.4.3.2- Désalcalinisation

Un verre contenant un pourcentage moindre de modificateur Na_2O possède un coefficient de dilatation α plus faible. En diminuant superficiellement la teneur en Na_2O du verre, on crée une couche superficielle désalcalinisée qui au refroidissement sera mise en compression. Dans la pratique, on traite les objets en verre dans une atmosphère contenant du gaz sulfureux et de la vapeur d'eau [ZARZ 82].

2.4.3.3-Echange ionique

L'échange ionique dans les verres d'oxydes se produit lorsqu'un verre contenant un ion mobile, A^+ , est exposé à une source d'un autre ion mobile B^+ et que l'énergie d'activation de la diffusion est garantie par les conditions thermiques. Les ions du verre diffusent hors de l'échantillon et les ions de la source diffusent dans la couche superficielle de l'échantillon. L'équilibre à la surface est atteint lorsque les potentiels électrochimiques des espèces ioniques sont les mêmes dans les deux phases puisque ce processus est un transfert de masse piloté par les gradients de concentration. La source est typiquement un sel fondu avec un bon contact à l'interface [ALBE 08, KARL 12].



La figure 2.8 schématise l'échange ionique dans le cas du verre. Le principe consiste à immerger la pièce en verre silico-sodo-calcique dans un sel du nitrate de potassium fondu. L'immersion provoque un échange entre les ions de sodium de la surface du verre et les ions de potassium du sel fondu. Ce processus s'effectue à des températures au-dessous de la température de transition vitreuse du verre. Comme les ions de potassium ont un rayon ionique plus

volumineux ($r=1,33A^0$), les couches externes du verre où l'échange a lieu auraient tendance à se dilater mais, comme elles sont liées au corps de l'objet non concerné par la diffusion ionique, cette dilatation ne peut se produire [BART 05, RENE 08, ARUN 10-1]. Il en résulte une compression des couches superficielles, qui est due aussi au remplacement des ions alcalins, dans les mêmes sites moléculaires, sans modifier la structure du réseau vitreux formé par les liaisons silicium-oxygène dans le verre comme le montre la figure 2.9 [LEBO 15].

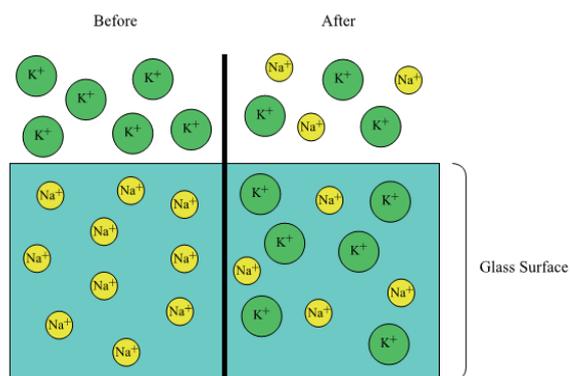


Figure 2.8 : Schéma du processus de l'échange ionique [KARL 10, KARL 12].

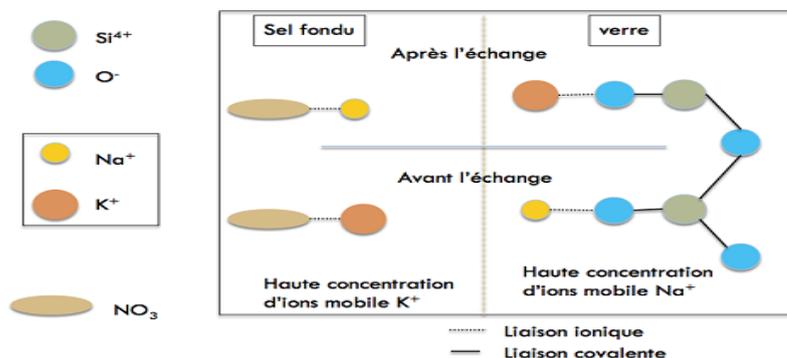


Figure 2.9 : Représentation schématique des liaisons chimiques lors du processus d'échange ionique [LEBO 15].

L'épaisseur de la couche superficielle comprimée est généralement plus importante pour le renforcement thermique que pour le renforcement chimique (ce dernier a généralement une épaisseur inférieure à 100 μm). L'épaisseur de la couche est un facteur important pour le comportement d'initiation et de propagation des fissures superficielles [KARL 10]. Plusieurs paramètres influencent le processus de l'échange ionique et la résistance mécanique qui en résulte. Nous citons :

- L'effet de la température sur le coefficient d'interdiffusion et l'influence de la température de l'échange sur l'écoulement visqueux et la relaxation structurale [KARL

- 10, KARL 15].** La température supérieure est toutefois limitée à des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g [DONA 88],
- Le temps de l'échange ionique peut varier de quelques minutes à plusieurs centaines d'heures [DONA 88], donc il est nécessaire de contrôler le temps optimum [KARL 10],
 - L'énergie à l'interface entre le verre et le sel en fusion [KARL 10, KARL 15],
 - Le type d'ions échangés [KARL 10, KARL 15],
 - La composition chimique du verre [KARL 10, KARL 15], la structure et l'état de surface du verre [XIAO 17],
 - La pureté du sel utilisé [SGLA 14, SGLA 17], la présence d'additifs dans le bain de sel a une grande influence sur l'efficacité de l'échange ionique et du renforcement causé [JIAN 86].

Une combinaison de la trempe thermique et de l'échange ionique a également été essayée [XIAO 17] de même que la combinaison de l'échange ionique et du décapage chimique [KARL 10].

Le procédé de l'échange ionique peut être réalisé sous l'effet de la température ou d'un champ électrique, donc on distingue :

- **Echange ionique purement thermique**

De manière générale, quand on met en contact un verre contenant un ion mobile A^+ , avec un milieu solide (par exemple : le dépôt d'une couche fine), gazeux (par exemple : évaporation du sel : figure 2.10) [KARL 15] ou liquide (sel fondu : figure 2.8) contenant un ion B^+ , de même charge que A , alors un échange entre ces deux ions est possible [VERO 10]. Il peut être effectué sous différentes conditions selon l'effet désiré [LEBO 15], ce procédé a été détaillé dans le point précédent). Dans les verres silicatés, il existe un ordre préférentiel d'échange au sein des alcalins. En effet, l'échange sera plus ou moins favorisé selon le cation présent : $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

Ceci signifie que si un verre contient tous ces alcalins, lors de l'échange ionique, c'est l'ion hydrogène qui sera affecté le plus par l'échange, le lithium un peu moins et ainsi de suite.

Selon l'alcalin, l'échange ne se fait pas de manière séquentielle mais agit sur la constante de diffusion de l'élément en question. Un verre de type lame de microscope a pour ion le plus mobile le sodium mais ce n'est pas le cas par exemple d'un verre de type aluminosilicate de lithium (LAS) [VERO 10].

Le procédé d'échange ionique purement thermique est le plus utilisé, surtout le cas de l'immersion dans un bain de sel fondu.

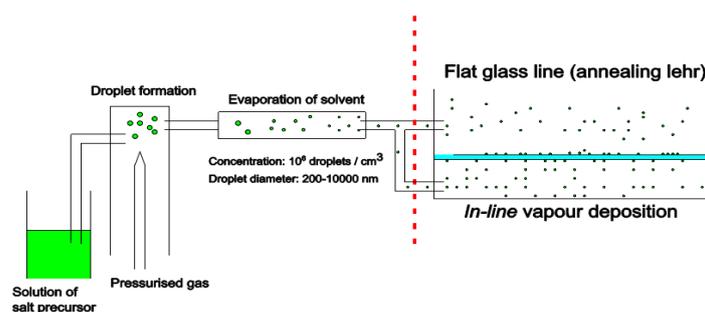


Figure 2.10 : Illustration schématique de l'échange ionique purement thermique où le dépôt est en phase gazeuse (vapeur de sel) [KARL 15].

- **Échange ionique assisté par champ électrique**

Dans ce procédé, le matériau subit un traitement thermique en plus de l'application d'un champ électrique externe [LEBO 15]. Au lieu des variations de temps ou de température, un courant continu peut être utilisé pour améliorer le processus d'échange ionique. Le champ électrique permet de réduire la température de la masse fondue alimentant l'ion dopant ou le temps de traitement. Les expériences ont été menées selon deux différents modes :

Mode I : Une différence de potentiel constante est appliquée à travers le verre de l'anode à la cathode.

Mode II : Alternativement, un courant constant dans le temps est introduit à l'anode. Le comportement temporel dépend de l'ion qui est échangé. Dans un alliage fondu, le métal le plus facilement oxydé est privilégié pour l'échange.

L'échange assisté par le champ électrique offre plusieurs avantages par rapport aux processus d'échange thermique normaux, notamment le temps réduit et la possibilité de reproduire des formes de profil d'indice de réfraction et de contrainte qui ne sont pas possibles avec le processus d'échange thermique. Les niveaux de contrainte observés dans le verre traité par échange ionique assisté par le champ électrique après relaxation sont comparables à ceux observés dans le verre traité par l'échange ionique thermique [KARL 10].

Sur la figure ci-dessous, c'est le champ électrique qui provoquera le mouvement des ions, cela favorisera ainsi la diffusion de l'ion « argent » vers l'intérieur, l'ion « sodium » sera à la fois poussé par l'argent et attiré par la cathode. Ce champ électrique extérieur produira une accélération du processus et une modification du profil de concentration. En contrepartie, le flux d'électrons en sens inverse risque de favoriser la réduction de cet « argent » [VERO 10].

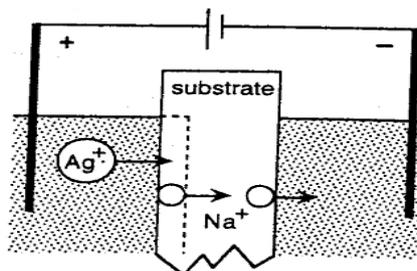


Figure 2.11 : Echange ionique Ag^+ - Na^+ assisté par champ électrique [VERO 10].

2.4.2.4-Double échange ionique

Le double échange ionique ou l'échange ionique à deux étapes dans lequel une paire d'ions est échangée puis un autre échange réintroduit l'ion d'origine ou introduit un autre ion dans la couche de la surface. Des procédés du double échange ionique et multiples ont été décrits dans un certain nombre de brevets. Le double échange ionique est utilisé pour la fabrication de verres à profil de contrainte d'ingénierie (ESP). La principale caractéristique de ce procédé est d'éloigner la compression maximale de la surface externe juste au-dessous de la surface, ce qui produit une barrière de contrainte qui empêche la croissance des fissures et de contrôler le gradient de contraintes dans la région de la surface [SGLA 01, MATT 05, KARL 10]. Avec ces profils de contraintes, les verres ESP, le renforcement, la tolérance aux défauts et la profondeur de la couche de compression peuvent être augmentés tout en réduisant la variabilité de la résistance mécanique. Dans les verres ESP, les fissures superficielles sont empêchées, ce qui peut conduire à des fissures multiples comme avertissement de défaillance. Le phénomène de fissuration multiple implique que les surfaces de ces verres peuvent être endommagées sans perte de résistance, ce qui a été confirmé expérimentalement [KARL 10].

Le double échange ionique a été réalisé par plusieurs chercheurs, on peut citer : JILL et al. [JILL 00], SGLAVO et al. [SGLA 01], MATTHEW et al. [MATT 03, MATT 05], où dans la première étape de ce procédé, des ions de potassium d'un bain de sel fondu sont échangés avec des ions de sodium du verre. Dans la deuxième étape, une partie du potassium introduit à la surface du verre est remplacée par un échange d'ions de sodium, tous ces auteurs ont utilisé deux sels fondus différents. Une petite fraction des ions introduits dans le premier échange est retirée de la zone proche de la surface. Un deuxième procédé a été mis au point pour produire des verres avec un profil de contrainte d'ingénierie (ESP). Dans cette approche, un seul bain de sel est utilisé qui est généralement composé de mélange des sels avec différentes fractions. La température varie pendant l'échange, dans la première étape (l'échange ionique), la température est plus élevée que la deuxième étape, les ions de K^+ sont introduit dans la surface

du verre. La température de la deuxième étape est abaissée à une valeur plus typique et les contraintes de compression s'accroissent, mais principalement sous la surface [KARL 10].

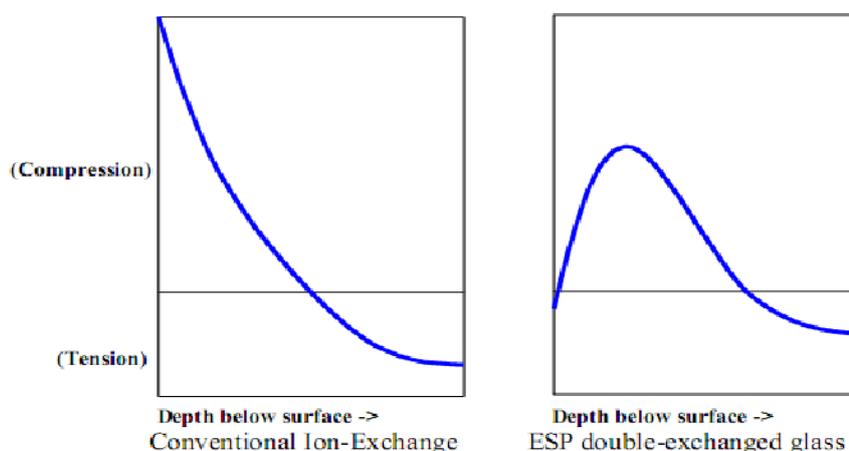


Figure 2.12 : Profil de contraintes de l'échange ionique et le double échange ionique [JILL 00].

D'après SGLAVO et al [SGLA 01], les paramètres expérimentaux de la deuxième étape doivent être contrôlés avec précaution pour éviter la fissuration spontanée, parce que la contrainte de compression est réduite à la surface.

2.4.4- Contraintes créées dans le verre par radiations

La conservation des solutions radioactives dans les masses en verre engendre des changements importants (fragilisation et fissuration) [TRUE 58]. De nombreux travaux traitent également les effets de rayonnement sur les propriétés du verre, en particulier après que les avantages du stockage des déchets nucléaires dans le verre aient été découverts.

Les effets du rayonnement résident dans l'influence du rayonnement corpusculaire et du rayonnement électromagnétique [ABEN 93].

Pour la radiation corpusculaire c'est l'effet des neutrons, des protons et des particules α dont dépend l'énergie du rayonnement et de la composition du verre bombardé [MYLO 58].

Pour la radiation électromagnétique, ce dernier peut produire des contraintes résiduelles dues à deux types de phénomènes. Le premier est un processus thermique qui se produit lorsque la puissance de rayonnement est suffisamment élevée [BATT 83]. Le second est un processus de changement structural qui se produit lorsque la fréquence de radiation est suffisamment élevée pour créer des transferts d'électrons [ABEN 93].

2.4.5- Contraintes dues aux hétérogénéités

Le verre solidifié sera homogène si les conditions suivantes sont présentes :

- Pas de séparation des lots,
- Choix correct de la durée et de la température de fusion,
- Mélange adéquat du verre en fusion par convection,
- Aucune corrosion des parois réfractaires causée par le verre.

Si ces exigences ne sont pas réalisées, des gradients dans la teneur en silice ou en alumine seront trouvés dans l'article sous la forme de fils, c'est-à-dire des stries de verre d'une composition différente. Leur taille varie de dimensions à l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle visible. Outre les distorsions d'image qu'ils peuvent provoquer, ces défauts peuvent également affaiblir les articles verriers. En effet, les gradients de composition conduisent à des gradients du coefficient de dilatation thermique qui engendrent des contraintes résiduelles lors du refroidissement de l'article. Dans le cas des récipients en verre, l'examen au microscope polarisant des sections transversales des articles s'est avéré être un moyen efficace pour détecter ce type de défaut [ABEN 93].

2.4.6-Contraintes dans les articles composites en verre

Le verre est souvent combiné à d'autres matériaux afin d'obtenir un matériau composite. Le coefficient de dilatation thermique du deuxième matériau n'est généralement pas égal à celui du verre. Par conséquent, à partir du moment où la température varie de celle à laquelle le collage des deux matériaux a eu lieu, des contraintes thermiques sont induites [GULA 78].

2.4.6.1-Contraintes dans les joints verre - métal et verre - céramique

Les joints en verre-métal et verre-céramique sont des joints étanches au vide de verre et de métaux ou de verre et de céramique utilisés dans l'industrie électronique pour l'isolation électrique et sont précieux pour leur imperméabilité à l'air et aux gaz.

Plusieurs expériences montrent que, pour une combinaison donnée des matériaux, les contraintes résiduelles varient selon leur géométrie, leur épaisseur et leurs conditions de refroidissement. La raison principale des contraintes résiduelles est la disparité des coefficients de dilatation thermique des matériaux [ABEN 93].

2.4.6.2- Contraintes due aux inclusions

Les inclusions peuvent être des particules de corrosion des surfaces internes des réfractaires (en particulier du zirconium) ou des impuretés métalliques contenues dans les matières premières. Ils conduisent à un champ de contrainte résiduelle locale pendant le refroidissement et ces contraintes peuvent provoquer la rupture de l'article verrier, en particulier si l'inclusion a un coefficient de dilatation plus faible que celui du verre. Les particules de sulfure de nickel (NiS) sont un exemple typique d'inclusions indésirables qui sont particulièrement redoutées par les fabricants de vitrages trempés [ABEN 93]. Ces inclusions ont une taille de l'ordre de 80 μm à 500 μm et présentent la particularité d'avoir une structure cristalline différente à basse et à haute température de sorte que leur volume est plus important à basse température.

Si le verre subit un refroidissement lent (cas des verres recuits), toutes les particules de NiS ont le temps d'atteindre leur structure à basse température pendant le refroidissement du verre. La variation de volume des inclusions peut être absorbée par l'état encore pâteux du verre et celles-ci ne présenteront pas de danger pour le verre. Par contre, dans le cas des verres trempés thermiquement, le NiS atteint sa structure stable à haute température au début de l'opération de trempis lorsque le verre est porté à environ 650°C. Le refroidissement brutal qui suit ne laisse pas le temps au NiS d'atteindre sa structure stable à basse température avant que le verre ne soit entièrement solidifié. Sa transformation va donc se poursuivre à la température de service du verre et l'augmentation de volume qui y est liée peut provoquer la casse spontanée de la feuille de verre. La rupture caractéristique trouvée est en forme de papillon [GLAS 11].



Figure 2.13 : Vue de la particule de NiS [GLAS 11].

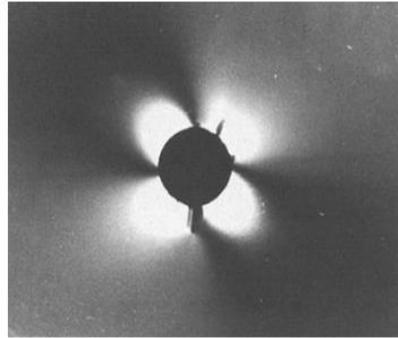


Figure 2.14 : Une inclusion de sulfure de nickel (NiS) ayant subi une transformation de phase dans le verre et observée au microscope polarisant [ABEN 93].

CHAPITRE 3 :

Procédure

Expérimentale

Chapitre 3: Procédure expérimentale

3.1- Objectif du travail

Les contraintes résiduelles sont souvent présentes dans les matériaux fragiles, soit lors de leur fabrication ou par la suite dues à des traitements. Tout processus de fabrication ou de façonnage d'un verre se traduit par des gradients de température très grands causant ainsi des contraintes résiduelles d'origine thermique. Dans certains cas, des contraintes résiduelles de compression sont introduites intentionnellement dans les produits verriers pour améliorer leurs performances mécaniques afin d'empêcher la propagation des fissures superficielles préexistantes [CHUC 09].

L'objectif de ce présent travail de thèse est l'étude des contraintes d'indentation dans les verres silico-sodo-calcique. Nous avons effectué deux types de traitements thermochimiques, l'échange ionique et le double échange ionique, pour introduire des profils de contraintes différents.

De même, nous avons utilisé deux techniques pour étudier les contraintes résiduelles générées par les traitements et les contraintes résiduelles d'indentation. La première méthode est quantitative, il s'agit de l'indentation instrumentée qui permet aussi de déterminer les différentes caractéristiques mécaniques telles que la dureté Vickers (HV), la ténacité (K1c), le module de pénétration élastique... La deuxième méthode est qualitative, c'est la technique de la photoélasticimétrie qui permet de visualiser le champs de contraintes. La technique de photoélasticimétrie permet de déterminer expérimentalement l'état des contraintes en situation réelle. Cette approche expérimentale a été appliquée à diverses situations relatives à l'état du verre traité dans les différentes conditions.

3.2- Matériaux utilisés

3.2.1- Verre silico-sodo-calcique

Le verre silico-sodo-calcique utilisé est un verre commercial plat d'épaisseur 4 mm. Il est fabriqué par flottage par l'entreprise Méditerranéen Flot Glass (MFG), filiale du groupe CEVITAL (Algérie). La composition chimique de ce verre, en pourcentage massique et en pourcentage molaire, obtenue par le spectromètre de fluorescence X sur un équipement de type Rigaku (Primus IV), est donnée dans le tableau 3.1. Quelques caractéristiques physiques et thermo-élastiques sont rassemblées dans le tableau 3.2. Sa température de transition

vitreuse (T_g), mesurée par l'analyse thermique différentielle (ATD) avec un appareil de type SDT-Q600 est de 580 °C.

Oxydes	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	F ₂ O ₃	SO ₃
% massique	71,8	13	9,01	4.46	0,85	0,64	0,082	0,14
% molaire	70.56	12.38	9.48	6.53	0.49	0.401	0.030	0.103

Tableau 3.1 : La composition chimique du verre utilisé en pourcentages massiques et molaires.

Propriétés	Valeurs
Module d'élasticité (GPa)	72
Coefficient de Poisson	0.22
Dureté Vickers (GPa)	4.7
Ténacité K _{1c} (MPa√m)	0.74
Densité	2.51
Transmission Optique (%)	91.2
Indice de réfraction	1.52

Tableau 3.2 : Propriétés physiques et thermoélastiques moyennes du verre silico-sodo-calcique utilisé.

3.2.2- Sels utilisés

Les nitrates utilisés lors des traitements thermochimiques sont les nitrates de potassium et de sodium. Le nitrate de potassium KNO₃ a été utilisé pour l'échange et le double échange ioniques alors que le nitrate de sodium NaNO₃ a été utilisé pour le double échange ionique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.3 :

Sels utilisés	Masse moléculaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Densité
KNO ₃	101.11	334	2.109
NaNO ₃	84.9947	307	2.26

Tableau 3.3:Caractéristiques usuelles des deux sels KNO₃ et NaNO₃

3.2.3- Acide hydrofluorhydrique HF

L'acide HF est utilisé dans cette étude pour le décapage chimique des couches superficielles du verre sans influencer le champs des contraintes résiduelles générées lors des traitements d'échange ionique. Ce décapage permet d'atteindre les zones subsurfaciques dont le but est la caractérisation en profondeur (profil) de la couche sous compression. Il est commercialisé dans des bouteilles en plastique d'un litre avec une concentration de 42,5%. Lors de son utilisation, nous l'avons dilué dans de l'eau distillée à une concentration de 2%.

3.3- Techniques et moyens utilisés

Au cours de la réalisation de ce travail, nous avons utilisé un certain nombre de dispositifs qui se trouvent au niveau du laboratoire des matériaux non métalliques et l'unité de recherche des matériaux émergents.

3.3.1- Spectrophotomètre

C'est un appareil de mesure de la transmission optique de type UV-1800 Shimadzu (Figure 3.1). Piloté par ordinateur, il permet d'enregistrer le spectre de transmittance optique directement pour les différentes longueurs d'ondes dans la plage d'étude choisie (200-1200) nm.



Figure 3.1 : Spectrophotomètre utilisé.

3.3.2- Four électrique

Deux fours ont été utilisés :

- Le premier est de marque FILL MANFREDI (Figure 3.2), 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 programmable (le temps de maintien, les températures, la vitesse de chauffe et la vitesse de refroidissement). Pendant l'exécution du programme, il affiche successivement : le temps de démarrage, la température du premier palier et le temps de maintien désiré. Nous l'avons utilisé pour le traitement thermique de type recuit, réalisé pour le verre silico-sodo-calcique à une température de 580 °C pendant 30 min, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et une vitesse de refroidissement de 3°C/min.



Figure 3. 2: Four électrique utilisé pour le recuit des échantillons.

- Le deuxième est de marque Nabertherm. Il peut atteindre une température de 850 °C, il est muni d'un régulateur à affichage digitale programmable, il permet d'afficher les mêmes paramètres que le four précédent. Nous l'avons utilisé pour les traitements thermochimiques, dans un bain de sels fondus de nitrate de potassium (l'échange ionique) et dans un bain d'un mélange de nitrate de potassium et de nitrate de sodium (le double échange ionique).



Figure 3. 3: Four électrique utilisé pour les traitements thermochimiques des échantillons.

3.3.3- Dispositif d'indentation

Le dispositif d'indentation utilisé est un duromètre instrumenté ZHU 2.5 de marque Zwick/Rolle, de charge maximale 2.5 KN. Il est constitué de trois principales parties :
- l'indenteur, - le microscope optique, - la table XY.

Il est équipé d'une tête de mesure de dureté, munie d'un pénétrateur Vickers, monté sur la colonne suspendue par des ressorts flexibles. Son mouvement est contrôlé par un double condensateur mobile. Le microscope optique est équipé d'une tourelle porte-objectifs (équipée de trois objectifs avec différents grossissements 10x, 20x et 40x). Il est relié directement à une caméra, pour sélectionner la position des indentations, communiquant à l'aide d'un adaptateur placé entre le microscope et la caméra CCD.

L'échantillon à indenter est placé sur une table horizontale XY à mouvements croisés. La force d'indentation, est appliquée à l'aide d'un système électromagnétique, bobine-aimant, qui permet de faire varier les vitesses de mise en charge ou de décharge de plusieurs ordres de grandeurs, en contrôlant le courant dans la bobine. L'appareil de mesure est piloté par un système informatique dont le logiciel permet de faire le dépouillement des données de façon quasi automatique. Entre autre, les mesures quasi-statiques de la charge, du déplacement et du temps. Les conditions que nous avons fixées pour nos essais sont :

- Type de dureté : Dureté Martens (EN ISO 14577),
- Pénétrateur : Vickers de forme pyramidale à base carrée d'angle au sommet de $136^{\circ} \pm 30'$,
- Temps de maintien de la charge maximale : 15 secondes,
- Vitesse au point de contact : $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$,
- Vitesse de charge : $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$,
- Température de l'essai : ambiante.



Figure 3. 4: Duromètre ZHU 2.5.

3.3.4- Microscope optique

Le microscope optique en transmission de type MOTIC BA 410 (Figure 3.5) est équipé d'une caméra et d'un ordinateur ce qui permet la visualisation directe des images soit par l'oculaire (avec un grossissement de 10x) ou sur l'écran de l'ordinateur qui facilite l'acquisition et le traitement des images. Il est muni d'une tourelle porte-objectifs avec cinq différents objectifs, leurs grossissements sont (4x, 10x, 20x, 40x et 100x). Nous avons utilisé ce microscope pour observer les indentations, avec l'utilisation de deux filtres polarisants. Les photos enregistrées sont par la suite traitées avec un logiciel de traitement d'image.



Figure 3. 5: Microscope optique utilisé.

3.3.5- Spectromètre de fluorescence X (XRF)

Le spectromètre de fluorescence des rayons X (XRF), de marque Rigaku ZSX Primus IV, a été utilisé pour déterminer la composition chimique élémentaire des échantillons en éléments ou en oxydes.



Figure 3. 6: Le spectromètre de fluorescence X.

3.3.6- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, qui permet d'obtenir des informations complémentaires. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité et également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes. C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet. La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.etc). Un spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée. Si elle est avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou de Rayleigh, si elle est avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si ν (différente) $< \nu_0$, on a une diffusion Raman Stokes, si ν (différente) $> \nu_0$ on a une diffusion Raman anti-Stokes, d'intensité beaucoup plus faible. Cette technique consiste à focaliser un laser sur un échantillon puis à analyser la lumière diffusée en retour.

Dans notre travail, la spectroscopie Raman a été effectuée sur la surface du verre dans le but d'étudier la variation de la microstructure du verre traité par l'échange ionique à différents temps d'immersion. Les spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif micro-Raman de type HORIBA LabRam. L'excitation a été réalisée avec une raie de 473 nm, avec une puissance de 12 mW et d'un temps d'acquisition de 10 sec. Un microscope d'un grossissement de 100X a été utilisé pour exciter et recueillir les spectres Raman. Les échantillons ont été directement déposés sur une lame de microscope en verre.

3.4- Préparation des échantillons

A l'aide d'une tronçonneuse à meule diamantée, nous avons coupé tous les échantillons de forme parallélépipédique à partir de la même plaque de verre. Le volume des échantillons est de : $(50 \times 12 \times 4) \text{ mm}^3$.

Les échantillons ont subi un traitement thermique de type recuit pour relaxer toutes les contraintes résiduelles. Cette opération de recuit a été effectuée à une température de 580 °C, avec une vitesse de chauffe 5 °C/min, les échantillons sont maintenus à cette température durant 30 min. Enfin, le refroidissement a été effectué lentement avec une vitesse de 3 °C/min jusqu'à la température ambiante pour éviter des gradients thermiques.

Le premier traitement thermochimique de type échange ionique a été réalisé en chauffant les échantillons de verre à une température de 480 °C, puis on les immerge dans un bain de sels fondu de nitrate de potassium (KNO_3) pendant 2 h, 20 h, 30 h, 40 h et 50 h. En sortant les échantillons du bain du sel, ils sont refroidis dans le four. Toute l'opération a été effectuée dans le four.

Sur une partie de ces échantillons traitées par échange ionique, un deuxième échange ionique (double échange ionique) a été réalisé dans un bain de mélange de nitrate de sodium NaNO_3 (1 part) et de nitrate de potassium KNO_3 (1,8 parts) c'est-à-dire ($\text{NaNO}_3 + 1,8 \text{ KNO}_3$) à une température de 400 °C. Le temps de maintien est de quelques minutes (10 min, 20 min et 30 min) alors que ces échantillons ont déjà été traités par l'échange ionique auparavant durant les temps d'immersion suivants : 20 h, 30 h et 40 h.

3.5- Déroulement des essais de caractérisation

3.5.1- Indentation Vickers

L'indentation est une méthode simple et efficace pour introduire des défauts artificiels superficiels et mesurables. Nous avons utilisé un indenteur de type pyramide diamantée Vickers. Nous avons réalisé trois empreintes pour chacune des charges d'indentation utilisées : 0,1 N ; 0,25 N ; 0,5 N ; 1 N ; 2 N ; 5 N ; 10 N ; 15 N et 20 N. Le temps de maintien du chargement maximal est de 15 secondes. Les indentations ont été réalisées sur les échantillons du verre silico-sodo-calcique traités par l'échange et le double échange ionique dans les différentes conditions.

Après chaque indentation, nous avons mesuré les longueurs des diagonales des empreintes 2a et les longueurs des fissures radiales 2C. Nous avons utilisé ces mesures pour la détermination de la dureté et la ténacité.

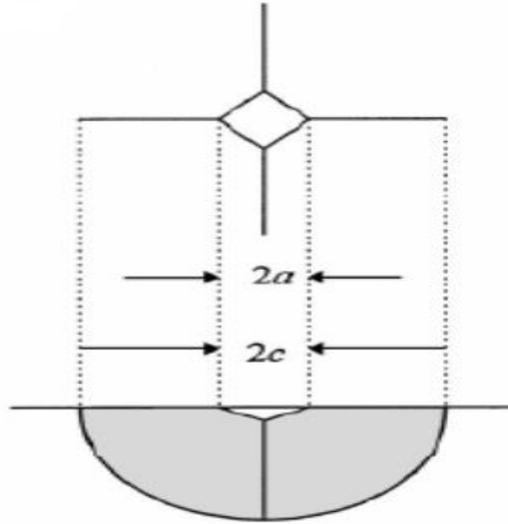


Figure 3.7 : Schéma d'une empreinte Vickers avec les fissures radiales induites en surface par l'indenteur Vickers.

a) Dureté Vickers

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il s'oppose à sa pénétration, par un corps pointu plus dur. La dureté Vickers H_v est donnée par la formule suivante:

$$HV = \frac{1.854 * F}{(2a)^2} \quad (3.1)$$

F est la charge d'indentation appliquée, $2a$ est la diagonale de l'empreinte.

b) Module de pénétration élastique

Le module de pénétration élastique E_{it} est déterminé à partir de la pente de déchargement de la courbe charge - pénétration (Norme DIN ISO EN 6507).

$$E = \frac{(1-\nu_s^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}} \quad (3.2)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (3.3)$$

$$C = \frac{1}{m h_r} \quad (3.4)$$

ν_s : coefficient de Poisson de l'échantillon, ν_i : coefficient de poisson du pénétrateur (0.07 pour le diamant), E_r : module réduit du contact de pénétrateur, E_i : module de pénétrateur (1.14×10^6 MPa pour le diamant), mhr : pente de la droite hr (N/mm).

c) Ténacité

Il existe plusieurs formules pour calculer la ténacité par indentation Vickers. Dans notre cas, nous avons utilisé la formule d'Anstis et al. [ANST 81].

$$K_{IC} = 0,0016. \left(\frac{E}{H_v}\right)^{\frac{1}{2}}. \left(\frac{F}{C^2}\right) \quad (\text{MPa}\sqrt{\text{m}}) \quad (3.5)$$

E : le module d'élasticité (MPa), H_v : la dureté (MPa) , F : la charge appliquée (N) , C : la longueur des fissures radiales (mm).

d) Contrainte de compression

Les contraintes de compression induites par chaque temps d'immersion pendant l'opération d'échange ionique sont calculées par indentation en utilisant la formule de Marshall et Lawn [MARS 77] :

$$\sigma_r = \frac{\left(\frac{F}{C^{3/2}} - \frac{F}{C_0^{3/2}}\right) \sqrt{\pi} K_{IC}}{2mC^{1/2} \left(\frac{F}{C_0^{3/2}}\right)} \quad (3.6)$$

Avec, F est la charge d'indentation appliquée, C : la demie-longueur des fissures radiales du verre traité, C_0 : la demie-longueur des fissures radiales du verre non traité, K_{IC} est la ténacité et m : constante (m égale à 1).

e) Caractérisation de la couche du verre sous compression induite par l'échange ionique

Pour la caractérisation physique de la couche de compression induite par le procédé de l'échange ionique et le double échange ionique ainsi que l'épaisseur de cette couche, nous avons utilisé la méthode du décapage chimique avec de l'acide hydrofluorhydrique (HF) avec une concentration de 2%. Après avoir peser l'échantillon, nous avons couvert toutes les faces de l'éprouvette avec du ruban adhésif, à l'exception d'une seule face. Puis nous le plongeons dans une solution d'acide fluorhydrique diluée (2 %) durant un temps donné (5 min pour les éprouvettes traitées par l'échange ionique et 2 min pour les éprouvettes traité par le double

échange ionique). La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (50 trs/min). Après avoir retiré l'échantillon du bain, enlevé le ruban adhésif, l'échantillon est lavé puis séché, nous renouvelons la pesée. La perte en masse, le volume de l'échantillon, et la densité du verre mesurés; nous permettent de remonter à l'épaisseur décapée. Nous avons effectué l'essai d'indentation avec différentes charges puis on refait la même opération et ainsi de suite jusqu'à l'enlèvement de toute la couche. Cette procédure permet de déterminer la dureté, le module de pénétration élastique, la ténacité et le profil des contraintes, à chaque profondeur de la couche ayant subi le traitement thermochimique. Pour déterminer l'évolution de l'épaisseur enlevée par l'acide HF, nous avons utilisé la relation suivante:

$$h = \frac{\Delta m}{S*d} \quad (3.7)$$

Avec : Δm la perte de masse, S : la superficie de l'échantillon et « d » la densité de l'échantillon.

3.5.2- Mesure des contraintes résiduelles d'indentation par photoélasticimétrie

Dans notre travail, nous avons utilisé la photoélasticimétrie pour tirer profit de la transparence des échantillons en verre. L'étude des contraintes résiduelles d'indentation par photoélasticimétrie nécessite la réalisation des empreintes Vickers avec différentes charges d'indentation sur les différents échantillons. Pour l'observation, nous avons utilisé deux filtres polarisants de même type qui sont mis perpendiculairement, alors que l'échantillon est placé entre les deux (Figure 3.8). L'observation a été effectuée à l'aide d'un microscope optique en transmission muni d'une caméra pour prendre les photos. Nous avons suivi l'évolution de ces contraintes en fonction du temps (juste après l'indentation, 24 h, 48 h, 72 h et 96 h).

L'opération de traitement d'images a été faite en utilisant un logiciel approprié. Ces images sont traitées dans un intervalle de longueur d'onde compris entre 480 nm et 500 nm selon les couleurs observées autour de l'empreinte.

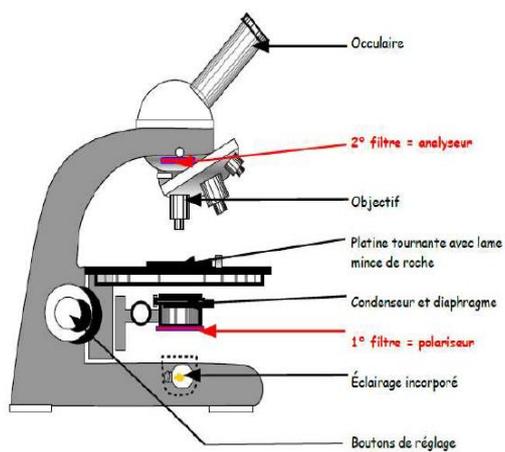


Figure 3.8 : Montage utilisé pour la photoélasticimétrie.

CHAPITRE 4 :

Résultats

Et

Discussions

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1- Echange ionique

L'opération d'échange ionique a été effectuée dans un bain de sel fondu de nitrate de potassium KNO_3 , pendant différents temps d'immersion 2h, 20h, 30h, 40h et 50h, à une température de 480 °C. Pour déterminer les différentes caractéristiques des échantillons traités, nous avons utilisé la méthode d'indentation instrumentée statique avec un cycle de charge/décharge (Figure 4.1). Cette méthode permet de déterminer la raideur du contact S , l'aire de contact (A), le module élastique de pénétration (E_{it}), les différentes duretés : Vickers (HV), Martens et la dureté d'indentation ainsi que les énergies : totale (W_t), élastique (W_e) et plastique (W_p).

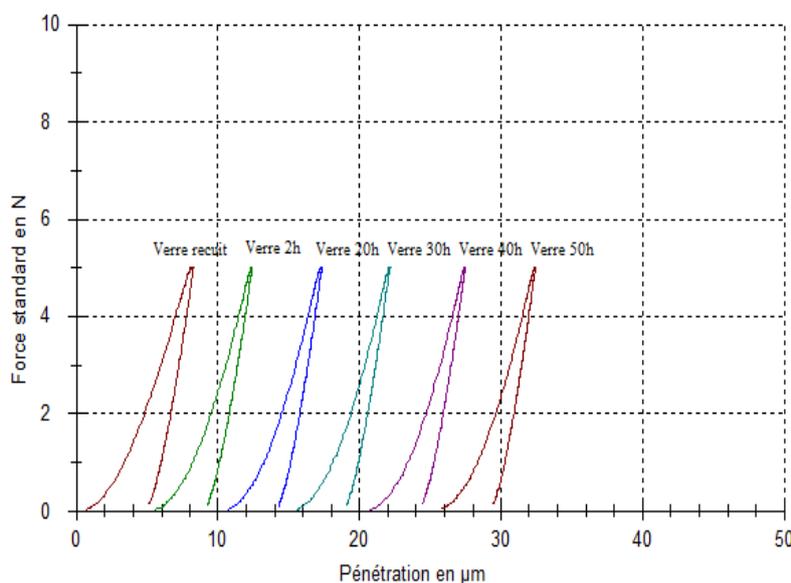


Figure 4.1 : Courbes charge - décharge d'un essai d'indentation instrumentée avec une charge de 5N réalisées sur le verre traité à 480 °C à différents temps d'immersion dans KNO_3 .

4.1.1- Transmission optique

Dans la figure 4.2, nous avons rassemblé les transmissions optiques des verres traités. Nous nous sommes limités au spectre de la lumière visible entre les longueurs d'onde de 360 et 700 nm. Nous notons qu'après l'opération de traitement thermo-chimique, les échantillons de verre n'ont montré aucun changement de couleur. Pour tous les échantillons traités, les mesures spectroscopiques UV-Visible ont montré une légère diminution de la transmission optique de 91 % à 86 %, c'est-à-dire de l'ordre de 5%. Ces résultats sont en concordance avec

ceux obtenus par IPEK et al. [IPEK 17] pour un traitement du verre silico-sodo-calcique à différents temps d'immersion. Ces auteurs ont trouvé une diminution de la transmission de 92% à 90% dans le domaine du spectre visible.

Nous avons effectué une opération de recuit, à une température de 530 °C pendant 1 heure, pour les échantillons traités afin de relaxer les contraintes de compression induites. Nous avons mesuré les transmissions des verres traités par échange ionique (suivi d'un recuit et sans recuit). Le tableau 4.1 résume les résultats obtenus. Nous avons remarqué une légère diminution dans les valeurs des transmissions optiques mesurées.

La transmission optique décroît lorsque l'indice de réfraction augmente. De même, l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation du temps de traitement [SAGG 06, KARL 15]. Albert et al. [ALBE 87] ont montré que l'augmentation de l'indice de réfraction et la biréfringence, résultant de l'échange ionique « potassium-sodium » dans le verre sodocalcique, est pratiquement dû à un effet de surface induit par les contraintes. D'après Stefan et al [KARL 15], les ions du K^+ qui ont diffusé à la surface du verre comme K_2O , conduit à l'augmentation de l'indice de réfraction. Cette augmentation est due à trois mécanismes physiques qui sont : la taille ionique du potassium, la polarisabilité ionique et les contraintes de compression induites [KARL 15].

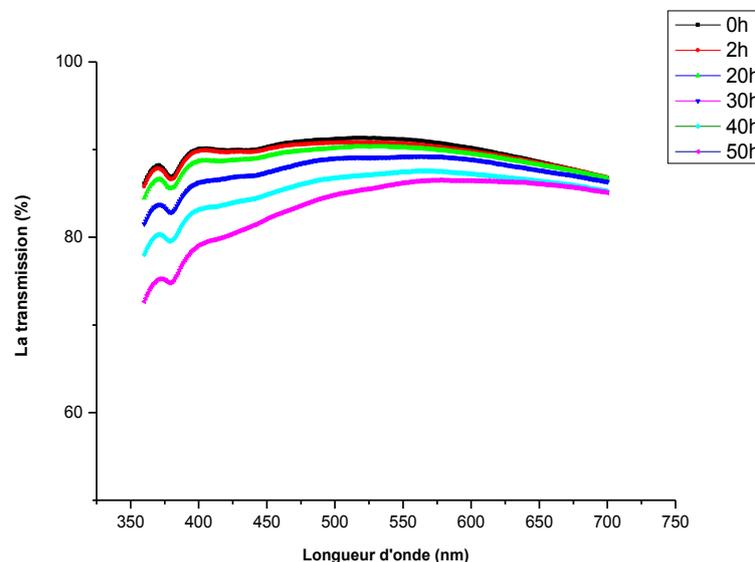


Figure 4.2 : la transmission optique des verres dans la région visible entre les longueurs d'onde de 360 et 700 nm.

Le changement d'indice de réfraction, résultant de l'échange d'ions, est basé sur le fait que les ions participant à l'échange ont des polarisabilités électroniques différentes et qu'ils occupent

un volume différent dans le verre. En outre, avec l'augmentation de la concentration du potassium à la surface du verre traité, il y a aussi une augmentation de la concentration des oxygènes non pontants. Cette situation est responsable de l'augmentation de l'indice de réfraction des verres traités par échange ionique [SAGG 06]. L'introduction d'oxydes modificateurs fait accroître l'indice car la polarisabilité des oxygènes non-pontants est plus grande que celle des oxygènes pontants. L'indice de réfraction du verre au sodium est à la fois plus petit que l'indice du verre au potassium, à cause de la moindre grande polarisabilité des oxygènes non pontants [BART 05]. Les résultats trouvés par Stefan et al. [KARL 15] montrent que les contraintes de compression induites sont le facteur majeur d'augmentation de l'indice de réfraction. Le verre contraint est biréfringent et il présente un changement de l'indice de réfraction proportionnel à la contrainte [JILL 00].

Temps de l'échange ionique	2h	20h	30h	40h	50h
Avant recuit	90.686	90.263	89.218	87.488	86.206
Après recuit	90.253	89.973	88.409	87.479	83.792

Tableau 4.1 : Valeurs de la transmission optique des verres traités par échange ionique suivis d'un recuit (à 530 °C pendant 1h) et sans recuit.

4.1.2- Dureté Vickers (HV)

La figure 4.3 présente la variation de la dureté Vickers des échantillons traités, par échange ionique, en fonction de la charge d'indentation. Les charges d'indentation sont : 0,1N ; 0,25N ; 0,5N ; 1N (la micro dureté), 2N et 5 N (dureté sous charge réduite). Alors que la figure 4.4 représente la variation de la macro dureté Vickers (10N, 15N et 20N) en fonction de la charge d'indentation des échantillons traités à différents temps d'immersion dans le bain KNO₃. La dureté Vickers des échantillons trempés thermo-chimiquement, à différents temps d'immersion, est supérieure à celle du verre non traité. Elle est plus importante particulièrement pour les faibles charges d'indentation. Un maximum de dureté a été observé avec une charge d'indentation 0,1N pour un temps d'immersion de 30h ou elle atteint une valeur de 8,23 GPa. Pour les autres charges d'indentation (0,25 ; 0,5 ; 1 et 2) N, la dureté présente une légère diminution et parfois une stabilisation pour les temps de traitements prolongés. La dureté obtenue avec la charge de 5N présente des valeurs minimales aux

alentours de 5,17 et 5,62 GPa (traitement de 20h). Les résultats ont montré que la dureté des échantillons traités a augmenté d'environ 4% à 15% par rapport à celle du verre brut dans le cas des faibles charges (0,1-5) N, mais pour les charges 10N, 15N et 20N la dureté est accrue d'environ 0,7% à 13% par rapport au verre brut.

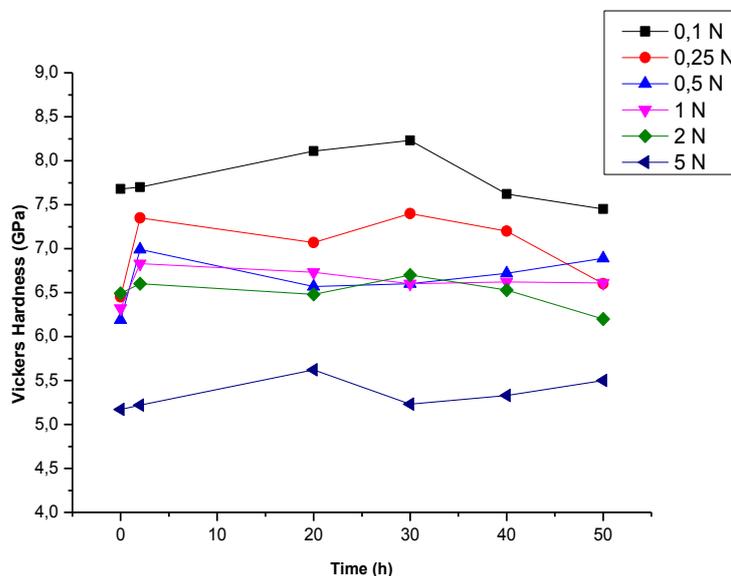


Figure 4.3 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation des échantillons traités dans le bain KNO_3 à différents temps d'immersion.

Ces résultats sont proches de ceux trouvés par d'autres auteurs [SAGG 06, GARZ 07, AKIO 12, DUYG 16, IPEK 17] sur le verre silico-sodocalcique.

L'augmentation de la dureté est causée par l'occupation des espaces libres dans le réseau du verre par le potassium échangé ce qui induit localement l'augmentation de la densité [HOUE 03]. L'incorporation des ions de potassium de rayons ionique plus grands, aux sites contenant des ions de sodium plus petits, provoque une augmentation de la dureté due à la génération d'une contrainte de compression à la surface du verre. Ceci peut également s'expliquer par le changement de la composition chimique de la surface du verre par le remplacement des ions K^+ par des ions Na^+ . Ce qui provoque progressivement une déformation structurale et augmente ainsi la contrainte de compression, causant ainsi l'augmentation de la dureté [KESE 04, PHIL 11].

Pendant le refroidissement, les surfaces se contractent et la compression est produite en raison de la concentration, à la surface du verre, plus élevée de l'ion potassium avec un plus grand rayon ionique, augmentant ainsi la dureté.

L'échange ionique réalisé par IPEK et al. [IPEK 17] à différentes températures a montré une diminution de la dureté Vickers pour les hautes températures. Dans notre cas, l'échange ionique a été effectué à une température de 480 °C, supérieure de 120 °C de la température de fusion du KNO_3 . La diminution de la dureté avec l'augmentation du temps de traitement, malgré l'augmentation de la concentration des ions de potassium en surface et de la profondeur de diffusion, est due au phénomène de la relaxation viscoélastique des contraintes de compression. Il a été montré que la relaxation des contraintes se produit en dessous (environ 90 K) de la température de transition vitreuse [KARL 10]. La relaxation du réseau du verre est due à une restructuration causée par l'incorporation excessive des ions de potassium à sa surface lorsque le temps de l'échange ionique est allongé. Cette légère baisse des contraintes de compression cumulée a été observée aussi par d'autres auteurs [TOTH 04, SHEN 04-2, ARUN 10-1, ARUN 10-2, AKIO 12]. Une augmentation de la dureté peut être obtenue par l'augmentation de la teneur en oxydes formateurs du réseau ce qui augmente la force d'adhérence moyenne du réseau [ZIEM 05]. Lorsque K^+ est échangé avec Na^+ , la liaison du réseau devient plus forte en raison de l'augmentation de la densité, qui est favorisée par le manque de réarrangement du réseau. Les verres silico-sodocalcique ne se renforcent pas bien à cause du phénomène de relaxation rapide malgré la teneur relativement élevée en ions alcalins [KARL 10].

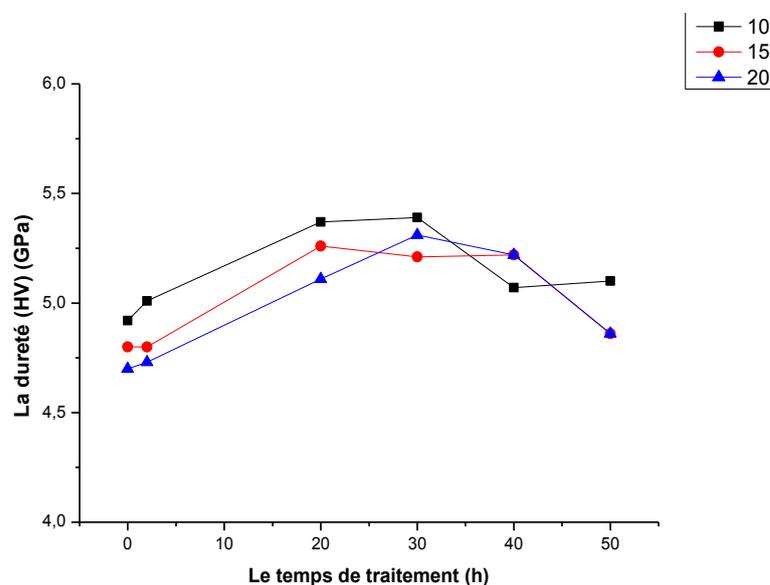


Figure 4.4 : Variation de la macrodureté Vickers en fonction de la charge d'indentation des échantillons traités à différents temps d'immersion dans le bain de KNO_3 .

Selon Pertuz [PERT 03], la dureté du verre traité varie en fonction de la charge appliquée :

- Dans notre cas, la macrodureté ne varie pas avec la charge pour les charges 10N, 15N et 20N,
- La microdureté, sous charge réduite, augmente généralement quand la charge diminue,
- La nanodureté, correspondant aux plus petites charges d'indentation, est un intervalle où la dureté peut croître ou décroître selon les cas.

4.1.3- Pénétration résiduelle

L'indentation instrumentée est connue également sous le nom de la nano indentation ou bien l'indentation détectant la profondeur (depth-sensing indentation). L'indentation instrumentée permet l'application de la charge d'une façon continue tout en enregistrant la variation de la pénétration de l'indenteur avec la charge durant le cycle de chargement et de déchargement [CHOR 10-2]. La figure 4.5 présente l'évolution de la pénétration résiduelle en fonction de la charge d'indentation 5N, 10N, 15N et 20N des verres traités pendant différents temps d'immersion 2h, 20h, 30h, 40h et 50h.

Nous observons que l'allure des courbes est presque similaire, l'augmentation de la charge d'indentation induit l'augmentation de la pénétration résiduelle de l'indenteur, ce même résultat a été trouvé par Chorfa [CHOR 10-2]. Nous remarquons que la déformation plastique du verre recuit est plus importante que les autres verres puisque les valeurs minimales de la pénétration résiduelle ont été observées dans ce verre avec toutes les charges d'indentation utilisées. Les valeurs maximales ont été trouvées pour le verre traité pendant 2h où la déformation plastique est maximale. Pour les autres temps de traitement, la pénétration résiduelle subit une légèrement diminution par rapport à celle du verre traité pendant 2h.

Ceci est en relation directe avec l'épaisseur de la couche ou l'opération d'échange entre les deux espèces K^+ et Na^+ a été effectuée. Cela est aussi lié à leurs concentrations de la surface vers la profondeur.

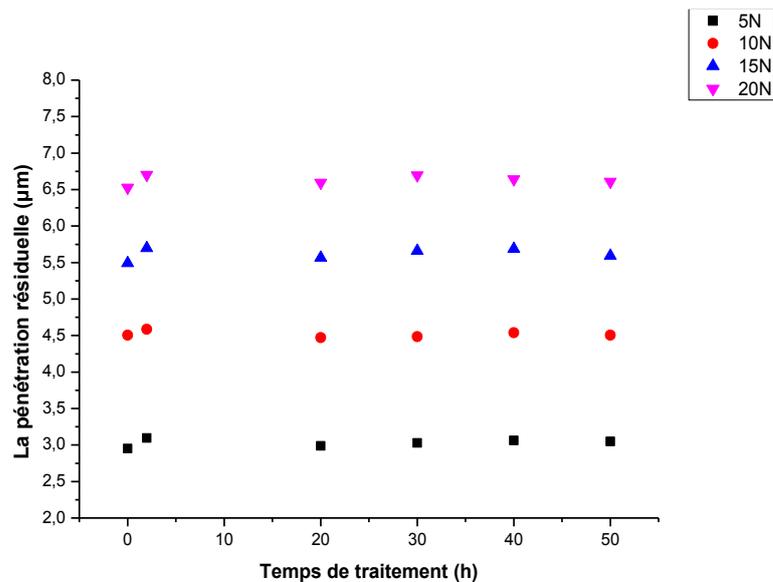


Figure 4.5 : Evolution de la pénétration résiduelle en fonction de la charge d'indentation pour différents états du verre traité.

4.1.4- Energie de déformation

L'énergie de déformation totale (W_t) et l'énergie de déformation élastique (W_e) par indentation instrumentée peuvent être obtenues en calculant l'aire sous la courbe de chargement et déchargement respectivement. En outre, l'énergie de déformation plastique (W_p) peut être calculée par soustraction à partir de W_t . En intégrant la courbe de chargement et de déchargement, le travail de l'indentation peut être aisément obtenu. Comme présenté dans la figure 4.6, nous notons l'aire sous la courbe de chargement (Energie total W_t), l'aire sous la courbe de déchargement (Energie réversible W_e) et l'aire inclus entre la courbe de chargement et déchargement (Energie irréversible W_p). Le rapport W_p / W_t peut être utilisé pour obtenir quelques informations sur les propriétés mécaniques des matériaux [CHOR 10-2].

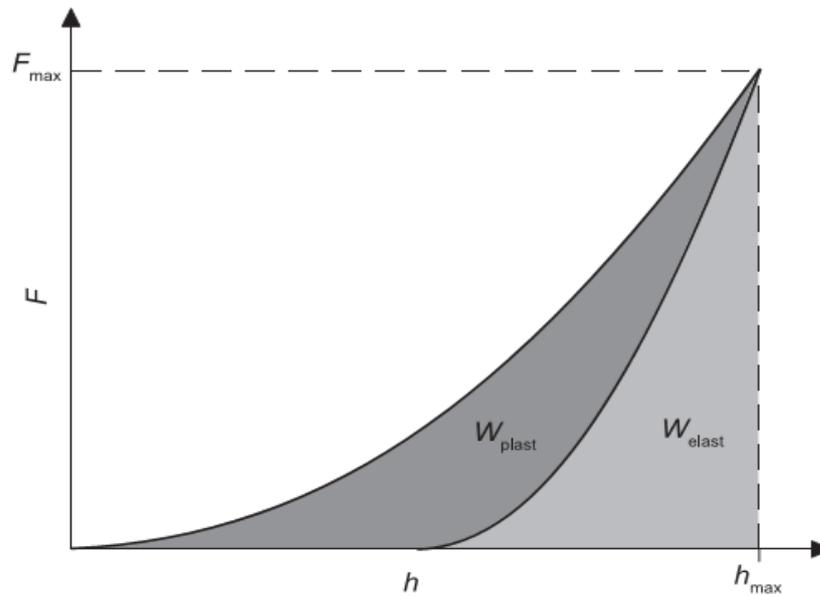
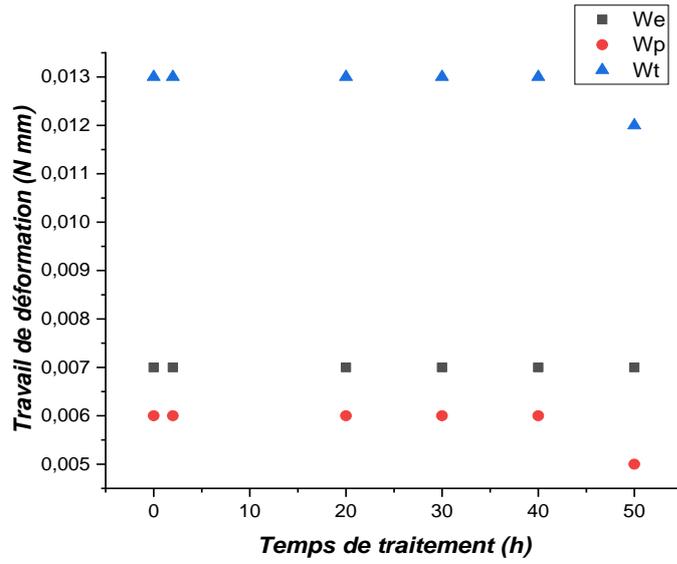
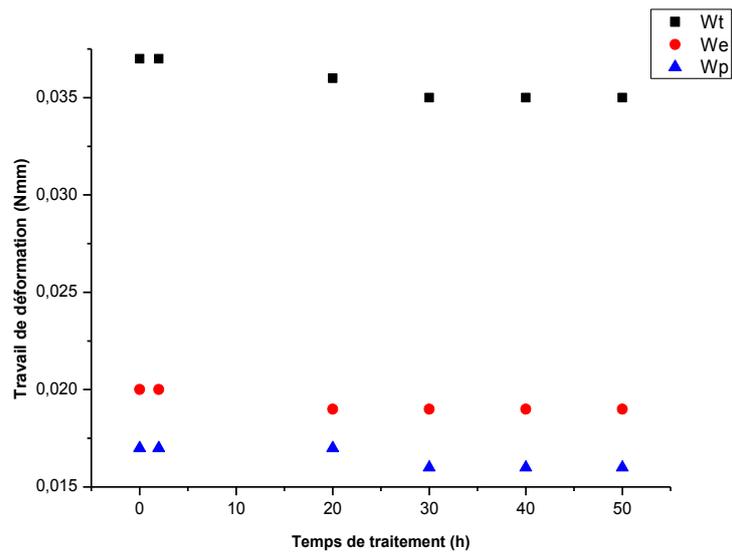


Figure 4.6 : Les énergies de déformation élastique et plastique lors de l'indentation instrumentée [CHOR 10-1].

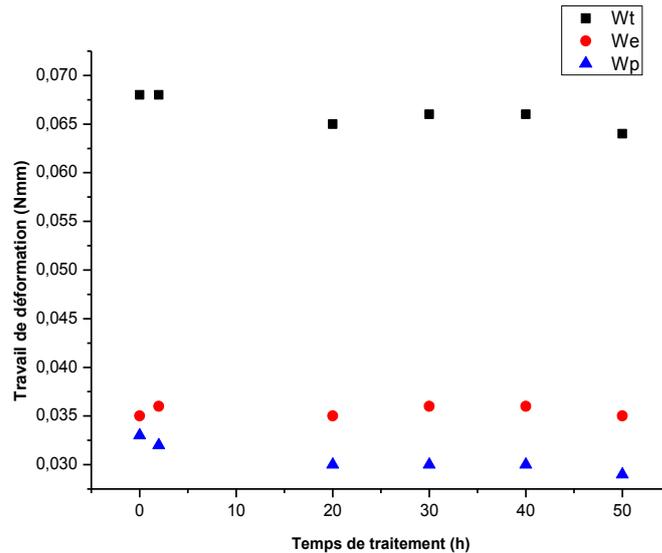
La figure 4.7 regroupe les courbes de la variation des différentes énergies (totale, élastique et plastique) pour chaque état du verre en fonction de la charge d'indentation 5N, 10N, 15N et 20N. Nous remarquons que les énergies de déformation (W_t , W_e et W_p) augmentent avec l'augmentation de la charge d'indentation. Nous notons que les valeurs de l'énergie totale des différents états du verre sont presque proches, c'est-à-dire que l'énergie dissipée est pratiquement la même. Les valeurs minimales de l'énergie plastique ont été trouvées pour le verre traité pendant 50h, ce qui signifie que ce verre résiste moins à la déformation. La faible résistance à la déformation peut être due au phénomène de la relaxation structurale. Ceci peut être expliqué par les charges d'indentation utilisées qui sont importantes par rapport à l'épaisseur de la couche de compression qui est de l'ordre micrométrique (l'indenteur a dépassé la couche sous compression).



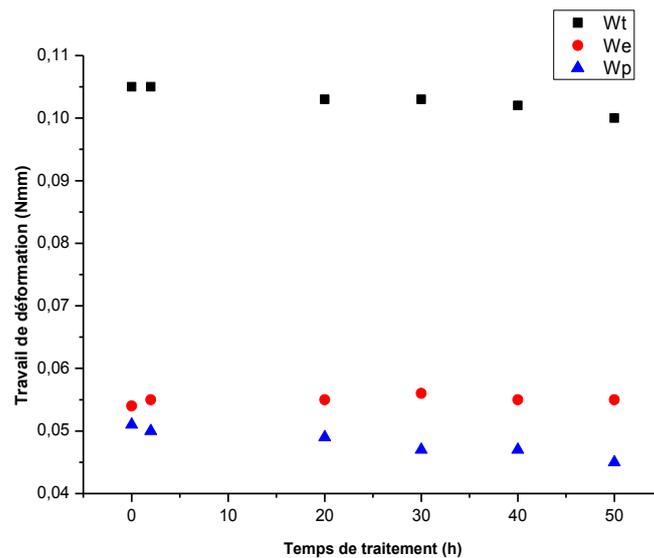
Travail de déformation charge 5N



Travail de déformation charge 10N



Travail de déformation charge 15N



Travail de déformation charge 20N

Figure 4.7 : Variation de l'énergie de déformation de différents états de verre en fonction de la charge.

4.1.5- Module de pénétration élastique

Le module élastique est une caractéristique intrinsèque du matériau traduisant sa rigidité c'est-à-dire les forces des liaisons interatomiques. Plusieurs techniques sont utilisées pour le déterminer, parmi elles l'indentation instrumentée. Dans ce cas, il est déterminé à

partir de la pente de la courbe de décharge (S). Shen et al. [SHEN 04-1] ont proposé que le module élastique du verre peut être calculé à partir du produit de l'énergie de dissociation des oxydes par unité de volume et de la densité de remplissage.

La figure 4.8 présente le module de pénétration élastique pour les différents types d'échantillons. Nous constatons que le module de pénétration élastique diminue progressivement avec l'augmentation du temps d'immersion dans le bain de KNO_3 (pour une charge d'indentation de 5N, le module de pénétration élastique Eit du verre traité pendant 2h est de 70 GPa et celui du verre traité pendant 50h est de 67 GPa. L'augmentation de la charge d'indentation induit l'accroissement du module élastique car le pénétrateur dépasse la couche traitée.

La diminution du module de pénétration élastique avec l'augmentation du temps de traitement est due à la présence de K_2O dans le verre. Effectivement, nous observons que les valeurs minimales du module de pénétration élastique sont trouvées pour un temps d'immersion de 50h ou le pourcentage de K_2O est maximal. Ces résultats rejoignent ceux trouvée par Shen et al. [SHEN 04-1], qui ont mesuré le module élastique par la méthode de résonance sonore, qui ont trouvé que le module élastique diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de K_2O dans le verre. Selon certains auteurs [SCHO 91], cette diminution peut être interprétée par la présence d'oxygène non pontant qui rend le verre moins rigide parce que l'introduction d'oxydes alcalins provoque un affaiblissement de la structure du verre par la formation d'oxygène non pontant.

Plus qu'on pénètre vers l'intérieur du verre plus son module élastique augmente, parce que la concentration de K_2O diminue progressivement. La différence de composition entre la surface et le volume du verre pourrait entraîner des différences importantes des propriétés du verre, notamment le module élastique [SHEN 04-1]. Plusieurs auteurs ont étudié de manière empirique le module élastique du verre, soit pour établir la relation entre la composition chimique et le module élastique, soit pour obtenir des compositions des verres à module élastique élevé pour certaines applications tels que dans le cas des fibres de verre [SOGA 85].

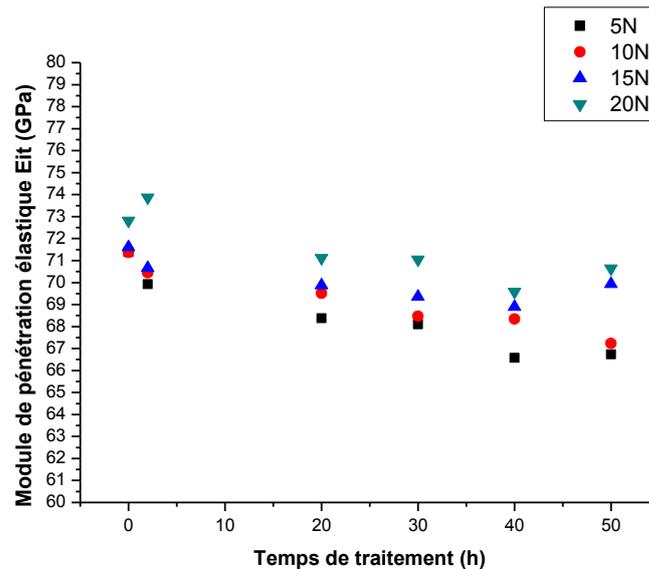


Figure 4.8 : Variation du module de pénétration élastique de différents états de verre en fonction de la charge d'indentation.

4.1.6- Ténacité

Il existe un intérêt considérable à déterminer la ténacité des matériaux fragiles, en mesurant l'étendue de la fissuration associée à une indentation Vickers. Cette technique est très répandue en raison de la facilité de la préparation de l'échantillon et de la simplicité de l'essai lors de sa mise en œuvre. Cependant, la multitude de modèles et d'équations qui établissent un lien entre le degré de fissuration par indentation et la ténacité du matériau a suscité de la confusion [PONT 89].

La figure 4.9 présente l'évolution de la ténacité des échantillons trempés chimiquement en fonction du temps de traitement, en utilisant différentes charges d'indentation (5N, 10N, 15N et 20N). Le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} augmente avec l'augmentation du temps de traitement. Il atteint sa valeur maximale (1.39 ± 0.07) $\text{MPa m}^{1/2}$ pour un temps d'immersion dans KNO_3 de 20h, alors que la ténacité du verre brut est de (0.74 ± 0.04) $\text{MPa m}^{1/2}$, ce qui représente une augmentation de la ténacité de l'ordre pratiquement de 100%. Cette valeur diminue lorsque les temps de traitements sont plus longs, elle est minimale pour un traitement de 50 h. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la charge d'indentation entraîne une diminution de la ténacité, ceci est relié à la diminution de la concentration du potassium à mesure qu'on s'éloigne de la surface. Cette croissance de la ténacité a été trouvée aussi par d'autres auteurs non seulement dans le cas du verre silico-sodo-calcique [TOTH 04]

mais aussi pour les céramiques dentaires [SEGH 92]. L'augmentation significative de la ténacité, après 2h, 20h et 30h de traitement par échange ionique, montre que les contraintes résiduelles de compression sont intenses à la surface du verre. Selon Garza-Méndez [GARZ 07], le traitement d'échange ionique améliore sensiblement à la fois la dureté et la résistance à la propagation des fissures. La ténacité est fortement influencée par la microstructure du matériau, elle est améliorée en favorisant des mécanismes de renforcement par la mise en compression des couches superficielles du verre. Ainsi, les niveaux élevés de contrainte de compression à la surface, améliorent significativement la dureté de surface, la ténacité en plus de la résistance à la rupture par rapport aux échantillons de verre brut non traités.

Le niveau de l'échange ionique est suffisant pour conférer au verre une bonne résistance à la fissuration à des temps de traitements plus au moins moyens. Aux temps allongés, la présence d'une forte concentration de potassium dans le réseau vitreux combinée à la relaxation des contraintes réduit le mécanisme de renforcement de la résistance à la fissuration [PAUL 07].

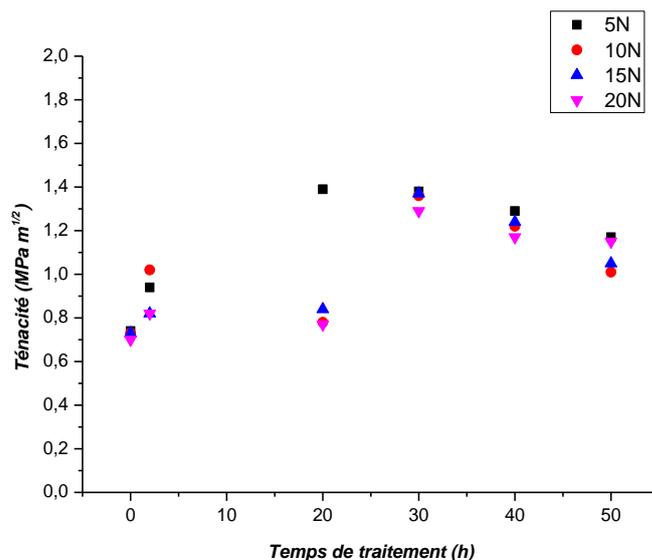


Figure 4.9 : Evolution de la ténacité des échantillons en fonction du temps de traitement par échange ionique pour différentes charges d'indentation.

4.1.7- Evolution du pourcentage molaire du K₂O et Na₂O en surface

Les résultats de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X des concentrations molaires des ions de potassium et du sodium en surface sont présentés dans la figure 4.10. Pour des temps de traitement inférieurs à 20h, nous notons une augmentation accélérée de la concentration de l'oxyde de potassium en surface, par conséquent la diminution de l'oxyde de

sodium. Pour des temps de traitements plus longs, l'échange est moins important car la concentration en ions Na^+ diminue. Il a été rapporté que la quantité de potassium incorporé à la surface du verre augmente avec l'augmentation de la température [DUYG 16] et du temps d'échange ionique [ZIEM 05, LIAN 13, DUYG 16]. Une concentration plus élevée de potassium en surface ou un profil plus profond obtenu à des températures plus élevées n'impliquerait pas nécessairement une meilleure performance mécanique en tout temps [SGLA 01, RENE 08]. La relaxation des contraintes par écoulement visqueux surmonte le processus d'accumulation des contraintes de compression lors des traitements à des températures proches de la température de transition vitreuse, de sorte que l'effet du taux de diffusion très élevé reste insignifiant. Il y a habituellement une grande variation de la composition chimique dans la couche superficielle où l'échange ionique a lieu. Par exemple, dans les cas où les ions de potassium sont échangés avec des ions de sodium, la teneur en K_2O dans la couche échangée varie de 0 à 20%, en pourcentage massique [SHEN 03, SHEN 04-2, KARL 10].

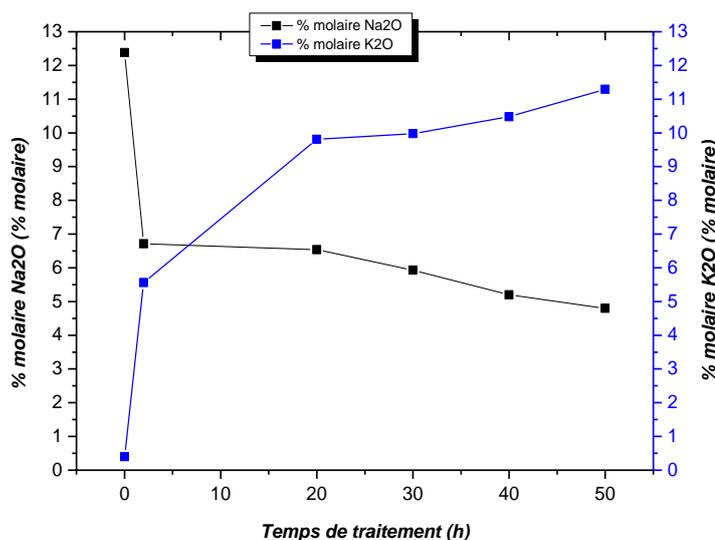


Figure 4.10 : Variations de la concentration molaire du potassium et du sodium en surface après le processus d'échange ionique.

4.1.8- Rapport molaire des oxydes alcalins

Le rapport molaire entre les oxydes alcalins ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) des échantillons traités par échange ionique pendant différents temps d'immersion dans le sel de nitrate de potassium fondu est présenté dans la figure 4.11. D'après certains auteurs [TALI 15, TALI 17], ce rapport molaire est choisi comme un paramètre indicatif de la variation de la

composition chimique en surface. Il apparaît que l'augmentation du temps de traitement jusqu'à 20h provoque l'augmentation du rapport molaire, particulièrement pour les premiers temps de traitement où nous notons que la vitesse de croissance du rapport est rapide (60 %). Pour des temps de traitement supérieurs à 20h, l'augmentation est lente (de 62 à 70%). La valeur maximale de 70% est atteinte pour 50h de traitement. La température et le temps d'échange ionique sont les paramètres responsables de la croissance du rapport molaire des alcalins. L'augmentation du temps de traitement ionique induit l'augmentation du pourcentage de K_2O en surface ainsi que le rapport de l'échange ionique, c'est le même résultat auquel ont abouti Shen et al. [**SHEN 03**].

L'échange ionique, à des températures élevées et à des temps prolongés, résulte un taux de diffusion plus élevé. Dans les échanges ioniques par immersion, Ziemath et al. [**ZIEM 05**] ont observé un rapport proche de l'unité. Aussi, il a été noté que le rapport d'échange d'ions est différent de l'unité, puisque la quantité d'ions de potassium qui migre dans le verre est plus élevée que celle des ions de sodium qui le quittent [**SAGG 06**]. L'échange à des températures plus élevées conduit à une plus grande diffusion de K^+ dans le verre [**MORR 04**]. En général, le processus d'échange ionique des verres silicatés est supposé se produire dans un rapport molaire de 1 : 1 bien que l'équilibre d'échange à la surface du verre soit toujours inférieur à 100% [**SGLA 14**]. Il a été trouvé que lorsque ce rapport vaut 1, le renforcement est maximal [**BART 05**].

Le procédé d'échange ionique est un procédé qui ne substitue pas la totalité de son élément mobile [**LEBO 15**]. Dans notre cas seul 70% du sodium de la surface du verre peut être remplacé par du potassium.

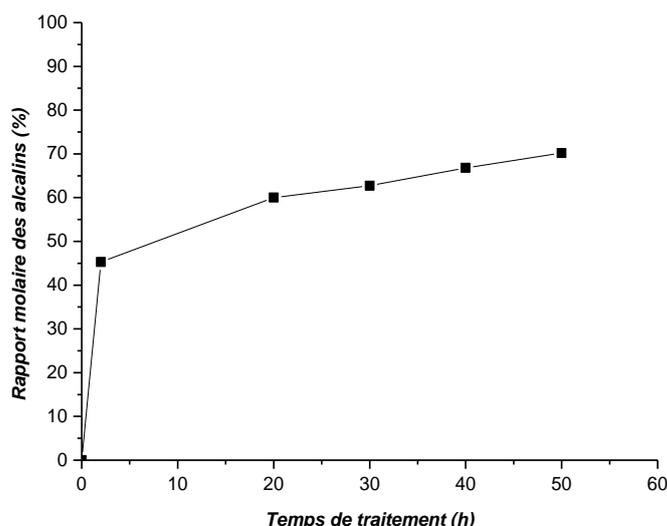


Figure 4.11 : Rapport molaire des échantillons traités par échange ionique pendant différents temps d'immersion dans le sel de KNO_3 fondu.

Le rapport de l'opération de l'échange ionique (r) est défini par le rapport des ions Na^+ échangés avec les ions K^+ dans le processus d'échange ionique, Shen et al. [SHEN 03] ont déterminé ce rapport en utilisant cette formule :

$$r = \frac{C_K - C_0}{C_K + C_{Na} + C_0}$$

Avec : C_K et C_{Na} sont les concentrations molaires de K_2O et Na_2O après l'échange ionique respectivement, C_0 est la concentration molaire de K_2O dans le verre brut. La figure 4.12 présente la variation du rapport de l'échange ionique en fonction du temps de traitement. Nous observons que le rapport de l'opération de l'échange ionique augmente avec l'augmentation du temps d'immersion dans le bain du sel fondu. L'augmentation exagérée a été remarquée pour un temps de traitement de 20h ou il atteint 0,56 ; après il accroît légèrement jusqu'à 0,66 pendant 50h d'immersion dans le bain. Shen et al. [SHEN 03] ont traité un verre silico sodo calcique à une température $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 49h et ont trouvé un rapport de 0,96. La température de l'échange ionique est un paramètre très important pour un rapport d'échange ionique élevé.

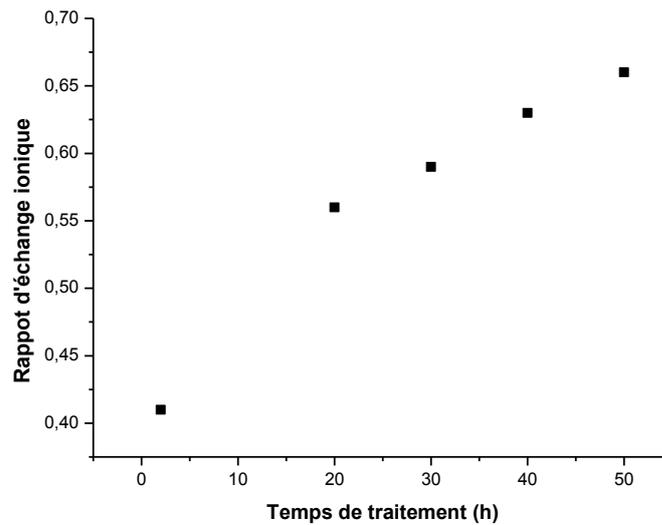


Figure 4.12 : Variation du rapport de l'échange ionique pendant différents temps d'immersion dans le KNO_3 fondu.

4.1.9- Coefficient d'inter-diffusion

Le coefficient de diffusion représente l'aptitude que les ions ont à se déplacer dans la matrice vitreuse. Dans le cas de l'échange ionique, il est plus juste de parler plutôt d'inter-diffusion [LEBO 15]. Il existe de nombreuses approches pour calculer le coefficient de diffusion [KARL 10] ; L'approche de Boltzmann-Matano est la méthode la plus employée, cette approche convient au cas d'une installation expérimentale avec un bain de sel fondu. En utilisant les profils de concentration des ions échangés K^+ , le coefficient de diffusion peut être calculé en fonction de la concentration en ions selon la relation ci-dessous [SHEN 03, KARL 10, LIAN 13, LEBO 15, XIAO 17].

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_0^C x dC$$

Avec : $D(C)$ est le coefficient de diffusion en fonction de la concentration locale d'ions K^+ , x est la distance par rapport à la surface du verre, (C) est la concentration d'ions K^+ et (t) est le temps que dure le processus de diffusion. Selon cette équation, la concentration (C) doit être exprimée en fonction de la profondeur (x) .

Une fois la fonction est obtenue, les profils expérimentaux de la concentration d'ions K^+ peuvent être ajustés par une fonction polynomiale et le coefficient de diffusion peut être calculé par l'équation mentionnée ci-dessus [LIAN 13, XIAO 17].

La figure 4.13 montre l'évolution du coefficient d'inter-diffusion dans le verre en fonction de la concentration de K_2O obtenues à différents temps d'immersion. Nous observons que le coefficient d'inter-diffusion augmente légèrement avec la concentration massique de K_2O . Selon les auteurs [SHEN 03, LIAN 13, XIAO 17], l'hypothèse que le coefficient d'inter-diffusion est indépendant de la concentration en ions K^+ est raisonnable. Nous remarquons que les valeurs maximales de l'inter-diffusion sont obtenues pour un temps de traitement de 20h. Nous notons que le coefficient de diffusion est plus élevé en présence de contraintes [XIAO 17]. Aussi, la pente de la courbe diminue avec l'augmentation du temps d'immersion dans le bain du sel. La diminution du coefficient de diffusion est due à la relaxation des contraintes provoquée par la prolongation du temps d'immersion dans le sel fondu [XIAO 17]. Avec une température fictive plus élevée, le verre montre un coefficient de diffusion moindre.

L'allure de la courbe de la figure 4.13 est similaire à celle trouvée par Shen et al. [SHEN 03], Liangbao et al. [LIAN 13] et Xiaoyu et al. [XIAO 17] dans le cas du verre aluminosilicate et Karlsson et al. [KARL 10] pour du verre silico-sodo-calcique. Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues, varient entre $5,87 \times 10^{-6}$ et $5,94 \times 10^{-4} \mu m^2/s$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle obtenues par Shen et al. [SHEN 03], Karlsson et al. [KARL 10], Liangbao et al. [LIAN 13] et Leboeuf [LEBO 15].

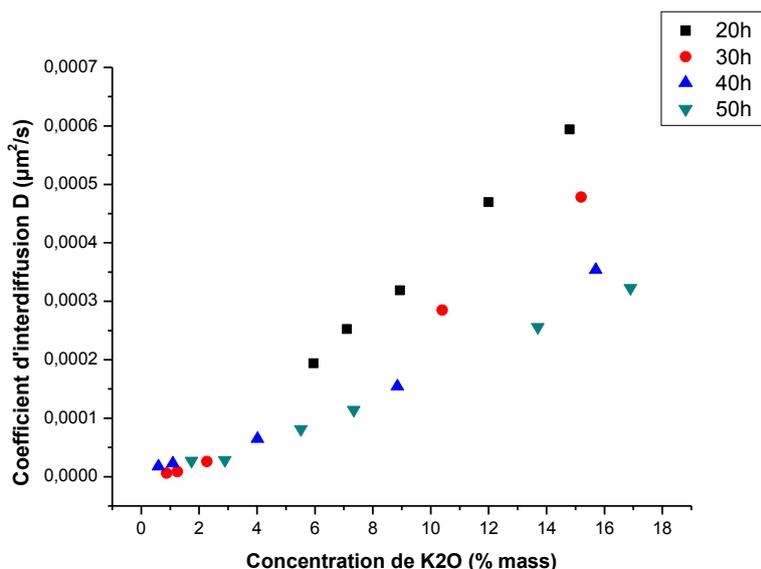


Figure 4.13 : Coefficient d'inter-diffusion dans le verre en fonction de la concentration de K_2O à différentes temps d'immersion.

Pour comprendre l'effet du temps de traitement sur le coefficient d'inter-diffusion, la figure 4.14 présente la variation du coefficient d'inter-diffusion en fonction du temps d'immersion dans le bain de nitrate de potassium fondu. Nous remarquons que la courbe a la même allure que celle trouvée par Lebœuf [LEBO 15] ; L'augmentation du temps d'immersion induit la diminution prononcée du coefficient d'inter-diffusion en passant de $1,2 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$ pour un temps de 20h de traitement à $3,23 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ pour 50h de traitement. L'accroissement du temps de traitement réduit la facilité de la diffusion des ions K^+ . Selon Lebœuf [LEBO 15], ces ions créent un champ électrique interne qui réduit leur mobilité dans la matrice vitreuse. Aussi, l'immersion à des temps prolongés et à une température voisine de la température de transition vitreuse peut réarranger la structure et modifier la diffusion en réduisant les facilités d'échanges des ions K^+ avec les ions Na^+ .

D'après Lebœuf [LEBO 15], le coefficient d'inter-diffusion augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température de traitement mais diminue avec la croissance du temps d'immersion dans le bain. En effectuant un traitement proche de la température de transition vitreuse, comme dans notre cas (480°C), nous influençons la diffusion des ions K^+ dans le verre comme l'a mentionné [LEBO 15] ; en modifiant et réorganisant sa structure. Le coefficient de diffusion est plus sensible à la température et au temps de l'immersion dans le sel fondu [LIAN 13].

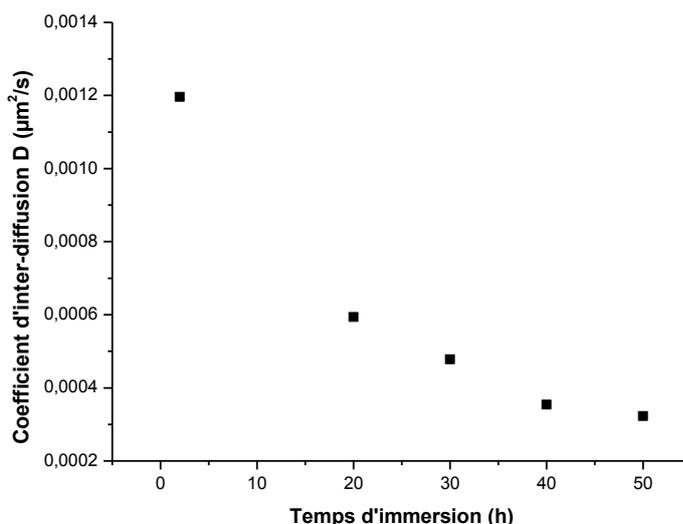


Figure 4.14 : Variation du coefficient d'inter-diffusion (D) en fonction du temps d'immersion dans le bain.

4.1.10- Caractérisation des échantillons par la microscopie Raman

Malgré que la spectroscopie Raman soit un outil puissant, la complexité de la structure du verre ne permet que le développement d'approches empiriques pour obtenir des informations sur la microstructure du réseau verrier [SGLA 14]. La figure 4.15 rassemble les spectres Raman mesurés à la surface des échantillons traités dans les différents temps. Ces mesures sont effectuées pour étudier la variation de la microstructure du verre après l'échange ionique. Tous les spectres sont très similaires, mis à part une petite différence observée dans la région $900 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. Nous remarquons la présence de deux régions : une région de faibles fréquences, entre 300 et 800 cm^{-1} et une autre de fréquences élevées entre 800 et 1200 cm^{-1} . La première région de faible fréquence a été associée à des vibrations d'étirage symétriques de l'oxygène dans les liaisons Si-O-Si [GALE 83, MCMI 84], alors que la deuxième région de fréquences élevées montre une forme spectrale très complexe qui se produit en raison de la convolution maximale des modes de vibration d'étirement de l'oxygène [MCMI 84].

Selon Sglavo et al. [SGLA 14], la caractéristique qui en résulte est la convolution des pics correspondant à des vibrations d'étirage symétrique Si-O dans des unités tétraédriques SiO_4 avec différentes quantités d'oxygènes pontant. Ces unités structurales sont appelées Q_i , où le i est la quantité des oxygènes pontant dans le tétraèdre. La position des pics correspondants se dispersent sensiblement, étant rapporté à différents nombres d'ondes.

Réellement, ils ont été remarqués que dans la région entre 1120-1190 cm^{-1} (Q_4) [LENO 09], 1050- 1100 cm^{-1} (Q_3) [MCM1 84, LENO 09], 950-1000 cm^{-1} (Q_2), 900- 960 cm^{-1} (Q_1) et 800- 850 cm^{-1} (Q_0) [MCM1 84].

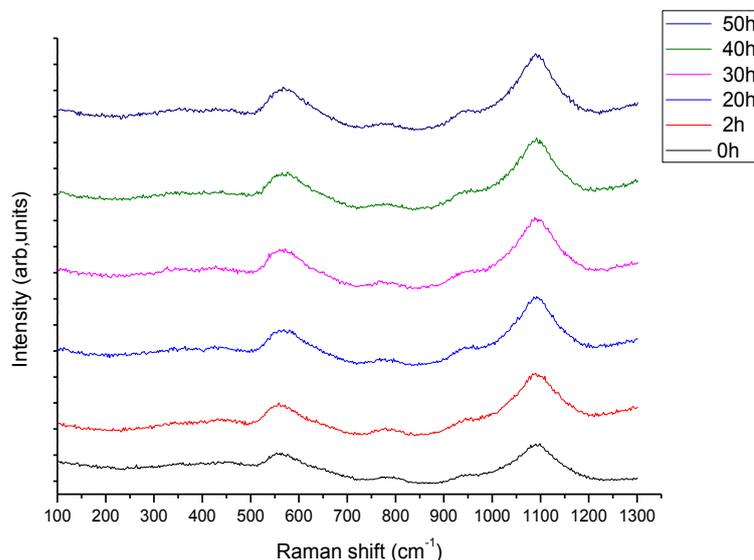


Figure 4.15: Les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons traités durant les différents temps.

Dans le cas de nos échantillons, le pic de haute fréquence a son maximum à 1091,7 cm^{-1} . Il est attribué à la fréquence de vibration de l'oxygène Q_3 . Deux petites fonctionnalités supplémentaires à 935,086 cm^{-1} et 987,92 cm^{-1} , peuvent être associées aux vibrations d'étirage de l'oxygène dans les unités Q_1 et Q_2 , respectivement. Il y a une petite bosse à 778,585 cm^{-1} , d'après Sglavo et al. [SGLA 14], cette bosse est un sujet de discussion : certains l'ont attribuée à l'unité Q_0 , tandis que d'autres l'ont associé à la vibration du silicium Si [MCM1 84]. La comparaison entre les différents spectres a montré que la différence se situe dans la région comprise entre 900 et 1050 cm^{-1} , qui correspond aux caractéristiques liées aux unités Q_2 et Q_1 . Le degré de polymérisation est déterminé à partir du rapport entre les surfaces des zones de basse fréquence et haute fréquence [COLO 06]. L'indice de polymérisation a été utilisé par Colomban comme indice de caractérisation des verres avec différentes compositions [COLO 06, SGLA 14]. Il a été trouvé que l'indice de polymérisation (IP) du verre sodocalcique brut est de 1,409 ; cette valeur diminue pour les verres traités par échange ionique à différents temps d'immersion (figure 4.16).

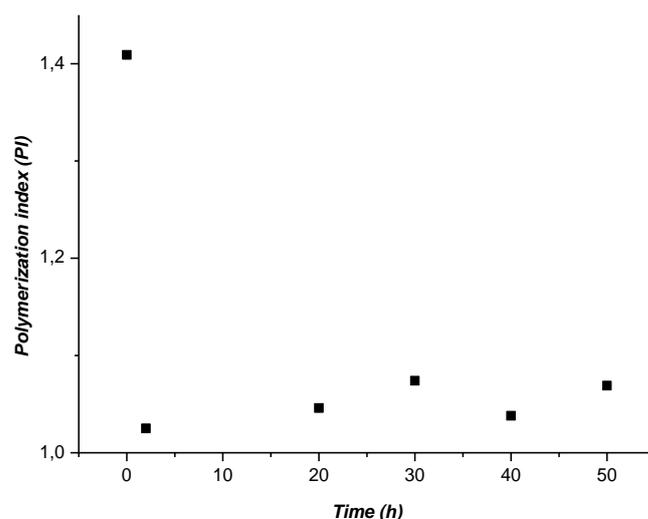


Figure 4.16: Variation de l'indice de polymérisation en fonction du temps de traitement des échantillons.

L'échange ionique induit la diminution du degré de polymérisation du réseau de silice. Ceci montre que la structure du verre sodocalcique a été dépolymérisée lorsque les ions de potassium ont diffusé dans le verre. Selon Chorfa et al. [CHOR 17], pendant l'échange ionique, la structure du verre est perturbée ce qui réduit la concentration des liaisons Si-O-Si, et conduit par conséquent à la dépolymérisation partielle du verre. L'accroissement du temps d'immersion, de la température et l'introduction des ions K^+ entraîne une dépolymérisation de la structure silicatée [LEBO 15].

4.2- Caractérisation de la couche de compression induite par l'échange ionique

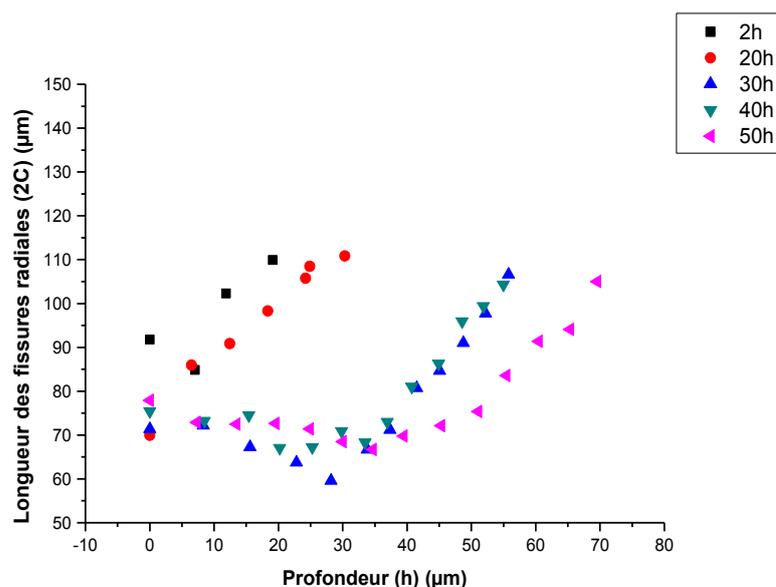
Pour la caractérisation de la couche de compression induite par le procédé d'échange ionique, nous avons utilisé la méthode de décapage chimique avec de l'acide hydrofluorhydrique (HF) avec une concentration de 2% (le protocole expérimental adopté a été décrit au chapitre 3). A chaque opération de décapage, nous avons réalisé des indentations avec différentes charges en comparant à chaque fois les longueurs des fissures induites à celles du verre brut recuit jusqu'à l'enlèvement de toute la couche ; ce qui permet d'établir l'épaisseur de la couche comprimée par le traitement de l'échange ionique.

4.2.1- Evolution des longueurs des fissures radiales en profondeur (par décapage)

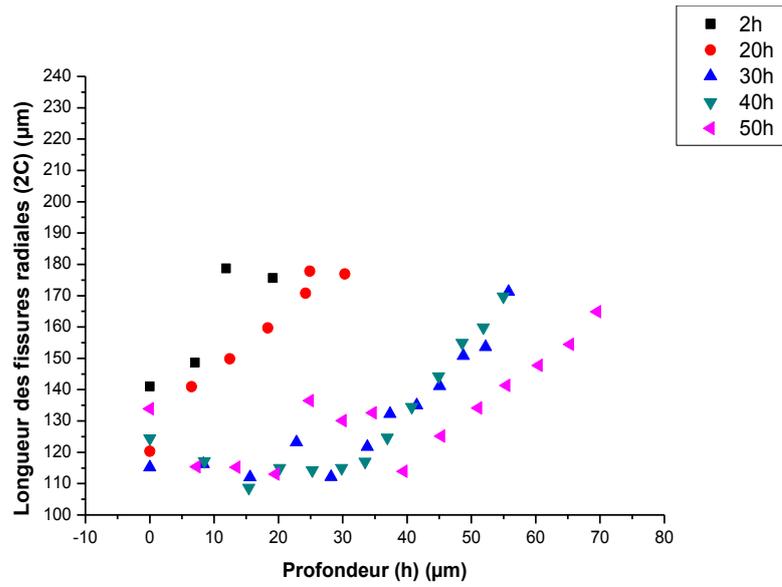
La figure 4.17 regroupe les courbes représentant la variation des longueurs des fissures radiales (2C) en profondeur (après chaque décapage) de chaque état de verre indenté avec différentes charges. Nous constatons que pour tous les états du verre, l'augmentation de la charge d'indentation provoque l'augmentation des longueurs des fissures radiales. Selon Sangwal et al. [SANG 06], l'augmentation de la charge d'indentation induit des changements dans le mécanisme de développement des fissures radiales aux fissures latérales et à l'écaillage de la surface du matériau autour de l'empreinte d'indentation.

Nous constatons que les fissures radiales accroissent avec la profondeur, puisque les ions de potassium diminuent progressivement de la surface vers la profondeur. Les fissures sont moins importantes dans le cas du verre traité pendant 2h. Il apparaît que le temps de maintien et la température de traitement ont un effet notable sur la fissuration et sur l'épaisseur de la couche de compression.

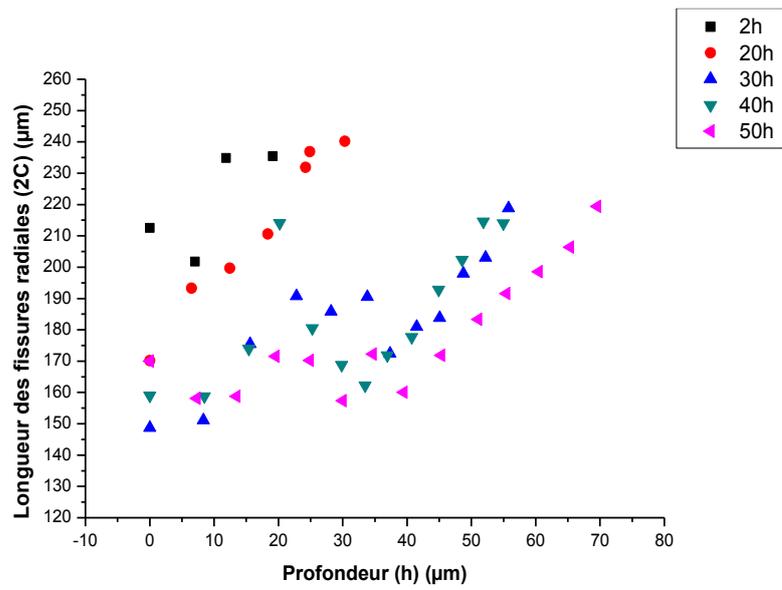
Cette technique de décapage chimique combinée à l'indentation, nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de compression. Nous avons trouvé : 11,89 μm ; 24,9 μm ; 55,78 μm ; 54,98 μm et 69,57 μm respectivement pour les temps de traitements de : 2h, 20h, 30h, 40h et 50h. La température d'immersion permet de faire diffuser d'avantage d'ions K^+ dans le verre en facilitant leur mobilité et en augmentant leur profondeur de pénétration [LEBO 15]. Le phénomène de la relaxation structurale n'affecte pas la profondeur de pénétrations des ions.



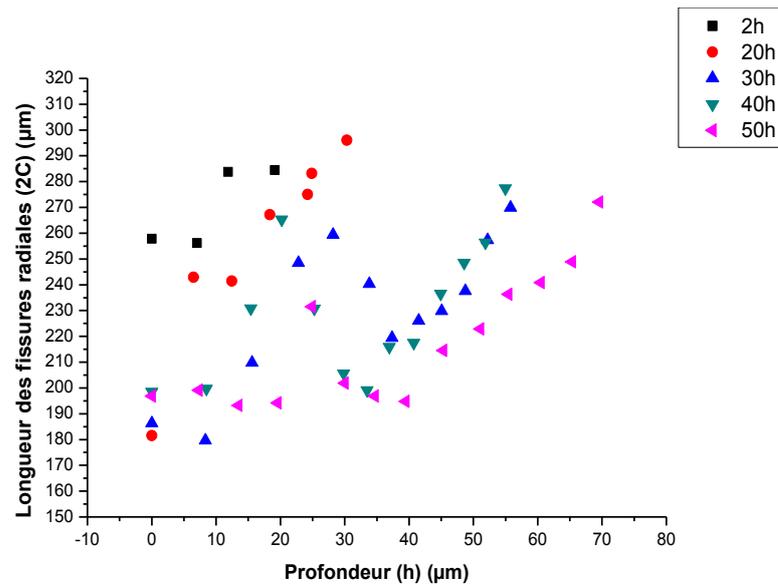
Charge d'indentation 5N



Charge d'indentation 10N



Charge d'indentation 15N



Charge d'indentation 20N

Figure 4.17 : Evolution des longueurs des fissures radiales (2C) en profondeur des échantillons traités pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h indenté avec différentes charges d'indentation.

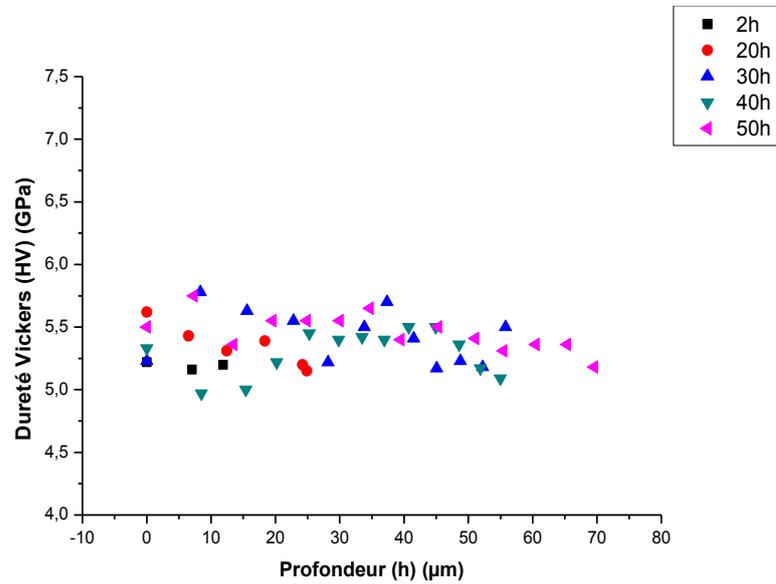
4.2.2- Dureté après les décapages chimiques successifs

Après chaque opération de décapage, nous avons déterminé les différentes caractéristiques mécaniques telles que la dureté. La figure 4.18 rassemble la variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation en profondeur (après chaque décapage) des échantillons traités pendant différents temps de traitement.

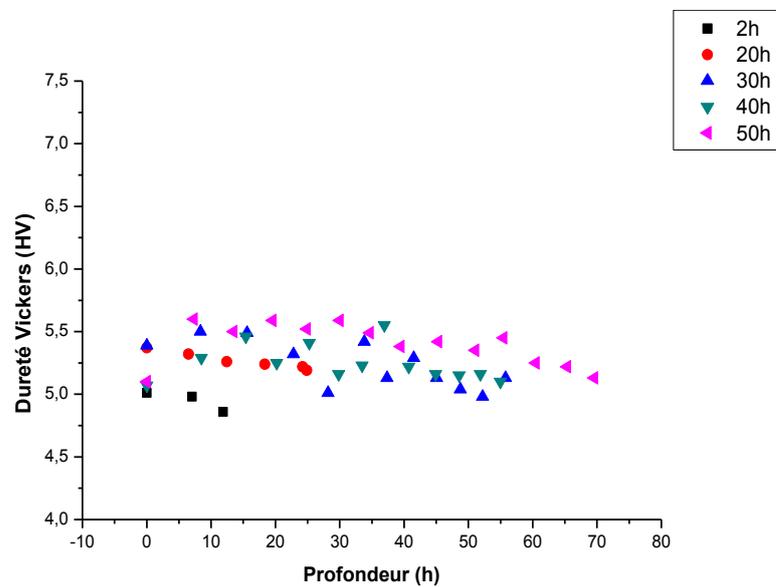
Dans le cas des verres traité pendant 2 et 20h, la dureté atteint ces valeurs maximales avec la charge d'indentation 5N, puis elle diminue pour les autres charges d'indentation à savoir 10N, 15N et 20N. Habituellement, la microdureté apparente des solides diminue avec l'augmentation de la taille de l'indentation, la taille des empreintes augmente avec la charge appliquée, ce phénomène est connu sous le nom d'effet de la taille d'empreinte (ISE). On sait également que, dans certains cas, la microdureté apparente augmente avec l'augmentation de la charge appliquée (appelée ISE inversé) [SANG 06].

Il est considéré que, en remplaçant le Na^+ par le K^+ , la densité a augmenté sans réarrangement du réseau de verre et que la liaison du réseau est devenue plus forte [AKIO 12]. Pour les verres traités pendant 30h, 40h et 50h, nous constatons que pour chaque profondeur et avec la

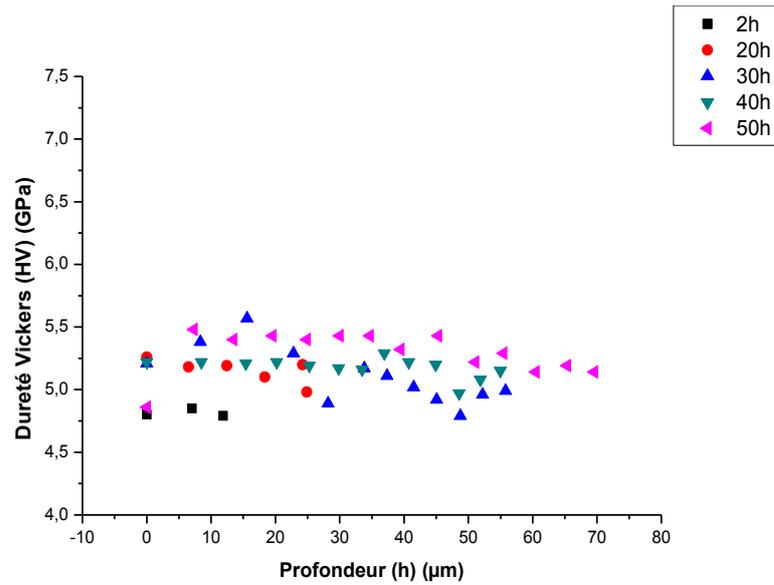
même charge d'indentation ; les valeurs de la dureté sont proches. La macrodureté ne varie pas beaucoup avec la charge [SANG 06]. Cependant, entre chaque profondeur et une autre il y a une certaine différence, ceci est en relation directe avec la distribution des ions de potassium.



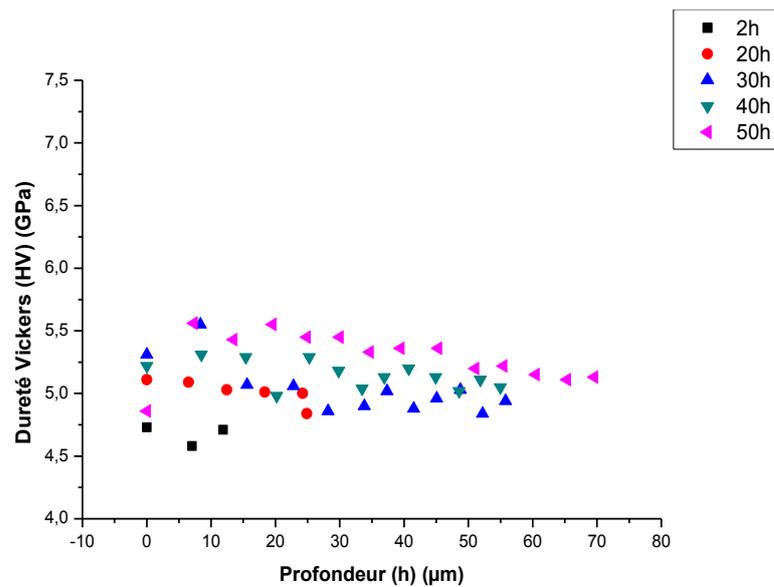
Charge d'indentation 5N



Charge d'indentation 10N



Charge d'indentation 15N



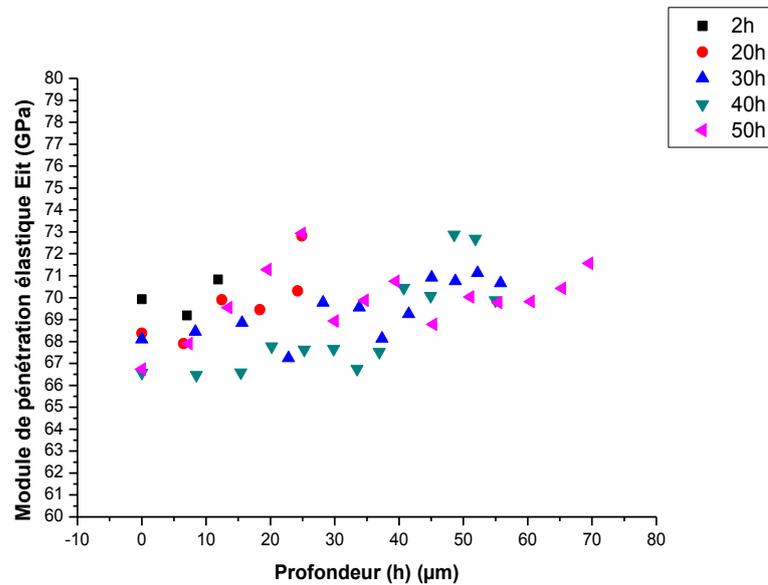
Charge d'indentation 20N

Figure 4.18 : Evolution de la dureté Vickers en profondeur des échantillons traités pendant différents temps.

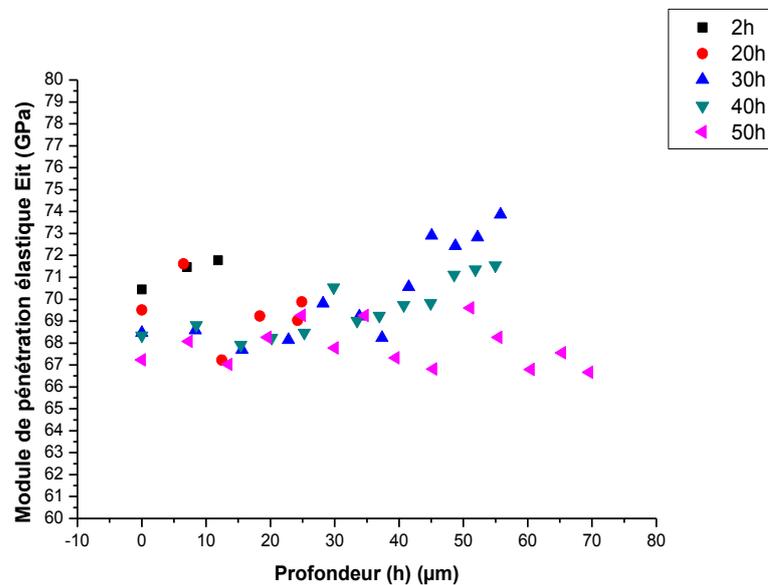
4.2.3- Module de pénétration élastique en profondeur

La figure 4.19 présente la variation du module de pénétration élastique E_{it} en profondeur des verres traités pendant différents temps d'immersion, dans le sel de nitrate de potassium, en fonction des charges d'indentation 5N, 10N, 15N et 20N. Nous notons que

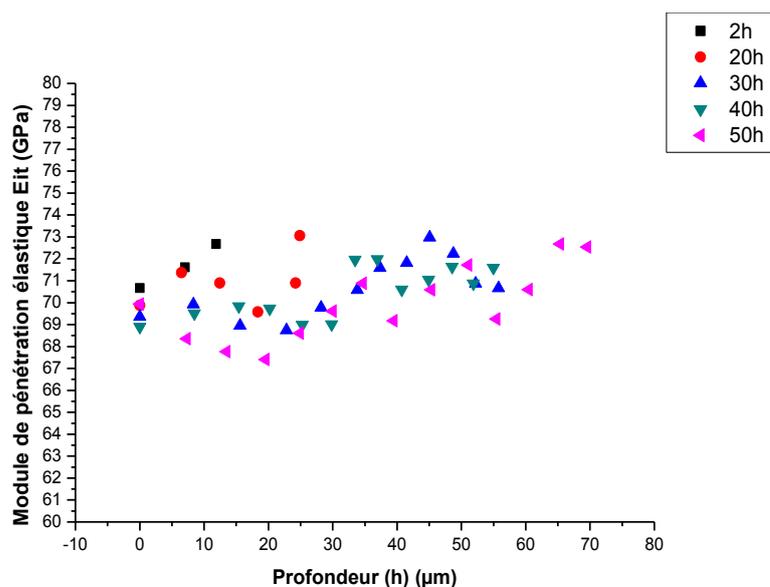
l'augmentation du temps de traitement résulte la diminution du module élastique à cause de l'augmentation de la concentration des ions de potassium avec le temps de traitement. Nous remarquons aussi que plus la profondeur augmente plus le module de pénétration augmente. D'après [BART 05] quand des modificateurs sont introduits dans le réseau, ils occupent le volume libre, mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions.



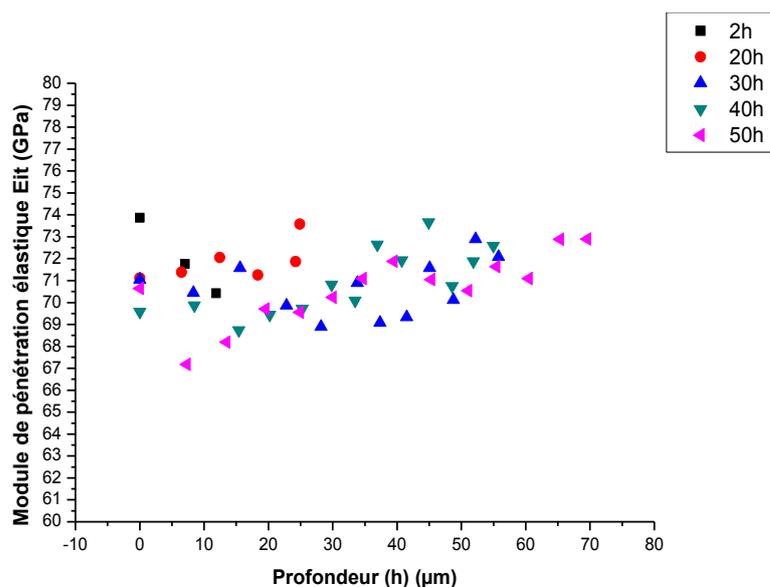
Charge d'indentation 5N



Charge d'indentation 10N



Charge d'indentation 15N



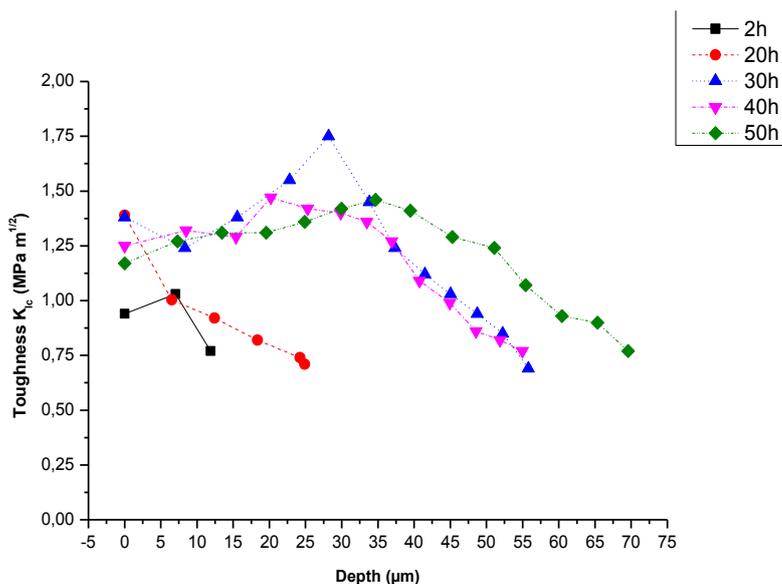
Charge d'indentation 20N

Figure 4.19: Variation du module de pénétration élastique en profondeur des échantillons traités pendant différents temps.

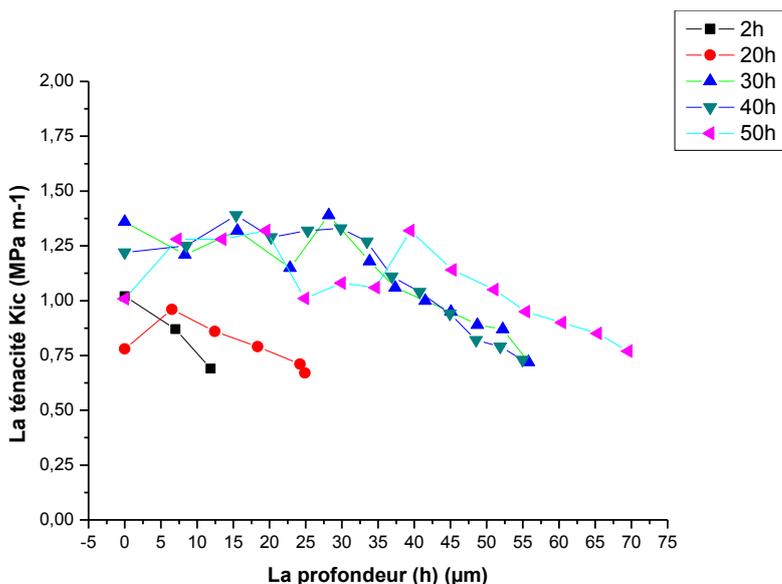
4.2.4- Ténacité après décapage chimique successif

La figure 4.20 présente l'évolution de la ténacité après le décapage successif des échantillons traités pendant différents temps d'immersion en fonction de la charge d'indentation 5, 10, 15 et 20N. L'allure des courbes de la ténacité de tous les échantillons est

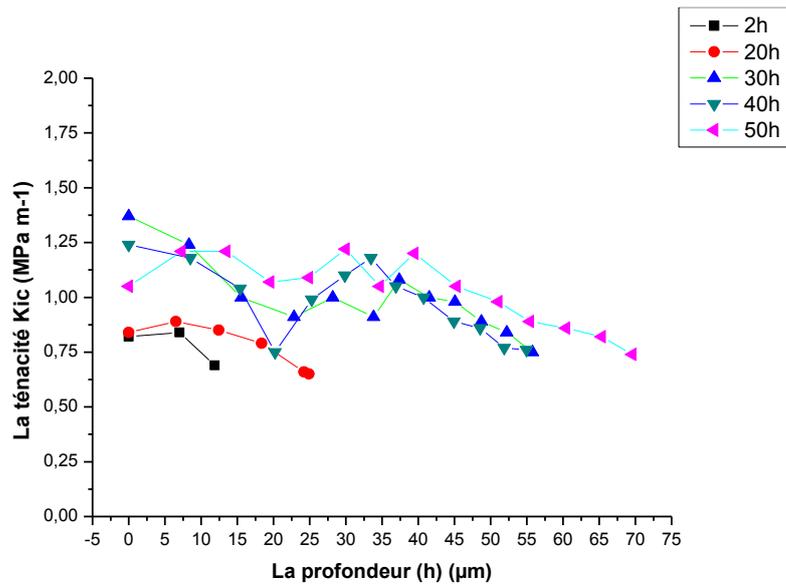
similaire à celle de la contrainte de compression en profondeur. Nous observons que plus on pénètre en profondeur du verre, plus la ténacité diminue légèrement. A une certaine profondeur, nous remarquons que la ténacité prend des valeurs maximales, par exemple pour le verre traité pendant 30h, il se situe à une profondeur de 28 μm et la ténacité est de 1,75 $\text{MPa m}^{1/2}$. Nous attribuons ces maxima subsurfaciques, observés pour des traitements allongés, à l'effet du polissage chimique à l'acide HF. Au-delà de ce maximums, la ténacité diminue à cause de la diminution continue de la concentration du potassium à mesure que la couche décapée augmente.



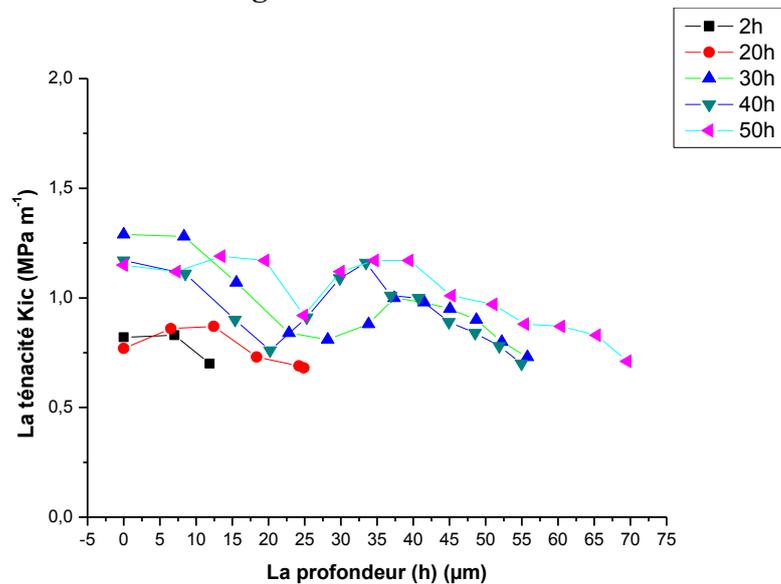
Charge d'indentation 5N



Charge d'indentation 10N



Charge d'indentation 15N



Charge d'indentation 20N

Figure 4.20: Evolution de la ténacité après décapages chimiques successifs des échantillons traités pendant différents temps d’immersion en fonction de la charge d’indentation.

Il a été rapporté que les défauts de surface dans le verre s’étendent en profondeur jusqu’à environ 30 μm [IPEK 17]. Cependant, les contraintes de compression induites par l’échange ionique agissent pour refermer ces microfissures [MORR 04, TALI 15].

Dans la figure 4.21, nous avons rassemblés les images des indentations réalisées traités à différents temps, après les décapages chimiques successifs, avec une charge de 5N. La

longueur des fissures radiales augmente en fonction de la profondeur du décapage, c'est-à-dire, à mesure que les contraintes de compression et la concentration en potassium diminuent.

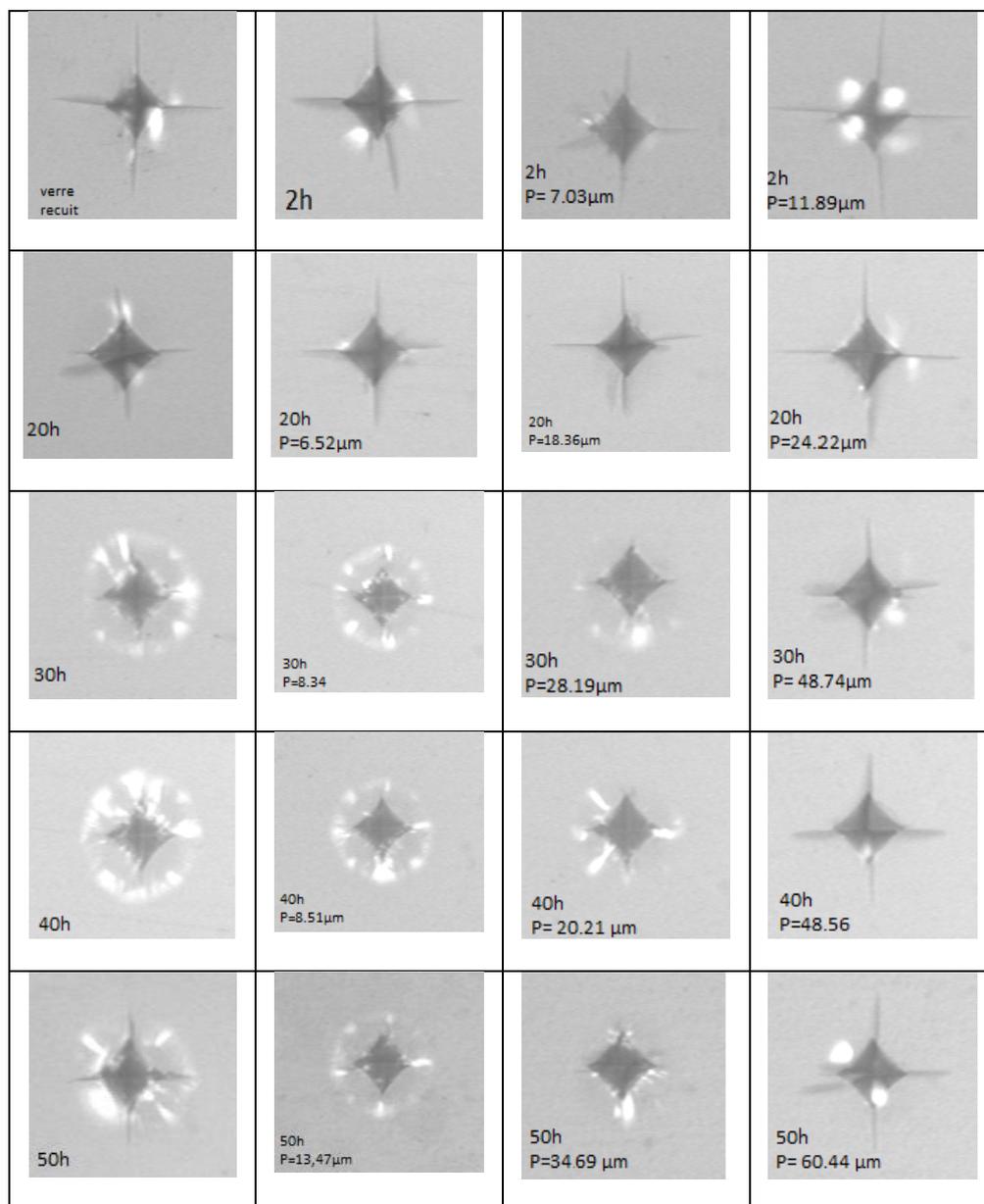


Figure 4.21 : Images prises au microscope des empreintes Vickers obtenues avec une charge d'indentation de 5N sur des échantillons traités pendant différents temps (grossissement 20X) et décapés à l'acide HF à différentes profondeurs.

4.2.5-Variation du taux de K_2O en profondeur pour les différents temps d'immersion

Pour bien comprendre le renforcement par échange ionique, il est important de connaître le profil en profondeur de K^+ . Lors de la modification des propriétés mécaniques du verre par une modification de la chimie de surface, la profondeur de la couche compressive

doit être d'environ 30 μm pour assurer une protection efficace contre les défauts de surface **[KARL 10]**.

La figure 4.22 présente les profils de variation de la concentration molaire du potassium en profondeur des échantillons traités à différent temps. La profondeur de diffusion du potassium augmente avec le temps de traitement. Par contre, pour le même temps d'immersion, la concentration molaire du potassium diminue à mesure qu'on s'éloigne de la surface vers la profondeur. Les échantillons traités à des temps plus courts 2h et 20h ont montré une diminution rapide de la concentration en potassium avec le temps. Le profil présente une distribution plus régulière des ions de potassium, comme nous l'avons observé avec les échantillons traités pendant 30h, 40h et 50h.

L'échange ionique à des températures plus élevées et des temps de traitement plus longs entraînent une diffusion plus profonde des ions de potassium dans le verre. Avec l'augmentation du temps d'échange ionique, un changement prononcé dans la concentration superficielle de K^+ **[ZIEM 05]**.

Les profils de la concentration montrent que la concentration ionique totale est plus élevée à la surface que dans le volume. La concentration en ions K^+ à la surface des verres à échange d'ions augmente avec le temps **[LIAN 13]**. Le profil de la concentration de l'ion alcalin échangé montre une diminution monotone et ne correspond forcément au profil de la contrainte de compression. La concentration en ions K^+ diminue continuellement avec la profondeur **[XIAO 17]**.

La relaxation viscoélastique relaxe, principalement la compression de la surface, rapidement à haute température de traitement. D'autre part, la relaxation viscoélastique n'affecte pas directement le profil de la concentration ni la profondeur de la couche de compression, mais plutôt le niveau de contrainte, qui peut être augmentée dans des temps de traitement plus courts **[RENE 08]**.

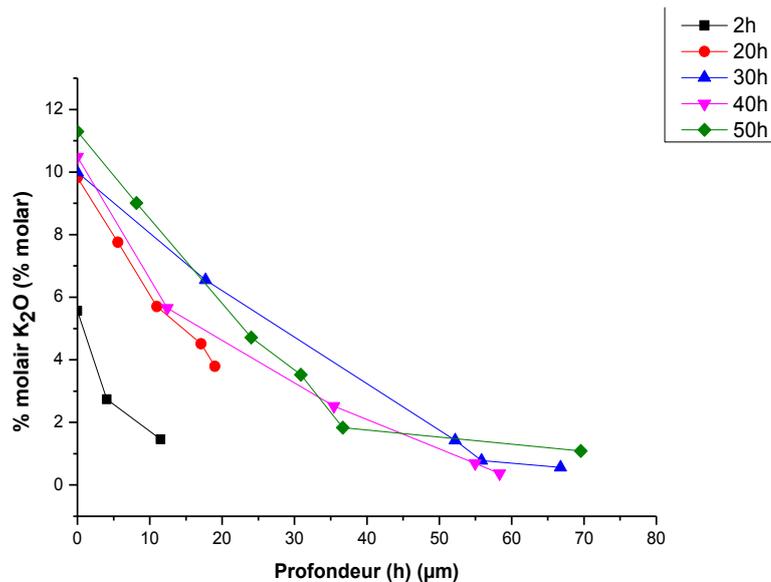


Figure 4.22 : Profils de la concentration molaire du potassium en profondeur des échantillons traités à différents temps d'immersion dans le sel de nitrate de potassium fondu.

4.3- Etude des contraintes résiduelles induites par l'échange ionique

4.3.1- Par l'indentation Vickers

Les méthodes d'indentation, en raison de leur simplicité inhérente et de l'utilisation des appareils d'essai de dureté, sont très attrayantes en tant que techniques d'évaluation des contraintes résiduelles en surface [KARL 10]. Le comportement mécanique est déterminé par les propriétés de surface des échantillons de verre. Pour cela, nous avons mesuré les contraintes résiduelles de compression induites par l'échange ionique en utilisant la technique d'indentation.

4.3.1.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles

Différentes charges d'indentations 5N, 10N, 15N et 20N ont été appliquées sur les échantillons trempés chimiquement à différents temps de maintien 2h, 20h, 30h, 40h et 50h. Les résultats trouvés, en utilisant la formule mentionnée dans la procédure expérimentale (équation 3.6), sont présentés dans la figure 4.23.

L'augmentation du temps de traitement induit l'augmentation de la contrainte de compression résiduelle induite. La valeur maximale est obtenue pour un temps d'échange ionique de 20h, indenté avec une charge de 5N, où la contrainte résiduelle est de 188 MPa. Lorsque les temps de trempé chimique sont allongés, les contraintes induites diminuent (cas des temps

d'échange de 30h, 40h et 50h). Nous avons trouvé qu'avec les autres charges d'indentation, les contraintes de compression diminuent.

Ces contraintes de compression résiduelles agissent comme un frein à la propagation des fissures causant ainsi l'augmentation de la ténacité [GREE 99]. La diffusion est un processus activé thermiquement et se poursuit dans le temps cela engendre des relaxations structurales qui se produisent à travers le réseau du verre particulièrement à des températures élevées [JUNW 03]. Cela cause la diminution des contraintes de compression générées par l'échange ionique.

Pour une composition de verre donnée, la résistance maximale est atteinte à des temps de traitement plus courts à mesure que la température augmente [DONA 89]. Pendant l'échange ionique, deux processus concurrents se produisent :

- 1) la génération et l'accumulation des contraintes,
- 2) la relaxation visqueuse des contraintes.

Le deuxième processus est le responsable de la diminution des contraintes de compression résiduelles d'indentation superficielles pour 30h, 40h et 50h de traitement. La relaxation viscoélastique diminue surtout la compression superficielle, rapidement à haute température de traitement [JUNW 03]. En raison des effets de relaxation des contraintes, la résistance globale diminue avec l'augmentation de la température de traitement [DONA 89].

En l'absence de relaxation des contraintes ou d'effets associés, sous l'effet des températures élevées et des temps allongés, des contraintes de compression très élevées sont réalisables par échange ionique.

Pour un renforcement chimique efficace, le verre doit avoir une concentration élevée d'ions alcalins. Dans le cas du verre silico-sodo-calcique utilisé dans cette étude, la concentration molaire du Na_2O est supérieur à 10%. Du fait que la relaxation est contrôlée par la viscosité, alors plus la température d'échange est basse, plus les contraintes résiduelles induites sont élevées. Pour une température d'échange élevée, le maximum de compression n'est pas trouvé en surface mais significativement en dessous de la surface, ce qui est attribué à la relaxation structurale de surface [RENE 08].

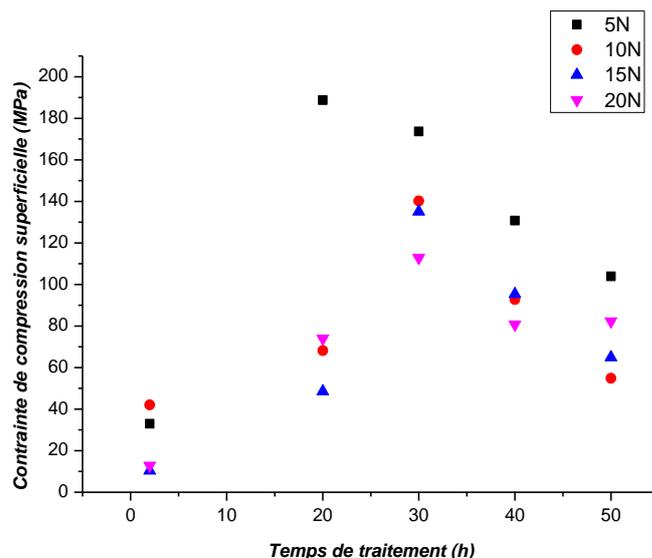


Figure 4.23 : Contraintes de compression superficielles induites dans des échantillons trempés chimiquement à différents temps et différentes charges d'indentation.

4.3.1.2- Contraintes de compression résiduelles en profondeur

L'intensité des contraintes de compression résiduelles, générées en surface et en profondeur, sont responsables de l'amélioration des propriétés mécaniques des verres. Elles sont directement liées à la quantité d'ions de potassium diffusés dans la couche superficielle du verre selon un profil décroissant. La figure 4.24, rassemble les profils des contraintes de compression résiduelles mesurées en profondeur sur des échantillons traités pendant divers temps en fonction de la charge d'indentation 5N, 10N, 15N et 20N. Normalement, les contraintes résiduelles de compression diminuent dès qu'on s'éloigne de la surface vers la profondeur. Seulement, ces profils présentent une anomalie qui est due à la relaxation rapide de la contrainte de surface et le développement d'un maximum de compression marqué sous la surface à une certaine profondeur. Ce maxima diffère selon le temps d'immersion et la charge d'indentation appliquée. Par exemple, dans le cas d'une indentation avec une charge de 5N, le pic de cette particularité a été observé comme suit :

- A une profondeur de 28 μ m pour les échantillons traités durant 30h ; la contrainte résiduelle de compression est de 404 MPa.
- A une profondeur de 20 μ m, pour les échantillons traités durant 40h, la contrainte résiduelle de compression est de 230 MPa.

- A une profondeur de $34\mu\text{m}$, dans le cas d'un traitement de 50h, la contrainte résiduelle de compression est de 235 MPa.

Nous avons noté que l'augmentation du temps d'immersion lors du traitement réduit l'amplitude du pic de contraintes résiduelles de compression induites. Aussi, la profondeur de la couche de compression augmente avec les traitements allongés.

A haute température, et/ou à des temps de traitement longs, la profondeur de diffusion du potassium est plus grande qu'à plus basse température et/ou temps de traitement plus courts. Par conséquent, plus la température d'échange d'ions est élevée, plus le temps requis pour développer une couche de compression d'épaisseur importante est court.

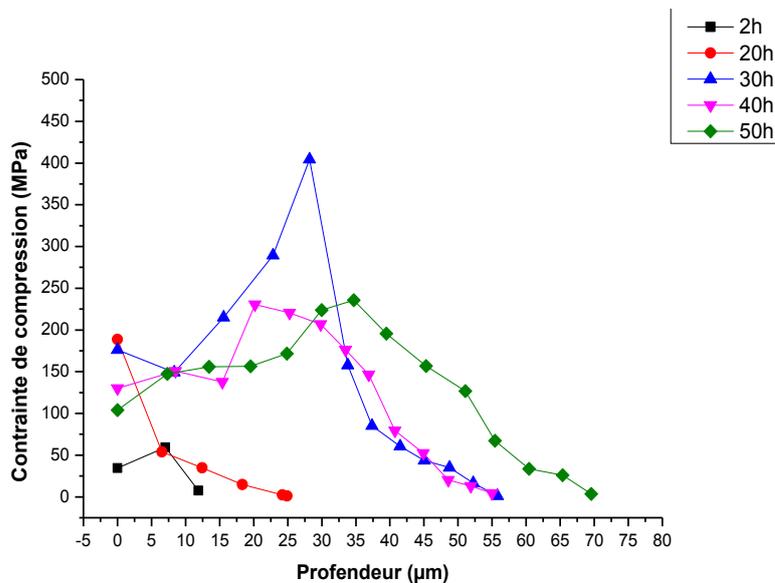
La température supérieure est limitée, cependant, en raison de la possibilité de relaxation des contraintes. Par conséquent, si l'échange d'ions est effectué à des températures proches ou supérieures à la température de transition vitreuse T_g , les contraintes générées par le procédé d'échange ionique sont rapidement relaxées ou éliminées par un écoulement visqueux du verre. L'épaisseur de la couche de compression peut varier de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, en fonction de la composition chimique du verre, des conditions de traitement et de l'épaisseur du verre de départ. Les résultats que nous avons trouvés sont analogues à ceux trouvés par d'autres chercheurs [**BRAD 79, SANE 87, DONA 88, SGLA 05**].

Selon certains travaux [**SHEN 04-2**] ; il n'a pas été en mesure d'obtenir un profil de contraintes calculé avec un maximum sous la surface, ce qui est une caractéristique importante des profils des contraintes mesurées. La relaxation viscoélastique a lieu à la surface rapidement à haute température, probablement les maxima de compression se trouvent sous la surface [**VINE 98**].

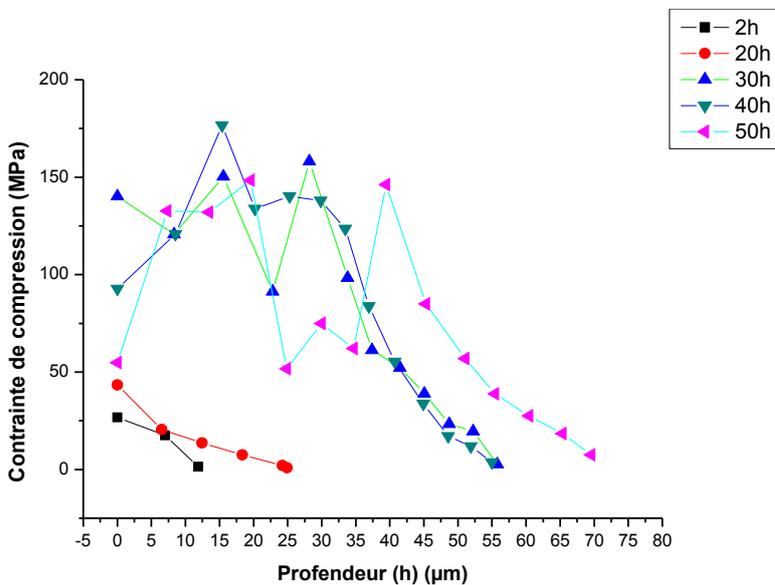
Dans le procédé d'échange ionique, les surfaces du verre où la teneur de potassium est élevée ; les contraintes de compression sont importantes et les propriétés mécaniques sont meilleures. Si le processus d'échange ionique a été effectué à des températures élevées et/ou à des temps prolongés, une relaxation viscoélastique et structurelle se produit. Cela tend également à réduire la contrainte superficielle, de sorte que le maximum de compression ne soit pas à la surface mais au-dessous de la surface [**VINE 98, RENE 08, KARL 10, ARUN 10-2, PHIL 11, IPEK 17**]. Cependant, bien que la profondeur de la couche de compression ait augmenté avec la teneur en K_2O , la contrainte de compression maximale a diminué [**KARL 10**].

Bien que les taux de diffusion augmentent exponentiellement avec la température, le taux de contrainte augmente à mesure que la température d'échange approche la température de transition vitreuse est réduite par une relaxation plus rapide des contraintes [KARL 10].

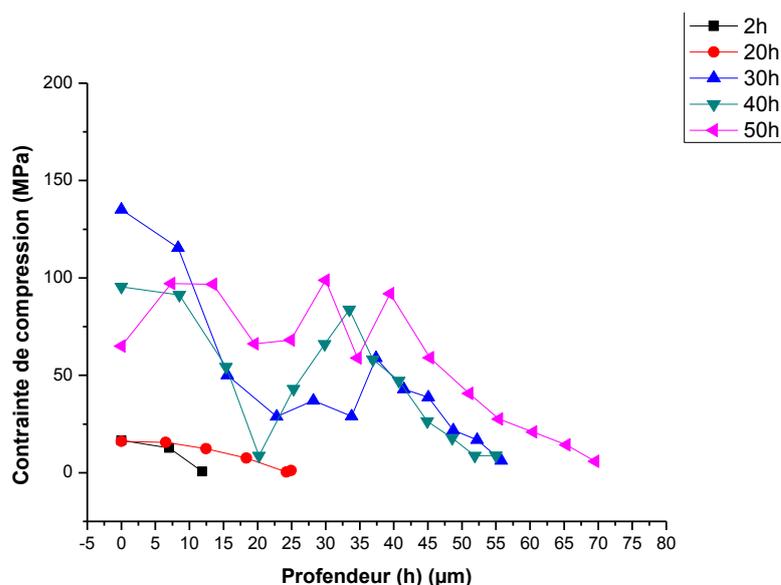
Les mesures ont montré que la contrainte de compression de surface diminue avec l'augmentation du temps d'échange, mais plus le temps d'échange est long, plus la profondeur est grande.



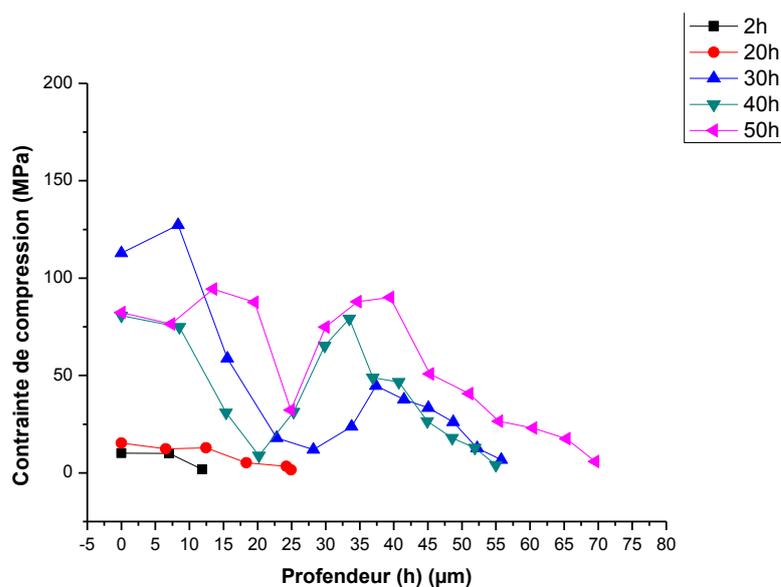
Charge d'indentation 5N



Charge d'indentation 10N



Charge d'indentation 15N



Charge d'indentation 20N

Figure 4.24 : Profil des contraintes de compression résiduelles en profondeur des échantillons traités pendant divers temps de traitement.

Selon Sane et al. [SANE 87], il a été montré que la relaxation des contraintes peut se produire pendant l'échange ionique. Au fur et à mesure que le temps de traitement est prolongé, la profondeur de la couche de compression augmente, alors que l'amplitude de la contrainte de compression à la surface diminue. Bien que le profil de la concentration de l'ion alcalin échangé montre une diminution monotone, un maximum de compression se produit

fréquemment. Ceci est dû à l'introduction de gros ions de potassium à la place de ceux du sodium peut déformer suffisamment la structure pour créer des régions locales d'énergie de déformation supérieure à la normale. Ces régions devraient se détendre vers l'équilibre plus rapidement en raison de leur force motrice plus élevée et parce que le réarrangement des sites du potassium K occupés et inoccupés devrait être beaucoup plus rapide que la diffusion ionique dans le réseau [SANE 87]. La relaxation des contraintes diminue lorsque la teneur en K est élevée, ce qui indique que le potassium dans la couche échangée diminue considérablement le degré de relaxation de contrainte [KARL 10]. Selon cette optique, nous pouvons conclure que l'anomalie de l'observation d'un maximum de compression sous la surface, est habituelle dans les verres sodocalciques [VINE 98]. Les différentes approches expliquant la présence d'une contrainte de compression maximale sous la surface comme suit:

- L'incorporation d'un module de relaxation M dû à l'écoulement visqueux en association avec la contrainte développée [SANE 87, VINE 98].
- La diminution de la température de transition vitreuse des couches échangées, ce qui entraîne une relaxation accrue des contraintes [VIJA 87, VINE 98].
- La variation du coefficient de dilatation thermique des couches ayant subi un échange ionique [VINE 98].

L'amplitude de la contrainte de compression de surface et en profondeur de cette couche de compression sous la surface sont deux facteurs importants qui déterminent l'efficacité du processus de renforcement.

4.3.2- Par photoélasticimétrie

Nous avons utilisé la propriété que possèdent les verres à devenir biréfringents lorsqu'ils sont contraints. La présence de contraintes dans le verre est facilement décelée à l'aide d'un « polariscope à teinte sensible ». Nous avons profité aussi de la propriété du polariscope, où la lumière blanche est polarisée vers deux polariseurs croisés. Le second étant perpendiculaire au premier, alors la lumière ne passe plus, dans ce cas il y a extinction. L'interposition d'un échantillon de verre rétablit la lumière [BOUA 98].

L'étude des contraintes résiduelles d'indentation par photoélasticimétrie nécessite la réalisation des empreintes Vickers avec différentes charges 5N, 10N, 15N et 20N. Ces échantillons ont été traités par l'échange ionique pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h. Pour l'observation, nous avons utilisé deux filtres polarisants qui sont mis perpendiculairement, alors que l'échantillon est placé entre les deux. L'observation a été effectuée à l'aide d'un microscope optique en transmission muni d'une caméra pour prendre les photos. L'opération

de traitement d'images a été faite en utilisant un logiciel approprié. Ces images sont traitées dans un intervalle de longueur d'onde compris entre 480 nm et 500 nm selon les couleurs observées autour de l'empreinte.

4.3.2.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles induites

La figure 4.25, 4.26, 4.27 et 4.28 présentent des empreintes d'indentation Vickers obtenues pour les différents échantillons indentés avec 5N, 10N, 15N et 20N respectivement, traités dans les différentes conditions. Les isochromes correspondants obtenus après le traitement d'images sont aussi associés aux photographies.

Nous remarquons que le champ de contrainte visualisé autour des empreintes d'indentation Vickers utilisant la technique de photoélasticimétrie augmente avec l'augmentation de la charge d'indentation. Il a été confirmé que la taille du champ résiduel augmentait avec l'augmentation de la charge d'indentation [AKIO 12]. Les parties les plus brillantes représentent les zones les plus denses. Nous observons que les isochromes des champs de contraintes résiduelles de chaque état de verre diffèrent de l'autre. Il apparaît que le champ de contraintes résiduelles d'indentation autour de l'empreinte Vickers dépend des contraintes de compression générées par l'échange ionique. La présence d'une forte contrainte de compression causée par le traitement thermochimique induit des contraintes résiduelles d'indentation moins intenses par conséquent un faible champ de contraintes et vice versa. Lorsque le champ de compression augmente la surface des isochromes correspondants augmente.

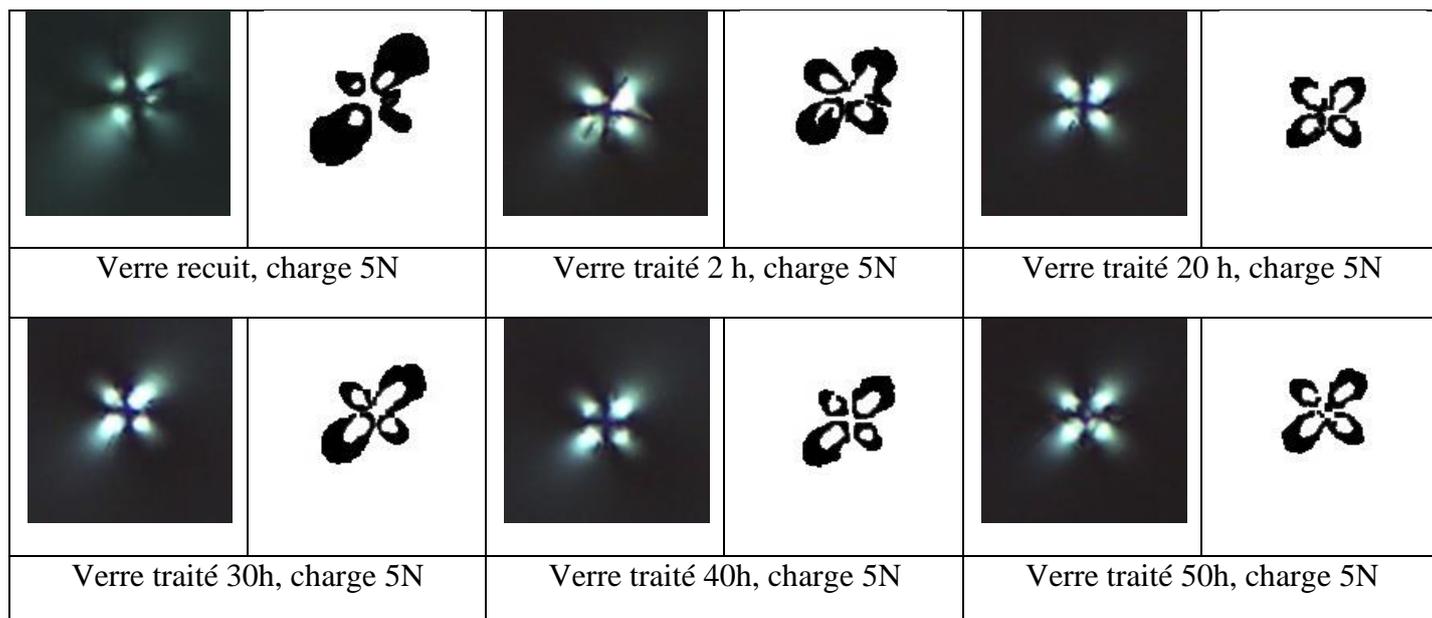


Figure 4.25 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 5N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

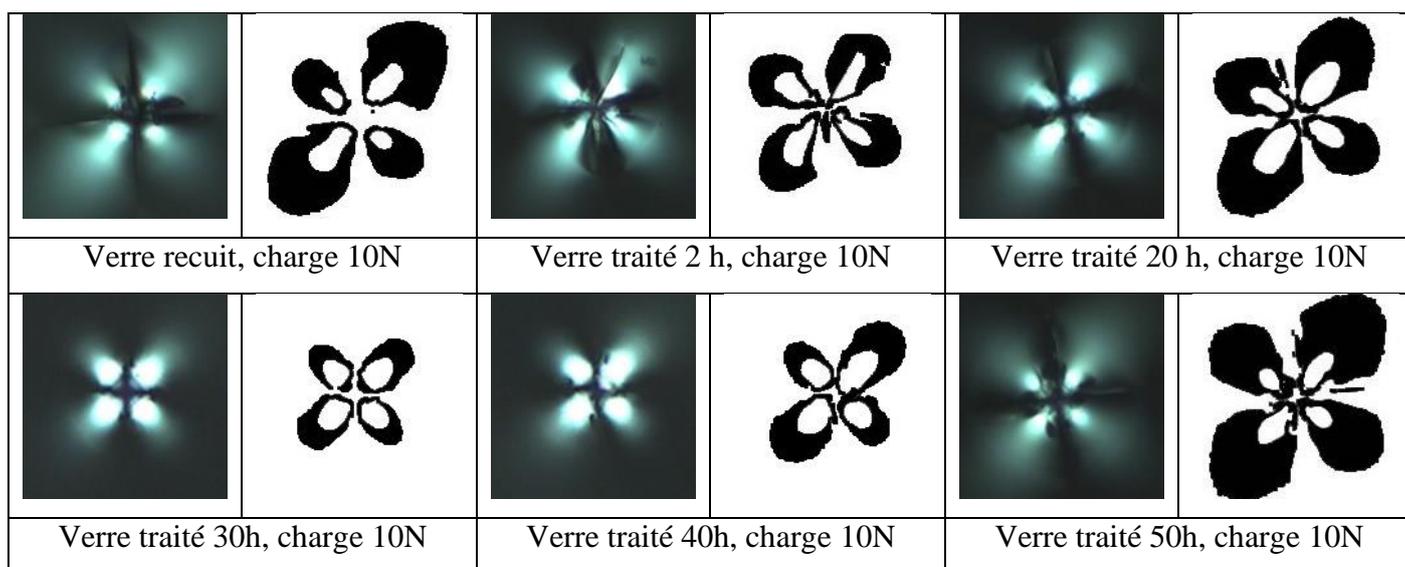


Figure 4.26 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 10N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

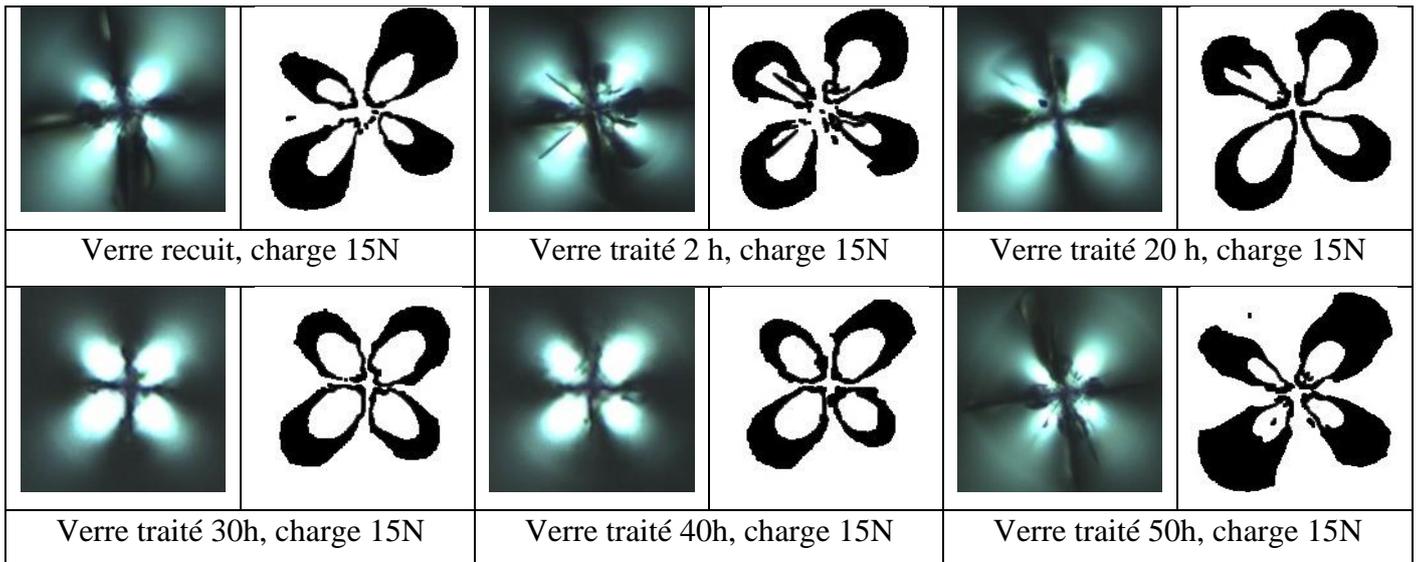


Figure 4.27 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 15N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

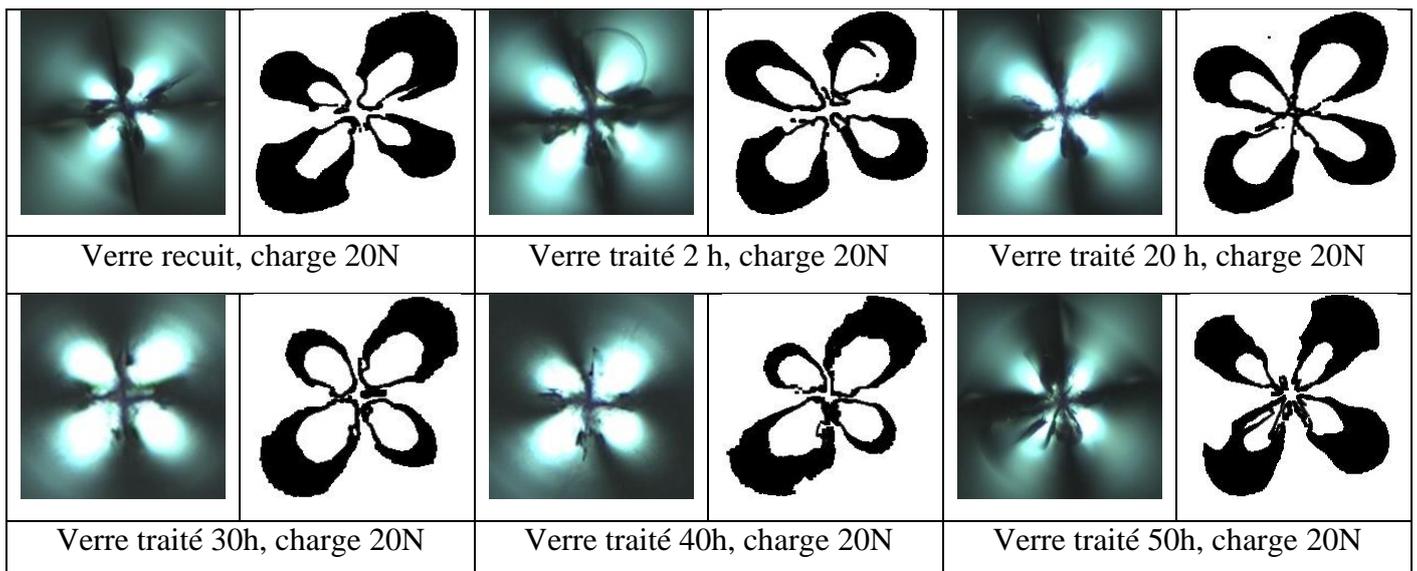
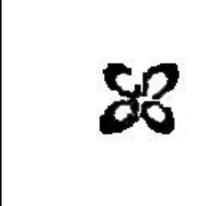
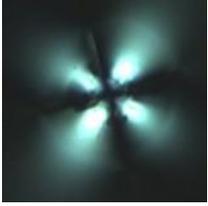
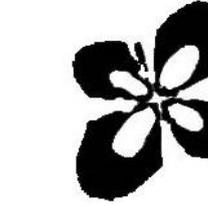
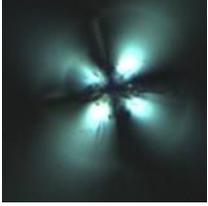
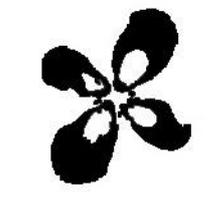
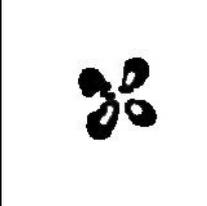
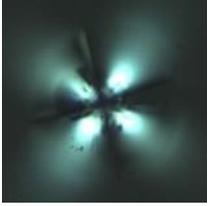
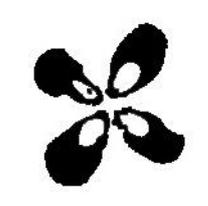
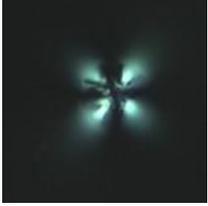
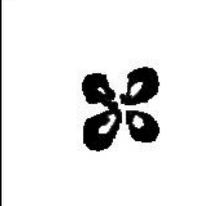
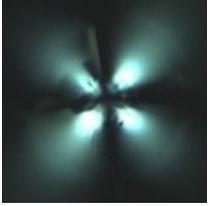
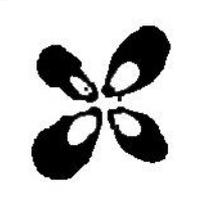
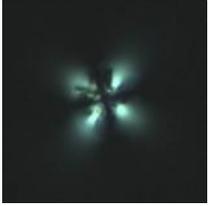
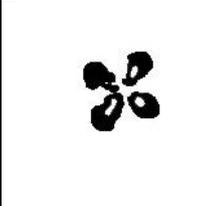
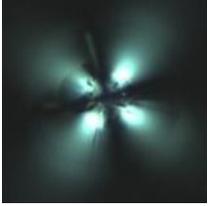
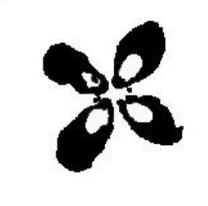


Figure 4.28 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 20N sur les différents échantillons, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Nous avons suivi, par photoélasticimétrie, la relaxation des contraintes résiduelles d'indentation en fonction du temps de stockage de tous les verres traités pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h indentés avec les différentes charges. Sur la figure 4.29, nous avons uniquement présenté les empreintes Vickers ainsi les isochromes correspondants, pour les indentations effectuées avec les charges 5N, 10N, 15N et 20N sur du verre traité pendant 20h dans le bain de KNO_3 . Nous notons que les contraintes se relaxent avec le temps. Cela est visible avec la

surface des isochromes qui diminue surtout lors des premiers jours de stockage. Cette relaxation apparait surtout avec les charges d'indentation importantes : 10N, 15N et 20N. Les contraintes résiduelles devenant prédominantes pendant le déchargement continuent à faire propager les fissures radiales [BOUA 98].

			
Verre traité 20h, charge 5N, juste après indentation		Verre traité 20h, charge 10N, juste après indentation	
			
Verre traité 20h, charge 5N, après 24h		Verre traité 20h, charge 10N, après 24h	
			
Verre traité 20h, charge 5N, après 48h		Verre traité 20h, charge 10N, après 48h	
			
Verre traité 20h, charge 5N, après 72h		Verre traité 20h, charge 10N, après 72h	
			
Verre traité 20h, charge 5N, après 96h		Verre traité 20h, charge 10N, après 96h	

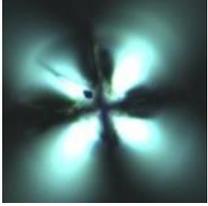
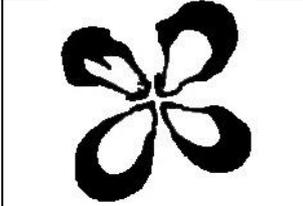
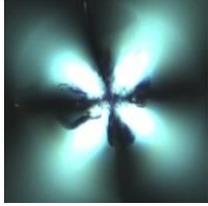
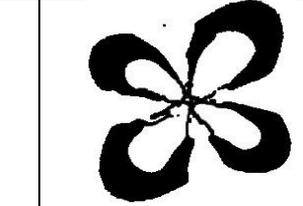
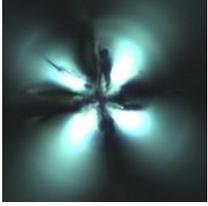
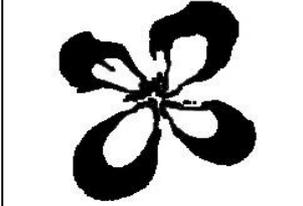
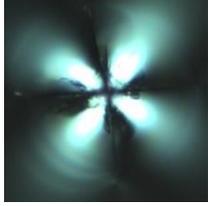
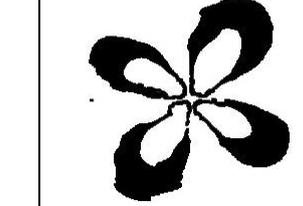
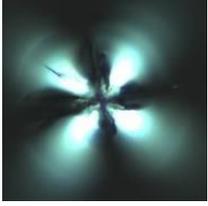
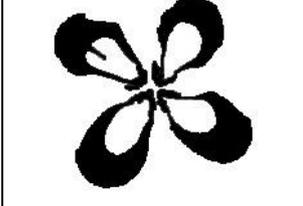
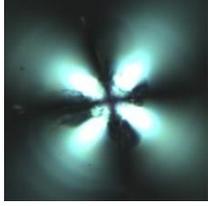
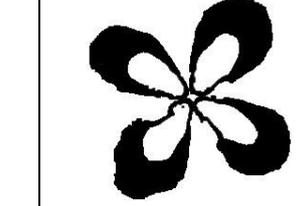
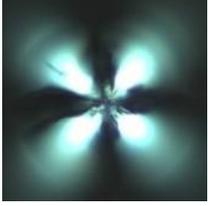
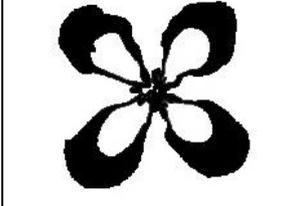
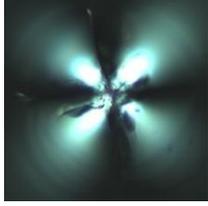
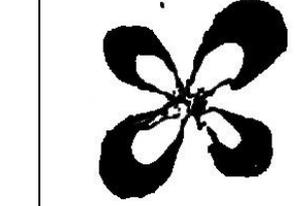
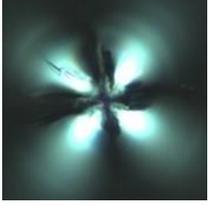
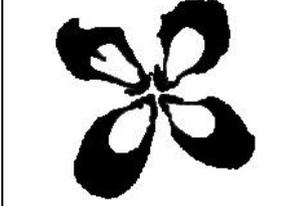
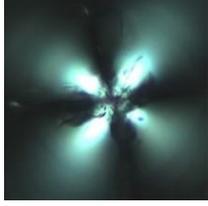
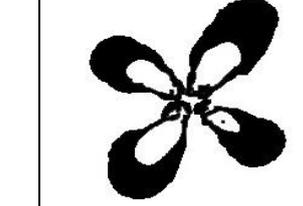
			
Verre traité 20h, charge 15N, juste après indentation		Verre traité 20h, charge 20N, juste après indentation	
			
Verre traité 20h, charge 15N, après 24h		Verre traité 20h, charge 20N, après 24h	
			
Verre traité 20h, charge 15N, après 48h		Verre traité 20h, charge 20N, après 48h	
			
Verre traité 20h, charge 15N, après 72h		Verre traité 20h, charge 20N, après 72h	
			
Verre traité 20h, charge 15N, après 96h		Verre traité 20h, charge 20N, après 96h	

Figure 4.29 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec les charges 5N, 10N, 15N et 20N respectivement en fonction du temps de stockage, visualisées par microscope

optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

4.3.2.2- Contraintes de compression résiduelles induite par l'échange ionique en profondeur

Après chaque opération de décapage, on a réalisé des indentations avec les différentes charges sur tous les verres traités dans le bain de KNO_3 pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h à 480°C . Le champ des contraintes résiduelles induit de chaque état de verre est visualisé avec le microscope optique en transmission ; Ces images ont été traité pour obtenir les isochromes qui permettent l'évolution qualitatifs des contraintes résiduelles d'indentation.

Vue le grand nombre d'images prises pour chaque état de verre ainsi que le nombre élevé de charges d'indentation utilisées, sur la figure 4.30, nous avons présenté juste quelques exemples représentatifs obtenus avec une charge de 5N ainsi que leurs isochromes correspondant dans le cas des différents états du verre et à différentes profondeurs.

Dans tous les verres traités pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h, nous avons constaté que pour les petites profondeurs le champ de contrainte est moins intense que les grandes profondeurs ; ceci est bien visible sur la surface des isochromes. Quand la profondeur augmente, le champ de contrainte augmente puisque la concentration des ions de potassium diminue avec la profondeur. Ces images des empreintes ainsi leurs isochromes correspondant sont en concordance avec les résultats trouvés (les contraintes de compression calculées et les concentrations du potassium en profondeur). L'échange ionique entraîne une différence de composition chimique entre la surface et le cœur du verre, ces gradients de propriété peuvent avoir un effet important sur les profils de contraintes résiduelles des verres traité par échange ionique [SHEN 04-1].

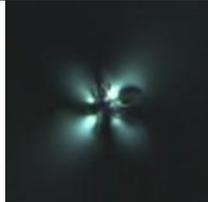
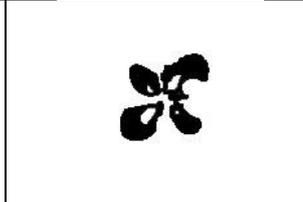
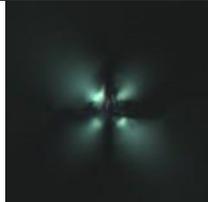
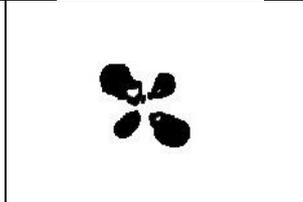
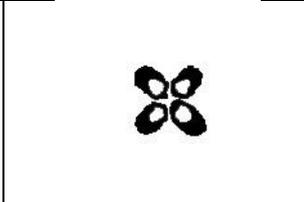
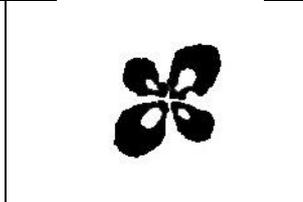
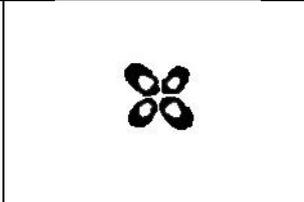
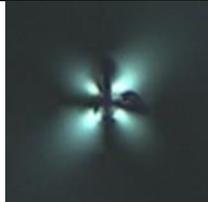
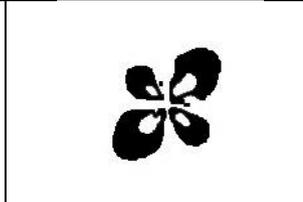
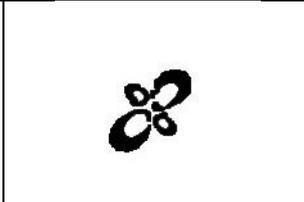
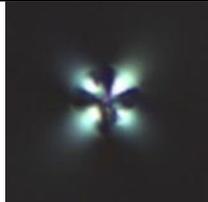
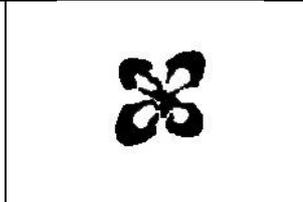
			
Verre 2h, P= 7,03µm, charge 5N		Verre 2h, P=11,89µm, charge 5N	
			
Verre 20h, P= 6,52µm, charge 5N		Verre 20h, P=18,36µm, charge 5N	
			
Verre 30h, P=8,34µm		Verre 30h, P=48,74µm	
			
Verre 40h, P=8,51µm		Verre 40h, P=48,56µm	
			
Verre 50h, P=7,32µm		Verre 50h, P= 45,31µm	

Figure 4.30 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités pendant 2h, 20h, 30h, 40h et 50h pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

4.4- Double échange ionique

Le procédé de double échange ionique est un procédé qui assure le renforcement et l'insensibilité de la résistance à la taille des défauts superficiels. Mais il y a des conditions convenables à une croissance stable des fissures sur des surfaces soumises à des contraintes

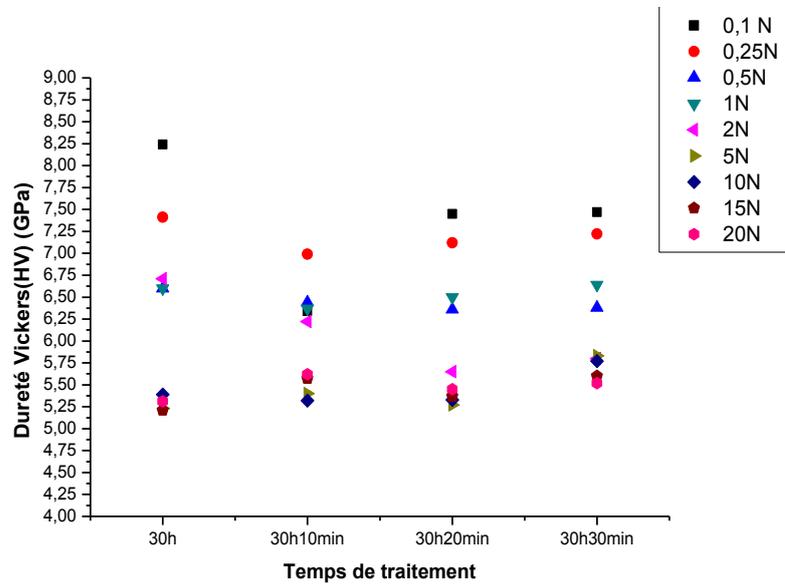
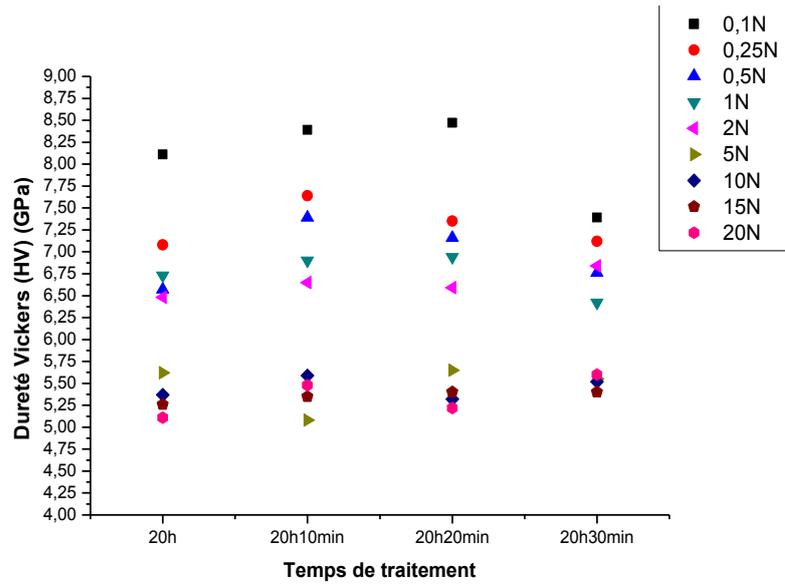
résiduelles [GREE 02]. Sur cette base, une partie des échantillons traités par l'échange ionique pendant 20h, 30h et 40h, un deuxième échange a été effectué pendant 10min, 20min et 30min dans un bain de mélange de nitrate de sodium NaNO_3 et de nitrate de potassium KNO_3 (1/1,8) à une température de 400°C .

4.4.1- Dureté Vickers (HV)

La figure 4.31 représente la variation de la dureté Vickers du verre traité par l'échange ionique pendant 20h, 30h et 40h suivie d'un deuxième traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min. Un maximum de dureté a été observé avec une charge d'indentation 0,1N pour les verres doublement traités pendant 20h et 20min (8,47 GPa), 40h et 30min (8,29 GPa), alors que d'autres verres présentent des valeurs minimales avec la même charge d'indentation 20h et 30min (7,39 GPa), 30h et 10min (6,34 GPa) et 40h et 10min (6,25 GPa). Nous observons aussi que l'augmentation de la charge d'indentation provoque la diminution de la dureté Vickers. Les valeurs trouvées pour les charges d'indentation de 5N, 10N, 15N et 20N sont proches.

L'opération du double échange ionique a été réalisé dans un bain de mélange KNO_3 et NaNO_3 avec un rapport (1,8/1), ce qui signifie que tous les ions de K^+ présents dans le verre ne sont pas échangé avec le Na^+ du bain, le verre garde une certaine quantité des ions de K^+ . Les verres traités par l'échange ionique, qui contient une quantité importante d'ions Na^+ atteint des valeurs importantes de dureté pour le double échange ionique réalisé dans des temps de traitement moindres ; c'est le cas par exemple du verre traité doublement durant 20h et 20min. Les ions de remplacement qui sont plus gros prennent plus de volume que les ions d'origine [JILL 00]. Cela augmente la densité par conséquent l'augmentation de la dureté.

Il est fréquemment observé que la microdureté apparente de divers solides dépend de la charge d'indentation appliquée [SANG 06].



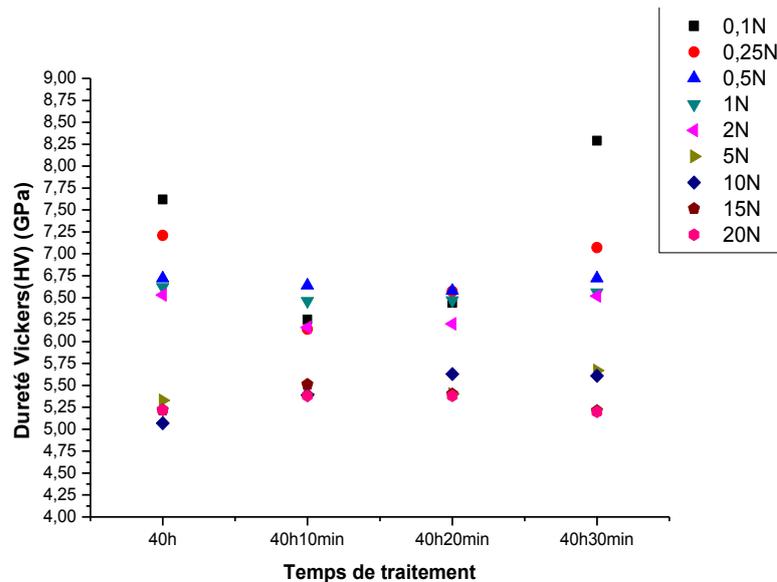


Figure 4.31: Variation de la dureté Vickers, en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique, pour des échantillons indentés avec différentes charges.

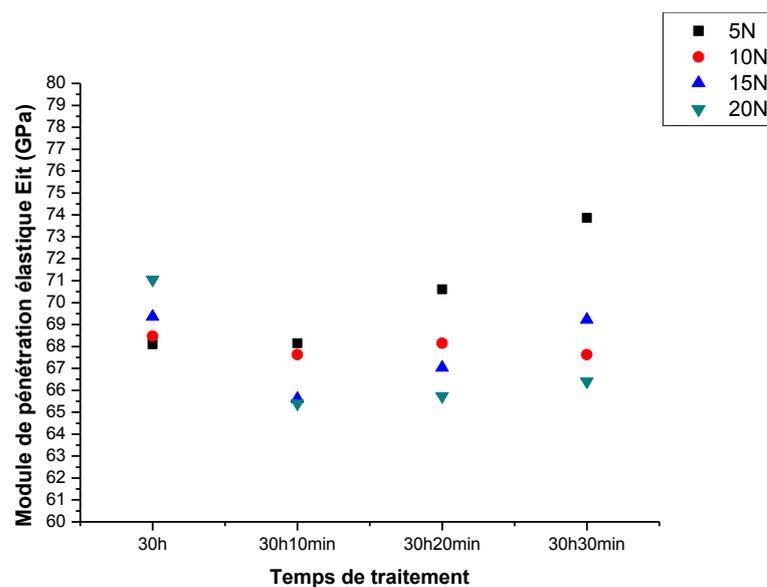
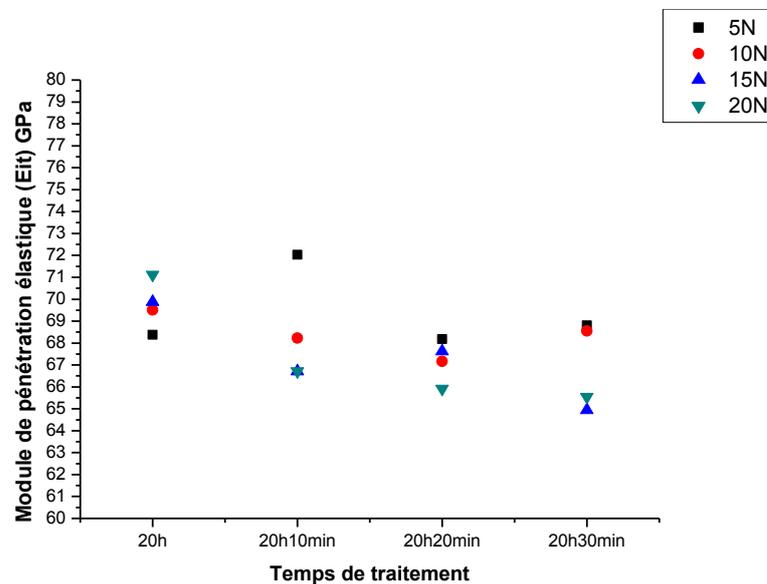
4.4.2- Module de pénétration élastique

Il est important de comprendre et de prévoir la dépendance de la rigidité du verre de sa composition chimique [YANG 19]. La technique d'indentation instrumentée permet de déterminer le module élastique de la zone indentée.

La figure 4.32 montre l'évolution du module de pénétration élastique (Eit) en fonction des temps de traitement du double échange ionique pour des indentations obtenues avec différentes charges 5N, 10N, 15N et 20N. Cependant, parfois nous constatons que le module de pénétration élastique augmente pour un temps et diminue pour un autre ; c'est le cas par exemple de l'indentation avec une charge de 5N sur du verre traité par l'échange ionique pendant 20h suivi par un autre traitement du type double échange ionique pendant 10min engendre un module de pénétration de 72 GPa alors que ce même verre traité durant 20h puis traité par le double échange ionique durant 20min et 30min dont le module de pénétration atteint 68 GPa et 69 GPa respectivement. Sur cette base, nous confirmons que dans ce bain de mélange du $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ avec un rapport (1,8/1), les ions de potassium présents dans la surface du verre traités initialement par le procédé d'échange ionique ne sont pas tous échangés avec les ions du Na^+ du sel fondu lors du second échange. L'augmentation du temps du double échange ionique réduit l'échange des ions de K^+ par Na^+ . C'est ce deuxième processus d'échange ionique qui réduit la concentration du potassium à la surface du verre [JILL 00]. Nous remarquons que le module de pénétration élastique du verre traité par le

double échange ionique subit une légère augmentation par rapport au verre traité par l'échange ionique. Le module de pénétration élastique obtenu avec la charge 5N est plus important que celui obtenu avec les autres charges.

L'augmentation du module de pénétration élastique surtout celui mesuré avec la charge de 5N est due à la concentration élevée des ions de Na^+ présents dans la surface, puisque quand on accroît la charge d'indentation les valeurs du module diminuent ; l'indenteur pénètre vers l'intérieur ou la concentration des ions du K^+ est plus importante. Le module d'élasticité des verres varie considérablement en fonction de leur composition. La dépendance compositionnelle du module élastique du verre a été étudiée par divers chercheurs [SOGA 85].



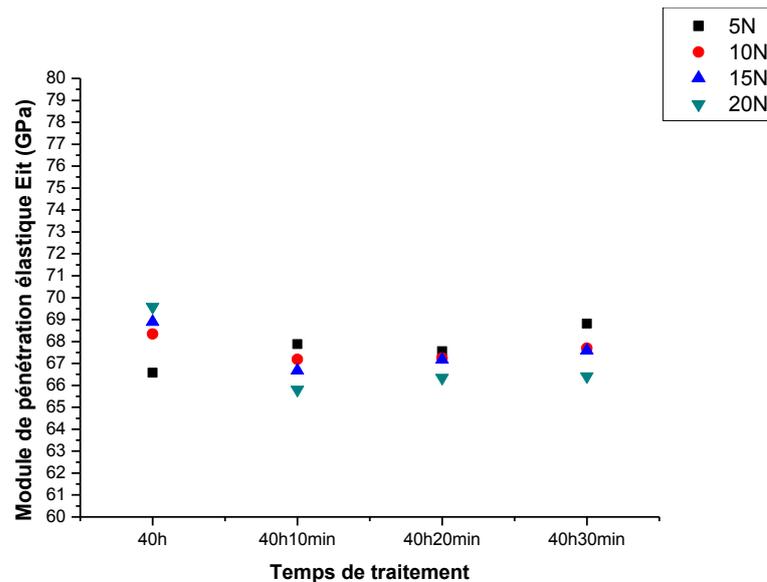
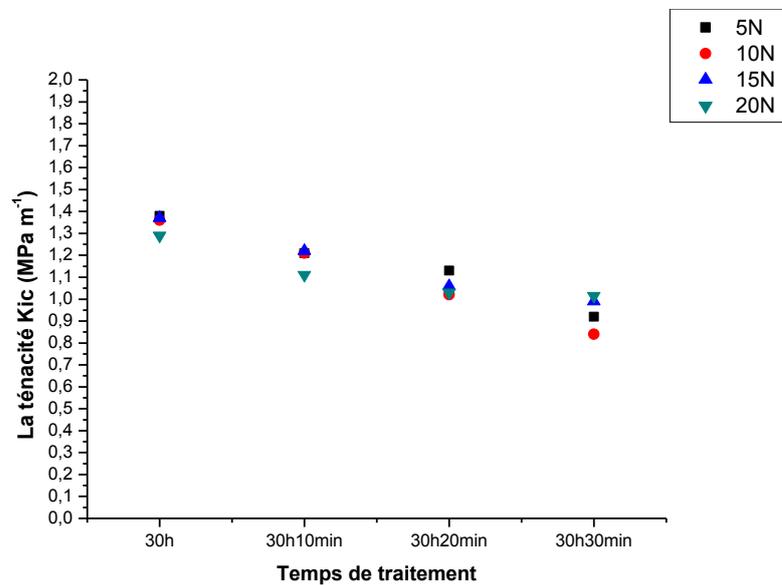
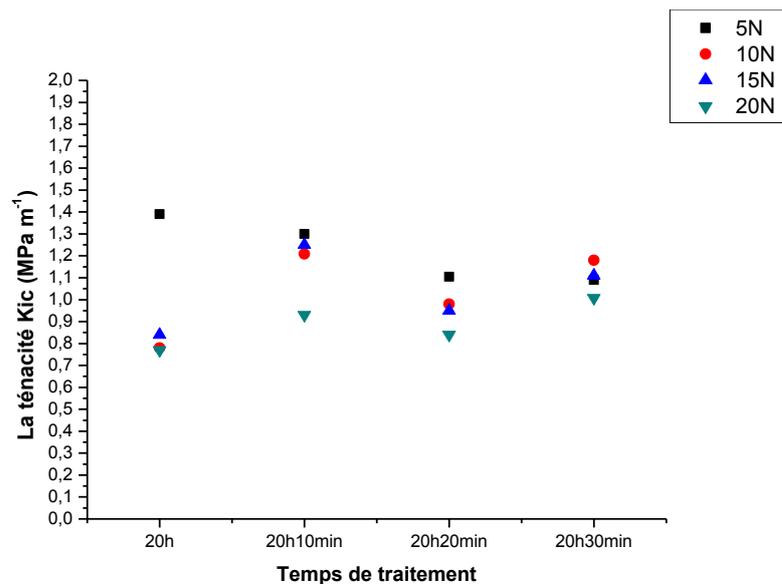


Figure 4.32: Evolution du module de pénétration élastique en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique et indentés avec différentes charges.

4.4.3- Ténacité

La variation de la ténacité en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique indenté avec différentes charges est représentée sur la figure 4.33. On observe que le verre traité par le double échange ionique présente des valeurs moindres de la ténacité. Le verre renforcé par l'échange ionique résiste beaucoup plus à la propagation de fissures que le verre renforcé par le double échange ionique. La présence des contraintes de compression dans le verre traité par l'échange ionique, qui sont le résultat de la substitution de Na^+ par K^+ , participent à la fermeture des fissures et stoppent leurs propagations. Alors que les contraintes de compression dans le cas du verre traité par le double échange ionique sont déplacées à une certaine profondeur et sont remplacées par des contraintes de tension induite par l'échange du K^+ par Na^+ venant du bain lors du second échange ionique ; ce type de contraintes développent les fissures et participent à leurs propagations.



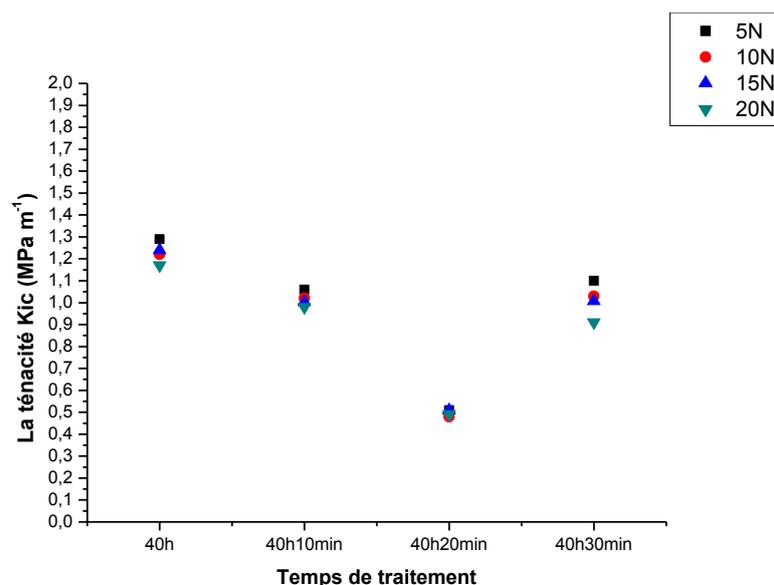


Figure 4.33: Variation de la ténacité en fonction des différents temps de traitement du double échange ionique et indentés avec différentes charges.

4.4.4- Evolution du pourcentage molaire du K₂O et Na₂O en surface

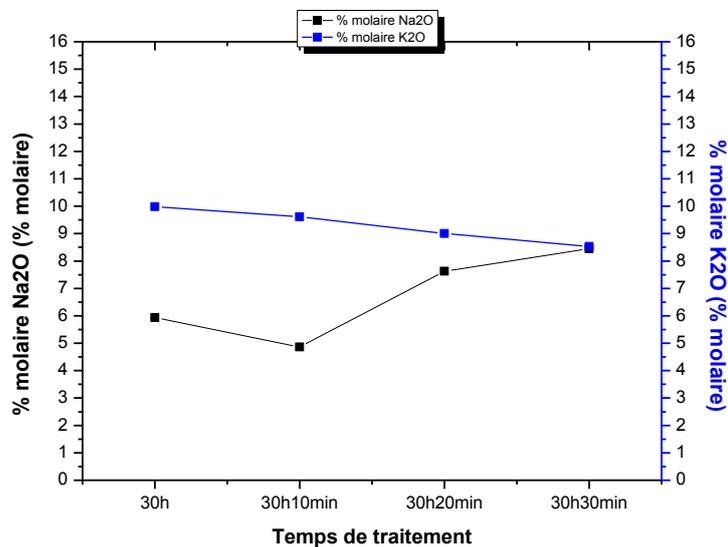
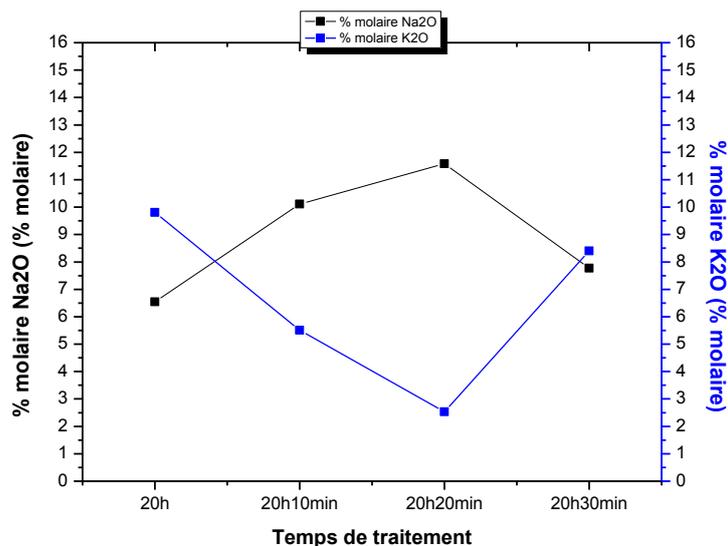
La figure 4.34 rassemble la variation des concentrations molaires des ions de potassium et du sodium en surface déterminées par la spectrométrie de fluorescence X des échantillons traités par l'échange ionique pendant 20h, 30h et 40h suivie par le deuxième traitement qui est le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min.

Dans le cas du verre traité par l'échange ionique durant 20h où la concentration molaire du K₂O est de 9,81 (% mol) et la concentration molaire du Na₂O est de 6,54 (% mol), le deuxième traitement du double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min a conduit à des concentrations molaires du Na₂O est de : 10 (% mol), 11,6 (% mol) et 7,8 (% mol) respectivement. Dans ce cas, nous remarquons que le traitement pendant 30min conduit à la diminution de la concentration du Na₂O. Pour le verre traité pendant 30h dans le bain de KNO₃, la concentration molaire de Na₂O est 5,9 (% mol), l'augmentation du temps du double échange ionique engendre l'augmentation de la concentration molaire du Na₂O ; mais cette augmentation est accentuée dans le cas du verre traité par l'échange ionique pendant 40h. Les concentrations de K₂O en surface dans les verres silico-sodo-calciques, traité par le double échange ionique, diminuent de façon exponentielle avec le temps [SHEN 03].

Dans ce second processus, une fraction des ions K⁺ présents dans la surface du verre est échangée avec des ions Na⁺ [SHEN 03]. La concentration du Na₂O dans le verre traité par

l'échange ionique est responsable sur la quantité du Na^+ qui est échangé avec le K^+ , aussi la composition du bain du double échange ionique.

C'est le deuxième processus d'échange d'ions qui réduit la concentration de potassium à la surface du verre, produisant la bosse caractéristique du profil de contraintes du verre doublement traité [JILL 00].



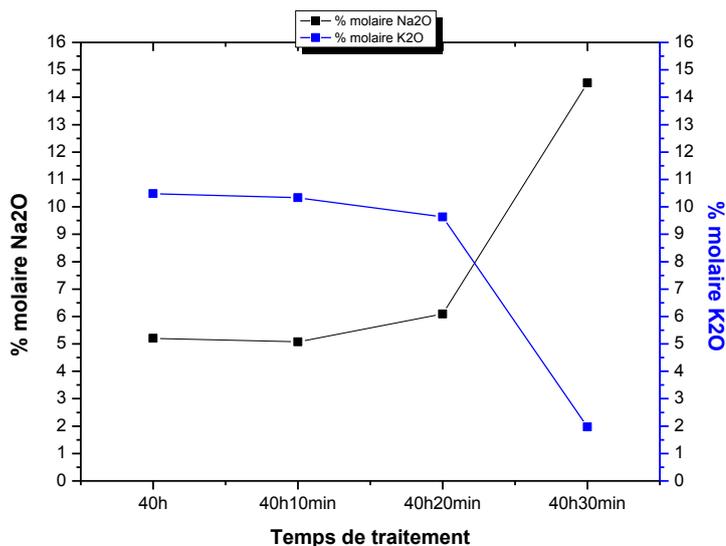


Figure 4.34 : Variations de la concentration molaire du potassium et du sodium en surface après le processus du double échange ionique.

4.4.5- Rapport molaire des oxydes alcalins

Tant que ce rapport molaire entre les oxydes alcalins est un élément indicatif de la variation de la composition chimique en surface, nous l'avons calculé pour contrôler la variation de la substitution des ions K^+ et Na^+ , ces résultats sont présentés sur la figure 4. 35. Le double échange ionique dans un bain de mélange KNO_3 et $NaNO_3$ avec un rapport massique (1,8/1) à une température $400\text{ }^\circ\text{C}$, nous remarquons que dans le verre traité par échange ionique pendant 30h et 40h, ce rapport augmente avec l'augmentation du temps de traitement du double échange ionique.

La croissance de ce rapport molaire des oxydes alcalins dans le cas du verre traité pendant 40h est plus importante que le verre traité pendant 30h, mais dans le cas du verre traité pendant 20h ce rapport subi une diminution dans le cas du 30min de traitement du double échange ionique. Ceci est en relation directe avec la concentration du Na^+ de verre du départ avant le traitement du double échange ionique dont nous constatons que chaque fois que la concentration de Na_2O est moindre la diffusion de ce dernier dans la surface du verre sera importante. La composition chimique de la surface du verre joue également un rôle majeur dans le processus de l'échange ionique [LEBO 15].

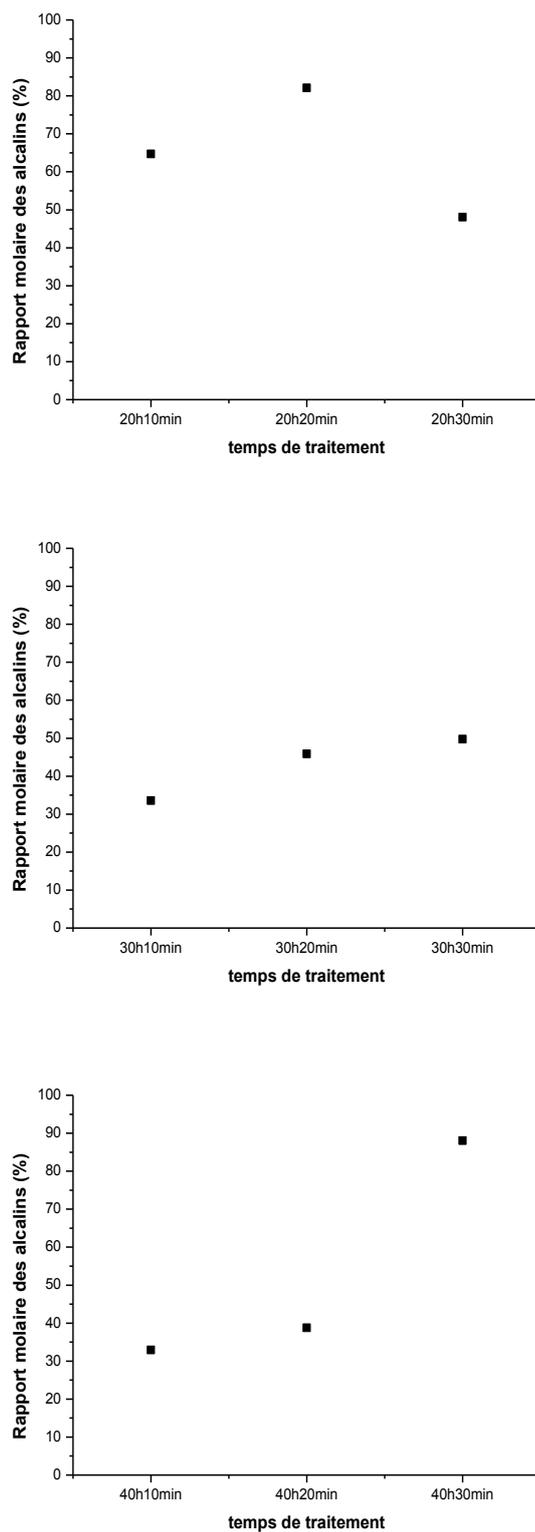
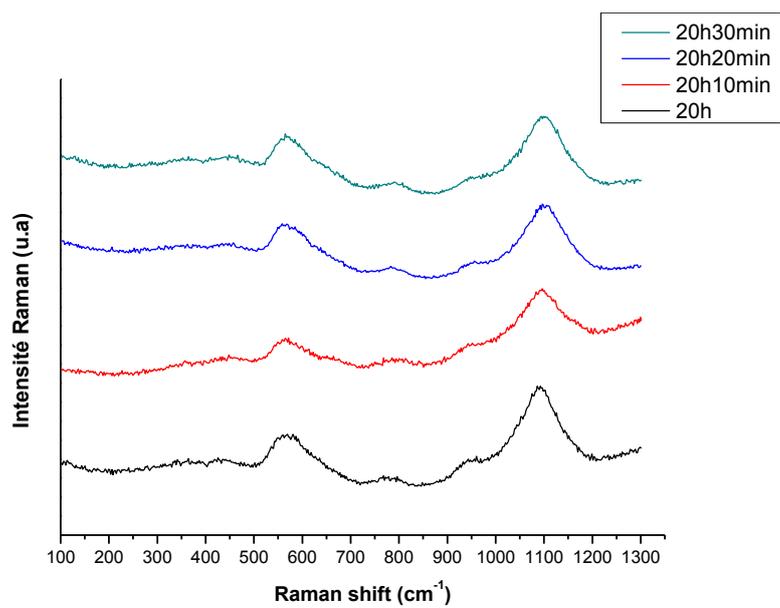


Figure 4.35 : Variation du rapport molaire des oxydes alcalins des différents verres traités par le double échange ionique.

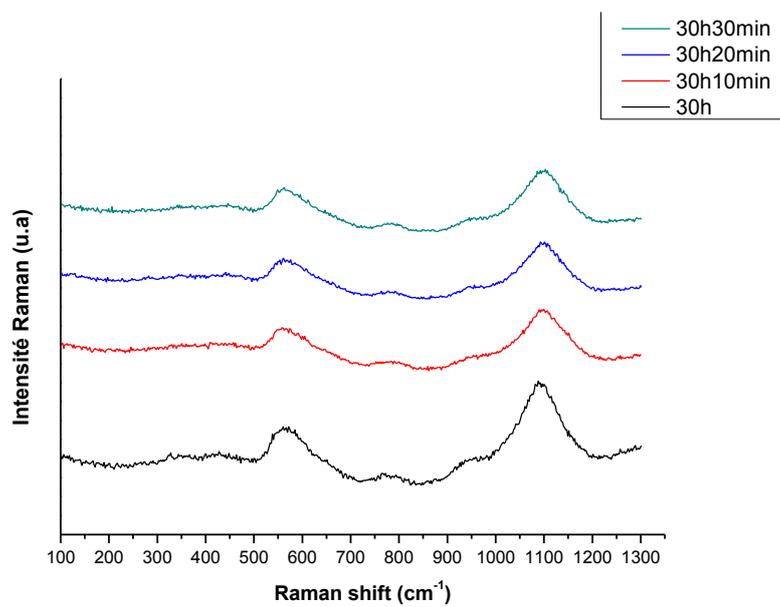
4.4.6- Caractérisation des échantillons par la microscopie Raman

La figure 4.36 rassemble les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons traités par l'échange ionique 20h, 30h et 40h suivi d'un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour chaque cas. Ces mesures sont effectuées pour étudier la variation de la microstructure du verre après le double échange ionique réalisé pendant différents temps d'immersion. Nous remarquons la présence de deux zones : une zone de faibles fréquences, entre 300 et 800 cm^{-1} et une autre de fréquences élevées entre 800 et 1200 cm^{-1} . Tous les spectres sont très similaires, mis à part la petite différence observée dans la région 900 - 1050 cm^{-1} .

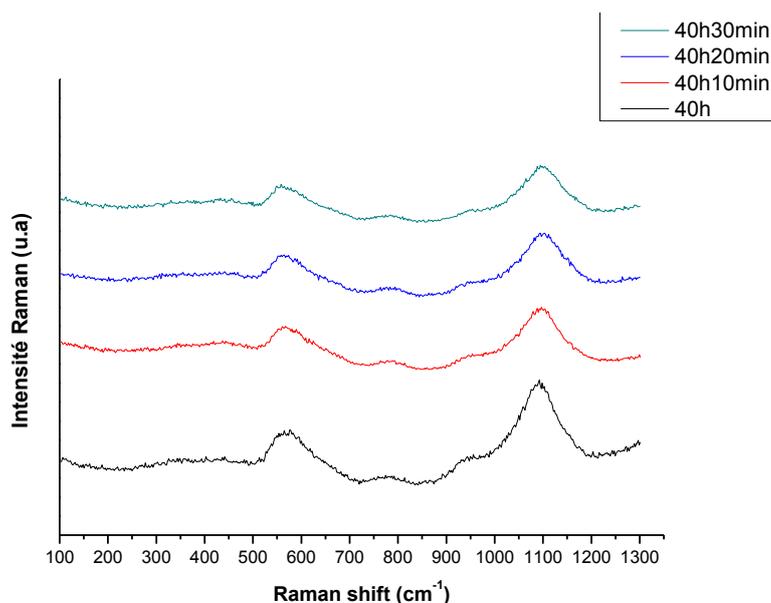
Dans le cas des échantillons traités par le double échange ionique, nous observons que le maximum de leurs pics de hautes fréquences est légèrement déplacé par rapport à celui des échantillons traités par le premier échange ionique. Sachant que nous avons trouvé que ce pic a son maximum à 1104,78 cm^{-1} dans le cas du verre traité durant 20h par le simple échange ionique et par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min. Le pic est à 1103,9 cm^{-1} dans le cas du verre traité durant 30h par l'échange ionique et par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min. Il est à 1100,80 cm^{-1} dans le cas du verre traité durant 40h par l'échange ionique et par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min. Tous ces pics, selon certains auteurs [MCFI 84, LENO 09], sont attribués à la fréquence de vibration de l'oxygène Q_3 . Deux petites fonctionnalités supplémentaires à 945,87 cm^{-1} et 994,12 cm^{-1} sont observées dans le cas du verre traité durant 20h par l'échange ionique et par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min. alors qu'elles sont à 948,97 cm^{-1} et 997,66 cm^{-1} dans le cas du verre traité durant 30h par l'échange ionique et par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min. les pics sont à 945,87 cm^{-1} et 997,66 cm^{-1} . Toutes ces fonctionnalités sont associées aux vibrations d'étirage de l'oxygène dans les unités Q_1 et Q_2 , respectivement. Il y a une petite bosse à 787,85 cm^{-1} , 784,75 cm^{-1} et 781,65 cm^{-1} pour le verre traité durant 20h, 30h et 40h par l'échange ionique et par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min respectivement ; Cette bosse est un sujet de discussion : certains l'ont attribuée à l'unité Q_0 , tandis que d'autres l'ont associée à la vibration du silicium Si [MCFI 84].



a



b



c

Figure 4.36: Les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons traités durant les différents temps de l'échange et le double échange ionique.

a : temps de traitement 20h, 20h et 10min, 20h et 20min, 20h et 30min,

b : temps de traitement 30h, 30h et 10min, 30h et 20min, 0h et 30min,

c : temps de traitement 40h, 40h et 10min, 40h et 20min, 40h et 30min.

La figure 4.37 représente la variation de l'indice de polymérisation qui est déterminé à partir du rapport entre les surfaces des zones de basse fréquence et celles des hautes fréquences. Nous constatons que l'indice de polymérisation des verres traités par le double échange ionique est plus important que celui du verre traité par le simple échange ionique.

Le double échange ionique induit l'augmentation du degré de polymérisation du réseau de silice alors que l'échange ionique le diminue. L'échange des ions K^+ présents dans le verre traité initialement par les ions du Na^+ du bain polymérise de nouveau le verre puisque ce dernier se dépolymérise avec l'introduction des ions K^+ .

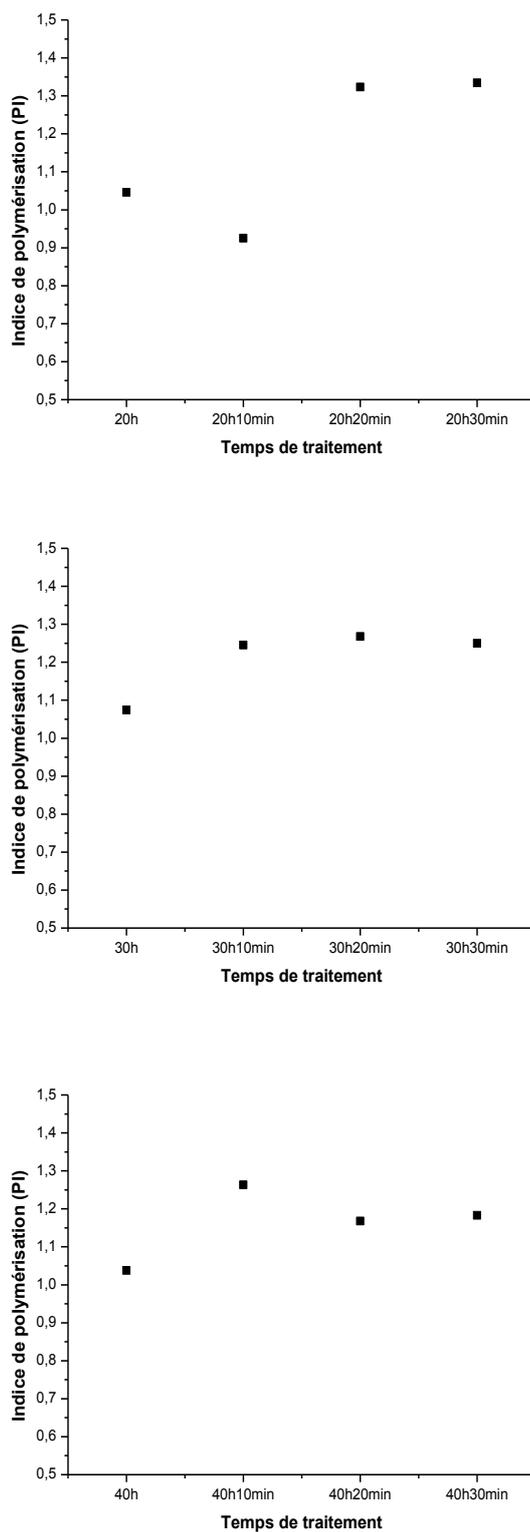


Figure 4.37 : Variation de l'indice de polymérisation en fonction du temps de traitement des échantillons.

4.5- Caractérisation de la couche de compression induite par le double échange ionique

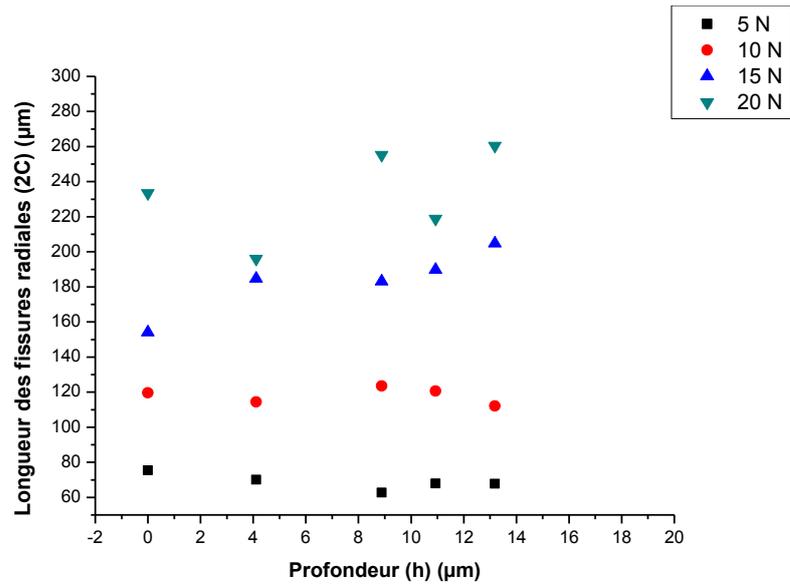
Pour la caractérisation de la couche induite par le procédé du double échange ionique et déterminer le profil des contraintes ainsi la bosse caractéristique (ESP), nous avons utilisé la méthode de décapage chimique avec de l'acide hydrofluorhydrique (HF) avec une concentration de 2% (le protocole est déjà décrit dans le chapitre 3). A chaque opération de décapage, nous réalisons des indentations avec différentes charges en comparant à chaque fois les longueurs des fissures radiales (2C) induites à ceux du verre traité par l'échange ionique jusqu'à l'enlèvement de toute la couche traitée. Cela permet d'établir l'épaisseur de la couche. Il est important de contrôler le gradient de composition dans la région proche de la surface [SHEN 03].

4.5.1- Evolution des longueurs des fissures radiales en profondeur

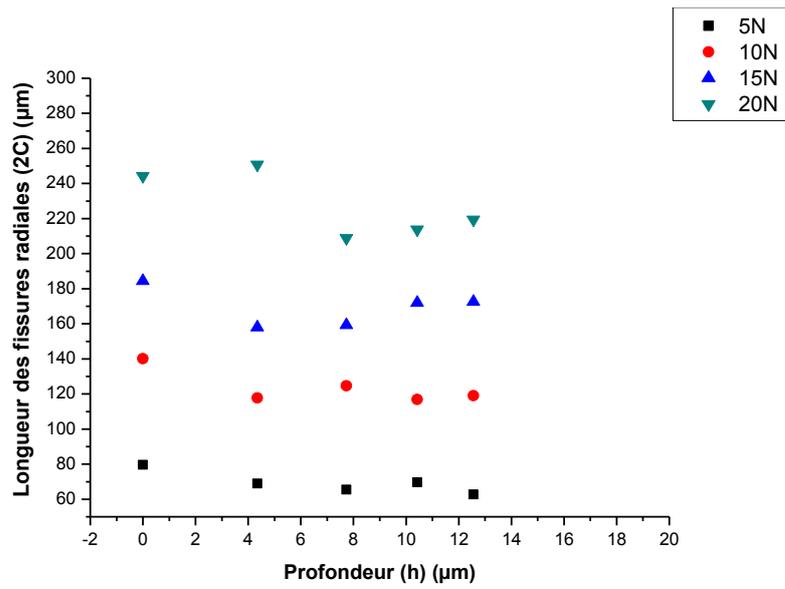
La figure 4.38 regroupe la variation des longueurs des fissures radiales (2C) en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min avec différentes charges d'indentation 5N, 10N, 15N et 20N.

Pour une charge d'indentation de 5N, nous observons que pour toutes les courbes obtenues, pour les différents états de verre, les longueurs des fissures augmentent à une certaine profondeur puis diminuent jusqu'à atteindre les valeurs des longueurs radiales du verre traité par simple échange ionique. Cette augmentation est le résultat de la présence des ions de Na^+ qui ont créés des contraintes de tension participant à la propagation des fissures.

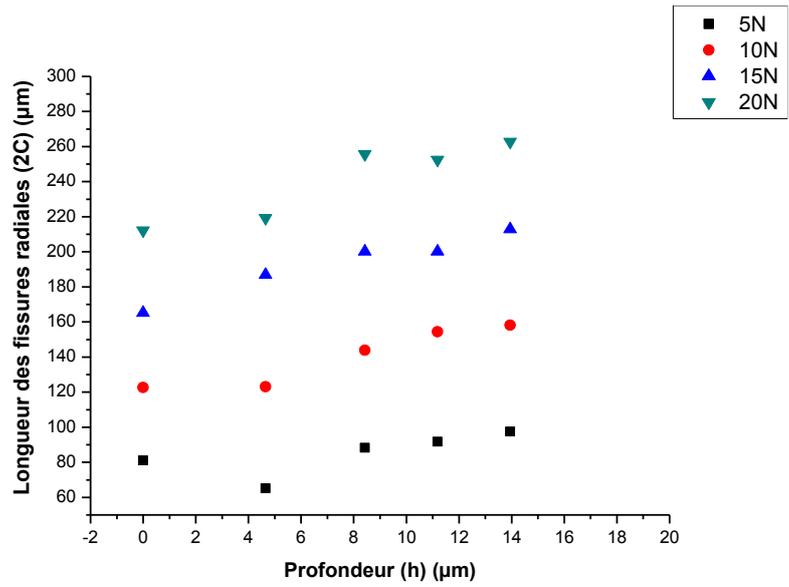
Pour les autres charges d'indentation 10N, 15N et 20N, nous constatons que les fissures radiales (2C) décroissent à une certaine profondeur puis augmentent jusqu'à atteindre les valeurs des longueurs des fissures du verre traité par l'échange ionique. L'augmentation et la diminution des longueurs des fissures est en relation directe avec la présence des ions du K^+ et Na^+ . Dans le cas des charges d'indentation importante, le pénétrateur dépasse la couche ou les ions du Na^+ sont installés. L'augmentation du temps de traitement engendrent des fissures moins importantes. Dans le double échange ionique. La nature équi-biaxiale du champ de contraintes permet aux fissures de se former à n'importe quel angle, puis de se rencontre pour former le rangement final [GREE 02]. Aussi, les résultats trouvés par Green et al. [GREE 02] montrent que les fissures peuvent changer leur trajectoire de sorte qu'elles ne se propagent plus normalement vers la surface et le changement de direction de propagation des fissures se produit avant la profondeur à laquelle la compression résiduelle était maximale.



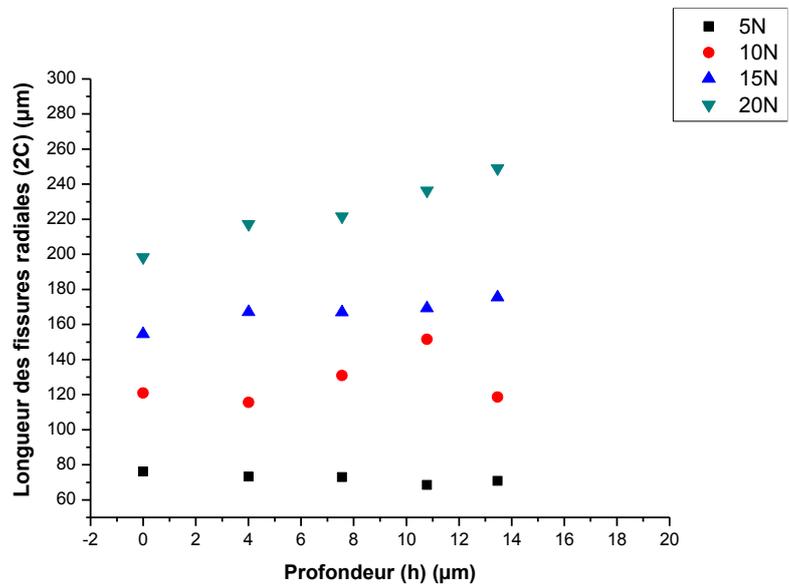
20h et 10min



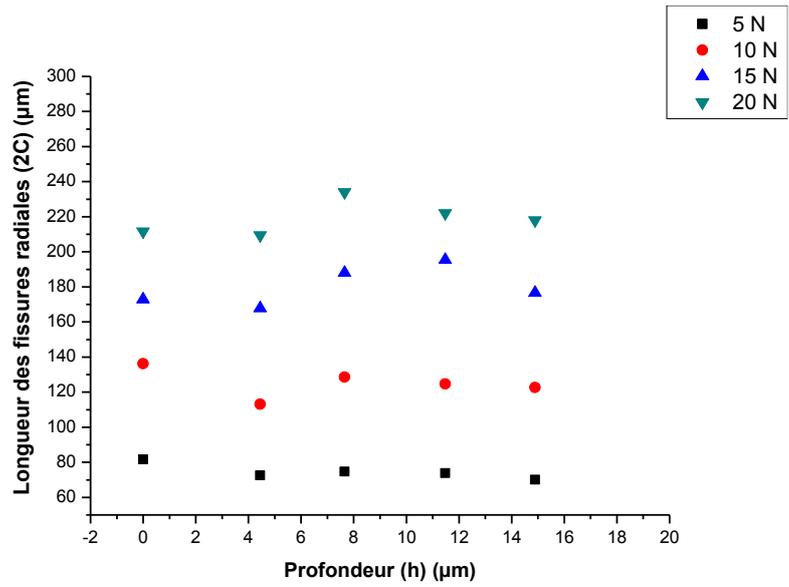
20h et 20min



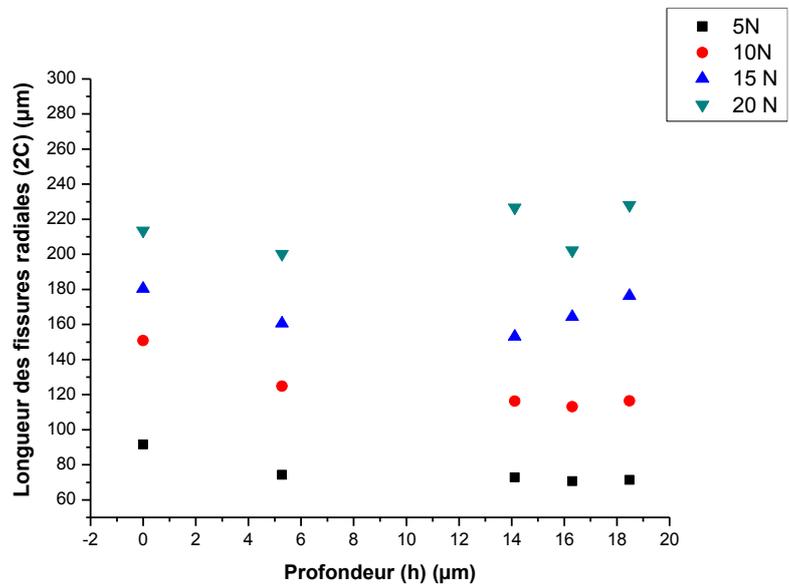
20h et 30min



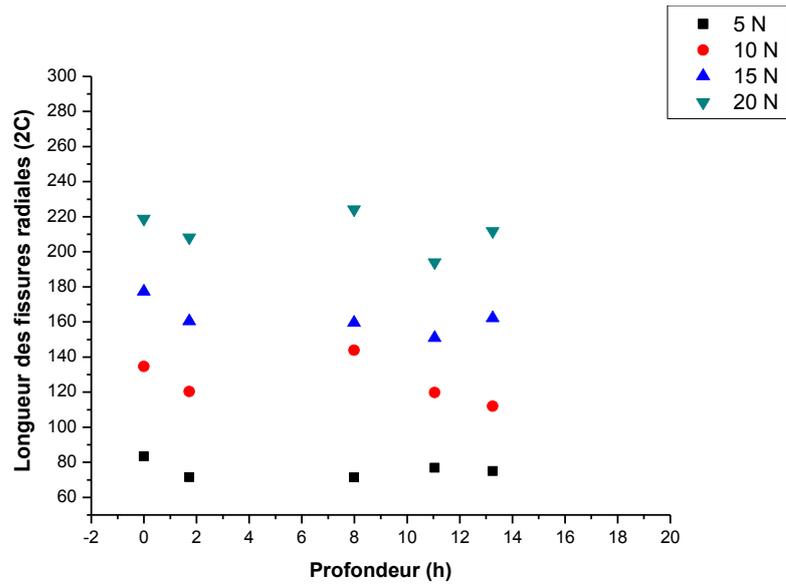
30h et 10min



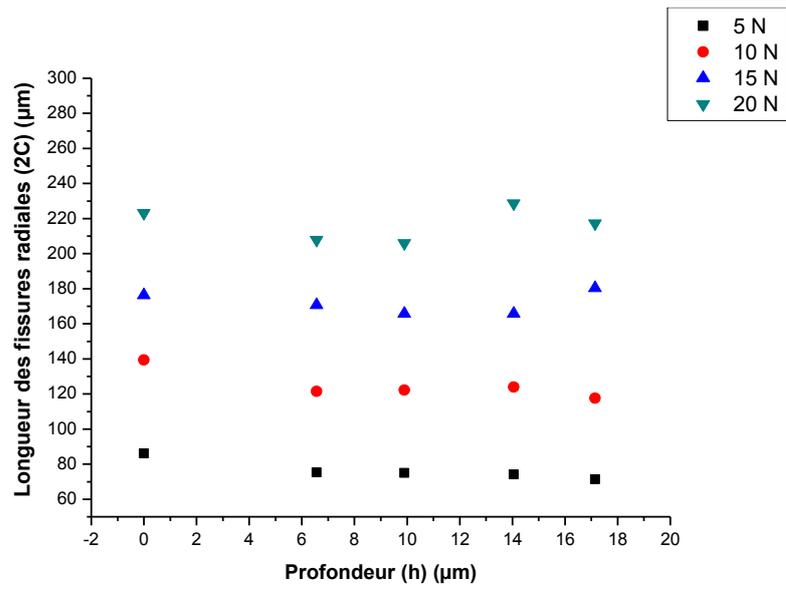
30h et 20min



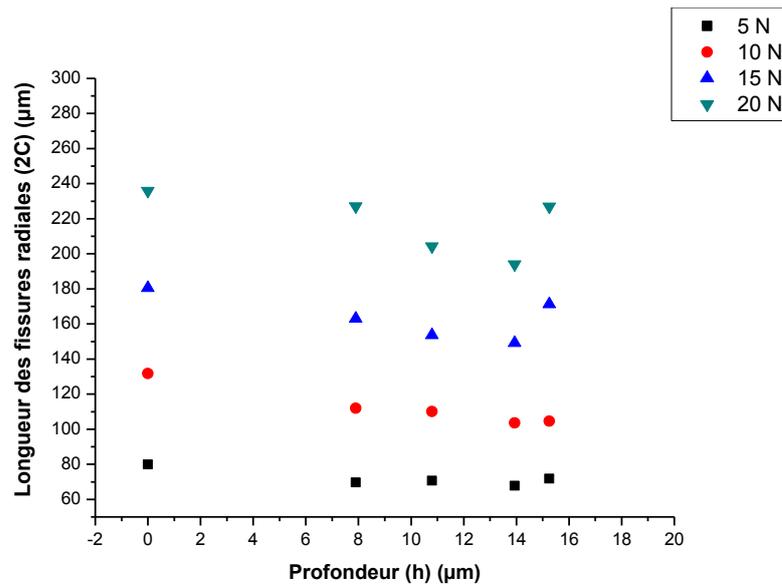
30h et 30min



40h et 10min



40h et 20min



40h et 30min

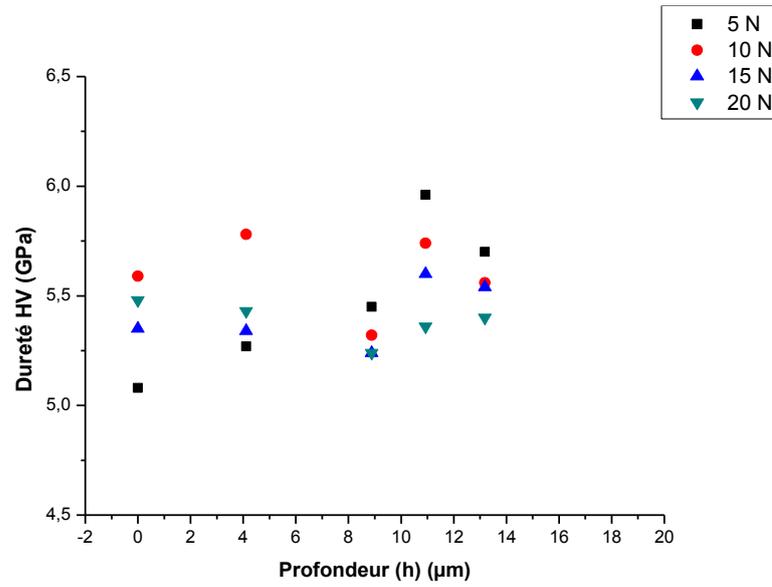
Figure 4.38 : Evolution des longueurs des fissures radiales (2C) en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min avec différentes charges d'indentation.

4.5.2- Dureté après décapage chimique successif

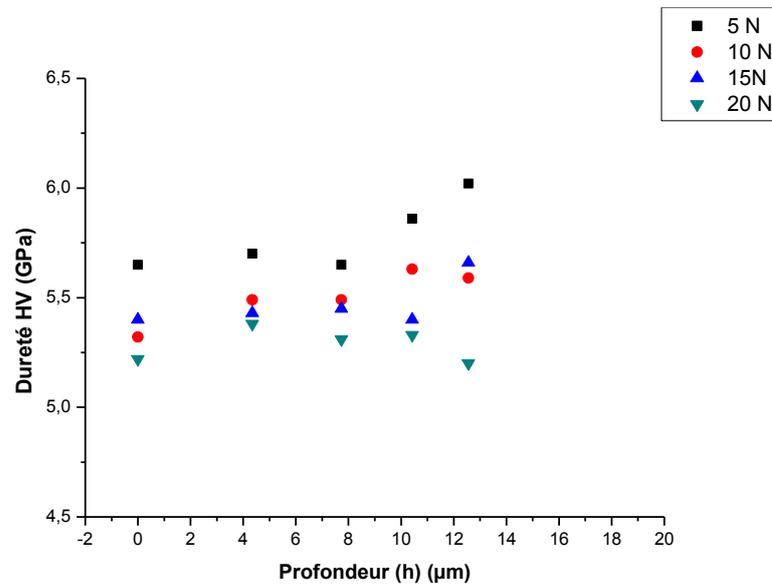
La dureté Vickers (HV) des verres traités pendant différents temps de l'échange et le double échange ionique en fonction de la profondeur de l'échantillon sont présentés sur la figure 4.39. Nous remarquons que les valeurs de la dureté Vickers sont minimales jusqu'à une certaine profondeur après elles augmentent ceci est presque dans tous les états de verre surtout avec la charge d'indentation 5N. Selon ces différentes courbes, nous notons que la charge d'indentation 5N donne les caractéristiques de la couche où les ions Na^+ sont placés, alors que dans le cas des autres charges l'indenteur a dépassé cette couche.

La dureté du verre traité par le double échange ionique est moins importante que celles des échantillons traités par l'échange ionique. Comme on a vu que dans l'échange ionique les ions de K^+ sont échangés avec des ions Na^+ , se traduit par l'augmentation de la densité ce qui augmente la contrainte de compression, ainsi augmente la dureté [HOUE 03, KESE 04, PHIL 11]. Le double échange ionique réduit partiellement la concentration des ions K^+ de la surface du verre produite par l'échange ionique par la substitution avec les ions Na^+ qui ont un rayon ionique moins que K^+ , ce qui crée des espaces libres dans le réseau du verre par la

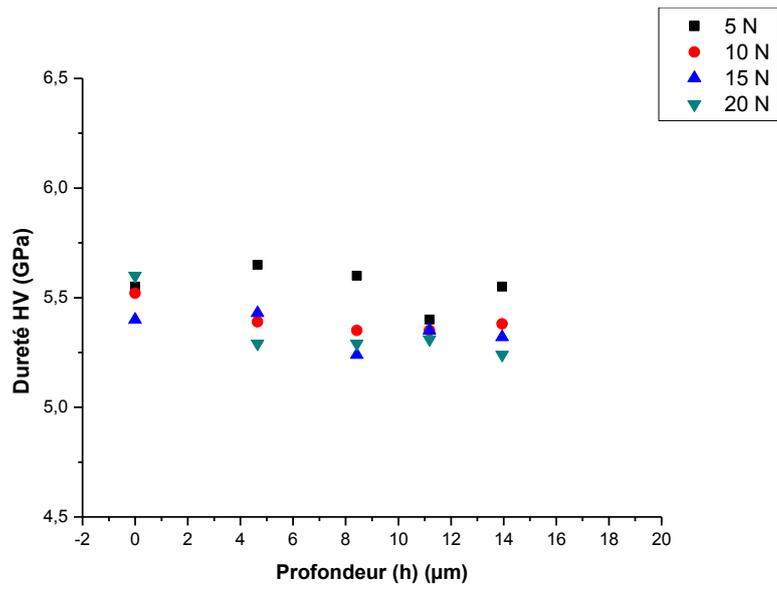
suite la diminution de la densité, qui entraîne la présence des contraintes de tension en surface par la suite la diminution de la dureté.



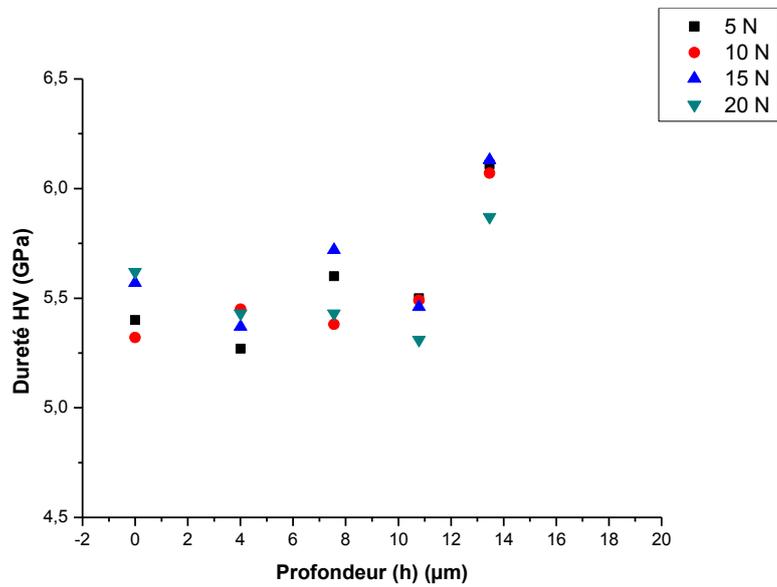
20h et 10min



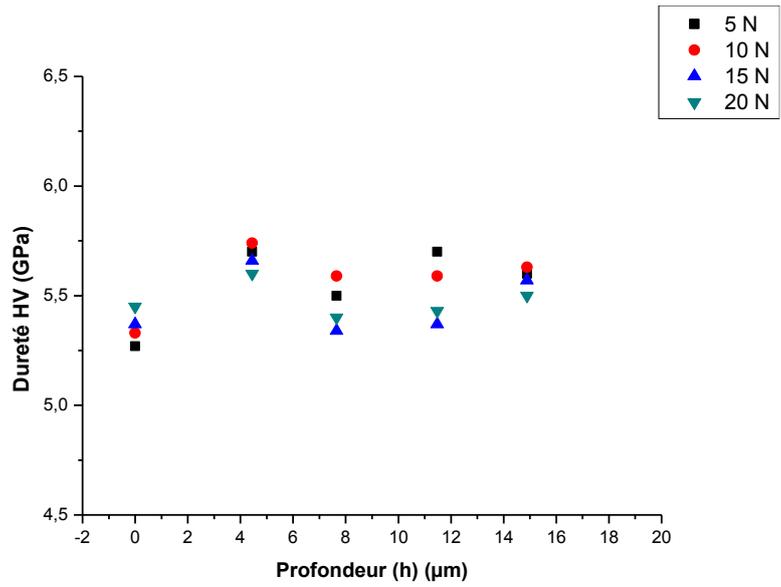
20h et 20min



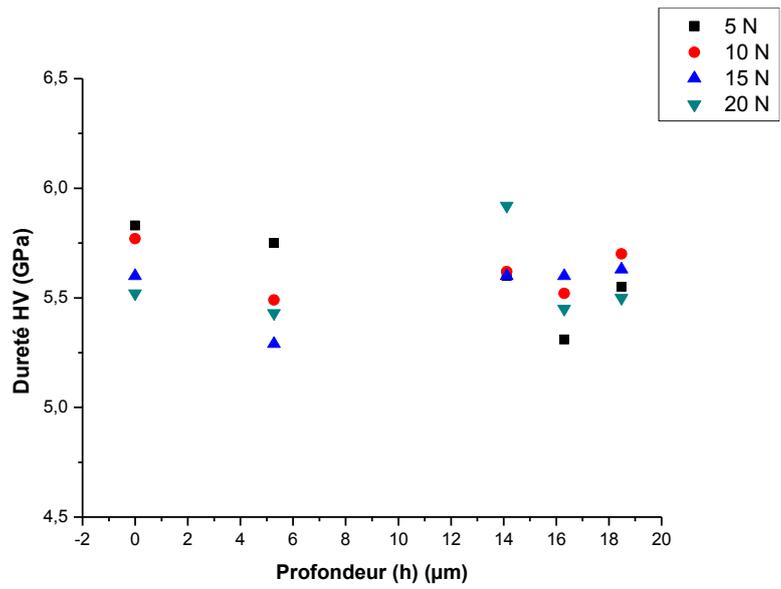
20h et 30min



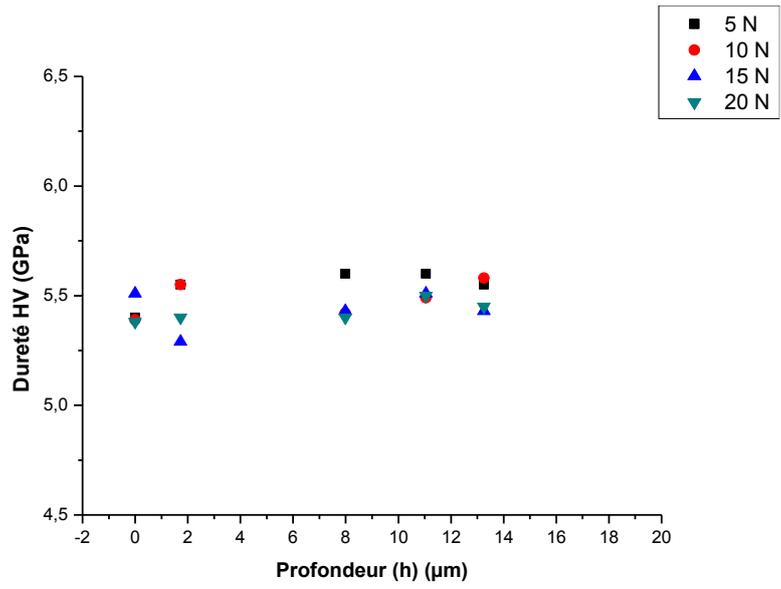
30h et 10min



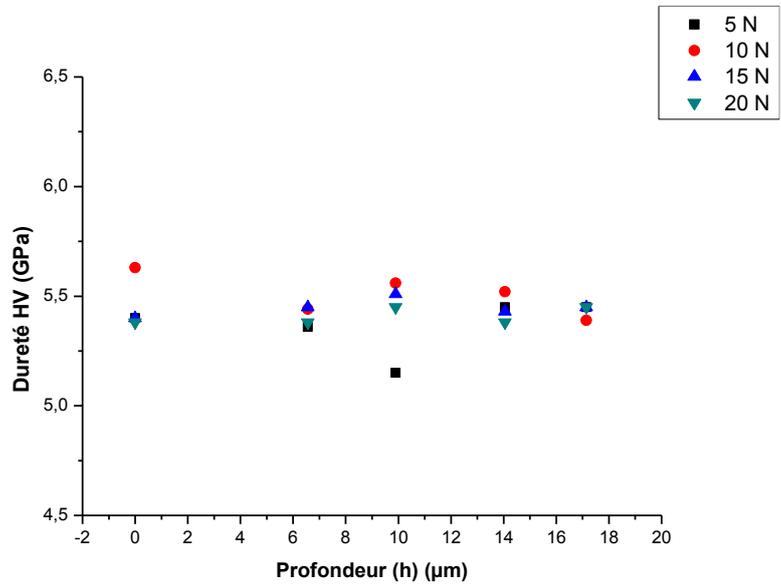
30h et 20min



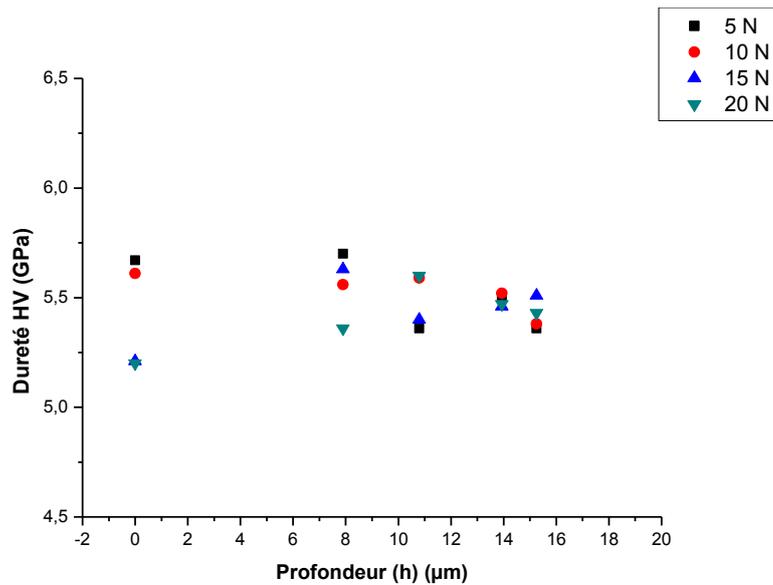
30h et 30min



40h et 10min



40h et 20min



40h et 30min

Figure 4.39 : Evolution de la dureté Vickers (HV) en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10 min, 20 min et 30 min avec différentes charges d'indentation.

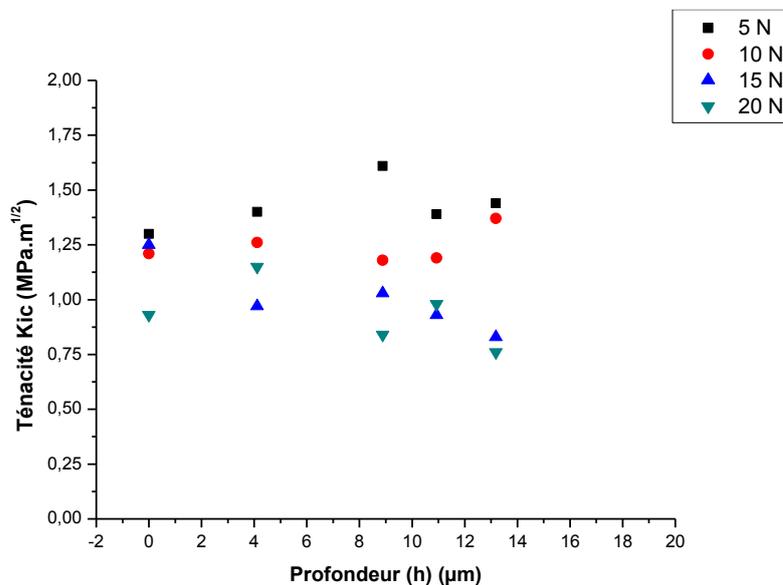
4.5.3- Ténacité après décapage chimique successif

La figure 4.40 présente la variation de la ténacité en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10 min, 20 min et 30 min avec différentes charges d'indentation. Le calcul de la ténacité s'effectue en basant sur les longueurs des fissures radiales (2C).

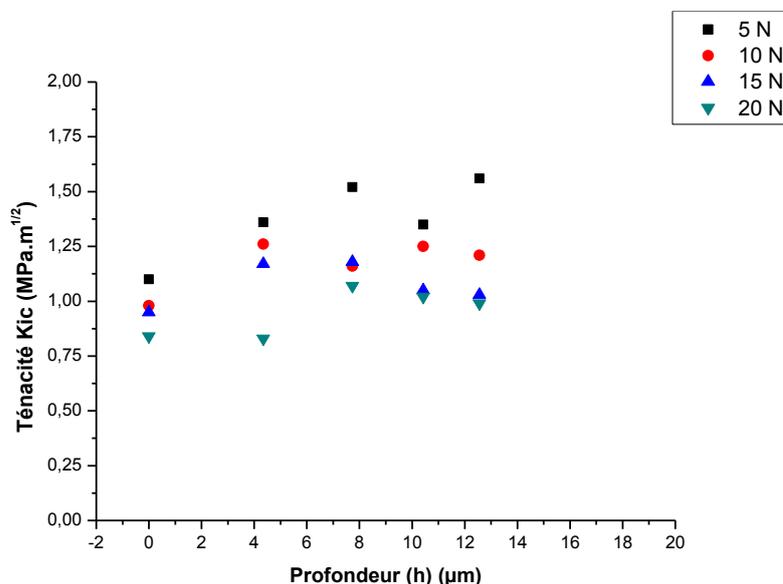
Dans toutes les courbes on remarque la présence d'un point d'inflexion qui correspond à une certaine profondeur. Nous avons trouvé : Pour le verre doublement traité durant 20h et 10min la ténacité à une profondeur de 8,88μm et de $K_{Ic}=1,61 \text{ MPa m}^{1/2}$, pour 20h et 20min à 7,73μm, le $K_{Ic}=1,52 \text{ MPa m}^{1/2}$, pour 20h et 30 min alors qu'à 4,65μm le $K_{Ic}=4,65 \text{ MPa m}^{1/2}$. En dessus de ce point, nous remarquons que les valeurs de la ténacité sont moindres (double échange ionique) que les valeurs en dessous de ce point (échange ionique). Le verre renforcé par l'échange ionique résiste beaucoup plus à la propagation des fissures que le verre renforcé par le double échange ionique. Le verre traité par l'échange ionique contient des contraintes de compression à sa surface ce qui contribue à la fermeture des fissures par contre le verre traité par le double échange ionique contient des contraintes de tension qui contribuent à la

propagation des fissures. Mais parfois pour certaines charges on remarque que les valeurs de la ténacité proches les uns des autres pour chaque type d'échantillon.

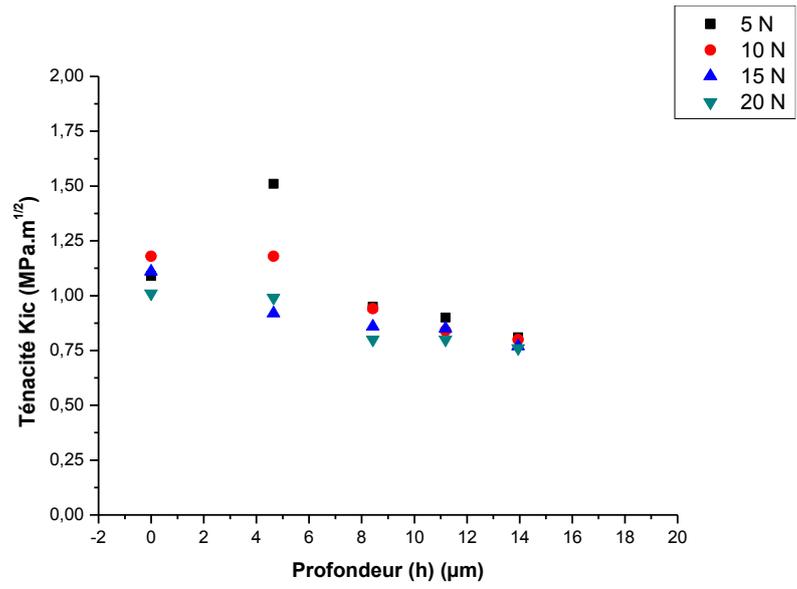
Il peut y avoir des variations dans la profondeur et l'amplitude de la contrainte résiduelle en raison de variations dans les conditions de traitement [GREE 02]. La profondeur d'échange directement proportionnelle à la racine carrée du temps à une température donnée [JILL 00].



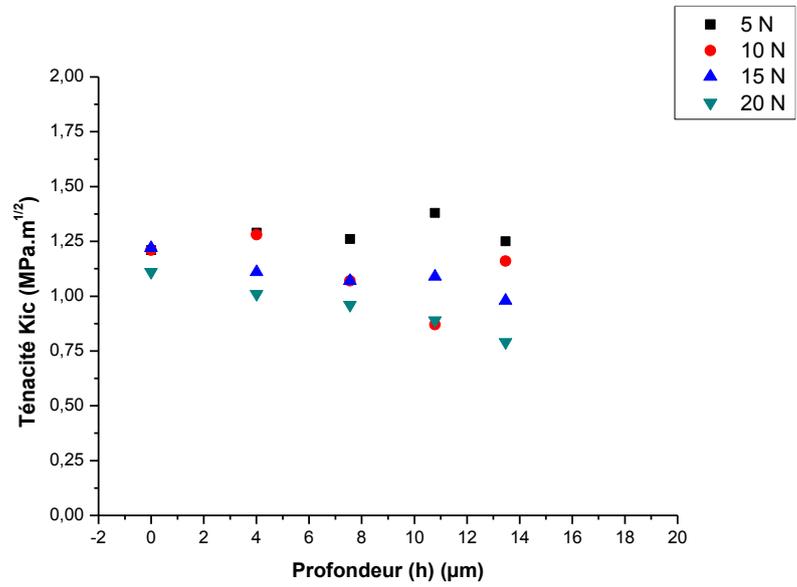
20h et 10min



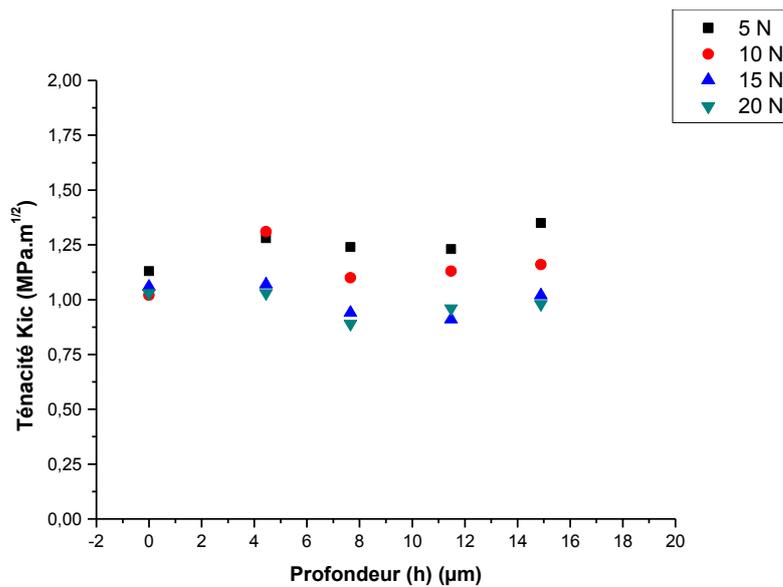
20h et 20min



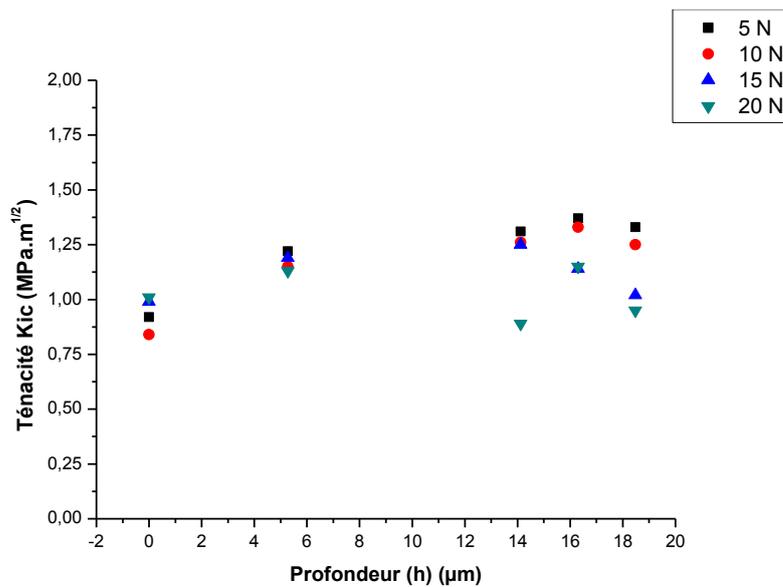
20h et 30min



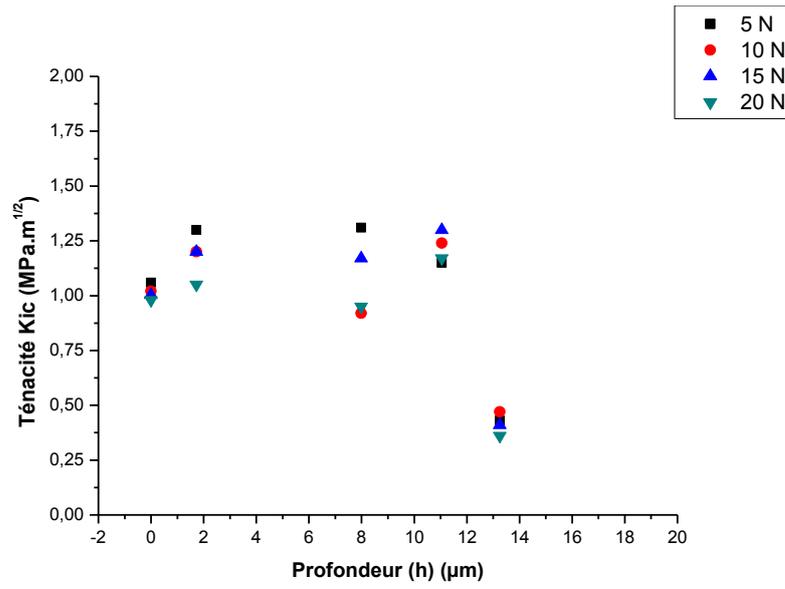
30h et 10min



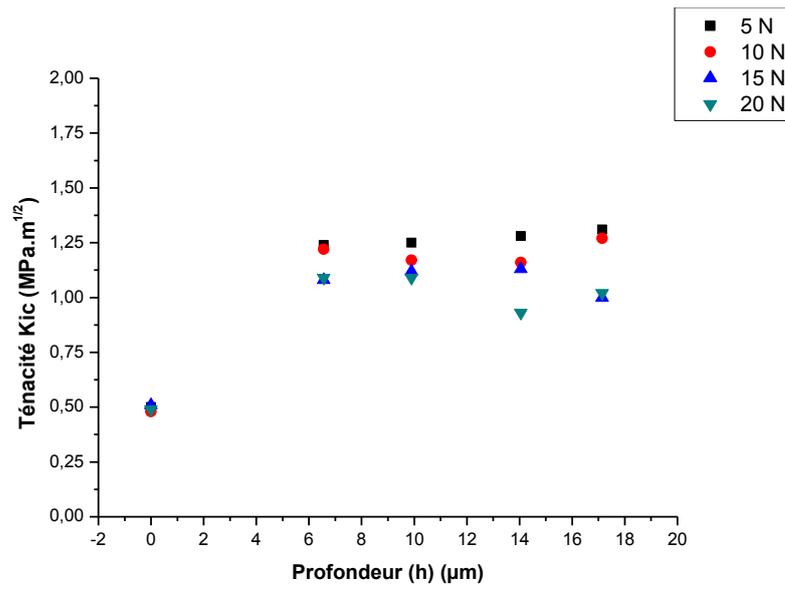
30h et 20min



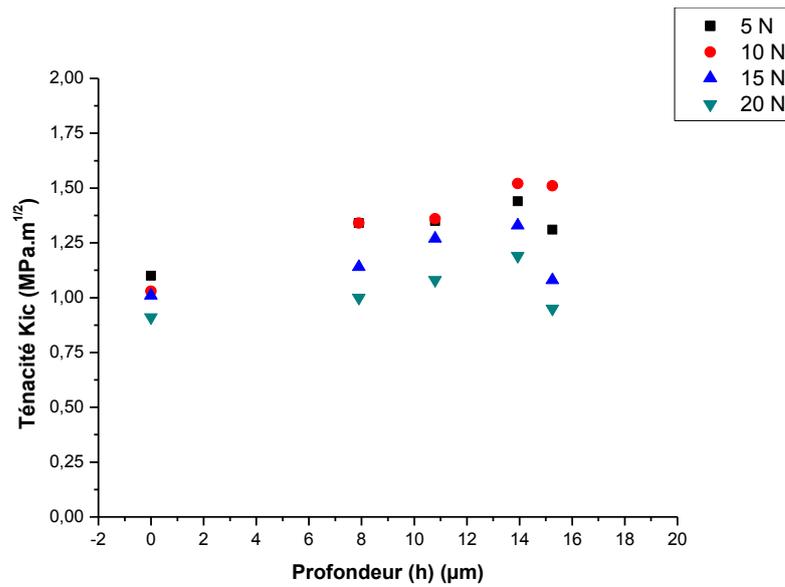
30h et 30min



40h et 10min



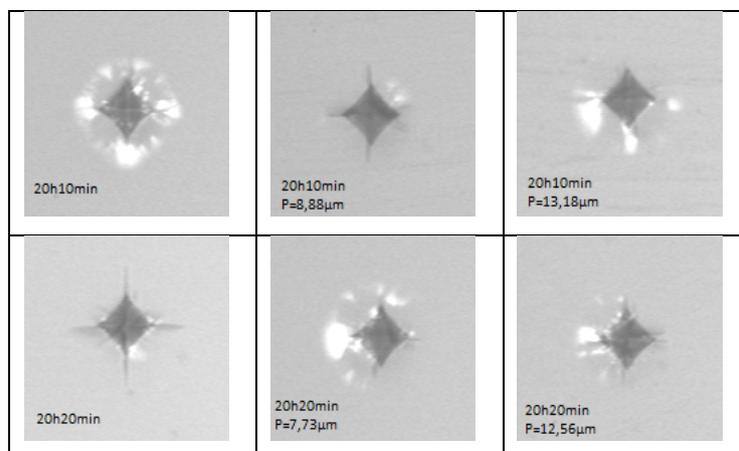
40h et 20min



40h et 30min

Figure 4.40: Variation de la ténacité en profondeur des échantillons traités pendant 20h, 30h et 40h par échange ionique suivie par traitement du double échange ionique pendant 10 min, 20 min et 30 min avec différentes charges d’indentation.

Dans la figure 4.41, nous avons rassemblés les images des indentations réalisées avec une force de 5N sur les échantillons, traités par le double échange ionique durant différents temps de l’échange et le double échange ionique, en surface et après le décapage chimique successif. Nous observons la différence entre les longueurs des fissures radiales de chaque empreinte, aussi les longueurs des fissures radiales (2C) en surface sont importante qu’en profondeur.



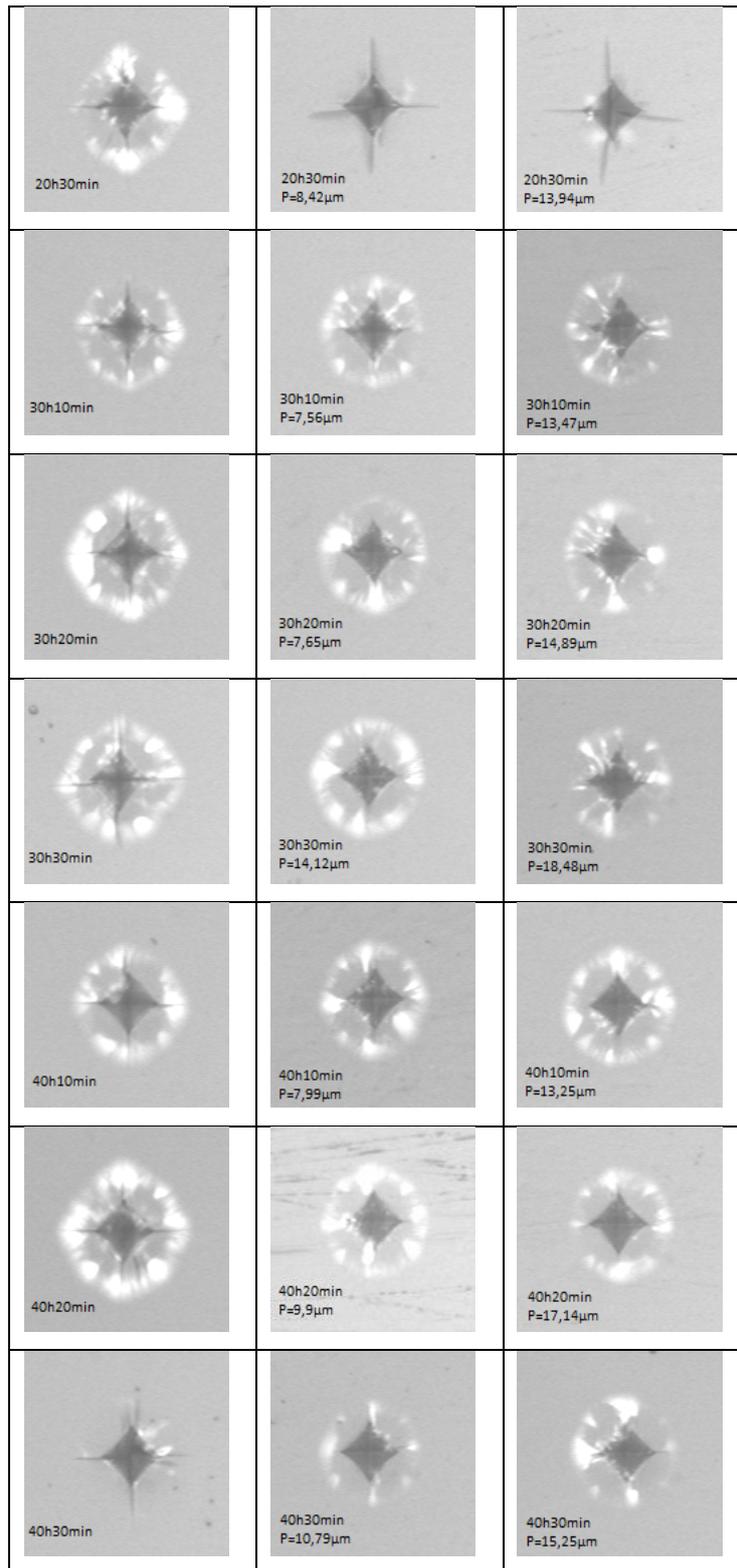


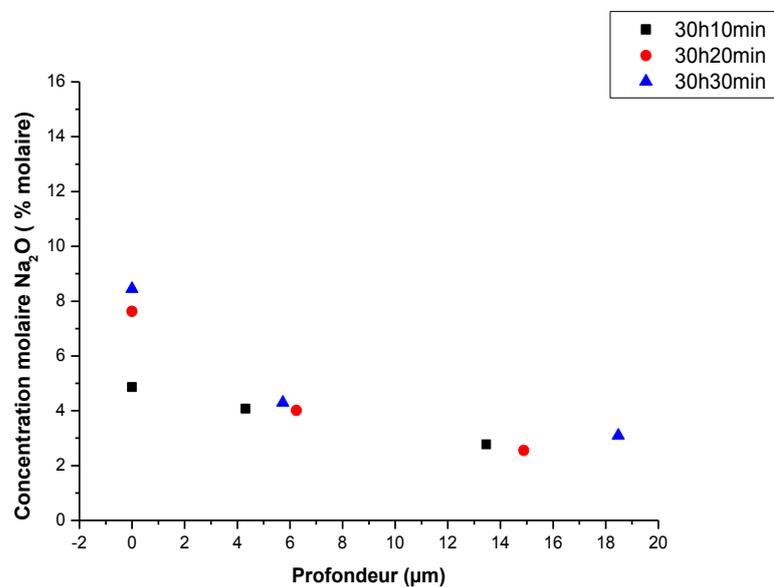
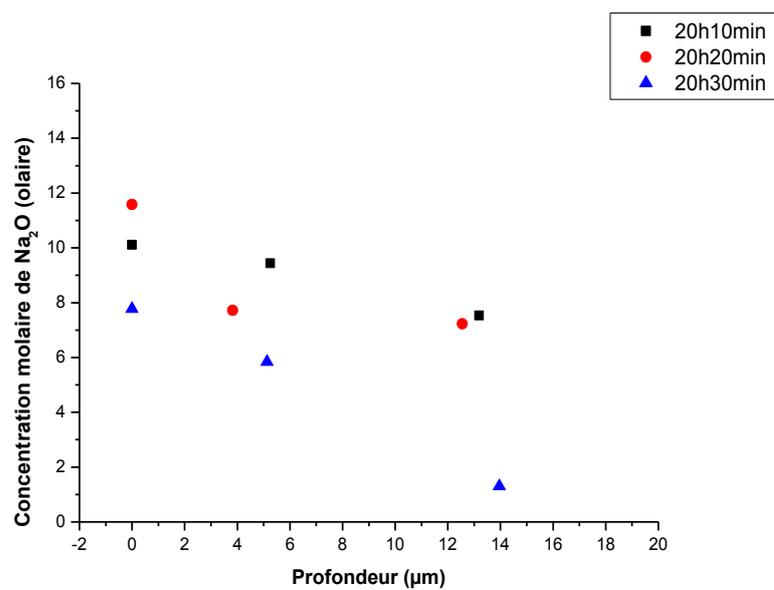
Figure 4.41 : Images prises au microscope des empreintes Vickers obtenues avec une charge d'indentation 5N sur des échantillons traités par le double échange ionique pendant différents temps (grossissement 20X) et décapés à l'acide HF à différentes profondeurs.

4.5.4- Variation du taux de Na₂O en profondeur pour les différents temps d'immersion

Afin de prédire et de contrôler les profils de contrainte dans les verres traités, il est nécessaire de déterminer les profils de concentration en ions alcalins après l'opération de traitement [SHEN 03]. Après l'opération de décapage chimique de chaque verre traité par le double échange ionique, on a déterminé la concentration molaire de sodium en profondeur en utilisant la spectrométrie de fluorescence X. Les résultats sont présentés sur la figure 4.42.

On remarque que l'augmentation du temps de traitement du double échange ionique engendre l'augmentation de la concentration de Na⁺ est pourtant les concentrations molaires du Na₂O dans le verre avant l'opération du double échange ionique est de 6,54(% mol), 5,93 (% mol) et 5,2 (% mol) pour les verres traités pendant 20h, 30h et 40h respectivement. Aussi l'augmentation du temps de traitement du double échange ionique induit aussi l'augmentation de la profondeur de diffusion du sodium.

Pour tous les cas du verre, on constate que la concentration de Na⁺ diminue de la surface à la profondeur. Les ions du Na⁺ échangé avec les ions K⁺ ont une relation directe avec les ions Na⁺ présent dans le verre avant l'opération du double échange ionique.



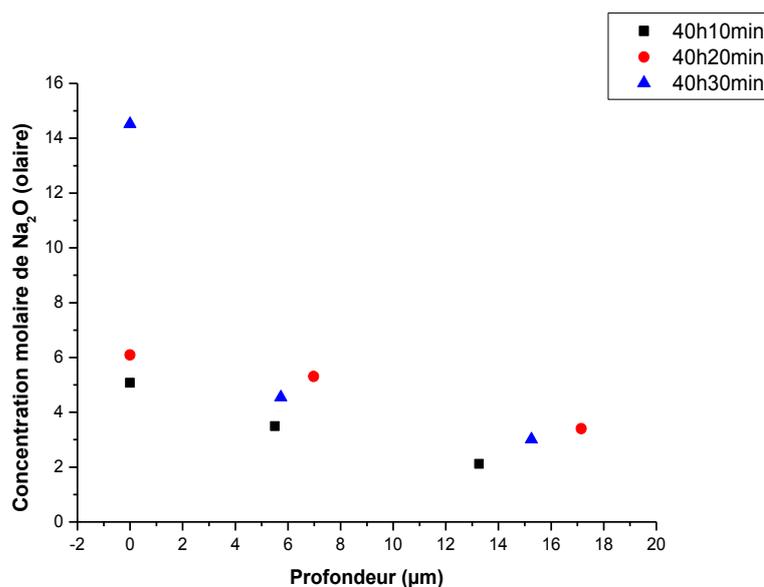


Figure 4.42 : Profils de la concentration molaire du sodium en profondeur des échantillons traités par le double échange ionique à différents temps d'immersion dans le bain fondu du mélange KNO_3 et NaNO_3 avec un rapport (1,8/1).

4.6-Etude des contraintes résiduelles induites par le double échange ionique

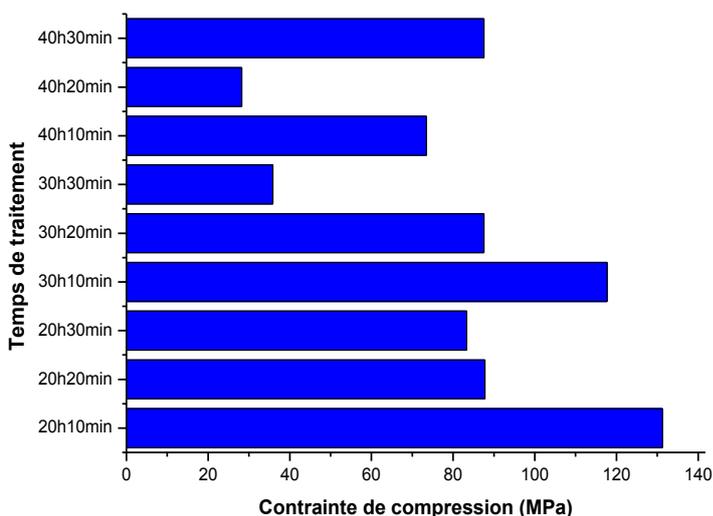
4.6.1- Par l'indentation Vickers

4.6.1.1-Contraintes de compressions résiduelles superficielles

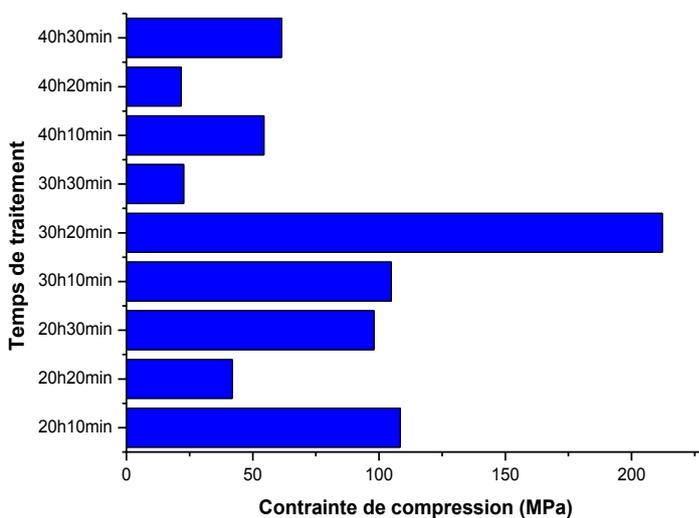
La figure 4.43 présente la variation des contraintes de compression résiduelles superficielles des verres traités par le double échange ionique pendant différent temps de traitement en fonction de la charge d'indentation 5N, 10N, 15N et 20N.

Nous distinguons que l'augmentation du temps de traitement du double échange ionique induit la décroissance des contraintes de compression, avec une charge d'indentation 5N, le minimum a été trouvé pour les temps de traitement suivant 20h et 30min, 30h et 30min et 40h et 20min où les valeurs sont : 83,3 MPa, 35,86 MPa et 28,22 MPa respectivement. Alors qu'avec les autres charges d'indentation 10N, 15N et 20N, nous remarquons que les contraintes de compression varient d'un temps à un autre. Le double échange ionique consiste à réduire partiellement la concentration des ions K^+ présent à la surface du verre produit par l'échange ionique. Les valeurs de la contrainte de compression sont directement liées à la concentration des oxydes de potassium c'est- à -dire que les ions de potassium en surface diminuent sensiblement et remplacés par les ions de Na^+ . JILL et al [JILL 00] ont trouvé que la contrainte à la rupture du verre traité par le double échange ionique est moins que le verre

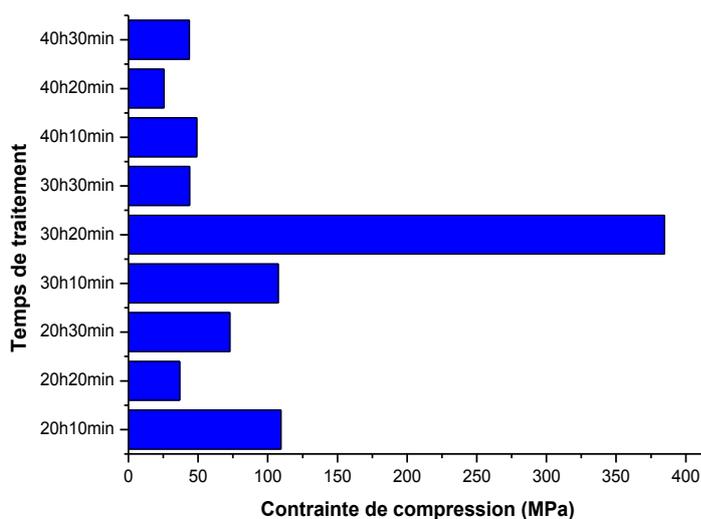
traité par l'échange ionique, ils ont trouvé aussi que la contrainte de compression croissante sous la surface, avec un maximum à environ 11 microns de profondeur [JILL 00]. Si le processus du double échange ionique est correctement conçu, le procédé augmente la résistance, diminue considérablement la variabilité de la résistance et donne lieu à une fissuration en multiple [GREE 02].



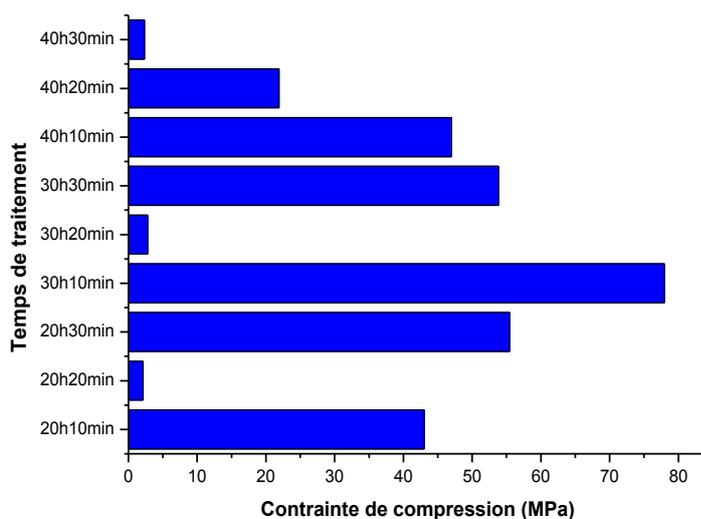
Charge d'indentation 5N



Charge d'indentation 10 N



Charge d'indentation 15N



Charge d'indentation 20N

Figure 4.43 : Variation des contraintes de compression résiduelles superficielles des verres traités par le double échange ionique pendant différent temps de traitement en fonction de la charge d'indentation.

4.6.1.2- Contraintes de compression résiduelles en profondeur

La variation des contraintes de compression résiduelles des verres traités par le double échange ionique pendant différents temps de traitement induite par différentes charge d'indentation en fonction de la profondeur est présentée sur la figure 4.44.

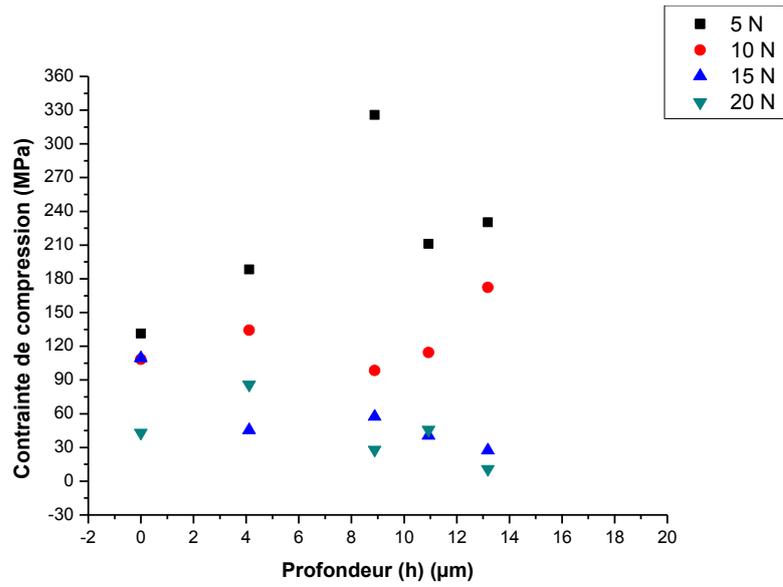
Pour la charge d'indentation 5N, nous remarquons que les contraintes résiduelles de tous les verres traités pendant différent temps de double échange ionique, sont minimales à la surface et augmente progressivement jusqu'à un seuil qui correspond à la valeur maximale, après cette valeur les contraintes diminuent c.à.d. le maximum des contraintes résiduelles se trouve à une certaine profondeur et non pas à la surface. Cet intervalle représente la bosse caractéristique du verre traité par le double échange ionique (ESP).

Pour les autres charges d'indentation, nous observons que les contraintes résiduelles varient en fonction de la profondeur. Leurs augmentations sont dues à la concentration élevée des ions K^+ et vice versa. Le double échange ionique réduit la compression en surface liée au premier échange ionique et mène probablement à des contraintes résiduelles de tension.

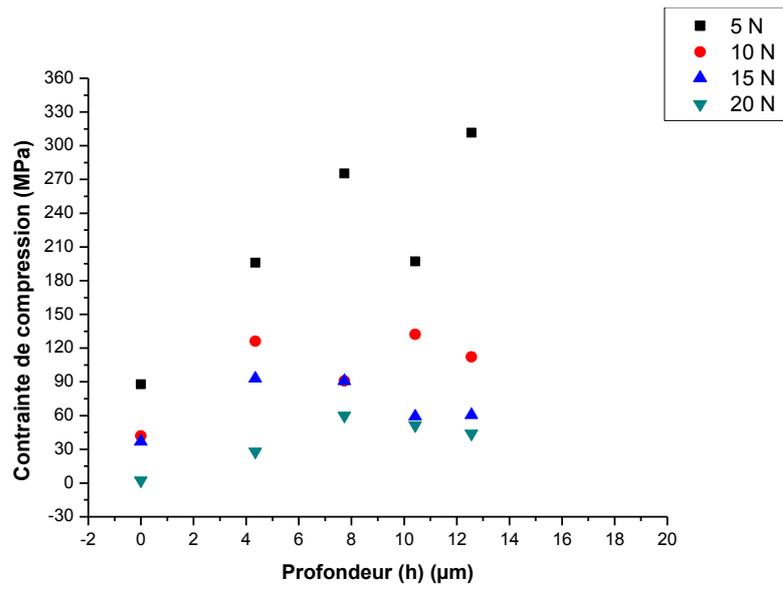
Les profils de contraintes obtenus avec la charge 5N, montre que le maximum de compression se translate de la surface à une certaine profondeur en dessous de la couche superficielle. Ce qui permet de stabiliser la propagation des fissures à une distance plus profonde. Le double échange ionique produit une multiple fissuration à la surface des échantillons soumise en tension uniquement durant le chargement. Pendant le double échange ionique, certains grands ions présents dans l'échange ionique sont écartés, ce qui décale le maximum de contrainte de compression au-dessous de la surface [JILL 00].

Les paramètres expérimentaux du double échange ionique doivent être soigneusement contrôlés pour éviter la rupture spontanée, parce que la contrainte de compression est réduite dans la région extérieure [SGLA 01]. Selon les travaux de Green, l'étendue de la couche de compression sous la surface du verre a un effet significatif sur la résistance et la fiabilité, souvent plus important que le niveau de contrainte de compression maximale [JILL 00].

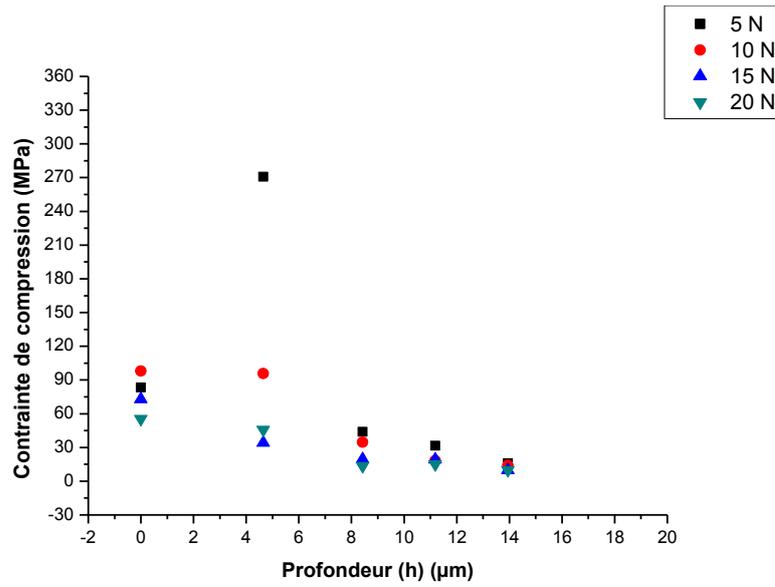
L'augmentation du temps de traitement du double échange ionique induit le déplacement du pic de la contrainte de compression sous la surface. En augmentant la contrainte maximale, on obtient une plus grande résistance [JILL 00].



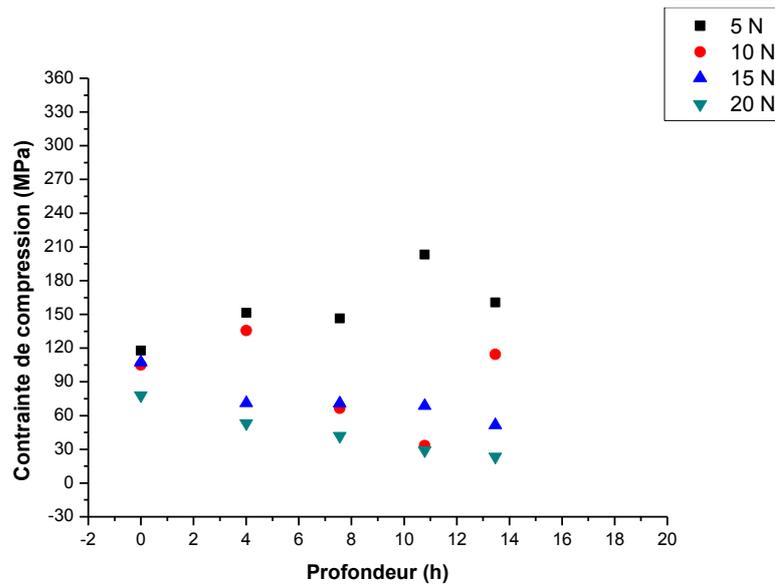
20h et 10min



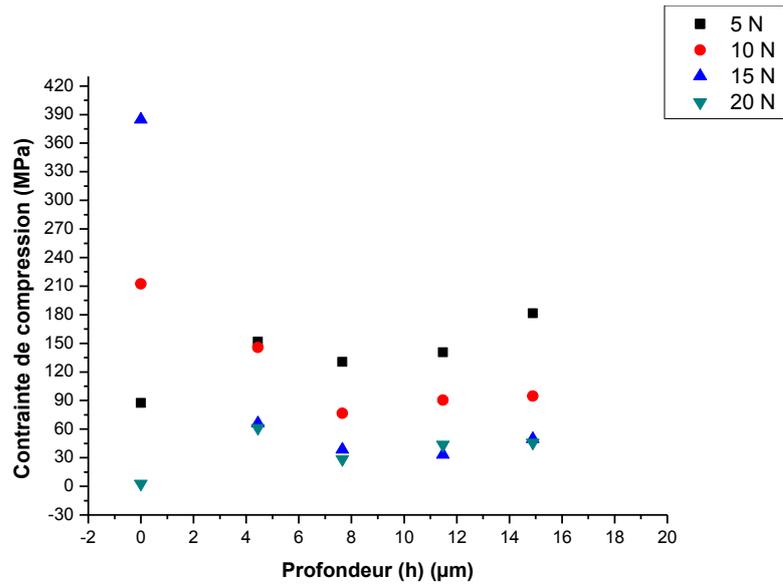
20h et 20min



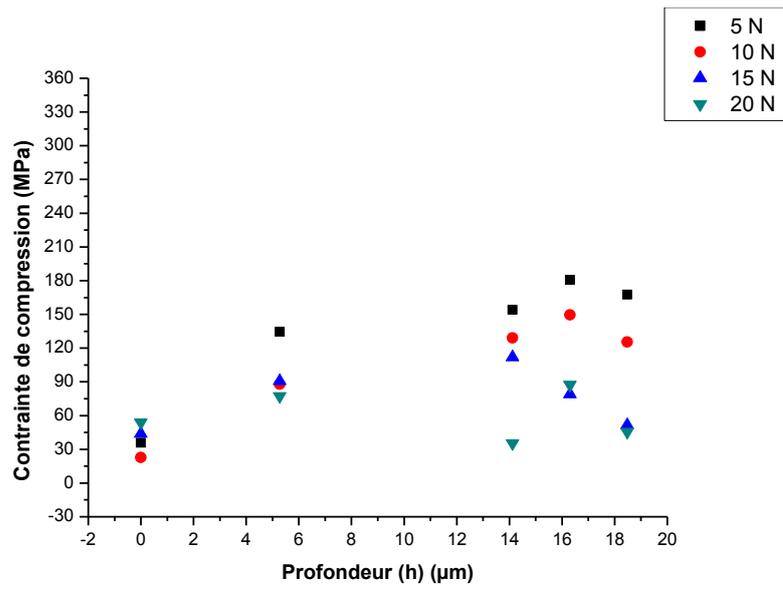
20h et 30min



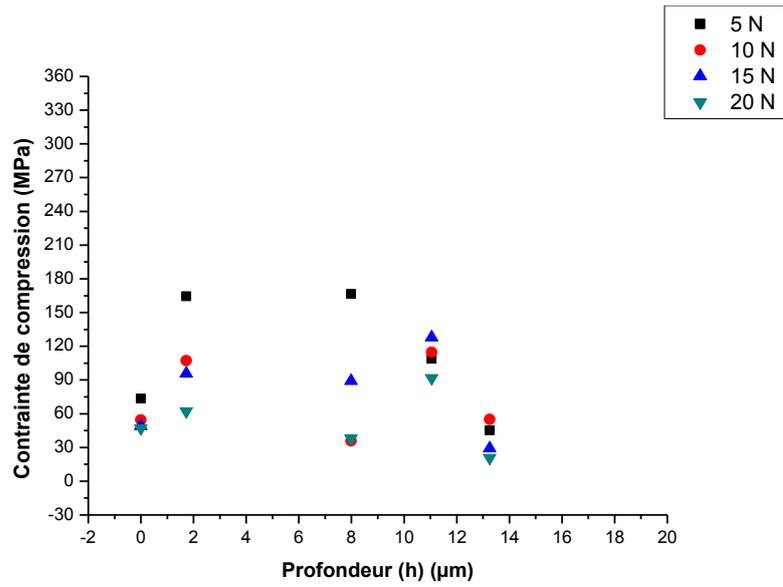
30h et 10min



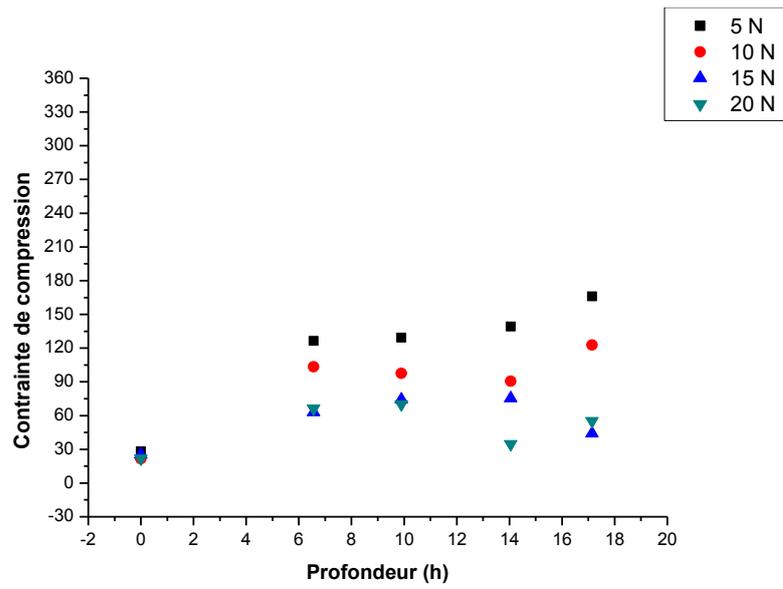
30h et 20min



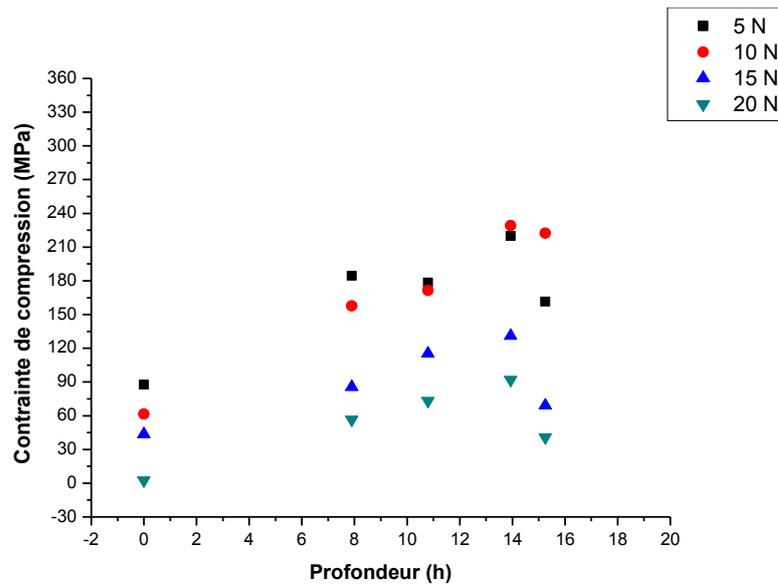
30h et 30min



40h et 10min



40h et 20min



40h et 30min

Figure 4.44 : Variation des contraintes de compression résiduelles des verres traités par le double échange ionique pendant différents temps de traitement induite par différentes charge d'indentation en fonction de la profondeur.

4.6.2- Par photoélasticimétrie

Des échantillons traités par l'échange ionique pendant 20h, 30h et 40h ont été ensuite traité par le double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min ceci pour chaque cas, dans un bain de mélange de KNO_3 et NaNO_3 avec un rapport (1,8/1). L'étude du champ de contrainte résiduelle d'indentation induit dans le cas du verre traité par le double échange ionique par photoélasticimétrie nécessite la réalisation des empreintes Vickers avec différentes charges 5N, 10N, 15N et 20N. En utilisant le même procédé et la même opération de traitement d'images décrites auparavant.

4.6.2.1- Contraintes de compression résiduelles superficielles induite par le double échange ionique

La figure 4.45, 4.46, 4.47 et 4.48 présente des empreintes d'indentation Vickers de différents échantillons traités par le double échange ionique indentés avec 5N, 10N, 15N et 20N respectivement, traités dans les différentes conditions, obtenues juste après indentation. Les isochromes correspondants obtenus après le traitement d'images sont aussi associés.

Nous avons la même remarque dans le cas de l'échange ionique qu'ont trouvé AKIO et al. [AKIO 12] que le champ de contrainte visualisé autour des empreintes d'indentation Vickers augmente avec l'augmentation de la charge d'indentation.

La taille du champ de contrainte autour de l'empreinte Vickers est en relation directe avec la présence du K^+ et le Na^+ . La présence des ions K^+ résulte des contraintes résiduelles de compression donc le champ de contrainte résiduelles visualisé autour de ces empreintes est 999moins, alors que les ions Na^+ induit des contraintes résiduelles de tension de ce fait le champ de contrainte résiduelles visualisé autour de ces empreintes est important.

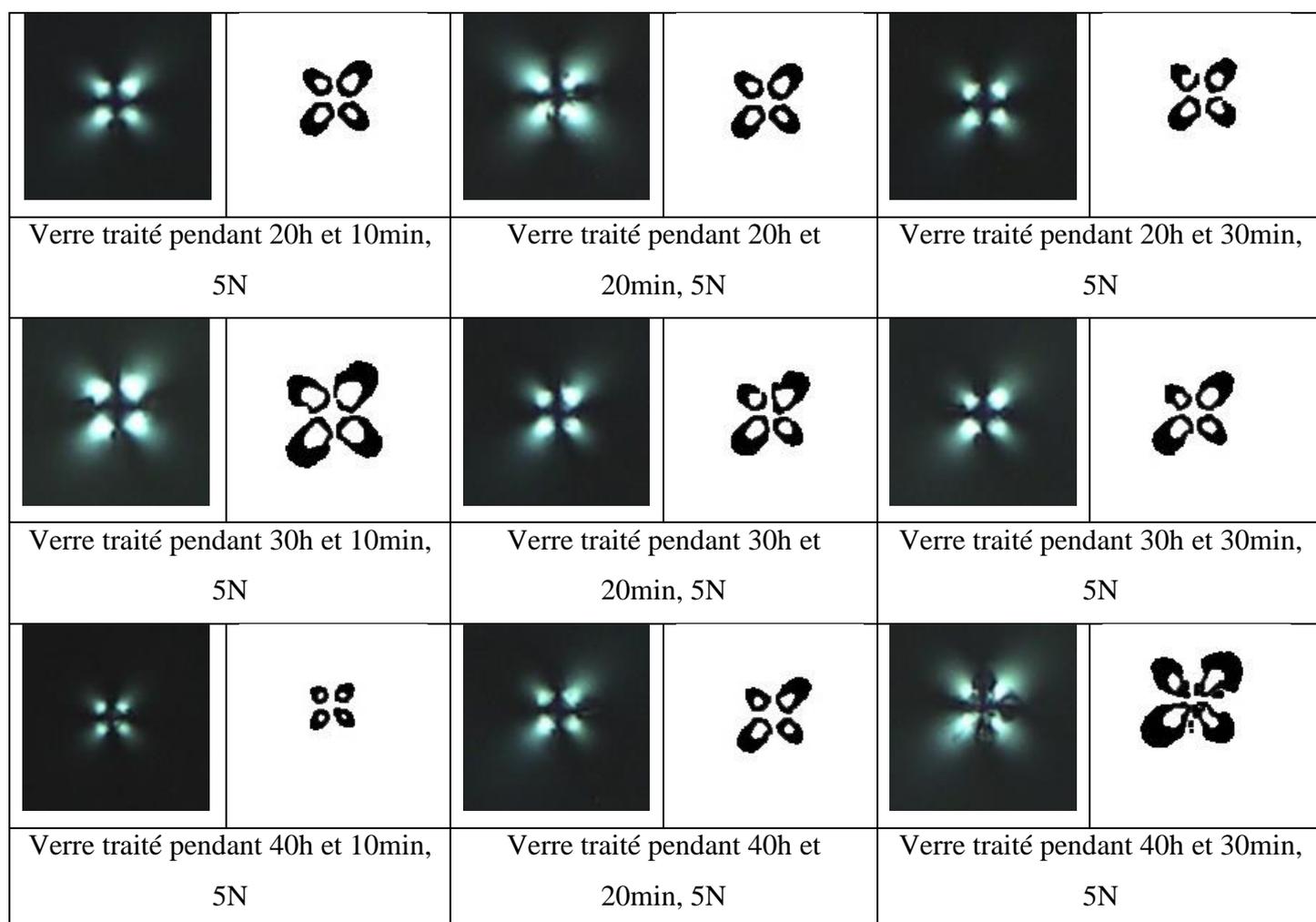


Figure 4.45 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 5N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

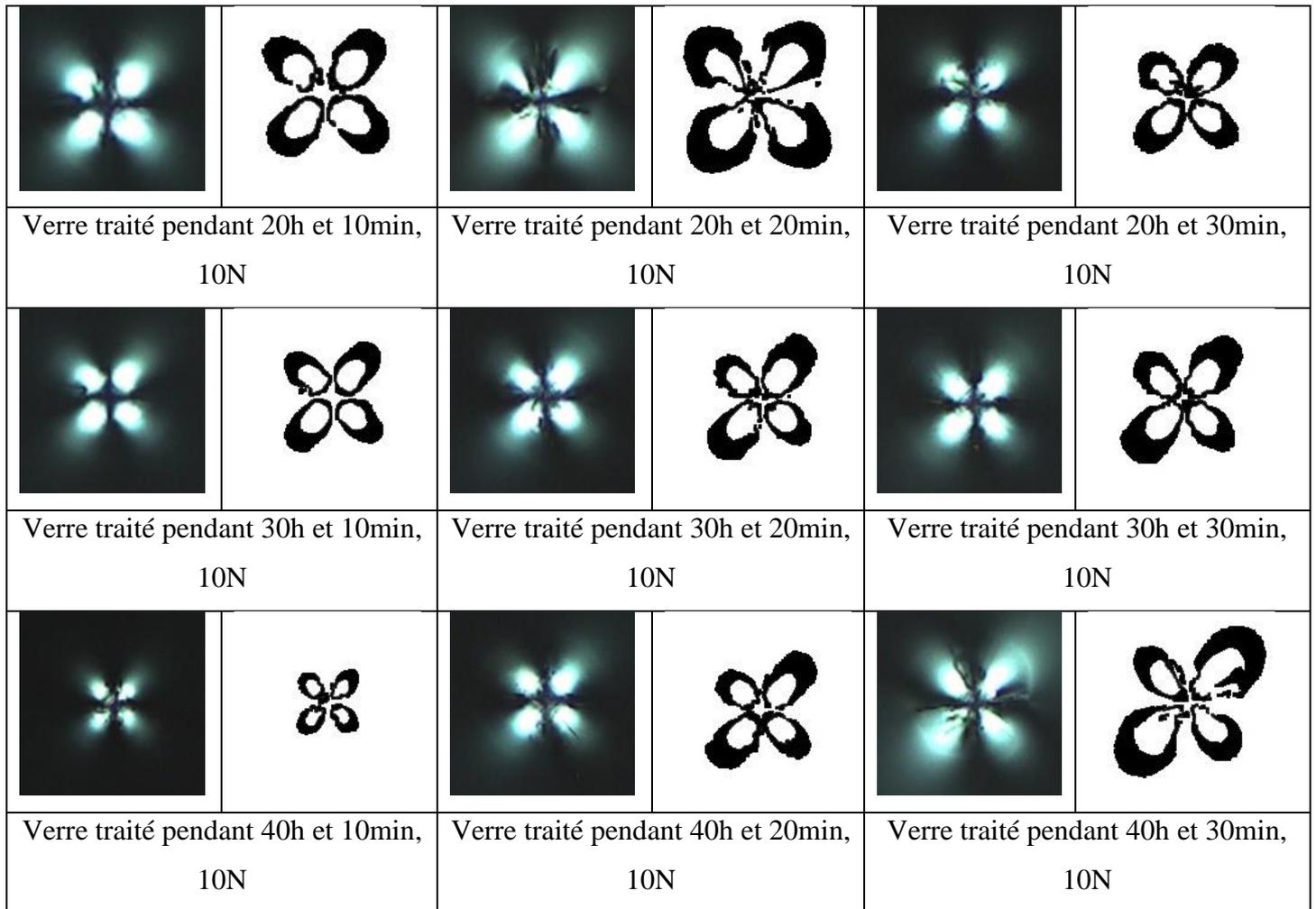


Figure 4.46: Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 10N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

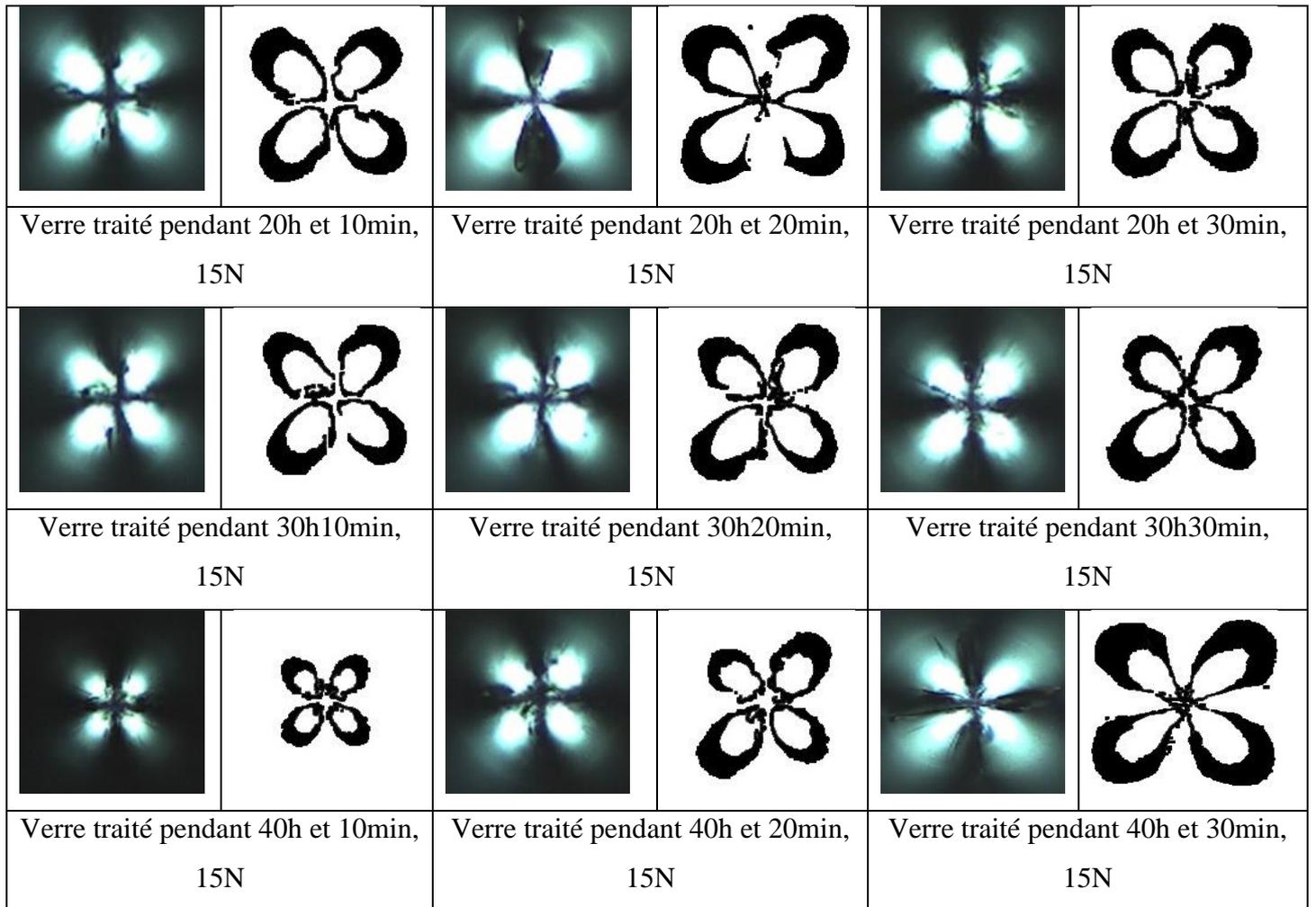


Figure 4.47 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 15N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

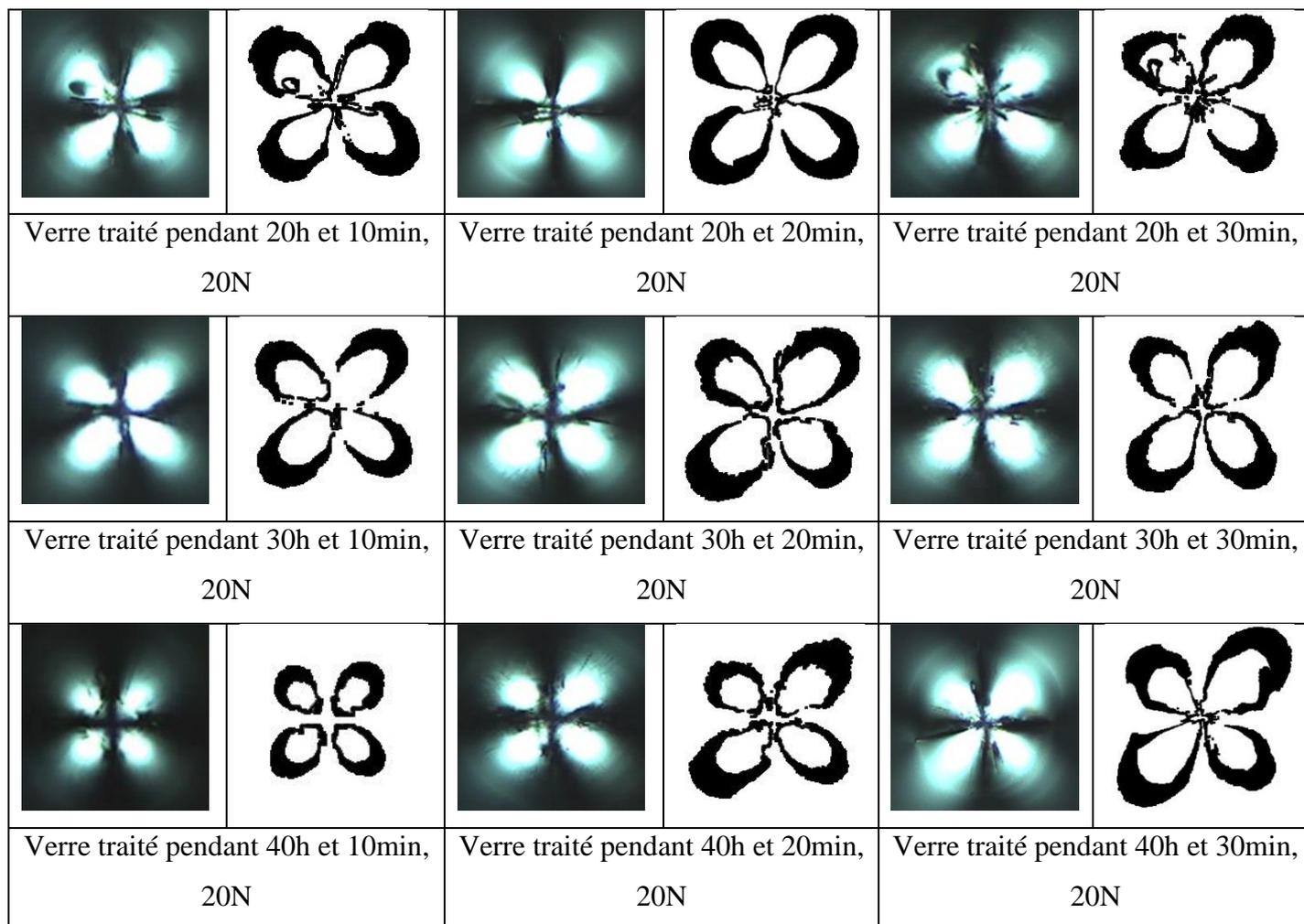


Figure 4.48 : Empreintes Vickers obtenues juste après indentation, avec une charge 20N sur les différents échantillons traités par le double échange ionique, visualisées par microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

Nous avons suivi, par photoélasticimétrie, la relaxation des contraintes résiduelles d'indentation en fonction du temps de stockage de tous les verres traités par le double échange ionique indenté avec les différentes charges. Vu le nombre important du verre traité pendant les différents temps soit pour l'échange ionique et le double échange ionique, on a juste présenté les empreintes Vickers ainsi les isochromes correspondants, pour des indentations effectuées avec les charges 5N et 10N sur du verre traité par l'échange ionique pendant 20h suivie par le traitement par le double échange ionique pendant 10min. Les résultats sont présentés sur la figure 4.48. D'une manière générale, la surface des isochromes diminuent avec l'augmentation du temps de stockage ce qui signifie que les contraintes induites par le procédé du double échange ionique se relaxent avec le temps.

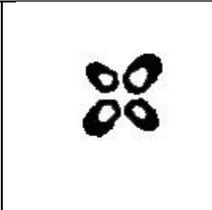
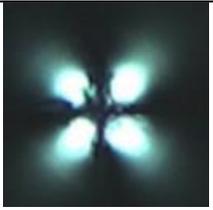
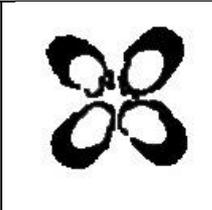
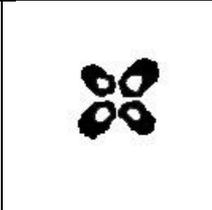
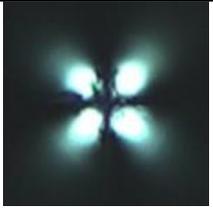
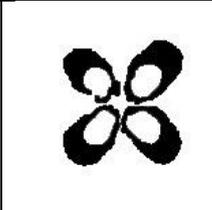
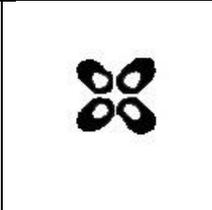
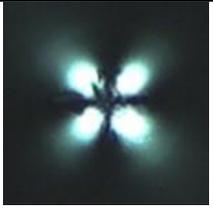
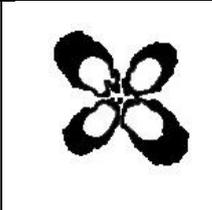
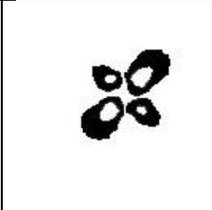
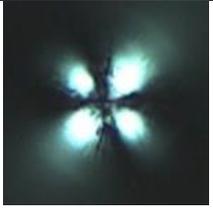
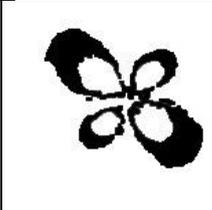
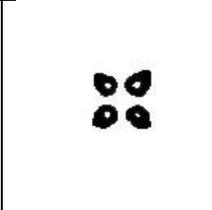
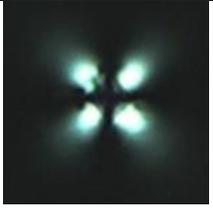
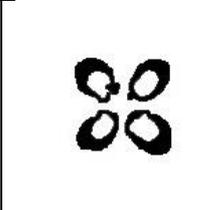
			
Verre traité 20h et 10min, charge 5N, juste après indentation		Verre traité 20h et 10min, charge 10N, juste après indentation	
			
Verre traité 20h et 10min, charge 5N, après 24h		Verre traité 20h et 10min, charge 10N, après 24h	
			
Verre traité 20h10min, charge 5N, après 48h		Verre traité 20h10min, charge 10N, après 48h	
			
Verre traité 20h et 10min, charge 5N, après 72h		Verre traité 20h et 10min, charge 10N, après 72h	
			
Verre traité 20h et 10min, charge 5N, après 96h		Verre traité 20h et 10min, charge 10N, après 96h	

Figure 4.49 : Empreintes Vickers du verre traité par échange ionique pendant 20h suivie par un traitement de double échange ionique durant 10min et leurs isochromes obtenues avec les

charges 5N et 10N en fonction du temps de stockage, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X) et leurs isochromes correspondants.

4.6.2.2- Contraintes de compression résiduelles induite par le double échange ionique en profondeur :

Après chaque opération de décapage, on a réalisé des indentations avec les différentes charges sur tous les verres traités par l'échange ionique pendant 20h, 30h et 40h suivie par un traitement de double échange ionique durant 10min, 20min et 30min de chaque verre. Le champ des contraintes résiduelles induit de chaque état de verre est visualisé avec le microscope optique en transmission ; Ces images ont été traité pour obtenir les isochromes qui permettent l'évolution qualitatifs des contraintes résiduelles d'indentation.

Vue le grand nombre des image prises de chaque état de verre ainsi les charges d'indentation utilisés, on a présenté juste quelques images des indentations réalisées avec une charge de 5N ainsi leurs isochromes pour les différents états de verre et différentes profondeurs sur la figure 4.50, 4.51 et 4.52.

Dans tous les verres traités, d'une façon générale, nous constatons que le champ de contrainte autour des empreintes Vickers est importants en surface et diminue avec l'augmentation de la profondeur ; ceci est bien visible sur la surface des isochromes. Quand on pénètre vers la profondeur le champ de contrainte diminue puisque la concentration des ions de potassium augmente avec la profondeur. Ces images des empreintes ainsi les isochromes sont en accord avec les résultats trouvés (les contraintes de compression calculées et les concentrations du sodium en profondeur).

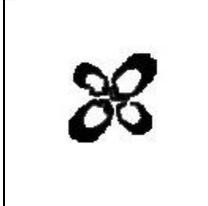
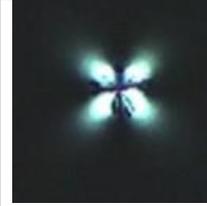
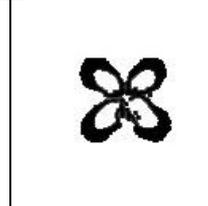
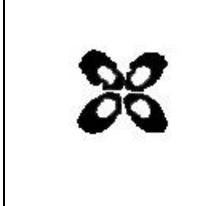
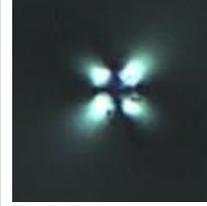
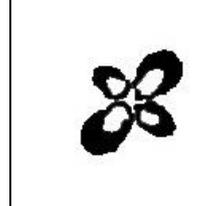
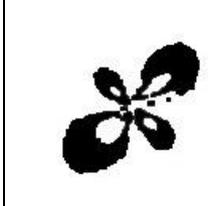
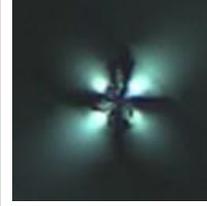
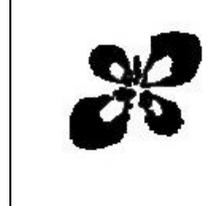
					
20h et 10min, P= 8,88 μ m, charge 5N		20h et 10min, P=10,93 μ m, charge 5N		20h et 10min, P=13,18 μ m, charge 5N	
					
20h et 20min, P=4,35 μ m, charge 5N		20h et 20min, P=7,73 μ m, charge 5N		20h et 20min, P=10,42 μ m, charge 5N	
					
20h et 30min, P=4,65 μ m, charge 5N		20h et 30min, P=8,42 μ m, charge 5N		20h et 30min, P=11,18 μ m, charge 5N	

Figure 4.50 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités par échange ionique pendant 20h suivie par un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

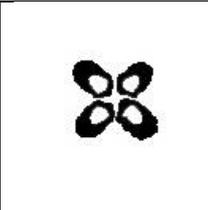
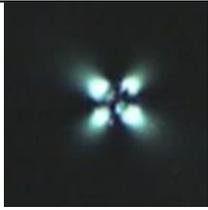
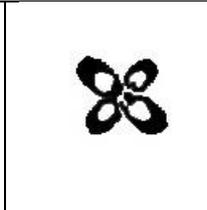
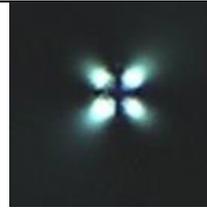
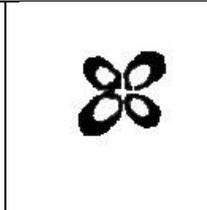
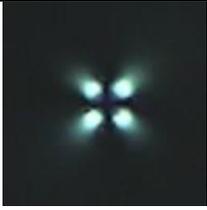
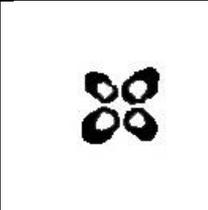
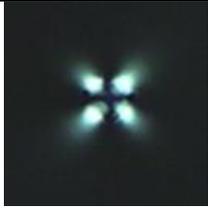
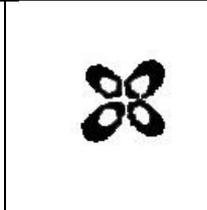
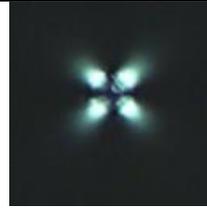
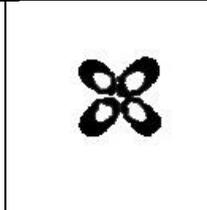
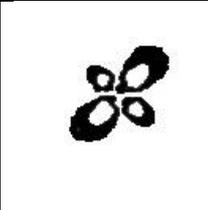
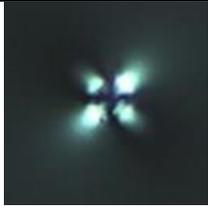
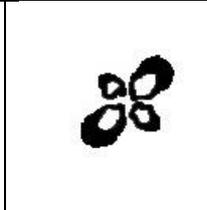
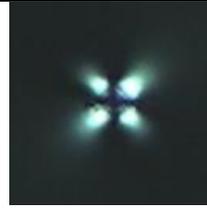
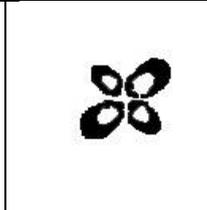
					
30h10min, P=4,01 μm, charge 5N		30h10min, P=7,56 μm, charge 5N		30h10min, P= 10,78μm, charge 5N	
					
30h20min, P=4,45 μm, charge 5N		30h20min, P=7,65 μm, charge 5N		30h20min, P=11,48 μm, charge 5N	
					
30h30min, P=5,27 μm, charge 5N		30h30min, P=14,12 μm, charge 5N		30h30min, P=16,3 μm, charge 5N	

Figure 4.51 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités par échange ionique pendant 30h suivie par un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

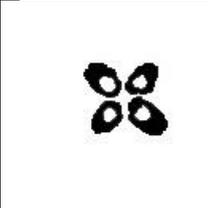
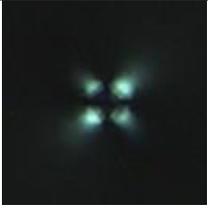
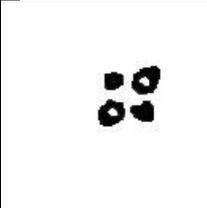
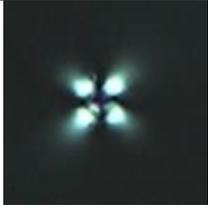
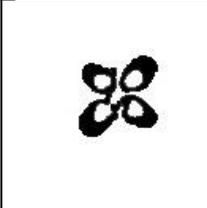
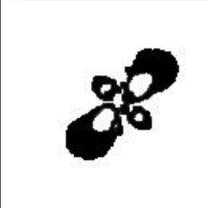
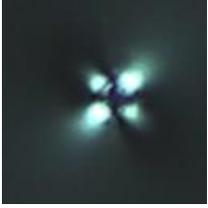
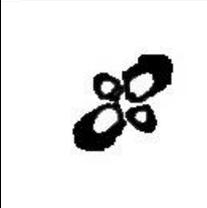
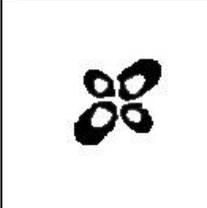
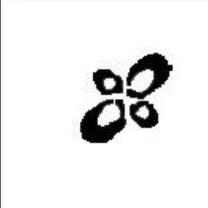
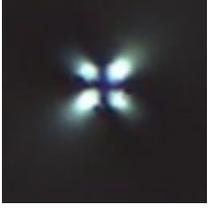
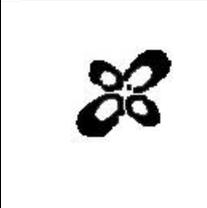
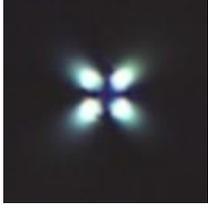
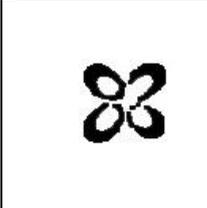
					
40h10min, P=1,73 μm , charge 5N		40h10min, P=7,99 μm , charge 5N		40h10min, P= 11,05 μm , charge 5N	
					
40h20min, P=7,9 μm , charge 5N		40h20min, P=10,79 μm , charge 5N		40h20min, P=13,93 μm , charge 5N	
					
40h30min, P=7,9 μm , charge 5N		40h30min, P= 10,79 μm , charge 5N		40h30min, P=13,93 μm , charge 5N	

Figure 4.52 : Empreintes Vickers et leurs isochromes obtenues avec la charge 5N des verres traités par échange ionique pendant 40h suivie par un traitement de double échange ionique pendant 10min, 20min et 30min pour différentes profondeurs, visualisées par le microscope optique équipé de deux filtres polarisants (grossissement 10X).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les contraintes résiduelles dans le verre silico-sodo-calcique traité par échange ionique. Dans le premier cas, le traitement a été effectué dans un bain de nitrate de potassium KNO_3 à une température $480\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h, 20 h, 30 h, 40 h et 50 h. Dans le deuxième cas, nous avons réalisé un double échange ionique dans un bain de mélange de nitrate de potassium KNO_3 et de nitrate de sodium NaNO_3 , avec un rapport de 1,8/1, à une température de $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min, 20 min et 30 min des échantillons traités auparavant durant 20 h, 30 h et 40 h par l'échange ionique. Pour déterminer les contraintes résiduelles superficielles introduites, nous avons utilisé deux techniques : l'indentation Vickers avec différentes charges et la photoélasticimétrie.

Aussi, nous avons déterminé les contraintes résiduelles en profondeur, leurs profils ainsi que l'épaisseur de la couche comprimée pour chaque cas. Nous avons procédé par décapage chimique avec l'acide hydro-fluorhydrique dilué à 2%.

Les résultats obtenus pour l'échange ionique montrent que :

- La coloration du verre ne change pas après l'échange ionique. Par contre, la transmittance optique subit une légère diminution en passant de 91 % à 86 %. L'opération de recuit des échantillons déjà trempé chimiquement à une température de 530°C pendant 1 heure, confirme que la diminution de la transmission optique n'est causée que par l'évolution de la concentration du potassium dans la couche superficielle du verre traité.
- L'augmentation du temps de traitement induit l'augmentation de la dureté Vickers d'environ 4% à 15% par rapport à celle du verre brut. La ténacité et les contraintes résiduelles de compression introduites augmentent aussi avec le temps de trempé chimique. Lorsque les durées de traitements sont allongées, ceci conduit à leur diminution.
- Le module de pénétration élastique, mesurée avec l'indentation instrumentée, diminue progressivement avec l'augmentation du temps d'immersion dans le bain du KNO_3 .
- La concentration de potassium incorporé à la surface du verre augmente avec l'augmentation de la température et du temps de l'échange ionique. Il apparaît que l'augmentation du temps de traitement provoque l'augmentation du rapport molaire (K/Na) surtout lors des premiers instants du traitement. La température et le temps d'échange ionique sont les paramètres responsables de la croissance du rapport molaire

des alcalins, de la quantité de potassium introduite dans le verre et de la profondeur de la couche mise sous compression. La concentration molaire du potassium diminue à mesure qu'on s'éloigne de la surface du verre vers sa profondeur.

- L'augmentation du temps d'immersion conduit à l'augmentation de la profondeur de pénétration des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse.
- Le coefficient de diffusion augmente légèrement avec la concentration massique de K_2O et décroît avec l'augmentation du temps d'immersion. Les ions K^+ ont de plus en plus de difficultés à diffuser dans le verre, à cause d'un champ électrique interne qui se crée et qui réduit la mobilité des ions.
- A une température de traitement élevée, il se produit une relaxation rapide de la contrainte de surface mais un maximum de compression se développe sous la surface à une certaine profondeur. L'augmentation du temps d'immersion lors de l'échange ionique, réduit l'amplitude du pic de contraintes résiduelles de compression. Par ailleurs, le profil de concentration de l'ion alcalin échangé montre une diminution monotone et ne correspond pas forcément au profil de la contrainte de compression.
- Dans le cas où l'échange ionique est effectué à des températures proches de la température de transition vitreuse T_g , les contraintes générées par le procédé d'échange ionique se relaxent rapidement ou carrément éliminées par un écoulement visqueux du verre. La température supérieure de traitement est limitée, en raison de la possibilité de relaxation des contraintes introduites par l'échange.
- La spectroscopie Raman a prouvé que l'échange ionique induit la diminution du degré de polymérisation du réseau de silice. Cela montre que la diffusion des ions K^+ dans le verre, déforme et dépolymérise le réseau vitreux ce qui crée des oxygènes non pontant (NBO).
- Les longueurs des fissures radiales et le module de pénétration élastique augmentent alors que la ténacité diminue avec la profondeur de la couche des contraintes résiduelles de compression introduites.
- Le phénomène de la relaxation structurale n'affecte pas la profondeur de pénétration des ions.

A partir des résultats expérimentaux des échantillons du verre silico-sodo-calcique traité par le double échange ionique, nous pouvons conclure que :

- La dureté du verre traité par le double échange ionique est moins importante que celles des échantillons traités par l'échange ionique.

- Le verre traité par le double échange ionique est moins tenace que le verre traité par l'échange ionique.
- L'accroissement du temps d'immersion du double échange ionique induit l'augmentation de la diffusion de Na^+ dans la matrice vitreuse ainsi que le rapport molaire des oxydes alcalins.
- Le spectre obtenu par spectroscopie Raman a montré que le double échange ionique conduit à l'augmentation du degré de polymérisation du réseau de silice alors que l'échange ionique le diminue. L'échange des ions de K^+ présents dans le verre par les ions du Na^+ du bain polymérise de nouveau le verre puisque ce dernier s'est dépolymérisé avec l'introduction des ions K^+ lors de l'échange ionique.
- Le profil des contraintes obtenu par le double échange ionique indique que le maximum des contraintes résiduelles de compression se translate de la surface à une certaine profondeur de la surface. Ce qui freine la propagation des fissures.
- Par décapage, nous avons montré que les longueurs des fissures radiales d'indentation augmentent à une certaine profondeur puis diminuent jusqu'à atteindre les valeurs des longueurs radiales obtenues dans le cas du verre traité par l'échange ionique.
- Le temps de maintien du double échange ionique a une grande influence sur les contraintes induites par ce traitement.
- La technique de photoélasticimétrie est un moyen efficace pour la visualisation du champ des contraintes résiduelles autour de l'empreinte Vickers. Cette technique permet de déceler facilement ces contraintes ce qui la rend un moyen de contrôle des contraintes in-situ. Elle permet aussi de suivre la relaxation des contraintes résiduelles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [**ABEN 93**] H. Aben, C. Guillemet, Photoelasticity of glass, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-50071-8(eBook), 1993, doi 10.1007/978-3-642-50071-8.
- [**AKIO 12**] A. Koike, S. Akiba, T. Sakagami, K. Hayashi, S. Ito, Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses, journal of non crystalline solids 358, pp.3438-3444, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.020>.
- [**ALBE 08**] Q. Alberto, E. Cattaruzza, F. Gonella, Modelling the ion exchange process in glass : Phenomenological approaches and perspectives, Materials Science and Engineering B 149, pp. 133-139, 2008, doi : 10.1016/j.mseb.2007.11.016.
- [**ALBE 87**] J. Albert, G.L. Yip, Stress induced index change for K^+ - Na^+ ion exchange in glass, Electronics letters 23(14), pp. 737-738, 1987.
- [**ALLI 13**] M. Allix, I. Cormier, Vitrocéramiques, Techniques de l'Ingénieur, Doc. N 4 802, 2013.
- [**ANST 81**] G.R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness : I, Direct Crack Measurements, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, No. 9, pp.533-538, 1981.
- [**AROR 79**] A. Arora, D. B. Marshall, B. R. Lawn and M.V.Swain, Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 31, pp.415-428, 1979.
- [**ARUN 10-1**] K. V. Arun, The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view, Journal of Non Crystalline Solids 356, pp. 2289-2294, 2010, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.010>.
- [**ARUN 10-2**] K. V. Arun, Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned, International Journal of Applied Glass Science 1 (2), pp. 131-142, 2010, <http://dx.doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00010.x>.
- [**AYAD 04**] A. Ayadi, Technologie du verre, office des publications universitaires, 2004, ISBN 9961.0.0769.7.
- [**AYAT 10**] M. R. Ayatollahi, M. Nejatti, Experimental evaluation of stress field around the sharp notches using photoelasticity, Journal of Materials and Design. Vol. 32, pp. 561-569, 2010.
- [**BAAZ 14**] M. Baazouzi, Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire, thèse de Doctorat en sciences, Université de Biskra, 2014.

- [**BARK 19**] B. Baraka, Etude comparative de l'érosion par particules de sable d'un verre organique en polystyrène et d'un verre sodocalcique, thèse de Doctorat en sciences, Université de Sétif 1, 2019.
- [**BART 05**] J. Barton, C. Guillement, Le verre : Science et technologie, EDP Sciences, ISBN : 2-86883-789-1, France, 2005.
- [**BATT 83**] J. H. Batteh, Effect of surface relaxation on stress failure in laser irradiated glass, Journal of Applied Physics 54, pp. 3769- 3776, 1983, doi : 10.1063/1.332593.
- [**BERN 06**] C. Bernard, Indentation et rhéologie de verres inorganique de 20 à 700°C, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, 2006.
- [**BOUL 18**] R. Boulesteix, A. Maitre, Céramiques transparentes- Caractéristiques générales et procédés de fabrication, Techniques de l'Ingénieur, Matériaux Verres et céramiques, E6418 V1, 10 juillet 2018.
- [**BRAD 79**] W. Bradshaw, Stress profile determination in chemically strengthened glass using scattered light, Journal of materials science 14, pp. 2981-2988, 1979.
- [**BREH 15**] A. Bréhault, Optiques moulées multi-spectrales transparentes dans le visible et l'infrarouge, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2015.
- [**BREM 04**] F. Bremand, Photoélasticimétrie plane, Atelier Photomécanique, Laboratoire de Mécanique des solides, Saint-Etienne, pp. 1-33, 6-12 Juillet 2004.
- [**CELA 04**] F. Célarié, Dynamique de fissuration à basse vitesse des matériaux vitreux, thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 2004.
- [**CHEN 07**] W. Cheng, I. Finnie, Residual Stress Measurement and the Slitting Meethod, Mechanical Engineering Series, Springer, Library of Congress Control Number: 2006931571, ISBN 0-387-37065-X, 2007.
- [**CHOR 10-1**] A. Chorfa, M.A. Madjoubi, M. Hamidouche, N. Bouras, J. Rubio, F. Rubio, Glass hardness and elastic modulus determination by nanoindentation using displacement and energy methods, Ceramics-Silikaty 54 (3), pp. 225-234, 2010.
- [**CHOR 10-2**] A. Chorfa, Etude de la fissuration du verre par l'indentation instrumentée, Thèse de Doctorat en sciences, Université de Sétif 1, 2010.
- [**CHOR 17**] A. Chorfa, N. Belkhir, F.Rubio. J.Rubio, Ion exchange effect on the structural and mechanical behavior of colored glasses, Journal of the Australian Ceramic Society, 2017, doi 10.1007/s41779-017-0092-0.
- [**CHUC 09**] A. Chuchai, K. J. Anusavice, J.J. Mecholsky Jr, Residual stress in glass : indentation crack and fractography approaches, Academy of Dental Materials 25, pp. 1453-1458, 2009, doi :10. 1016/j.dental.2009.07.001.

- [**COLO 06**] P. Colomban, A. Tournie, L. B. Gurlet, Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery : a tentative differentiation guide, *Journal of Raman Spectroscopy* 37, pp. 841-852, 2006, doi : 10.1002/jrs.1515.
- [**DEMI 04**] I. Demirci, Mécanique de l'endommagement par rayure de polymères, thèse de Doctorat, Université Strasbourg I, 2004.
- [**DONA 88**] I. W. Donald, M. J. C. Hill, Preparation and mechanical behaviour of some chemically strengthened lithium magnesium alumino-silicate glasses, *Journal of Materials Science* 23, pp. 2797-2809, 1988.
- [**DONA 89**] I. W. Donald, Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses, *Journal of Materials Science* 24, pp. 4177- 4208, 1989.
- [**DUYG 16**] G. Duygu, Guldiren, I. Erdem, S. Aydin, Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass, *Journal of Non Crystalline Solids* 441, pp. 1-9, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.007>.
- [**FACI 16**] A. Faci, Influence des paramètres d'érosion sur la résistance mécanique d'un verre sablé : Analyse statistique, thèse de Doctorat en sciences, Université de Sétif 1, 2016.
- [**GALE 83**] F. L. Galeener, A. E. Geissberger, Vibrational dynamics in ³⁰Si-substituted vitreous SiO₂, *The American Physical Society* 27 (10), pp. 6199-6204, 1983.
- [**GARZ 07**] F. J. Garza-Méndez, M. Hinojosa-Rivera, I. Gomez, E. M. Sanchez, Scaling properties of fracture surfaces on glass strengthened by ionic exchange, *Applied Surface Science* 254, pp. 1471-1474, 2007, doi :10. 1016/j.apsusc.2007.07.019.
- [**GIRO 01**] T. Giroud, Mesure et calcul des contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastiques avec et sans fibres de renfort, thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2001.
- [**GLAS 11**] Glass Unlimited, Risques dus à la présence de sulfure de Nickel dans le verre, Technical information, 2011.
- [**GREE 02**] D. J. Green, V. M. Sglavo, E. K. Beauchamp, S.J. Glass, Designing residual stress profiles to produce flaw-tolerant glass, *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol.13, pp.99-105, 2002.
- [**GREE 99**] D.J. Green, R. Tandon, V.M. Sgalvo, Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles, *Science* 283, pp. 1295-1397, 1999.
- [**GULA 78**] S. T. Gulati, H. E. Hagy, Theory of the Narrow Sandwich Seal, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 61, No.5-6, pp.260-263, 1978.
- [**HACI 09**] L. Hacini, N. Van Lê, P. Bocher, Evaluation of Residual Stresses Induced by Robotized Hammer Peening by the Contour Method, *Experimental Mechanics* 49, pp. 775-783, 2009, doi 10.1007/s11340-008-9205-6.

- [HOUE 03]** V. L. Houérou, J. -C. Sangleboeuf, S. Dériano, T. Rouxel, G. Duisit, Surface damage of soda-lime-silica glasses : indentation scratch behavior, *Journal of Non Crystalline Solids* 316, pp. 54-63, 2003.
- [HUTC 92]** M. T. Hutchings, A.D. Krawitz, *Measurement of Residual and Applied Stress Using Neutron Diffraction*, Springer Science+Business Media Dordrecht, ISBN 978-94-010-5242-9, 1992, doi 10.1007/978-94-011-2797-4
- [IPEK 17]** E. Ipek, D. Guldiren, S. Aydin, Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength, *Journal of Non Crystalline Solids* 473, pp.170-178, 2017, [http : //dx. Doi. org/10. 1016/j. jnoncrysol. 2017. 08.010](http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.010).
- [JAVA 13]** Y. Javadi, M. A. Najafabadi, Comparison between contact and immersion ultrasonic method to evaluate welding residual stresses of dissimilar joints, *Materials and Design* 47, pp. 473-482, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.069>.
- [JIAN 86]** Y. Jiang, J. Linge, Effect of additives in the salt bath on glass strengthening, *Journal of Non Crystalline Solids* 80, pp. 300-306, 1986.
- [JILL 00]** S. Jill Glass, M. Abrams, R. V. Matalucci, New glass for enhanced architectural surety engineered profiles (ESP) in soda-lime-silica glass, SAND2000-3001(2000), Sandia national Laboratories USA, 2000.
- [JUNW 03]** S. Junwu, D. J. Green, R. E. Tressler, D. L. Shelleman, Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature, *Journal of Non Crystalline Solids* 324, pp. 277-288, 2003, doi :10.1016/S0022-3093(03)00260-6.
- [KAIY 94]** Z. Kaiyang, David Rowcliffe, Experimental Measurement of Residual Stress Field around a Sharp Indentation in Glass, *Journal of American Society*. Vol. 77, N°2, pp. 524-530, 1994.
- [KAIY 95]** Z. Kaiyang, David Rowcliffe, Vickers indentation in glass I. Residual stress fields and iso-stress contour maps, *Acta Metall. Mater*. Vol. 43, N°5, pp. 1935-1943, 1995.
- [KAIY 98]** Z. Kaiyang, Antonios E. Giannakopoulos, David Rowcliffe, Patrick Meier, Residual stress fields at the surface of sharp pyramid indentations, *Journal of American Society*. Vol. 81, N°3, pp. 689-694, 1998.
- [KARL 10]** S. Karlsson, B. Jonson, C. Stalhandske, The technology of chemical glass strengthening - a review, *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A* 51 (2), pp. 41-54, 2010.
- [KARL 12]** S. Karlsson, Modification of float glass surfaces by ion exchange, thèse de doctorat, Ecole d'ingénieur, Université de Linnaeus, 2012.

- [**KARL 15**] S. Karlsson, S. Ali, R. Limbach, M.Strand, L. Wondraczek, Alkali salt vapour deposition and in-line ion exchange on flat glass surfaces, *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 56 (6), pp. 203-213, 2015, doi: 10.13036/1753-3546.56.6.203.
- [**KERM 10**] A. Kermiche, Etude de l'effet de HF sur l'état de surface d'un verre érodé par sablage, Mémoire de Magister, Université de Sétif 1, 2010.
- [**KESE 04**] K. O. Kese, Z. C. Li, B. Bergman, Influence of residual stress on elastic modulus and hardness of soda-lime glass measured by nanoindentation, *J. Mater. Res.* 19 (10), 2004, doi : 10.1557/JMR.2004.0404.
- [**KORS 17**] A. M. Korsunsky, A Teaching Essay on Residual Stresses and Eigenstrains, 1st Edition, ISBN : 9780128109915, Paperback ISBN : 9780128109908 Imprint : Butterworth-Heinemann, 2017.
- [**KREI 86**] N. J. Kreidl, *Glass: science and technology*, volume3, viscosity and relaxation, Department of materials science and engineering, Cambridge, 1986.
- [**KULA 82**] E. Kula, V. Weiss, Residual Stress and Stress Relaxation, Sagamore Army Materials Research Conference proceedings ; 28th), Springer Science+Business Media, LLC, ISBN 978-1-4899-1886-4, 1982.
- [**LAOU 16**] H. Laouamri, Caractérisation des couches déposées par pulvérisation sur un verre sablé, thèse de Doctorat en sciences, Université Sétif 1, 2016.
- [**LEBO 15**] V. Leboeuf, Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium, thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2015.
- [**LENO 09**] M. Lenoir, A. Grandjean, S. Poissonnet, D.R.Neuville, Quantitation of sulfate solubility in borosilicate glasses using Raman spectroscopy, *Journal of Non Crystalline Solids* 355, pp. 1468-1473, 2009, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.015.
- [**LIAN 13**] J. Liangbao, X. Guo, X. Li, L. Li, G. Zhang, Y. Yan, Different K^+ - Na^+ inter diffusion kinetics between the air side and tin side of an ion-exchanged float aluminosilicate glass, *Applied Surface Science* 265, pp. 889-894, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.143>.
- [**LUNT 14**] A. J. G. Lunt, A. M. Korsunsky, Intragranular Residual Stress Evaluation Using the Semi-Destructive FIB-DIC Ring-Core Drilling Method, *Advanced Materials Research*, Vol. 996, pp.8-13, 2014, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.996.8.
- [**MAHM 13**] A. H. Mahmoudi, A. R. Hosseinzadeh, M. Jouya, Plasticity effect on residual stresses measurement using contour method, *International journal of engineering*, Vol 26, No.10, pp. 1203-1212, 2013.
- [**MARS 77**] D.B. Marshall, B. R. Lawn, An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces, *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1-2), pp. 86-87, 1977.

- [**MATT 02**] B. A. Matthew, D. J. Green, S. Jill Glass, Fracture behavior of engineered stress profile soda lime silicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 321, pp. 10-19, 2003, doi :10.1016/S0022-3093(03)00021-8.
- [**MATT 03**] B. A. Matthew, D. J. Green, S. Jill Glass, Fracture behavior of engineered stress profile soda lime silicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 321, pp.10-19, 2003, doi :10.1016/S0022-3093(03)00021-8.
- [**MATT 05**] B. A. Matthew, D. J. Green, Prediction of crack propagation and fracture in residually stressed glass as a function of the stress profile and flaw size distribution, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.065.
- [**MATT 06**] D. Matthias, F. K. Wittel, H. Gerhard, G. Busse, Bernd-H. Kroplin, Investigation of progressive failure in composites by combined simulated and experimental photoelasticity, *Computational Materials Science*. Vol. 38, pp. 1-8, 2006.
- [**MCMI 84**] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogist* 69, pp. 622-644, 1984.
- [**MENC 92**] J. Mencik, Strength and fracture of glass and ceramics, *Glass science and technology*, Vol.12, 1992.
- [**MONC 1866**] D.V. Monckhoven, *Traité d'optique photographique comprenant la description des objectifs et appareils d'agrandissement*, Paris Victor Masson et Fils, Editeurs, 1866.
- [**MORR 04**] D. J. Morris, S. B. Myers, R. F. Cook, Indentation crack initiation in ion-exchanged aluminosilicate glass, *Journal of Materials science* 39, pp. 2399-2410, 2004.
- [**MYLO 58**] C. Mylonas, R. Truell, Radiation Effects from (n, α) Reactions in Boron Glass and Energy of the Reacting Neutrons, *Journal of Applied Physics* 29, pp.1252-1260, 1958, doi : 10.1063/1.1723414.
- [**NOYA 87**] I. C. Noyan, J. B. Cohen, *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag New York Inc, ISBN-13: 978-1-4613-9571-3, 1987, doi: 10.1007/978-1-4613-9570-6.
- [**PARA 01**] D. Paraskevas, *Photoélasticimétrie*, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle R 1870, 2001.
- [**PATE 89**] M. W. A. Paterson, J. R. white, Layer removal analysis of residual stress : Part 2 A new procedure for polymer mouldings with depth-varying Young's modulus, *Journal of Materials Science* 24, pp. 3521-3528, 1989.
- [**PAUL 07**] F. C. Paulo, C. C. Gonzaga, W. G. Miranda, Jr., H. N. Yoshimura, Effect of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental porcelains, *Wiley Periodicals, Inc. J Biomed Mater Res Part B : Appl Biomater* 83B, pp. 538-545, 2007, doi : 10.1002/jbm.b.30826.

- [PERT 03]** A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : Dureté, Ténacité et Adhérence, thèse de Doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [PHAL 01]** Phalipou. J, Verres : Propriétés et applications, Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales, AF 3601, 2001.
- [PHIL 11]** J. Phillip, G. Subhash, P. Ifju, P.K. Kreski, A.K. Varshneya, Photoelastic measurement of high stress profiles in ion-exchanged glass, International Journal of Applied Glass Science 2 (4), pp. 275-281, 2011, <http://dx.doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00066.x>.
- [PHIL 12]** J. Phillip, G. Subhash, P. Ifju, P. K. kreski, A. K. Varshneya, influence of ultra-high residual compressive stress on the static and dynamic indentation response of a chemically strengthened glass, Journal of the European Ceramic Society 32, pp. 1551-1559, 2012, doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.002.
- [PONT 89]** C. B. Ponton, R. D. Rawlings, Vickers indentation fracture toughness test part1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations, Materials Science and Technology, Vol 5, pp. 865-872, 1989.
- [PRIM 01]** M. B. Prime, Cross-Sectional Mapping of Residual Stresses by Measuring the Surface Contour After a Cut, journal of engineering materials and technology, Vol. 123, pp.162-168, doi : 10.1115/1.1345526.
- [PRIM 02]** M. B. Prime, Rick L. Martineau, Mapping residual Stresses After Foreign Object Damage Using The Contour Method, Materials Science Forum Vols 404-407, Trans Tech publications, Switzerland, pp.521-526, 2002, doi : 10.4028/www.scientific.net/MSF.404-407.521.
- [RAMA 05]** U. Ramamurty, S. Jana, Y. Kawamura, K. Chattopadhyay, Hardness and plastic deformation in a bulk metallic glass, Acta Materialia 53, pp. 705-717, 2005, doi : 10.1016/j.actamat.2004.10.023.
- [RENE 08]** G. René , Review : Ion exchange for glass strengthening, Materials Science and Engineering B 149,pp. 159-165, 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.029>.
- [ROSK 12]** M. Roskosz, M. Bieniek, Evaluation of residual stress in ferromagnetic steels based on residual magnetic field measurements, NDT&E International 45, pp. 55-62, 2012, doi : 10.1016/j.ndteint.2011.09.007.
- [ROUA 07]** F. Rouabah, Contribution à l'étude des contraintes thermiques dans le cas des polymères vitreux et de leurs effets sur les propriétés mécaniques, thermiques et physiques, thèse de doctorat en sciences, Université de Sétif 1, 2007.
- [SAGG 06]** B. Z. Saggiaro, E. C. Ziemath, Changes of physical properties of glass surfaces exposed to KNO₃ vapors, Journal of Non Crystalline Solids 352, pp. 2783-2790, 2006, doi :10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.052.

- [SANE 87] A.Y. Sane, A. R. Cooper, Stress buildup and relaxation during ion exchange strengthening of glass, *Journal of the American Ceramic Society* 70 (2), pp. 86-89, 1987.
- [SANG 06] K. Sangwal, A. Kothari, S. K. Arora, Formation of indentation cracks and origin of indentation size effect in cadmium tartrate pentahydrate single crystals, *Surface Science* 600, pp.1475-1486, 2006, doi :10.1016/j. susc.2006.01.044.
- [SCHA 10] G.S. Schajer, *Advances in Hole-Drilling Residual Stress Measurements*, *Experimental Mechanics* 50, pp. 159-168, 2010, doi 10.1007/s11340-009-922-7.
- [SCHO 91] H. Scholze, *Glass : Nature, structure and Properties*, Springer- Verlag New York, ISBN-13 : 978-1-4613-9071-8, doi : 10.1007/978-1-4613-9069-5.
- [SEGH 92] R. R. Seghi, I. Denry, F. Brajevic, Effects of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental ceramics, *The International Journal of Prosthodontics* 5(4), pp. 309-314, 1992.
- [SGLA 01] V. M. Sglavo, David J. Green, Flaw-Intensive Ion-exchanged glass : II, Production and mechanical performance, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [8], pp. 1832-1838, 2001.
- [SGLA 05] V. M. Sglavo, M. Bonafini, A. Prezzi, Procedure for residual stress profile determination by curvature measurements, *Mechanics of Materials* 37, pp. 887-898, 2005, doi : 10. 1016/j.mechmat.2004.09.003.
- [SGLA 14] V. M. Sglavo, A. Quaranta, V. Allodi, G. Mariotto, Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO₃ salt baths, *Journal of Non Crystalline Solids* 401, pp. 105-109, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.026>.
- [SGLA 17] V.M. Sglavo, A. Talimian, N. Ocsko, Influence of salt bath calcium contamination on soda lime silicate glass chemical strengthening, *Journal of Non Crystalline Solids* 458, pp. 121-128, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.023>.
- [SHEN 03] J. Shen, D. J. Green, C. G. Pantano, Control of concentration profiles in two step ion exchanged glasses, *Physics and Chemistry of glasses Vol.44 No.4*, pp. 284-292, 2003.
- [SHEN 04-1] J. Shen, David J. Green, Effect of the K/Na ratio in mixed-alkali lime silicate glasses on the rheological and physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids* 344, pp. 66-72, 2004, doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.028.
- [SHEN 04-2] J. Shen, D. J. Green, Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses, *Journal of Non Crystalline Solids* 344, pp. 79-87, 2004, doi :10.1016/j. jnoncrysol.2004.07.026.
- [SIEG 82] A. Siegmann, A. buchman and S. kenig, *Residual Stresses in Polymers I : The Effect of Thermal History*, *polymer engineering and science*, january, Vol. 22, No. 1, 1982.
- [SOGA 85] N. Soga, Elastic moduli and fracture toughness of glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73, pp. 305-313, 1985.

- [**SONG 11**] X. Song, K.B. Yeap, J. Zhu, J. Belnoue, M. Sebastiani, E. Bemporad, K.Y. Zeng, A. M. Korsunsky, Residual stress measurement in thin films using the semidestructive ring-core drilling method using Focused Ion Beam, *Procedia Engineering* 10, pp. 2190-2195, 2011, doi:10.1016/j.proeng.2011.04.362.
- [**TALI 15**] A. Talimian, V. M. Sglavo, Electric field-assisted ion exchange of borosilicate glass tubes, Chapter 5, Licensee InTech, pp. 139-152, 2015, <http://dx.doi.org/10.5772/60805>.
- [**TALI 17**] A. Talimian, G. Mariotto, V.M. Sglavo, Electric field-assisted ion exchange strengthening of borosilicate and soda lime silicate glass, *International Journal of Applied Glass Science*, pp. 1-10, 2017, doi : 10.1111/ijag.12266.
- [**TOTH 04**] Z. Toth, A. Nagy, G. Steinbach, A. Juhasz, Investigation of indentation-caused cracking in surface-modified silica glasses, *Materials Science and Engineering A* 387-386, pp. 542-545, 2004.
- [**TOTT 02**] G. Totten, M. Howes, T. Inoue, *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*, ASM International, ISBN : 0-87170-729-2, 2002.
- [**TRUE 58**] R. Truell, J. DeKlerk, P. W. Levy, Neutron Irradiation Effects in Borosilicate Glass and their Detection by Ultrasonic Attenuation and Velocity Measurements, *Journal of Applied Physics* 29, pp. 225-226, 1958, doi : 10.1063/1.1723075.
- [**VANL 03**] M. R. VanLandingham, Review of instrumented Indentation, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 108, pp. 249-265 ,2003.
- [**VERO 10**] O. Veron, Etude des mécanismes de coloration de verres obtenue par échange ionique Ag^+ / Na^+ et précipitation de nano agrégats métalliques, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [**VIJA 87**] J.Vijay, A. K. Varshneya, Finite-element analysis of network dilatation in ion-exchanged glass rods after slicing, *Journal of the American Ceramic Society* 70 (8), pp. 595-598, 1987.
- [**VINE 98**] T. Vineet, A. K. Varshneya, Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass, *Journal of Non Crystalline Solids* 238, pp. 186-192, 1998.
- [**WILS 07**] J.W. Wilson, G. Y. Tian, S. Barrans, Residual magnetic field sensing for stress measurement, *Sensors and Actuators A* 135, pp. 381-387, doi : 10.1016/j.sna.2006.08.010, 2007.
- [**WINI 10**] B. Winiarski, P. J. Withers, Mapping residual stress profiles at the micron scale using FIB microhole drilling, *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 24-25, pp 267-272, 2010, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.24-25.267.
- [**XIAO 17**] L. Xiaoyu, L. Jiang, Y. Wang, I. Mohagheghian, J. P. Dear, L. Li, Y. Yan, Correlation between $K^+ - Na^+$ diffusion coefficient and flexural strength of chemically tempered

aluminosilicate glass, *Journal of Non Crystalline Solids*, pp. 1-10, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.011>.

[YANG 19] k. Yang, Benjamlin Yang, Xinyi Xu, Christian Hoover, Morten M. Smedskjaer, Mathieu Bauchy, Prediction of the Young's modulus of silicate glasses by topological constraint theory, *Journal of Non-Crystalline Solids* 514, pp. 15–19, 2019.

[YOUN 11] L. Younes, Effets des traitements sur les contraintes et les fissures d'indentation, Mémoire de magister, Université de Sétif, 2011.

[ZARZ 82] ZARZYCKI.J, Les verres et l'état vitreuse, Masson, Paris, 1982.

[ZHU 06] W.L. Zhu, J.L. Zhu, S. Nishino, G. Pezzotti, spatially resolved Raman spectroscopy evaluation of residual stresses in 3C-SiC layer deposited on Si substrates with different crystallographic orientations, *Applied Surface Science* 252, pp. 2346–2354, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.04.020.

[ZIEM 05] E. C. Ziemath, B. Z. Saggiaro, J. S. Fossa, Physical properties of silicate glasses doped with SnO₂, *Journal of Non Crystalline Solids* 351, (2005), 3870-3878, doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.016.

Intitulé : Etude des contraintes d'indentation dans les verres silico-sodo-calciques

Doctorante : **Leila YOUNES**

Encadreur : **Pr : M. HAMIDOUCHE**

Co-encadreur : **Pr : K. AYADI**

Résumé :

Quand une indentation Vickers est réalisée avec une charge modérée, sur la surface du verre, des fissures superficielles orientées radialement sont initiées à partir des coins de l'empreinte. En outre, un champ de contraintes résiduelles est créé autour de l'empreinte.

Dans ce travail, nous avons étudié les contraintes résiduelles autour d'une empreinte obtenue avec un indenteur pyramidal de type Vickers, en utilisant différentes charge d'indentation sur un verre plat de type silico-sodo-calcique qui a subi deux types de traitements : le simple échange ionique à 480°C pendant 2, 20, 30, 40 et 50h et le double échange ionique à 400°C pendant 10, 20 et 30 min réalisé avec les échantillons traités auparavant par simple échange ionique durant 20, 30 et 40h.

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer les contraintes résiduelles d'indentation, la première méthode est quantitative : l'indentation instrumentée alors que l'autre qualitative est la technique de photoélasticimétrie.

Mots clés : Verre, échange ionique, double échange ionique, contraintes résiduelles, indentation instrumentée, photoélasticimétrie.

Title: Study of indentation stresses in silico-soda-lime glasses

PhD Student: **Leila YOUNES**

Thesis director: **Pr : M. HAMIDOUCHE**

Thesis co-director: **Pr : K. AYADI**

Abstract :

When we made an indentation with a moderate load, on the glass surface, radially oriented surface cracks are initiated from the corners of the imprint. In addition, a field of residual stress is created around the imprint.

In this work, we studied the residual stresses around an imprint which is obtained with a pyramidal indenter 'Vickers'. We have used a different indentation load on a soda-lime-silica glass that undergoes two types of treatment: ion exchange at 480 °C for 2, 20, 30, 40, 50h, and the double ion exchange at 400°C for 10, 20 and 30 min for the samples treated by ion exchange during 20, 30 and 40h.

To determine the indentation residual stresses, we have used two techniques. The first one is quantitative: instrumented indentation and the second one is qualitative (photoelasticimetry).

Keywords : glass, ion exchange, double ion exchange, residual stresses, instrumented indentation, photoelasticimetry.