



HAL
open science

Apport de la microscopie à force atomique pour la détermination des propriétés mécaniquesélastiques du verre sous charges concentrées

Claude Moysan

► **To cite this version:**

Claude Moysan. Apport de la microscopie à force atomique pour la détermination des propriétés mécaniquesélastiques du verre sous charges concentrées. Mécanique [physics.med-ph]. Université Rennes 1, 2009. Français. NNT: . tel-00437981

HAL Id: tel-00437981

<https://theses.hal.science/tel-00437981>

Submitted on 1 Dec 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

Pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Sciences des Matériaux option Mécanique
Ecole doctorale Sciences de La Matière)

présentée par

Claude MOYSAN

préparée à E.A 410 LARMAUR
(Laboratoire de Recherche en Mécanique Appliqué
de l'Université de
Rennes 1)

**Apport de la
microscopie à force
atomique pour la
détermination des
propriétés
mécaniques
élastiques sous
charges concentrées**

Thèse soutenue à RENNES
le 25 Septembre 2009

devant le jury composé de :

Monsieur DRI S SI-HABTI

Directeur de Recherche, Division MAGDA, LCPC
NANTES rapporteur

Yves GROHENS

Professeur, LIMATS LORIENT / rapporteur

Jean-Christophe SANGLEBOEUF

Professeur, LARMAUR / président

Tanguy ROUXEL

Professeur, LARMAUR/ directeur de thèse

Vincent KERYVIN

Maître de Conférences, HDR, LARMAUR/ co-
directeur de thèse

Sommaire

<i>Liste des abréviations utilisées dans le manuscrit :</i>	4
<i>Introduction</i>	5
<i>Bibliographie introduction</i>	7

Partie 1: OUTILS ET ANALYSES

Chapitre 1 : Essai de dureté	9
1. Essai de dureté	9
1.1 Analyse des déformations permanentes.....	9
1.2 Analyse des déformations élastiques	14
2. Géométrie tridimensionnelle de l’empreinte	24
2.1 Principe de l’AFM	24
2.2 Traitement de l’image brute.....	27
Chapitre 2 : Indentation instrumentée	35
1. Principe de fonctionnement	35
2. Analyse de la pente à la décharge	36
3. Analyse de la mesure de raideur en continu	40
4. Comparaison des deux méthodes	43
Chapitre 3 : Echographie ultrasonore	45
Bibliographie partie 1 :	48

Partie 2: RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 4 : résultats et discussion	51
1. Les matériaux de l’étude :	51

1.1 Qu'est-ce que le verre ?	51
1.2 Les verres au lanthanide (LaN)	54
2. Discussion à partir des résultats obtenus avec l'AFM	60
3. Discussion à partir des résultats obtenus avec le nanoindenteur	70
3.1 Par la méthode d'Oliver et Pharr	70
3.2 Par la méthode CSM :	72
<i>Bibliographie partie 2:</i>	81
<i>Conclusion</i>	82

ANNEXES

<i>Annexe1 : solution d'un problème de Boussinesq</i>	86
<i>Annexe 2 : Les principaux résultats sur le traitement d'images en AFM</i>	89
<i>Annexe3: résultats AFM</i>	98
<i>Annexe 4 : publication 1</i>	113
<i>Annexe 5: Publication 2</i>	120

Liste des abréviations utilisées dans le manuscrit :

- Laboratoires d'accueil
 - LARMAUR : Laboratoire de Recherche en Mécanique Appliqué de l'Université de Rennes1 (RENNES 1).
 - LimatB : Laboratoire d'ingénierie de matériaux de Bretagne (Université de Bretagne Sud LORIENT).
- Symboles utilisés dans les tableaux et figures pour des grandeurs hauteurs :
 - u_e : hauteur du recouvrement élastique.
 - u_p : hauteur de l'empreinte résiduelle après un cycle de charge/décharge.
 - u_t : hauteur totale correspondant à la somme des deux autres hauteurs ci-dessus
 - $2a$: diamètre de l'empreinte dans le plan (x,y).
 - u_{contact} ou D : hauteur correspondant au dernier moment où l'indenteur est en contact avec la surface déformée lors de la décharge
 - d = diamètre de l'empreinte
- Symboles concernant des propriétés mécaniques élastiques du matériau :
 - E : module de Young.
 - ν : coefficient de Poisson.
 - $E(L.H)$: module de Young déterminé à partir des travaux de LAWN et ceux de HOWES.
 - $E(L.S)$: module déterminé à partir des travaux de LOUBET et de SNEDDON.
 - $E(S.T)$: module de Young déterminé à partir des travaux de STILWELL et TABOR.
 - E_{nano} : module de Young mesuré par nanoindentation.
 - E_{us} : module de Young mesuré par la méthode des ultrasons.
 - $\gamma(L.H)$: coefficient de forme obtenue par égalité du module de Young obtenu par ultrasons avec celui issu des travaux de LAWN et HOWES.
 - $\gamma(L.S)$: coefficient de forme obtenue par égalité du module de Young obtenu par ultrasons avec celui issu des travaux de LOUBET et SNEDDON.
 - $\gamma(S.T)$: coefficient de forme obtenue par égalité du module de Young obtenu par ultrasons avec celui issu des travaux de STILWELL et TABOR.
 - $\gamma(L.H)$ labo : formule empirique établie sur 17 verres différents, en utilisant la publication de LAWN et HOWES.
 - $\gamma(L.S)$ labo : formule empirique établie sur 17 verres différents, en utilisant les publications de LOUBET et de SNEDDON.
 - γ_{nano} : mesure de γ obtenue par nanoindentation.
 - γ_{us} : mesure de γ obtenue par la méthode des ultrasons.
 - γ_{contact} : valeur de γ lorsqu'on est à la fin de la charge lors d'un essai de nanoindentation.
 - $\gamma_{\text{dernier contact}}$: valeur de γ lorsqu'on est à au moment du dernier contact entre l'indenteur et la surface déformée lors de la décharge.

Introduction

Le verre est tellement présent dans notre vie quotidienne que nous pouvons oublier sa présence, il fait partie de notre paysage. On le rencontre dans plusieurs secteurs technologiques et sa production annuelle dans l'Union Européenne entre 2001 et 2005 [1,2],

Afin de satisfaire la demande de plus en plus performante et sélective des besoins du monde industriel et technologique dans lequel nous vivons, les scientifiques ont à leur disposition toute une batterie de tests permettant de caractériser les propriétés visées lors de la conception du verre. Un des pôles qui va nous intéresser dans cette étude est le pôle « essai mécanique ».

Un des moyens, le plus ancien et le moins difficile à mettre en œuvre pour caractériser mécaniquement un matériau, est l'indentation. Cela consiste à mesurer la capacité d'un matériau à s'opposer à la déformation créée par un poinçon (indenteur) qui vient s'appuyer à force constante sur sa surface. On parle aussi d'essai de dureté. Le principal objectif de cette étude est d'avoir une approche originale de ce problème. En effet, l'avènement de la microscopie de champ proche a révolutionné l'approche de caractérisation de la surface des matériaux. L'idée fondatrice de la technique, mise en place dans le laboratoire spécialiste de la mécanique du verre, le LARMAUR, est d'associer ce microscope à sonde locale avec un essai de dureté. Nous essayons de remonter à la caractérisation des propriétés élastiques du matériau en observant un profil d'empreinte Vickers après essai de dureté. On déterminera ainsi le module de Young, et le coefficient de Poisson.

L'instrumentation de l'essai de dureté, conduisant à mesurer en continu l'effort de pénétration de l'indenteur ainsi que son déplacement dans la matière, a permis de proposer un outil autorisant une mesure locale des propriétés mécaniques. Cet outil a été utilisé dans ce travail afin de le comparer à la méthode développée sur l'essai de dureté. L'ensemble des résultats a été confronté à des

données plus macroscopiques obtenues par des mesures de propriétés élastiques par échographie ultrasonore.

Ce mémoire va s'articuler en deux parties :

- La première présente les outils de caractérisation utilisés en apportant pour chacun d'eux un point de vue bibliographique et des développements originaux. Un premier chapitre est consacré à l'étude de l'essai de dureté et son interprétation originale en terme de propriétés élastiques. Un soin particulier a été porté sur l'obtention et l'analyse des images des empreintes à une échelle micrométrique. Un deuxième chapitre présente l'essai d'indentation instrumenté ainsi que la méthodologie concernant la mesure des propriétés mécaniques que l'on peut en extraire. Un dernier chapitre présente une mesure des propriétés élastiques par échographie ultrasonore, technique éprouvée conduisant à considérer les mesures qui en sont issues comme étant les valeurs de référence pour les matériaux de l'étude.

- La deuxième concerne les résultats et leur discussion. Les trois outils étudiés dans la première partie conduisent à des mesures de propriétés mécaniques qui peuvent sembler être dispersées. La discussion montrera, qu'en fait, les techniques de mesure locale sont complémentaires et donnent un encadrement des propriétés de référence.

Une autre particularité de ce mémoire est le temps consacré à sa réalisation. En effet, cette étude a débuté en décembre 2002 et se termine en juin 2009. Les échantillons, fournis en juin 2004, ont terminé d'être étudiés, pour ma partie, en avril 2009. Il y a eu des évolutions dans ce verre, et ceci est l'objet de la suite du manuscrit, mais il y a eu aussi beaucoup d'évolutions professionnelles du point de vue de « l'étudiant », mais ceci fait partie d'une autre histoire ...

Bibliographie introduction

[1] World Glass File 3rd Edition.(site internet)

[2] **James Barton, Claude Guillemet**, « le verre : science et technologie » EDP Sciences(2005)

Première partie : outils d'analyse

Chapitre 1 : Essai de dureté

Dans ce chapitre, nous introduirons les différentes techniques utilisées pour caractériser le matériau de cette étude. Dans un premier temps, nous présenterons la notion de dureté par une approche originale développée au laboratoire. Ensuite, nous parlerons de l'outil d'investigation qu'est le microscope à force atomique (notée AFM dans la suite du texte).

1. Essai de dureté

1.1 Analyse des déformations permanentes

Si la notion de dureté est l'une des plus intuitives, sa mesure correspond en pratique à celle de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. La dureté est alors une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration.

Les essais habituels de dureté sont simples, rapides, et généralement non destructifs. Ils offrent donc un moyen très commode, et très utilisé dans les ateliers, pour vérifier l'évolution des propriétés d'une pièce métallique, notamment lors des traitements thermiques et mécaniques, ou pour contrôler la conformité des fournitures. De plus, la dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, la difficulté d'usinage, etc... Elle permet d'apprécier la résistance des corps fragiles (carbures, composés intermétalliques, etc.). Enfin, la mise au point des méthodes de micro-dureté permet de résoudre de nombreux problèmes : mesure de la dureté des couches minces ou superficielles, exploration d'alliages à phases multiples, évaluation de l'érouissage local, etc....

De très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été proposées. Les plus courantes et les plus familières consistent à mesurer la résistance à la pénétration, mais les essais par rayage, par rebondissement, ou par

oscillations de pendules peuvent offrir des possibilités intéressantes dans certains cas.

Nous porterons notre intérêt sur les essais de dureté par pénétration.

1.1.1 Principe et relations générales

C'est à cette catégorie d'essais qu'appartient la plupart des appareils employés industriellement. Un pénétrateur suffisamment dur pour ne pas être déformé plastiquement par le matériau à essayer, et de forme variable (tableau 1), est enfoncé dans le métal par l'action d'une force constante appliquée dans des conditions bien définies. On mesure soit les dimensions transversales, soit la profondeur de l'empreinte. Les tentatives faites pour opérer à dimension d'empreinte constante, et à charge variable, n'ont pas conduit à des méthodes utilisables industriellement.




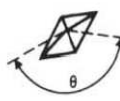

Pénétrateur	Brinell	Rockwell		Vickers	Knoop
Nature	Acier trempé ou carbure de tungstène	Diamant	Acier trempé	Diamant	Diamant
Forme	Sphère	Cône	Sphère	Pyramide à base carrée	Pyramide à base losange
Dimensions	 $D = 10 \text{ mm} ; 5 \text{ mm} ; 2,5 \text{ mm} ; 1 \text{ mm}$	 $\theta = 120^\circ$	 $D = 1/16'' (1,587 \text{ mm})$ $D = 1/8'' (3,175 \text{ mm})$	 $\theta = 136^\circ$	 $\alpha = 130^\circ$ $\theta = 172^\circ 30'$

Tableau 1 : Géométries des différents indenteurs utilisés en industrie.

D'une façon générale, la dureté H sera définie par un nombre relié à σ_{moy} , la pression moyenne de contact définie par :

$$\sigma_{moy} = \frac{P}{A_c} \quad (1)$$

avec P étant la force appliquée sur la surface et A_c représentant l'aire de contact.

1.1.2 Cas de la dureté Meyer

Meyer a étudié la résistance à l'enfoncement d'une bille dans un métal , tout comme pour l'essai Brinell. On définit alors la dureté Meyer comme étant:

$$H_M = \sigma_{moy} = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (2)$$

Dans les métaux durs ou écrouis, on observe autour de l'empreinte la formation d'un bourrelet. Dans les métaux mous ou recuits, au contraire, on observe un enfoncement général de la surface de l'empreinte.

1.1.3 Cas de la dureté Vickers

Le pénétrateur choisi pour avoir une correspondance avec l'échelle de dureté Brinell, est dans ce cas, une pyramide diamant à base carrée ; l'angle entre deux faces opposées est de 136°. On prend comme matériau le diamant car il est plus dur que la plupart des matériaux étudiés

L'empreinte carrée laissée par l'indenteur sert de support à la mesure de la longueur de la diagonale de l'empreinte (ou la moyenne des deux diagonales).

L'utilisation d'un indenteur Vickers sera d'autant plus légitime que la précision sera plus grande de par la taille et le polissage d'un diamant permettant d'atteindre de petites échelles de mesure. De plus l'accroissement de l'utilisation des couches minces dans de nombreux domaines tels que l'optique, la microélectronique, a conduit au cours des années 1980 à un nouveau développement de l'essai à l'échelle nanométrique. La mesure directe de l'empreinte ne pouvant plus se faire par microscopie, la solution a été d'instrumenter la machine d'essai pour mesurer l'évolution de la force avec la pénétration de l'indenteur dans le matériau. Comme on l'a vu l'essai de dureté classique a naturellement pris une orientation expérimentale en introduisant la microdureté par essai de Vickers (qui date de 1925) sur des échantillons de moins en moins épais. Le critère d'avoir une épaisseur supérieure à 1,5 fois le diamètre de l'empreinte, va obliger d'appliquer sur ces états de surface particuliers (couches minces) et des charges de plus en plus faibles.

Pour notre cas, nous avons utilisé le microduromètre Matsusawa qui possède la caractéristique de faire la mesure de la diagonale à 0,002 mm près, grâce à un microscope micrométrique (grossissement 120) lié à la machine

La dureté Vickers H_V est le quotient de la charge d'essai F par l'aire réelle de contact.

$$H_V = \frac{2 * 0.102 F \sin(136^\circ/2)}{d^2}$$

soit : $H_V = 1.854 4 * F/d^2$ **(3)**

Nous utiliserons un autre indenteur dans cette étude, de type Berkovich qui est une pyramide à trois faces, dont la base est un triangle équilatéral. Les faces ont une inclinaison de $65,3^\circ$ par rapport à l'axe vertical. La surface projetée $A(d)$, peut être calculée, géométriquement en fonction de la distance d depuis la pointe, comme suit:

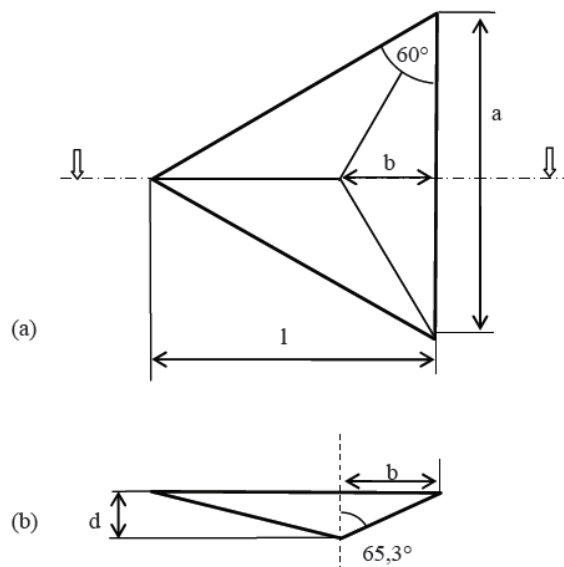


Figure 1 : géométrie du berkovitch : (a) Vue de dessus ; (b) Vue en coupe

$b = \tan(63.5^\circ) d$ mais également $b = a/2 * \tan(30^\circ)$ donc $a = (2\sqrt{3}) * b$

or $l = \frac{a}{2} \sqrt{3}$ donc comme l'aire projetée vaut $A = al/2$; on trouve que

$$A = 3\sqrt{3}b^2$$

Ce qui donne finalement $A(d) = 3\sqrt{3} (\tan(63.5^\circ))^2 d^2 = 24.56 d^2$

Pour nous, la distance d sera la distance entre la surface et l'indenteur, soit u_{contact} .

Le choix de l'indenteur Berkovitch par rapport et de l'indenteur Vickers est cohérent car ils ont le même cône d'équivalent. Ce cône a pour demi-angle au sommet $\alpha_{\text{éq}}$.

Posons « a » la demi diagonale du Vickers et « r » le rayon du cône.

En termes de surface projetée dans le plan, les deux sont identiques :

$$\text{De } S_V=2a^2 \text{ et } S_{\text{cône}}=\pi r^2, \text{ on a } r = \sqrt{\frac{2}{\pi}} a \quad (4)$$

L'angle entre deux faces consécutives du Vickers vaut 148° (et celui entre deux faces opposés vaut 136°), alors $\tan(74.05^\circ)=a/h$ et $\tan \alpha_{\text{éq}}=r/h$ avec h la profondeur de l'empreinte.

On trouve aisément que $\tan \alpha_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tan(74.05^\circ) = 2.7936$ soit

$$\alpha_{\text{éq}} = 70.3^\circ \quad (5)$$

Remarque :

Le lien entre la dureté Vickers et la dureté Meyer est le suivant

$$H_V = 1.46 H_M \quad (5.bis)$$

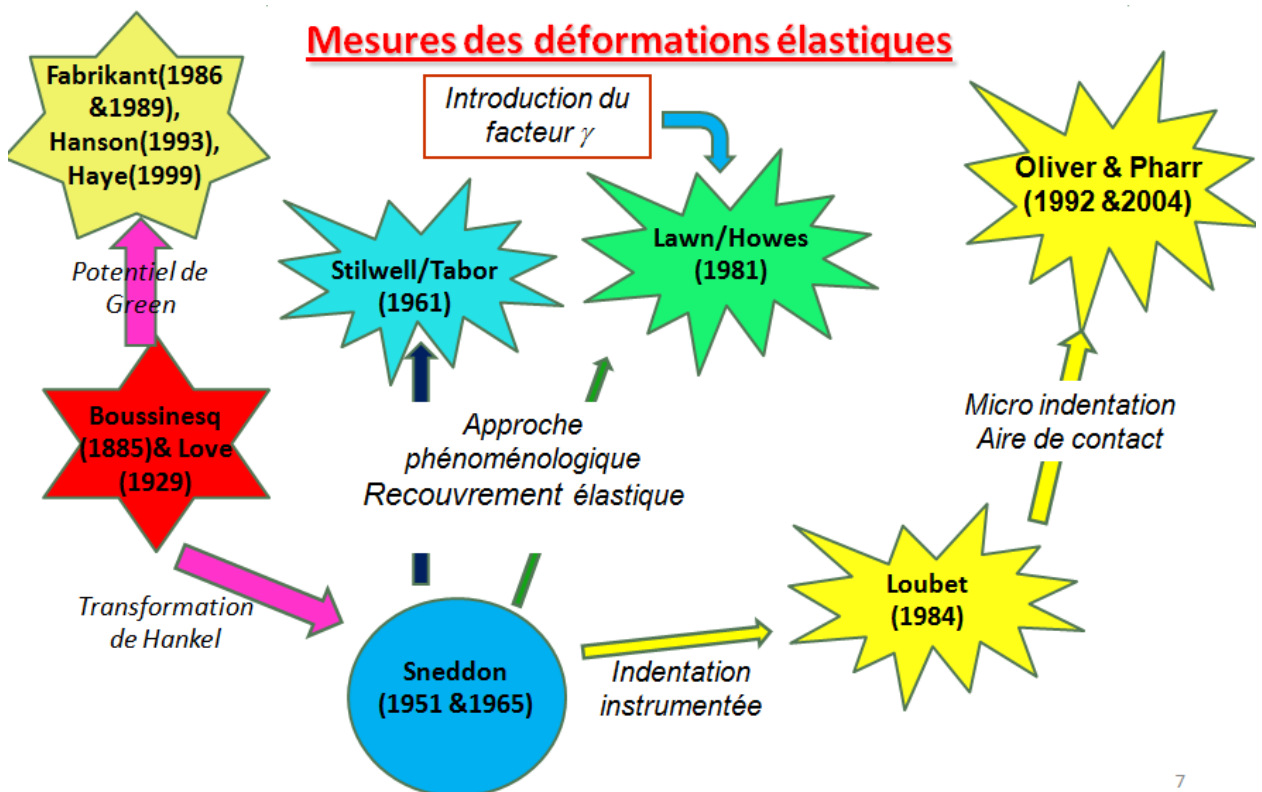
1.2 Analyse des déformations élastiques

1.2.1 Bibliographie

Le but de la modélisation est de faire le lien entre l'essai relativement simple et la grandeur physique qui lui est associée. La théorie de l'indentation élastique est basée sur la solution d'un problème de Boussinesq [1] et de Love [2]:

- Boussinesq va apporter une solution à un problème de contact ponctuel,
- Love va appliquée la solution de Boussinesq à un problème d'indentation conique (en utilisant la théorie des potentiels de Green, cf. annexe1).

Afin de mieux comprendre l'évolution des modèles qu'on va utiliser dans ce manuscrit, il est intéressant d'avoir une vision globale de l'évolution des modèles mis en œuvre comme l'indique la figure ci-dessous :



7

Devant la complexité de l'utilisation de ces fonctions potentiels de Green, il fut proposé une solution plus esthétique par l'écoissais I.N Sneddon : l'utilisation d'une transformée de Hankel a le mérite d'être plus élégante qu'une résolution de potentiels de Green, même si l'intégration d'une fonction de Bessel reste difficile.

Quatre publications sont à la base de notre investigation dans le domaine de l'indentation élastique.

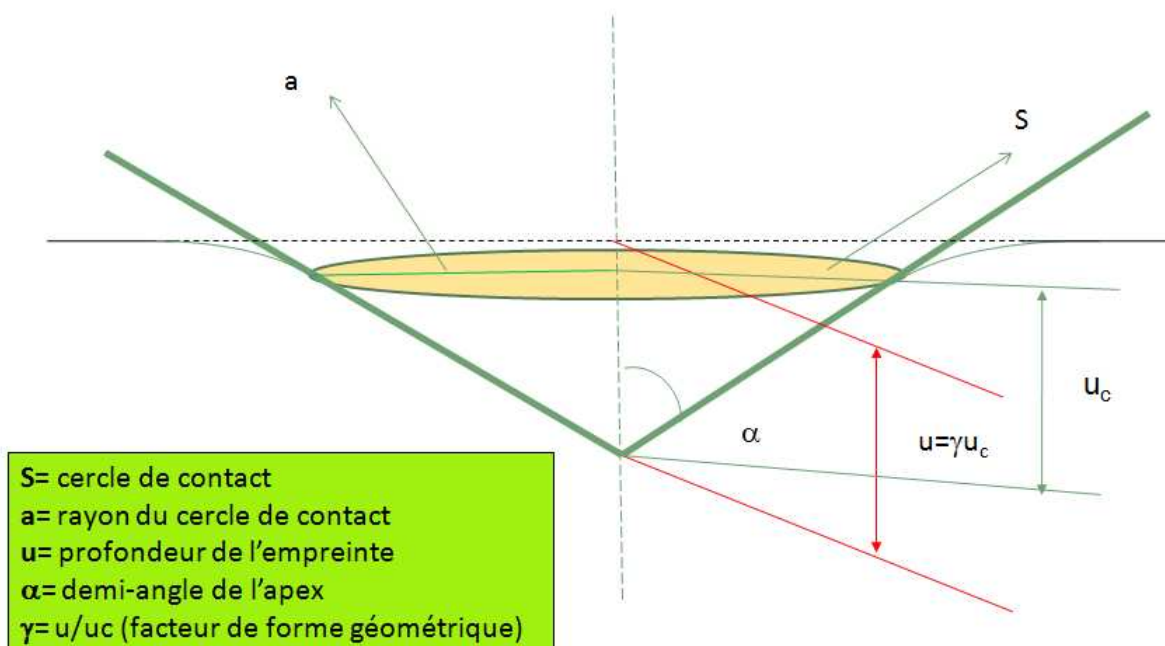
On commencera par celle de I.N Sneddon [3,4], suivi de Stilwell et Tabor [5], Lawn et Howes [6] et enfin celle de Loubet [7]. Chacune de ces publications va aborder une nouvelle facette du problème.

- Stilwell et Tabor feront une approche phénoménologique
- Lawn et Howes feront une approche par recouvrement élastique
- Loubet sera celui qui posera les bases de l'indentation instrumentée

Nous donnons dans ce paragraphe les principaux résultats nécessaires pour comprendre l'approche développée au laboratoire.

Auparavant, un simple rappel de notation sera fort utile pour la suite de l'explication des mesures (ou profondeurs) utilisées dans la suite :

Mesures des déformations élastiques



❖ Apport de Sneddon à l'indentation :

Les hypothèses qu'ils imposent sont d'avoir un cône :

- Axisymétrique
- Rigide et sans frottement
- Ne présentant pas de rugosité avec la surface
- Le solide est isotrope élastique et linéaire.

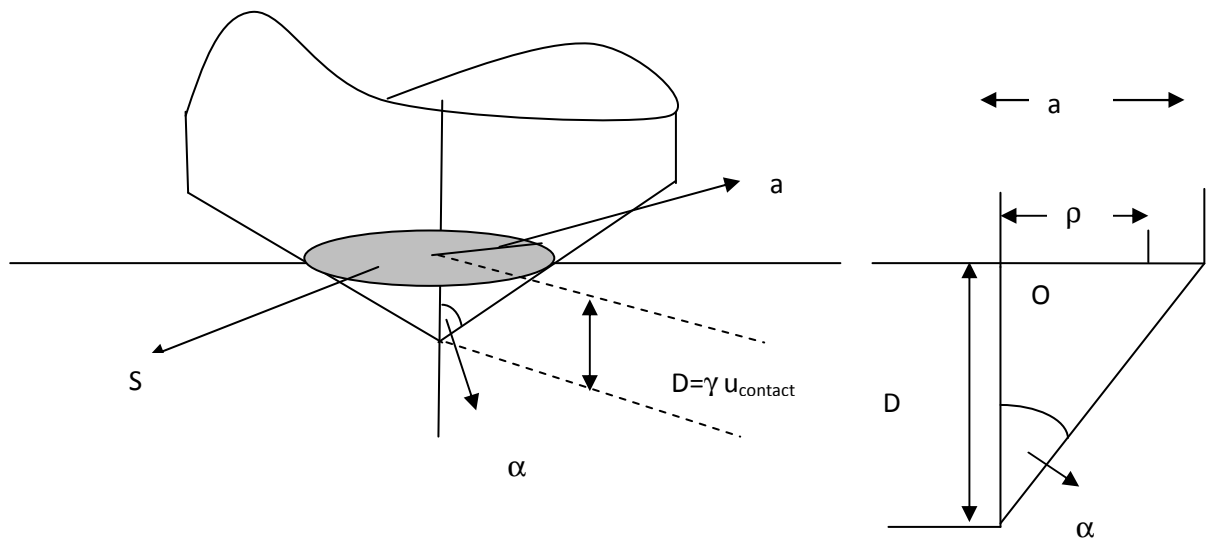


Figure2 : position du problème d'indentation :

- Détermination des paramètres géométriques, vue générale-
 - Détermination des paramètres selon profil

On peut alors calculer la pression, ou la charge sous l'indenteur.P.

✓ Pour un **indenteur à fond plat**, on trouve

$$P = \frac{4\mu a D}{1-\nu} = \frac{2EaD}{1-\nu^2} \quad (6)$$

avec D= la profondeur de l'empreinte, variant avec la longueur rho.

(c'est aussi la grandeur u_{contact})

a =rayon du cercle de contact.

μ =coefficient de Lamé= $E/2(1+\nu)$

✓ Pour un **indenteur conique**, on trouve

$$P = \frac{4\mu}{\pi(1-\nu)\tan\alpha} D^2 = \frac{2E}{\pi(1-\nu^2)\tan\alpha} D^2 \quad (7)$$

❖ Apport de Stilwell et Tabor

L'apport de ces deux auteurs réside dans la mise en évidence expérimentale de la relation entre pression moyenne et dureté Meyer. Ainsi si l'on considère que $H_M = \sigma_{\text{moyenne}} = P/A_p$ où A_p est l'aire projetée et P la charge appliquée normalement sur la surface, nous trouvons avec les notations de la figure 3 que :

$$A_p = \pi u^2 (\tan \alpha)^2$$

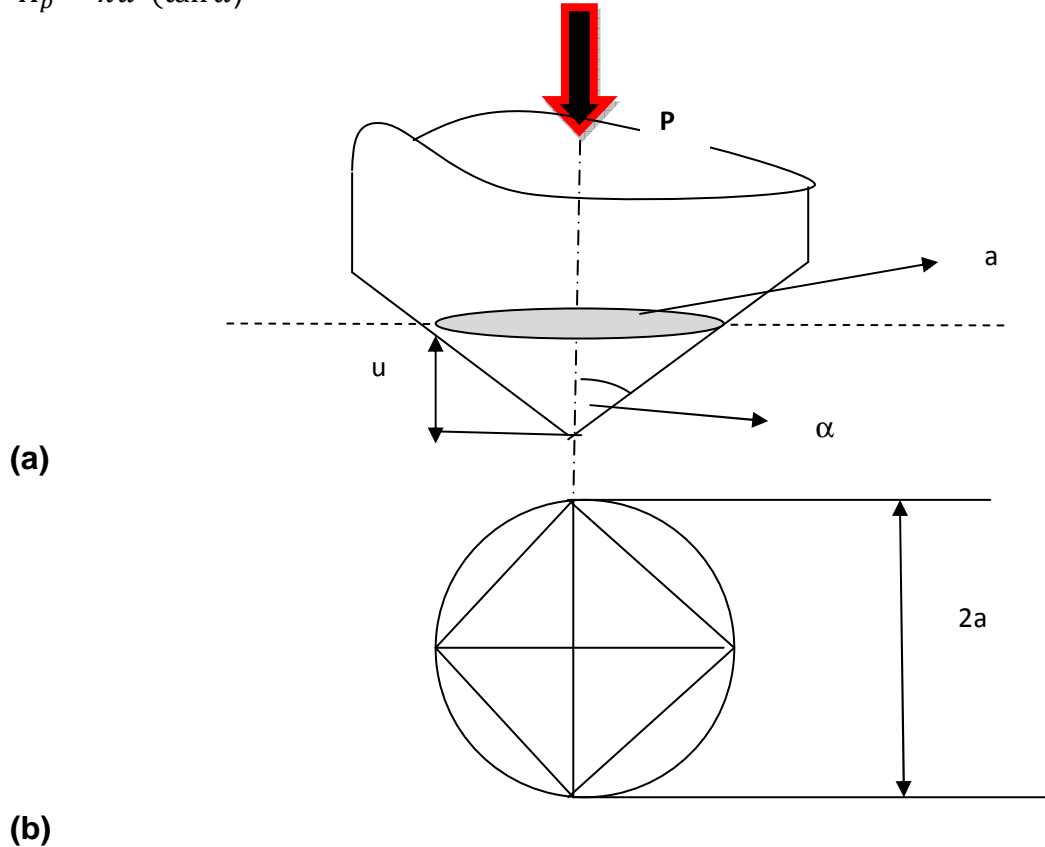


Figure3 : (a) position du problème ; (b) lien entre cône équivalent et empreinte Vickers

Comme $H_M = \frac{P}{\pi u^2 \tan^2 \alpha}$ et en reprenant **(7)**, alors $H_M = \frac{2E}{\pi^2(1-\nu^2)\tan^3 \alpha}$, ce qui donne après quelques calculs la relation suivante :

$$p = \frac{E}{2(1-\nu^2)\tan \alpha} \quad \text{(8)}$$

On retrouve ainsi le problème appliqué à notre cône la pression moyenne p vaut alors $P/\pi a^2$ (surface du cercle de contact), et **(8)** devient :

$$P = \frac{\pi a^2 E}{2(1-\nu^2)} \tan \alpha \quad \text{(9)}$$

Remarque : on retrouve (9) en remplaçant $D=(\pi/2)a \tan \alpha$ dans (7)

La deuxième observation expérimentale établie aura des répercussions importantes durant plusieurs décennies. **Le recouvrement latéral peut être négligé devant le recouvrement axial.** Le cercle de contact vaut toujours $2a$ de diamètre, quelque soit la nature du matériau du cône utilisé, ce qui légitime l'hypothèse ci-dessus (même Sneddon fera abstraction en 1965 du recouvrement latéral alors qu'en 1951, il parlait des deux recouvrements).

❖ Apport de Lawn et Howes :

Nous voyons ici que l'approche purement élastique laisse de côté un aspect phénoménologique : **le recouvrement élastique lors de la décharge.** En effet, la théorie de l'indentation ne s'occupait plus que de la charge alors qu'un essai se résume à une phase de charge, de maintien à P_{\max} et une phase décharge.

Lawn et Howes vont contribuer à l'avancée du problème en essayant d'expliquer ce recouvrement élastique en termes de paramètres élasto-plastiques. Ils utilisent un facteur géométrique γ défini comme étant le rapport de la mesure du contact avec la surface non déformée soit

$$\gamma = \frac{u}{u_{\text{contact}}}$$

A la fin de charge, nous sommes à $P=P_{\max}$ et on considère que la surface est déformée comme un ressort bandé. Lorsque la décharge est finie, la hauteur traduisant la surface déformée correspond à la hauteur de recouvrement élastique. Tout revient à relâcher la pression sur un ressort précontraint pour qu'il revienne à l'état de repos. Il en résulte une mesure de cette relaxation axiale.

On la notera u_{re} . Lorsqu'on est à P_{\max} , la hauteur vaut $u_{\max} = u_t$

- Pour u_t , on a :

$$P = \left[H \left(\frac{2}{\gamma_H^2} \tan^2 \alpha \right) \right] u_t^2 \quad (10)$$

- Pour u_p , on a :

$$P_{résiduelle} = \left[\frac{E}{2(1-\nu^2)} \frac{2}{\gamma^2} \tan \alpha \right] u_p^2 \quad (11)$$

La relaxation des contraintes résiduelle sous l'indenteur, peut être vue comme une force P_E agissant sur la surface exempte de précontraintes, mais du fait des précontraintes, elle correspond à une force $P_{rés}$, que nous devons soustraire, ce qui donne une force P correspondant au recouvrement élastique:

$$P = P_E - P_r$$

$$\text{soit } P = \left[\frac{E}{2(1-\nu^2)} \frac{2}{\gamma_E^2} \tan \alpha \right] (u_t^2 - u_p^2) \quad (12)$$

Remarque :

$$\gamma_E \approx \frac{\pi}{2}$$

Au sens de Love et Sneddon, le coefficient γ_E vaut $\pi/2$, pour Lawn et Howes ce facteur est voisin de cette valeur ce qui conduit à une surestimation.

❖ Apport de Loubet

Le principal but de Loubet sera de faire un lien entre les théories élastiques et plastiques existant pour des matériaux. Il veut caractériser un matériau **homogène** qui est régi par un régime d'élastoplasticité.

La base de son approche est de prendre en compte l'effet du bourrelet qui n'est pas négligeable et qui introduit dans la mesure de la diagonale une surestimation qui en élasticité pure conduit à : $2a = d = 7u_{\text{contact}}$ (13)

Cette formule résulte d'une considération géométrique de l'empreinte comme nous le montre la figure 4 :

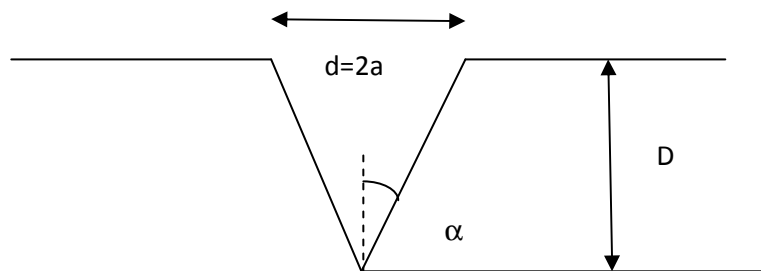


Figure 4 : données géométriques permettant de calculer la relation $2a=7D$ Car $\alpha=74.05^\circ$ (demi-angle entre faces opposées), donc $\tan \alpha=7/2=a/D$

Et il trouve que $u_{\text{bourrelet}} = \frac{d}{7} - D$ (14)

En reprenant les résultats de Stilwell et Tabor (on a le diamètre d qui ne varie pas avec la charge), on arrive au résultat suivant selon les notations de la figure 5 :

$$\tan \alpha' = \frac{u_p}{D} \tan \alpha$$

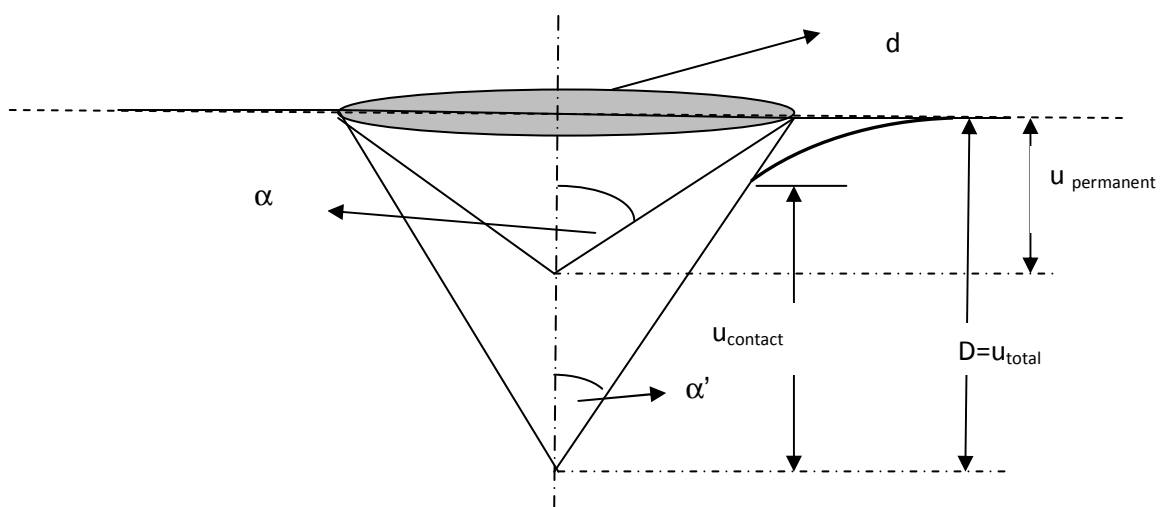


Figure 5 : notations pour l'expérience de Stilwell et Tabor

1.2.2 Nouvelle approche

En 2002, l'usage du microscope à force atomique (AFM) est plus fréquent car les échantillons arrivant au laboratoire sont de plus en plus des couches minces ou des fibres optiques. La caractérisation mécanique des échantillons étant toujours d'actualité, il parut naturel d'associer un duromètre avec l'AFM. L'idée consistait ensuite à utiliser la fonction « section » des outils de traitement de l'image acquise par le microscope après indentation Vickers. On pouvait alors inclure sur le profil obtenu les résultats d'élasticité et d'indentation que l'on a vus dans le chapitre précédent. Résumons sur le profil d'une empreinte (cf. Figure 7) les principales caractéristiques qu'on va utiliser par la suite dans le manuscrit.

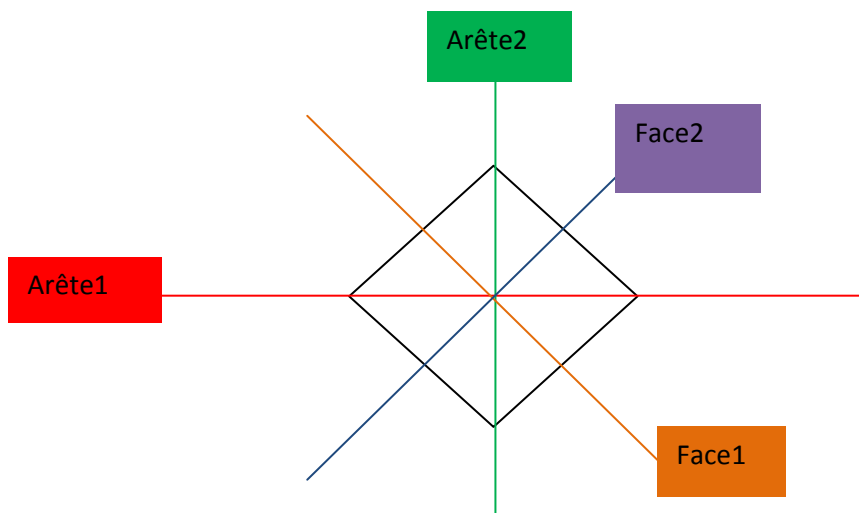


Figure 6 : désignation des noms des arêtes et des faces

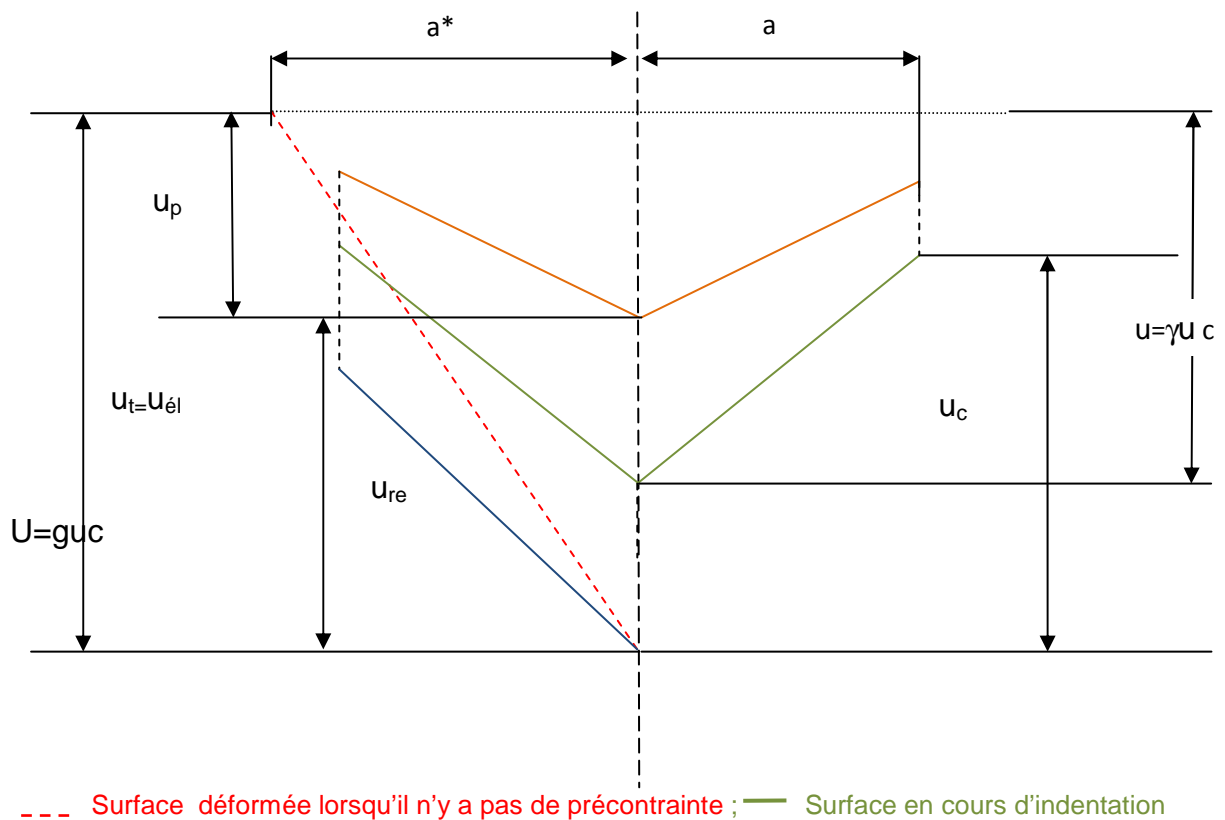


Figure 7 : données caractéristiques pour une empreinte Vickers

On part de la formule de Sneddon correspondant à un cône. Nous avons trouvé la relation entre p et la dureté Meyer soit **(8)**. C'est la raison pour laquelle on appelle cette formule, formule de Stilwell/Tabor.

On utilise la relation géométrique définissant un facteur γ

En voyant qu'on définit par rapport à u_{totale} d'après **[5]** (soit $u_{élastique}$ (voir figure 7)), alors $P = \frac{E \tan \alpha}{\gamma^2 (1-\nu^2)} u_{élastique}^2$, soit

$$\left(\frac{E}{\gamma^2}\right)_{S.T} = \left[\frac{1-\nu^2}{\tan\alpha}\right] \left[\frac{1}{u_{\text{élastique}}^2}\right] P \quad (15)$$

Ainsi nous avons trouvé une première relation modifiée.

Le facteur γ traduit un effet «pile-up» ou « sinking--in» de la surface semi-infinie élastique déformée après indentation [8].

On part de (12) et comme $\gamma = \gamma_E$, il nous reste à remarquer que

$$\begin{aligned} u_t^2 - u_p^2 &= (u_t + u_p)(u_t - u_p) \\ &= (2u_t - u_{re})(u_{re}) \quad \text{car } u_{\text{totale}} = u_p + u_{re} \end{aligned}$$

alors $P = \left[\frac{E}{(1-\nu^2)} \frac{1}{\gamma^2} \tan\alpha\right] * (2u_t - u_{re})(u_{re})$, soit

$$\left(\frac{E}{\gamma^2}\right)_{L.H} = \left[\frac{(1-\nu^2)}{\tan\alpha}\right] \left[\frac{1}{(2u_t - u_{re})(u_{re})}\right] P \quad (16)$$

La deuxième formule est mise à jour. On la note Lawn .Howes à cause des résultats obtenus grâce à [6]

Remarque : la notation de Lawn et Howes indique que Z_E correspond à une surface n'ayant aucune précontrainte, donc elle est libre et dans cette hypothèse $Z_E = u_{\text{totale}} = 2a/7$.

On sait que

$$\pi a^2 = \frac{d^2}{2}$$

avec a = rayon de la surface de contact

d = la diagonale du Vickers.

On trouve alors une relation entre a et d mais a et u_{contact} sont liés par $a = (\tan\alpha)u_{\text{contact}}$ et $u_{\text{contact}} = \frac{u_t}{\gamma}$ donc

$$a = \frac{u_t}{\gamma} (\tan \alpha)$$

Comme $d = \sqrt{2\pi} \frac{u_t}{\gamma} (\tan \alpha)$ et $h_e = \frac{u_{re}}{\gamma}$ (différence de hauteur entre u_{contact} et la surface non déformée), il nous reste juste à remplacer les termes dans la solution de Sneddon pour un poinçon plat, à savoir :

$$P = \frac{2E}{(1 - \nu^2)} a h_e$$

car Loubet considère que l'élasticité est uniquement créée par un poinçon plat

Finalement on trouve la dernière relation

$$\left(\frac{E}{\gamma^2} \right)_{L.S} = \left[\frac{1 - \nu^2}{\sqrt{2\pi} \tan \alpha} \right] \left[\frac{1}{u_t u_{re}} \right] P \quad (17)$$

Nous avons mis en évidence trois équations qui traduisent un comportement de matériau. Nous voyons que l'usage de ces deux instruments, à savoir le duromètre et l'AFM, que rien ne pouvait rapprocher, fait de cette méthode une approche originale de l'indentation. Le profil que nous étudions est obtenu par microscopie à force atomique, après avoir fait un traitement d'images sur l'image brute.

2. Géométrie tridimensionnelle de l'empreinte

Il existe plusieurs outils permettant de faire une reconstruction en 3D. nous aurons besoin d'information dans le plan (X, Y) et dans le sens Z afin de déterminer les propriétés mécaniques élastiques à partir d'une petite empreinte (afin d'éviter que la fissuration ne vienne perturber la réponse élastique du matériau). Il faudra alors avoir une grande résolution de l'appareil de mesure. Parmi les candidats possibles, nous choisirons la microscopie à force atomique, notée par la suite AFM

2.1 Principe de l'AFM

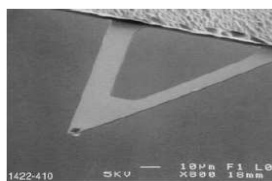
Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant

l'implantation de la pointe sur un bras de levier, comme on le voit sur la figure 8, nous comprenons qu'en fonction des forces attractives, répulsives, ou de contact, le bras de levier va plus ou moins fléchir en fonction de sa constante de raideur K.

Les caractéristiques de la pointe utilisée sont données ci-dessous :

Spring Constant (k)	0.58, 0.32, 0.12, 0.06 N/m ^a
Nominal Tip Radius of Curvature	20 - 60 nm
Cantilever Lengths	100 & 200 μm
Cantilever Configuration	V-shaped
Reflective Coating	Gold
Sidewall angles	35° on all 4 sides

a. Calculated spring constant values are based on the 0.6μm silicon nitride thickness; however, this value can actually vary from 0.4μm to 0.7μm. Thickness is cubed in the spring constant calculation, thus, actual values can vary substantially.



Four silicon nitride cantilevers showing spring constants (N/m)^a

Figure 8 : caractéristiques d'une pointe standard utilisée en AFM

Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple (Figure 9) : un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du cantilever et capté par une photodiode dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm [9].

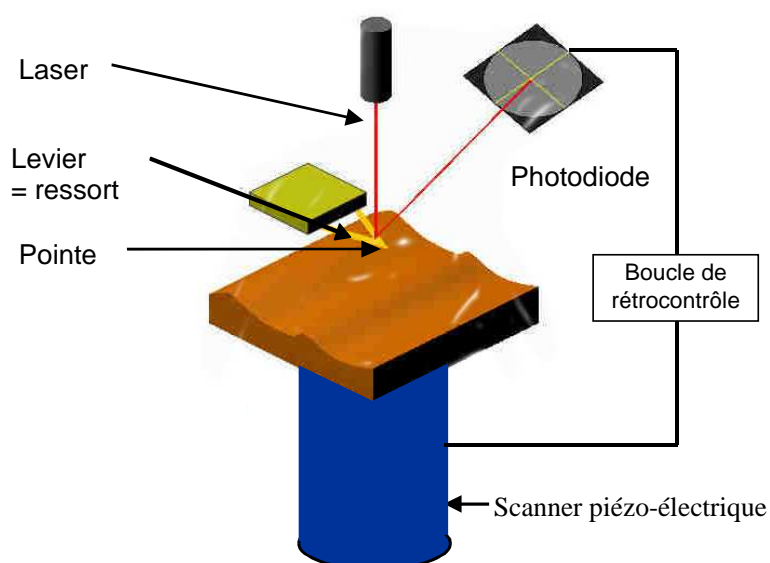


Figure 9 : Principe de l'AFM

Cette photodiode est composée de 4 quadrants de façon à décomposer les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface.

Il existe deux modes d'obtention de l'image brute.

- dans un premier cas (L2PIC), l'échantillon à étudier est placé sur le scanner qui est composé de trois cales piézo-électriques. Deux de ces cales assurent le balayage de l'objet selon les axes x et y et la troisième permet les mouvements suivant l'axe z. Les mesures des déplacements obtenus avec ces matériaux piézo-électriques ont une précision théorique de l'ordre de 10^{-10} m. Les principaux problèmes liés aux cales piézo-électriques résultent de phénomènes d'hystérésis et de non-linéarité de la relation déformation-tension sur l'ensemble du domaine d'utilisation de la cale. Afin de pallier ces limitations, le scanner est régulièrement étalonné à l'aide de réseaux de tailles connues.
- dans un deuxième cas (LARMAUR) l'échantillon est fixe et c'est le cantilever qui est relié au tube piézo-électrique, l'animant d'un mouvement X, Y et Z. Le tube peut se déplacer sur une course maximale de $100\mu\text{m}$ suivant X et Y. Selon Z, nous avons au maximum $8\mu\text{m}$. L'incertitude sur le déplacement est inférieure à 1%.

La déflexion du bras de levier est là encore mesurée par une diode photo détectrice à quatre cadrans.

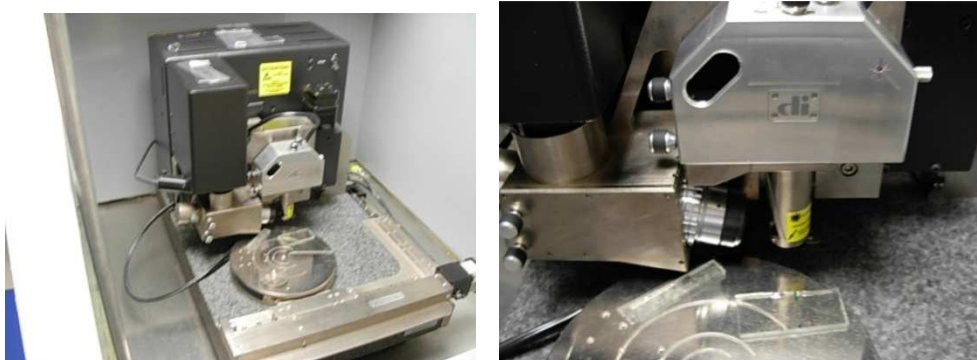


Figure 10 : vue du système complet de notre AFM Dimension 3100.

Un système optique donne un champ de vision de 180 μm à 800 μm . Ceci nous permet d'engager la pointe avec une précision de 300nm, d'où les difficultés que nous avons parfois rencontrés pour retrouver une empreinte d'indentation de 10g !!!

Le moteur pas à pas permet un débattement maximal de 120mm selon X et 100mm selon Y.

Quel que soit le type d'AFM, les interactions entre la pointe et l'objet génèrent des forces de contact qui sont à la source des déflexions du levier que l'on mesure à l'aide de la photodiode. En ajustant la hauteur de la cale piézo-électrique on peut conserver une déflexion constante et donc une force de contact constante. Ceci s'effectue au moyen de la boucle de rétrocontrôle qui relie la photodiode au scanner.

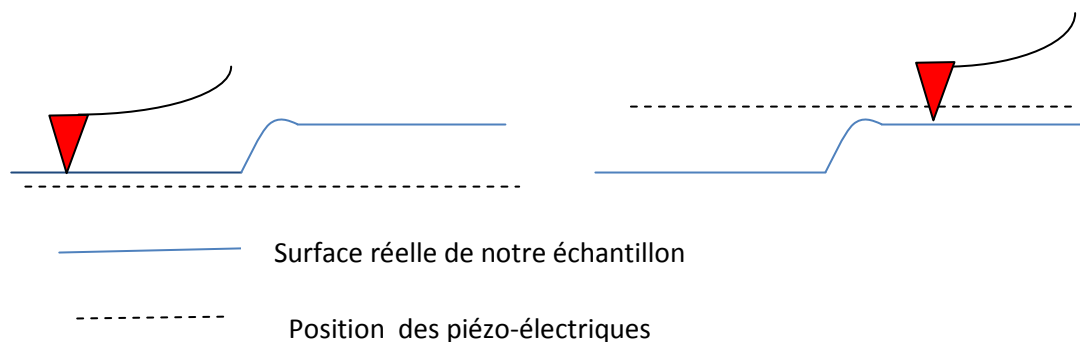


Figure 11: Acquisition des images en mode contact.

L'acquisition en continu des déplacements de la cale piézo, nous donne la topologie tridimensionnelle de la surface, et donc une image brute.

2.2 Traitement de l'image brute

Une image brute doit être nécessairement travaillée pour les raisons principales suivantes :

- La surface plane de l'échantillon n'est pas strictement perpendiculaire au tube piézo électrique.

- Les mesures de profondeur d’empreinte sont effectuées à partir d’une surface de référence d’altitude zéro.

Notre objectif est de répondre aux questions suivantes :

- **Où et comment trouver notre plan de référence ?**
- **Comment être certain que l’on ne va pas modifier nos mesures après traitement ?**

Cela revient à trouver un protocole de traitement exploitable pour notre empreinte.

Deux procédures de traitement sont proposées avec les AFM utilisés

- Flatten

L’opération « flatten » se résume à ôter à chaque ligne un polynôme moyen d’ordre 0, 1,2 et 3. Nous résumons dans le tableau 2 l’action et l’effet sur l’image brute de l’opération « flatten ».

	Action entre lignes	Effet sur topologie
Flatten ordre 0	offset	Oui/Non
Flatten ordre 1	tilt	Oui/Non
Flatten ordre 2	Courbure en U	Oui/Non
Flatten ordre 3	Courbure en S	Oui/Non

Tableau 2 : action et effet du traitement « flatten » selon l’ordre

Remarque : la réponse Oui/Non nécessite une explication.

Le flatten n’a aucun effet sur la topologie si :

- *on est certain que ses faces d’échantillons sont bien parallèles entre elles.*

- si j'exclue toute « perturbation » dans l'image (exemple, pour nous l'empreinte). Nous devons exclure tout la bande de largeur la taille de l'empreinte.

- o Plane fit

La fonction « planefit » enlève les courbures ou les inclinaisons des images. Par ajustement polynomial sur l'ensemble de l'image (ou de certaines zones) en soustrayant ce polynôme à l'image brute Le calcul est basé sur la théorie des moindres carrés.

Le « planefit » ressemble au « flatten » par son traitement mathématique mais sa principale différence consiste à soustraire à chaque pixel le plan moyen, estimé à partir de l'image brute tel que :

$$Z_{\text{planefit}} = Z_{\text{brute}} - \langle \text{équation du plan} \rangle$$

Nous résumons l'action et l'effet du « planefit » sur une image brute selon l'ordre du polynôme que l'on soustrait à chaque pixel dans le tableau 3 :

	Action	entre	Effet	sur
	lignes		topologie	
Plane fit ordre 0	offset		Non	
Plane fit ordre 1	tilt		Non	
Plane fit ordre 2	Courbure en U		Oui/Non	
Plane fit ordre 3	Courbure en S		Oui/Non	

Tableau 3 : Action et effet du traitement « planefit » selon l'ordre du polynôme

Remarque : pour la réponse « Oui/Non », il suffit de lire les interprétations que l'on fait pour le traitement « flatten ».

En annexe 2, on montre que le traitement efficace se résume à faire un flatten d'ordre 1 sur l'image entière avec exclusion de l'empreinte, suivi d'un plane fit d'ordre 1 sur les zones « planes » sélectionnées loin de l'empreinte.

Il nous reste à voir s'il y a un effet de la taille de l'empreinte relativement à la taille de l'image, sur le protocole. Ce que l'on veut quantifier est l'importance de la surface et du nombre de zones planes qu'on sélectionne pour agir sur la détermination de notre plan de référence.

Afin d'y répondre nous avons pris une succession d'images dont on a fait varier deux paramètres :

- la taille de l'image entière
- la charge appliquée sur une même taille d'image

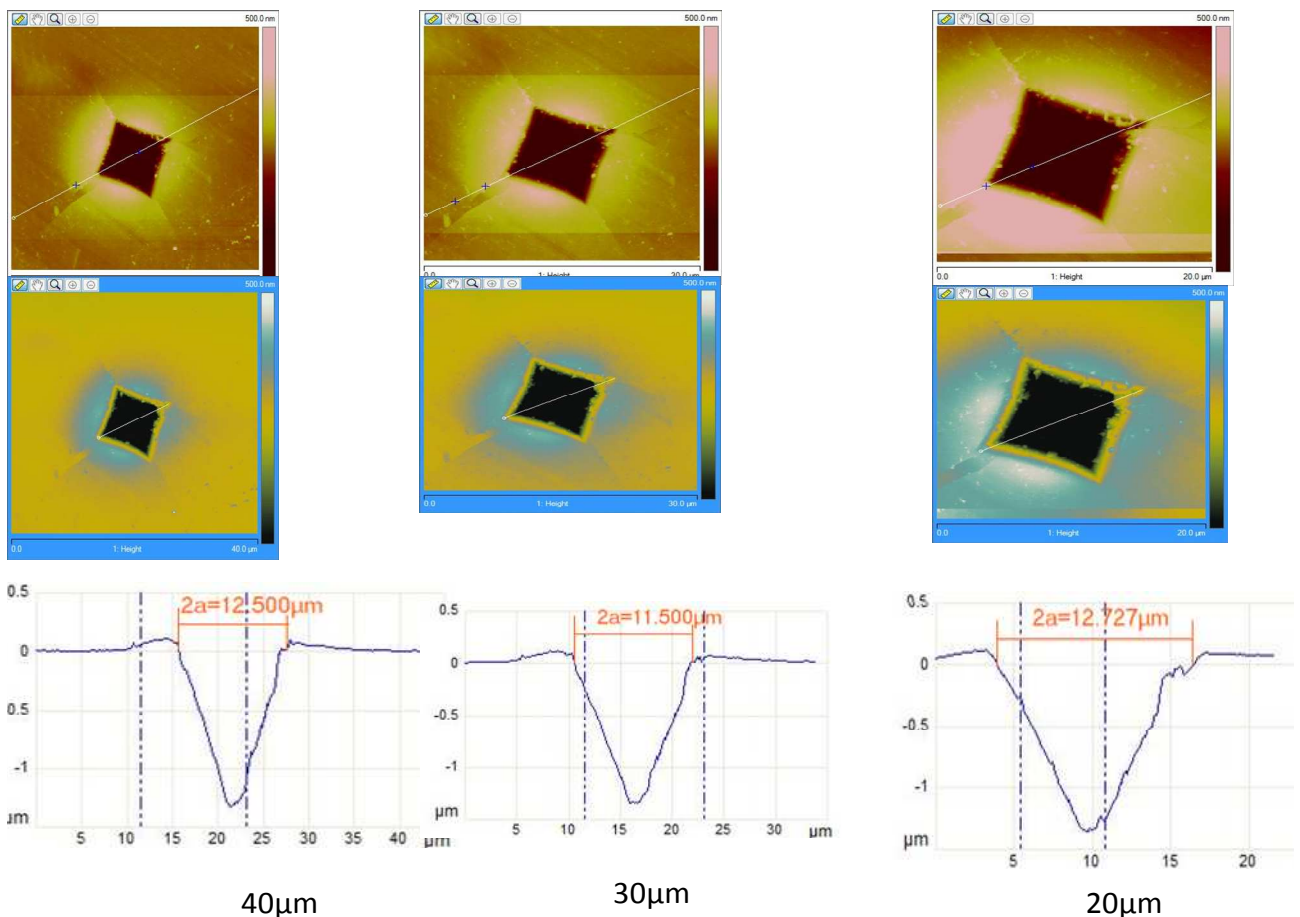


Figure 12 : influence de la taille de l'image (charge constante, $m=100g$)

Taille de l'image (μm)	de grandeur lue sur l'image (μm)	grandeur lue sur le profil (μm)	% erreur
40	12,6	12,5	0,79
30	13,53	11,5	15,0
20	13,67	12,727	6,89

Tableau 4 : résultats de l'influence de la taille de l'image sur l'erreur que l'on fait sur le traitement de l'image

Au vu de ces profils et images, on peut dire que :

Plus la taille de l'image est grande, moins on fait d'erreur entre la lecture sur l'image brute et celle qui a subi le protocole de traitement

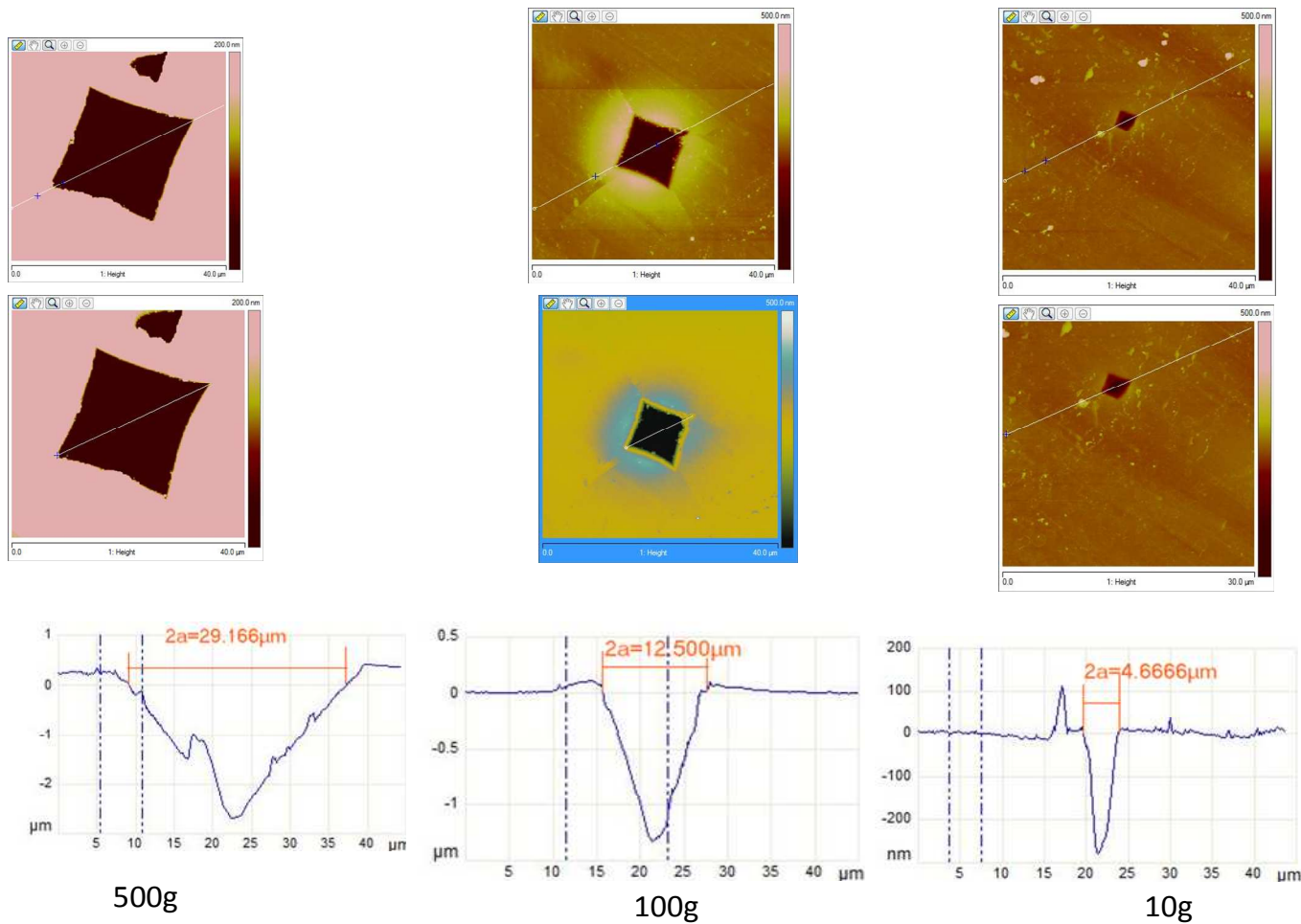


Figure 13 : influence de la charge (la taille d'image est constante, =40μm)

charge (g)	Grandeur lue sur l'image (μm)	grandeur lue sur le profil (μm)	% erreur
10	3,72	3,06	17,7
100	12,6	12,5	0,79
50g	29,3	29,2	0,56

Tableau 5 : résultats de l'influence de la charge sur l'erreur que l'on fait sur le traitement de l'image

Comme précédemment, on peut dire que :

Plus la charge est grande moins on fait d'erreurs entre l'image brute et l'image traitée.

Pour notre cas d'étude, on doit travailler à des charges très faibles car on veut éviter que des phénomènes de fissuration viennent occulter des résultats en élasticité.

Dans la suite du travail, on prendra une charge de 10g

Pour obtenir une courbe d'optimisation, on mesure sur l'image brute la diagonale et sur le profil le diamètre de l'empreinte. On obtient le tableau suivant :

taille de l'image (μm)	grandeur lue sur l'imag (μm)	grandeur lue sur profil (μm)
5,00	4,32	3,78
10,0	4,11	3,98
20,0	3,91	3,87
30,0	3,89	3,36
40,0	3,71	3,64

% surface occupée par empreinte	% erreur sur image brute	% erreur sur profil
46,0	13,6	24,4
13,8	58,9	60,1
3,50	80,4	80,6
1,55	87,0	88,7
0,88	90,7	90,8

Tableau 6 : données permettant de calculer une taille optimale

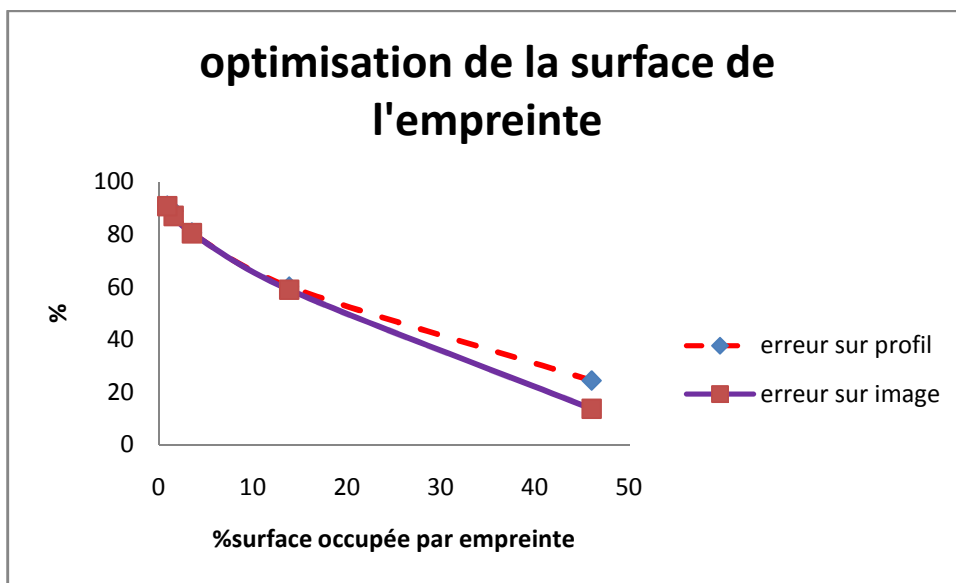


Figure 14 : méthode d'optimisation de la taille d'image par rapport au diamètre de l'empreinte

Il y a similitude d'erreur entre l'empreinte et la taille de la fenêtre pour un pourcentage d'empreinte allant de 0% (pas d'empreinte) jusqu'à 14% (au-delà de ce pourcentage d'occupation de l'empreinte dans l'image, il y a divergence), ce qui correspond à un ratio de taille d'image qui vaut 2,4 le diamètre de l'empreinte (en prenant le cône équivalent).

Comme le diamètre moyen, pour une charge de 10g, vaut 3,73 μm , alors on trouve une taille d'image qui vaut 8,95 μm , on prendra alors une taille minimale d'au moins 10 μm .

Remarque : A partir de cette valeur minimale, toute taille supérieure sera acceptable (en accord avec notre observation à charge constante et une règle empirique qui dit de prendre 4 fois la taille de l'empreinte comme taille d'image). On prendra 15 μm , par la suite.

Chapitre 2 : Indentation instrumentée

1. Principe de fonctionnement

Le nanoindenteur utilisé est le nano indenteur XP de chez MTS.

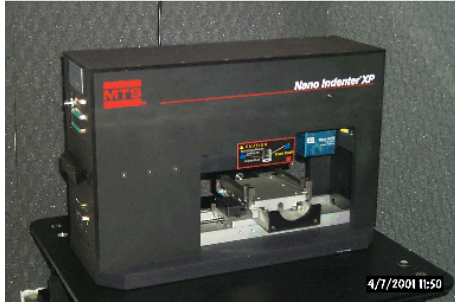


Figure15: photographie du Nanoindenteur XP

Le schéma de principe de l'appareil est présenté dans la figure 16. La pointe d'indentation est maintenue sur une colonne supportée par des ressorts de maintien.

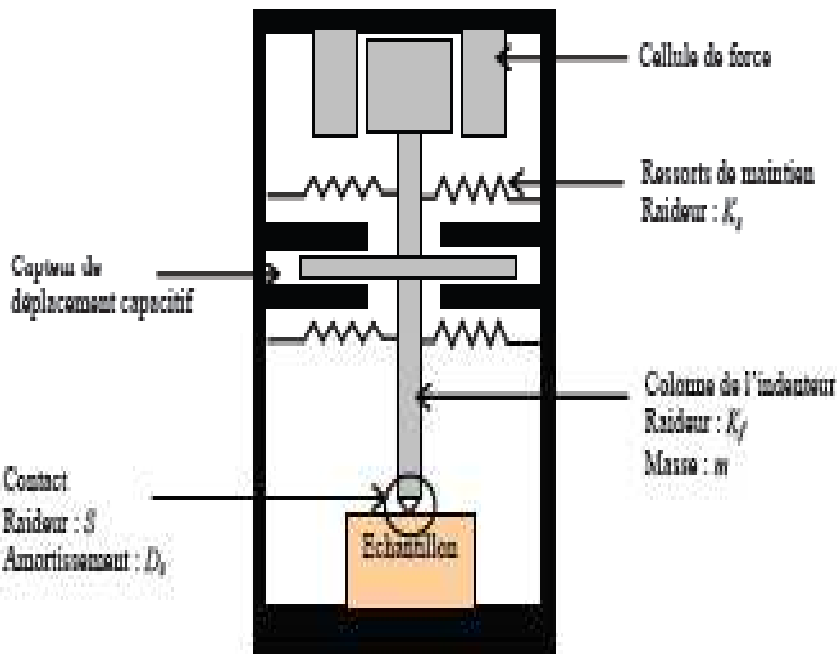


Figure 16 : schéma de principe du nanoindenteur XP

Les données brutes, de force et de déplacement, recueillis par la machine, notée respectivement F et z , doivent être corrigées pour tenir compte de la raideur

des ressorts de maintien K_s et de la raideur de la colonne K_f dont les valeurs sont calibrées par le constructeur. Le bâti est lui considéré comme parfaitement rigide, mais un facteur correctif peut être introduit si nécessaire. Pour calculer la force réelle appliquée à l'échantillon P , il faut donc retrancher à F la force imposée par les ressorts de maintien.

$$P \text{ est défini comme: } P = F - zK_s \quad (18)$$

Le déplacement h de l'indenteur dans l'échantillon est obtenu en retranchant à z , la perte élastique de la colonne sous charge ainsi que le déplacement éventuel de la surface dû à la dilatation thermique :

$$h = z - \frac{F}{K_f} - V \quad (19)$$

où V est la vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon due à la dérive thermique et t la durée totale de l'essai.

L'enceinte du nanoindenteur n'étant pas contrôlée en température, la dérive thermique est systématiquement mesurée au début et à la fin de l'essai. Une valeur maximale de dérive thermique, au-delà de laquelle l'essai ne démarre pas, doit être fixée pour chaque série de mesure. Cette valeur est couramment choisie égale à 0,05 nm/s. La dérive thermique mesurée à la fin de l'essai, est utilisée pour corriger les valeurs de pénétration suivant l'équation (19).

Les courbes force-déplacement sont construites à partir de ces valeurs corrigées P et h .

2 .Analyse de la pente à la décharge

Oliver et Pharr ont proposé une méthode d'analyse de ces courbes Nous résumons sur la figure 17 les principales données nécessaires à l'utilisation de leur modèle [10,11].

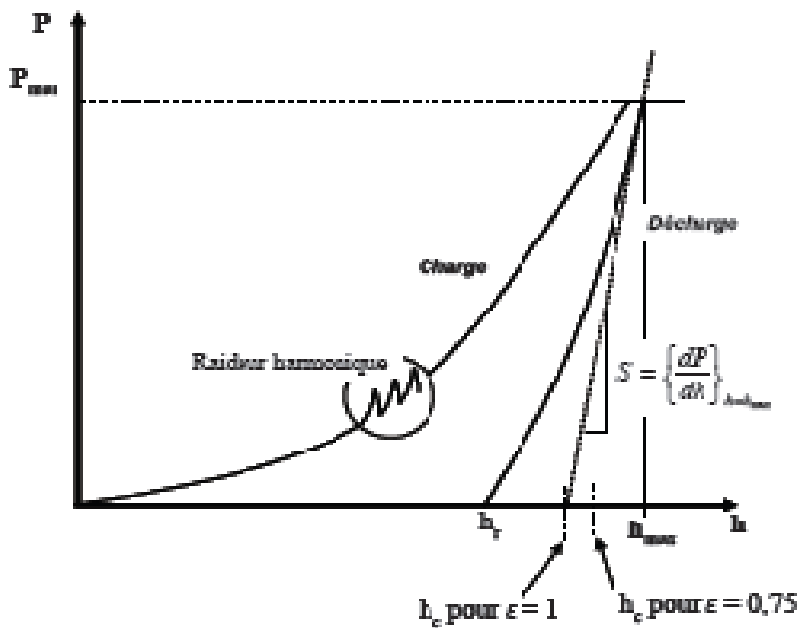
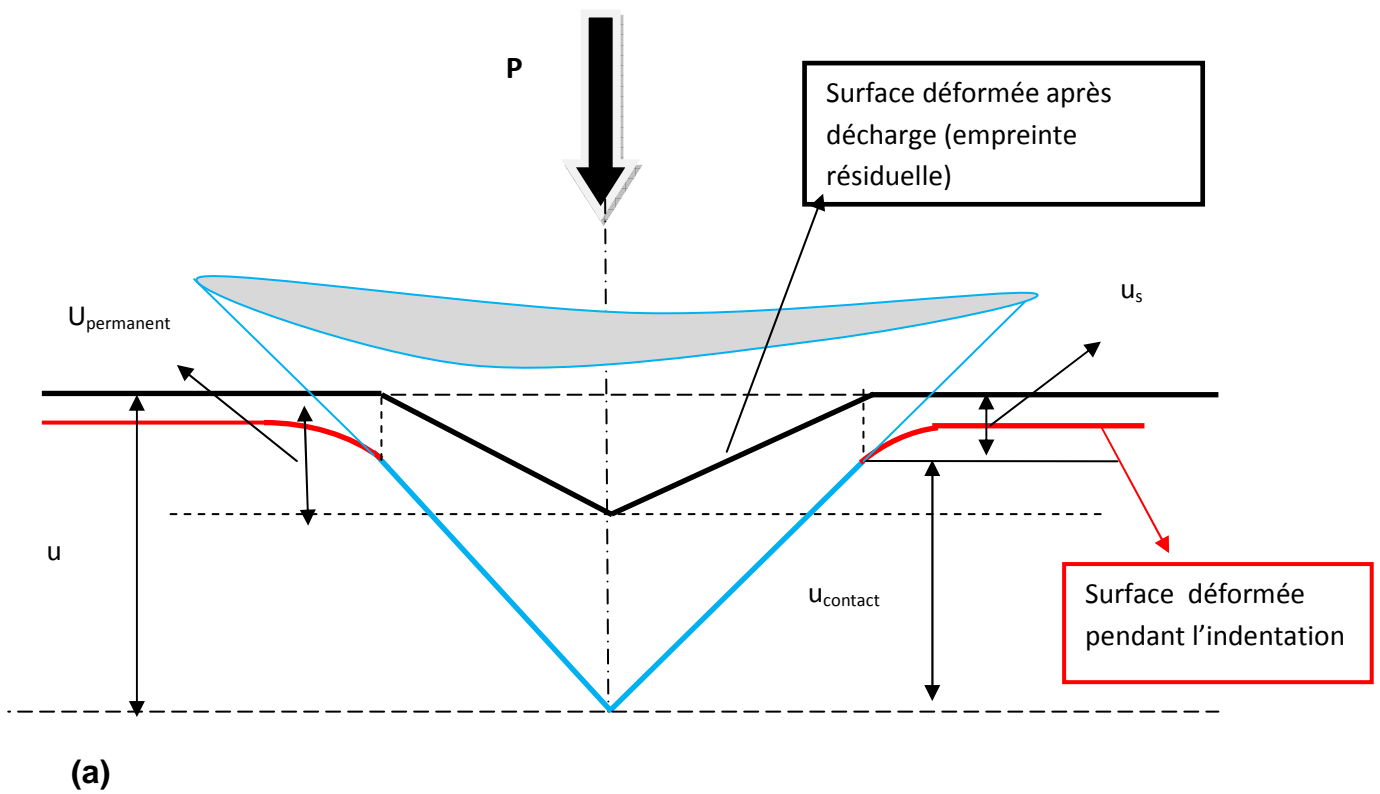


Figure 17 : données utiles pour le modèle d'Oliver et Pharr :

- Données géométriques sur profil d'empreinte (a)
- Courbe force -déplacement et grandeurs utilisées dans l'analyse mécanique (b)

Ce que l'on peut déterminer avec l'essai de nanoindentation, est donc :

- Le déplacement u en fonction de P
- La profondeur rémanente $u_{\text{permanent}}$

Le calcul de l'aire de contact se faisait avec deux hauteurs particulières, à savoir u_{max} et $u_{\text{permanent}}$.

$$\text{On a } u = u_{\text{contact}} + u_s$$

avec u_s représentant la différence entre la surface et la limite de contact. Ce terme caractérisant une grandeur élastique évolue pendant l'essai, d'où la difficulté pour la déterminer.

Doener et Nix [12] ont proposé une solution en considérant que la courbe de décharge est linéaire (poinçon plat) et extrapolent la mesure de u_{contact} en considérant cette partie linéaire soumise à une force nulle. Oliver et Pharr vont s'en inspirer pour proposer une mesure de u_s à partir de P_{max} et de la raideur $S = (dP/du)_{P_{\text{max}}}$ en l'affectant d'un coefficient correcteur ε . On a alors :

$$u_s = \varepsilon \frac{P}{S} \quad (20)$$

avec $\varepsilon=1$ (indenteur plat), 0.727 (indenteur conique).

Cependant ces travaux ne satisfont pas Oliver et Pharr qui vont retravailler leurs équations en prenant compte le fait que le bourrelet affecte l'aire de contact. La détermination de S sera reprise par ces derniers. Loubet [13] et Doener et Nix considèrent que l'aire de contact reste constante au début de la décharge, ceci sera réfuté par Oliver et Pharr et ils considéreront qu'une loi puissance peut traduire une courbe de décharge. En dérivant cette loi pour $u=u_{\text{max}}$, on trouve S qui vaut :

$$S = m\alpha(u_{\text{max}} - u_{\text{permanent}})^{m-1} \quad (21)$$

La dureté redevient alors $H = P_{\max} / A(u_{\text{contact}})$; on doit tenir compte de la déformation de la pointe qui agit sur le module apparent E_r , défini par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_{\text{ind}}^2)}{E_{\text{ind}}} \quad (22)$$

avec E_{ind} et ν_{ind}^2 caractérisant respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur.

On détermine E_r par la relation de Sneddon appliquée à un indenteur fond plat

$$S = 2a \frac{E}{1-\nu^2} \quad (23)$$

avec a = rayon de contact, calculé à $P = P_{\max}$ et vaut $a = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$

On trouve finalement :

$$E_r = \sqrt{\frac{\pi}{A(u_{\text{contact}})} \frac{S}{2\beta}} \quad (24)$$

β est un facteur qui prend en compte la non axisymétrie du problème lorsqu'on indente avec un indenteur pyramidal.

On résume la méthode d'Oliver et Pharr sur la figure 18.

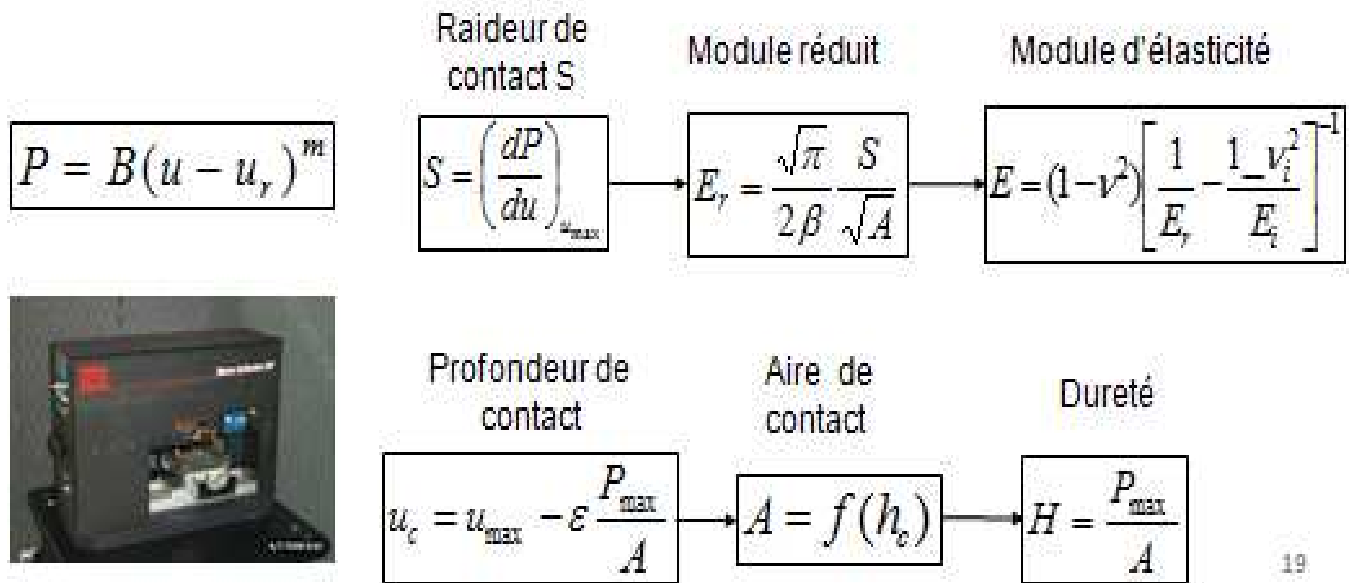


Figure 18 : résumé de la méthode d'Oliver et Pharr pour le calcul de E et de H .

3. Analyse de la mesure de raideur en continu

Nous utiliserons, dans notre partie sur les résultats, la méthode de la CSM (Continuous Stiffness Measurement) qui est une réponse à une interrogation d'Oliver et Pharr en 1992 (mesure de la raideur en continu). Le principe de cette fonction est une oscillation harmonique de quelques nanomètres d'amplitude appliquée à l'indenteur pendant la phase de chargement

Comme la plupart des équipements, le *Nanoindenteur XP* possède la fonction de mesure de la raideur en continu. Pour comprendre le principe de la mesure, le nanoindenteur doit être considéré comme un oscillateur harmonique, schématisé par l'ensemble de ressorts et d'amortisseurs présenté dans la figure19.

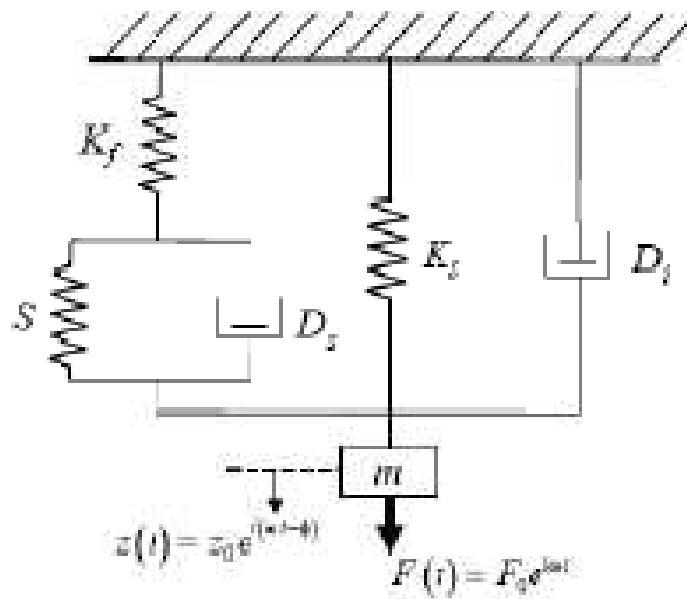


Figure 19 : Schéma du nanoindenteur en tant qu'oscillateur harmonique

La colonne, de masse m et de raideur K_f , qui supporte la pointe Berkovich, est maintenue par une série de ressorts de raideur K_s . Le contact avec l'échantillon est représenté par le ressort S et l'amortisseur D_s .

La machine possède également son propre amortissement nommé D_i . Tout au long de la phase de pénétration dans l'échantillon, la colonne est excitée par une force sinusoïdale d'amplitude F_0 et de pulsation ω . La jauge de déplacement mesure l'amplitude d'oscillation de la colonne z_0 ainsi que le déphasage ϕ provoqué par l'amortissement de l'échantillon et de la machine. La raideur globale équivalente K du dispositif est donnée par la relation suivante :

$$K = \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{K_f} \right)^{-1} + K_s \quad (27)$$

K peut être calculé en résolvant une équation différentielle, ce qui donne :

$$K = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \cos\phi + m\omega^2 \quad (28)$$

Il est alors possible d'extraire la raideur de contact S connaissant les paramètres de l'appareillage K_f et K_s et m calibrés par le constructeur. Il est important de noter que les raideurs harmoniques utilisées dans les calculs (K_f , K_s , et S) augmentent continûment au cours de l'essai d'indentation du fait que l'excitation sinusoïdale est superposée au déplacement global de l'indenteur.

Nous disposons de la mesure u_{contact} , calculée à partir de $A(u_{\text{contact}})$.

Ceci est une donnée machine:

$$A(u_{\text{contact}}) = 23.6961u_{\text{contact}}^2 + 1086.45u_{\text{contact}} - 3500.21u_{\text{contact}}^{0.5} + 254.42u_{\text{contact}}^{0.25} + 2279.19u_{\text{contact}}^{0.125}$$

- Ces coefficients correspondent à l'étalonnage de notre indenteur dans un plot de silice fondue qui possède l'avantage d'être homogène, isotrope, de très faible rugosité, et de ne pas former de bourrelet lors de l'indentation. Le principe de la calibration est d'exprimer la fonction d'aire (aire de contact projetée en fonction de la hauteur de contact u_{contact}) sous la forme :

$$A(u_{\text{contact}}) = \sum_{n=0}^n C_n u_{\text{contact}}^{1/2^{n-1}}$$

- Les coefficients C_0 à C_n sont ajustés numériquement, par le logiciel, pour obtenir une courbe de module constant, égal à 72 GPa sur la silice fondue. Ces coefficients sont généralement au nombre de cinq, ce qui est suffisant pour représenter précisément la géométrie de la pointe.

Remarque : Pour un indenteur parfait, le premier coefficient vaut 24,56 et les autres sont nuls, ce qui permet de retrouver l'expression donnée par l'équation du Berkovitch. Il est important de noter qu'une telle écriture de la fonction d'aire ne provient d'aucune réalité géométrique, il s'agit d'un outil mathématique pour approcher au mieux l'évolution de l'aire de l'indenteur. On peut remarquer ici, une fois de plus, l'intérêt de la mesure de la raideur par CSM pour la calibration de la pointe. La procédure était beaucoup plus fastidieuse avant l'apparition de la CSM,

car elle nécessitait de réaliser de nombreux indents à différentes pénétrations pour extraire le module élastique et u_{contact} sur chaque courbe de décharge.

4. Comparaison des deux méthodes

Il sera intéressant de représenter sur la figure 20 les deux courbes correspondant :

- La courbe $A_c = 24.56 u_c^2$ selon la méthode d'Oliver et Pharr
- La courbe $A_c = f(u_c)$ obtenue par CSM

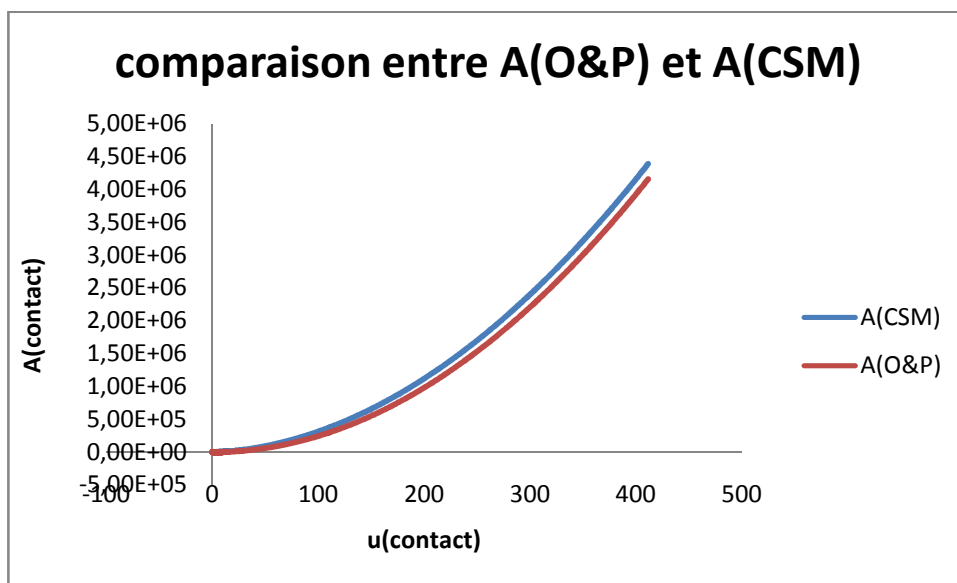


Figure 20 : on voit une légère surestimation de A_c par la méthode CSM par rapport à la méthode d'Oliver et Pharr

A chaque point d'enfoncement correspond une aire de contact entre indenteur et surface et on peut alors définir $\gamma_{\text{(contact)}}$ en chaque point :

On part de l'aire de contact, on connaît le module $E_{\text{réduit}}$ en chaque point, on affecte à β la valeur caractéristique du Bekovitch, et enfin à chaque point de la courbe de charge, on connaît la raideur S . Il est aisé après de calculer u_{contact} en partant de la détermination de cette fonction lors de la calibration de la pointe dans le plot de silice A partir de ces valeurs, nous pouvons appliquer nos formules et trouver un facteur correctif γ .

La détermination de ces coefficients permet également de prendre en compte l'arrondi de la pointe Berkovitch, mais à ceci près que cela vaut pour de la nanoindentation (quelques nano, voir pico newton !!). Dans nos calculs, donc l'ordre de grandeur est au moins 1000 fois plus grand, une détermination de l'aire de contact avec le premier coefficient C_0 sera suffisante pour trouver le module de Young.

Chapitre3 : Echographie ultrasonore

Les mesures de modules élastiques à température ambiante sont effectuées par échographie ultrasonore (cf. figure21).

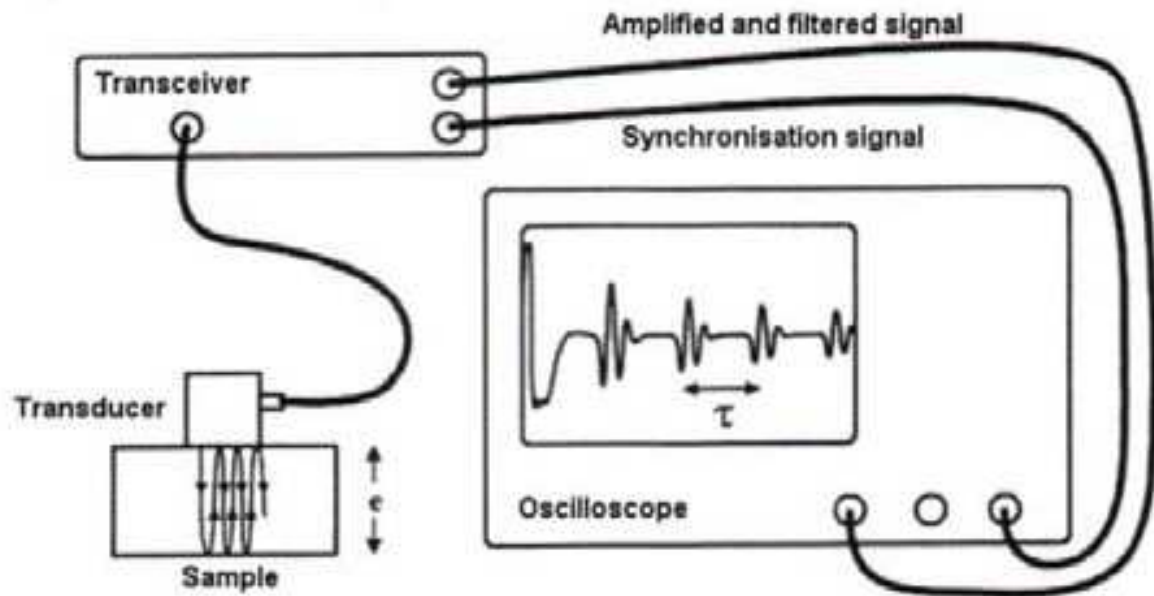


Figure 21: principe de fonctionnement des Ultrasons

L'appareil est utilisé en réflexion, et fonctionne en mode impulsion (excitation du transducteur par une impulsion électrique brève). Les transducteurs utilisés, à dioptré d'angle d'ouvertures faibles, ne génèrent pas d'ondes de surface. Par conséquent, le micro-échographe ne permet pas l'enregistrement de signatures acoustiques, de même que les images acoustiques (de surface ou en profondeur) sont réalisées exclusivement à partir de l'amplitude du signal reçu.

Les relations suivantes permettent de relier le signal reçu à l'épaisseur du matériau. La vitesse vaut alors

$$v = \frac{2e}{\tau}$$

avec e = épaisseur de l'échantillon (mesurée avec un palmer)

τ = temps de vol entre deux trains d'onde.

Remarque : On introduira les indices L et T aux deux vitesses correspondant respectivement aux vitesses longitudinale et transversale.

Il nous faut alors déterminer la masse volumique de nos échantillons (ou leur densité) afin d'accéder au module de Young en élasticité.

Tout le monde connaît cet exemple de collège : posons une masse de référence de 100 g dans un bécher sur une balance à fléau puis remplissons un même bécher sur l'autre plateau avec de l'eau jusqu'à ce que le fléau soit en équilibre. Ainsi, les deux produits pesés dans l'air ont le même poids. Plaçons ensuite la balance à fléau sous une cloche en verre et créons le vide; la balance penchera du côté du bécher contenant de l'eau, étant donné que l'eau du fait de son plus grand volume, déplace plus d'air et subit donc une poussée aérostatique plus forte. Dans le vide, cette poussée disparaît. Donc dans le vide, le poids de l'eau sur le côté droit est supérieur à 100 g.

	Poids de référence Eau	
Poids dans l'air	100 g	100 g
Masse volumique	8000 kg/m ³	1000 kg/m ³
Volume	12.5 cm ³	100 cm ³
Poussée aérostatique	15 mg	120 mg
Poids dans le vide	100.015 g	100.120 g

Tableau 7 : données relative à l'expérience de la masse de 100 g

Les mesures dans l'air et dans le solvant conduisent à deux équations qui permettent de calculer d selon l'équation suivante :

$$d = \frac{M d_{\text{solvant}} - m d_{\text{air}}}{M - m}$$

où M est la masse mesurée dans l'air (en mg),

m la masse mesurée dans le solvant (en mg).

d_{air} la densité de l'air ($d_{\text{air}}=1,2 \cdot 10^{-3}$) et d_{solvant} la densité du solvant.

En négligeant la densité de l'air, on utilise la formule suivante :

$$d = \frac{M}{M - m} d_{\text{solvant}}$$



Figure 22 : balance de pesée du laboratoire

Il devient alors possible de mesurer le module de Young en élasticité.

On prend :

$$E = \rho \left[\frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{\left(\frac{v_L^2}{v_T^2}\right) - 1} \right]$$

Le module de cisaillement est obtenu par :

$$G = \rho v_T^2$$

Enfin le coefficient de Poisson ν se déduit de la relation suivante :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$

La masse volumique est notée ρ .

Bibliographie partie 1 :

- [1] **J. BOUSSINESQ**, *Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1885.
- [2] **A.E.H. Love**, Boussinesq's problem for a rigid cone, *Quart. J. Math.***10**, (1939) 161.
- [3] **I.N SNEDDON**, *Fourier Transforms*, 450-461, Ed.Dover, (1951).
- [4] **I.N SNEDDON**, "The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile", *Int.J.Engineering.Sci.***3**, 47-57, (1965).
- [5] **N.A STILWELL/D.TABOR**, "Elastic recovery of conical indentation" physics and chemistry of Solids, Cavendish Laboratory, Cambridge, 169/179, (1961).
- [6] **B.R LAWN/V.R HOWES**, "Elastic recovery and hardness indentations" *Journal of Materials Science*, **16**, 2745-2752, (1981).
- [7] **J.LOUBET, J M. GEORGES et al**, « *Vickers Indentation Curves of Elasticplastic Materials* », microindentation techniques in materials science , Blau/Lawn editors ASTM STP 889 (LB 18538), 73-89, (1984).
- [8] **T. ROUXEL J.C SANGLEBOEUF, C MOYSAN, B.TRUFFIN**, "Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344, 26-36, (2004)
- [9] **Nanoscope III AFM**, Users manual, Digital Instruments, (1995).
- [10] **W.C OLIVER et G.M PHARR**, « *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments* », *J.Mater.Res.*, vol.7, **6**, 1564-1583, (1992)
- [11] **W .C OLIVER et G.M PHARR**, « *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology*» *J.Mater.Res.*, vol.19 , **1** , 3-20, (2004).

[12] M .F. DOENER, W.D. NIX, « *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments* », J. Mater. Res. Vol.1, 4 , 601-609 (1986).

[13]J.L. LOUBET, J.M. GEORGES, O. MARCHESINI, G. MEILLE, « *Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)* », J. Tribology, 106, 43-48,(1984).

Deuxième partie : Résultats et discussion

Chapitre 4 : résultats et discussion

1. Les matériaux de l'étude :

Le LARMAUR est un laboratoire de recherche qui s'est spécialisé sur un matériau bien particulier : le verre. Il est donc logique que l'étude d'un matériau ne pouvait être qu'un type particulier de verre.

Dans un premier temps, nous définirons le verre en tant que matériau particulier et puis nous définirons l'élaboration chimique du verre qui servira de support à cette étude.

1.1 Qu'est-ce que le verre ?

Pour l'usage quotidien que nous en faisons, le verre (celui des bouteilles ou des vitres) est sans nul doute un solide (certes fragile s'il nous échappe !). Le physicien pourtant n'est pas nécessairement de cet avis. Dans quelle catégorie rangerions-nous le verre ? Assurément ce n'est pas un liquide ! C'est l'eau qui est dedans qui est liquide !! C'est plutôt un solide : il est indéformable (ou alors en mille morceaux !). Pourtant nous avons tous déjà vu ces artisans qui « soufflent » le verre ; avant d'être refroidi, le verre se présente comme une pâte malléable à laquelle on peut donner toutes sortes de formes (le travail du verre est connu depuis le troisième millénaire avant J.C. au Moyen-Orient et en Egypte).



Figure 23 : verre soufflé

Mou et visqueux à chaud. Dur et cassant à froid. *Comment ça marche ?*

Si l'on regarde ce qui se passe dans un verre à l'échelle microscopique, on constate que la structure est complètement désordonnée, comme dans un liquide. Un verre serait donc un liquide qui ne coule pas. On appelle cela de la matière amorphe par opposition au solide cristallin où tous les atomes sont bien rangés ! Le verre dans lequel vous buvez est fait de silice mais il existe bien d'autres types de matériaux vitreux ou amorphes, que l'on peut aussi appeler verres, faits à partir de polymères notamment.

Lorsqu'on refroidit un liquide – pas trop vite – les atomes ou les molécules qui le constituent commencent à ralentir leur mouvement : la viscosité du liquide augmente. Le volume du liquide diminue très légèrement. A la température de solidification, le passage de l'état liquide à l'état solide s'accompagne – en règle générale - d'une brutale contraction du volume : les atomes ou les molécules, bien empilées, « prennent moins de place ».

Que se passe-t-il maintenant si l'on refroidit le liquide beaucoup plus vite : la vitesse des atomes ou des molécules diminue rapidement et ils ne peuvent plus bouger suffisamment pour parvenir à s'empiler correctement. La température du liquide peut descendre plus bas que la température habituelle de solidification jusqu'à ce que le liquide se fige dans une géométrie complètement désordonnée : on obtient un verre. **La température de « transition vitreuse » dépend donc de la vitesse de refroidissement, ce qui n'est pas le cas dans la solidification d'un matériau « classique ».**

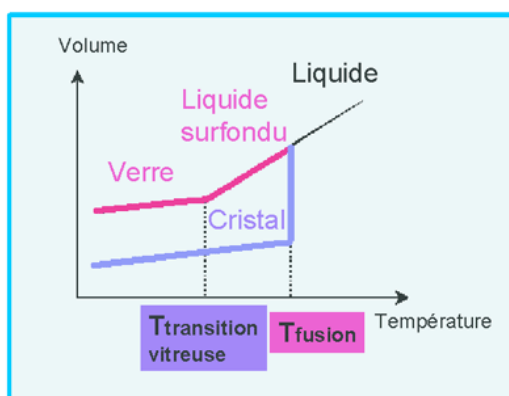


Figure 24 : transition vitreuse

Plus les molécules sont « compliquées », plus on a de chance de rencontrer cette « transition vitreuse » car plus il leur est difficile de trouver le bon empilement de l'état cristallin. Ainsi il existe beaucoup de verres de polymères. Dans un verre, l'arrangement des molécules est donc aussi désordonné que dans un liquide mais elles n'ont plus assez d'énergie pour bouger les unes par rapport aux autres : le résultat est donc solide !

Revenons dans la cuisine ! Le verre posé sur la table est composé de silice, c'est-à-dire de l'oxyde de silicium. Le silicium pur a un arrangement cristallin qui ressemble à celui du diamant : chaque atome se trouve au centre d'un tétraèdre régulier formé par ses voisins et établit donc 4 liaisons strictement identiques. Dans la silice, l'atome de silicium établit des liaisons avec les atomes d'oxygène pour reproduire une structure tétraédrique : SiO_4 . En refroidissant de la silice fondue, on peut obtenir une structure cristalline – la cristobalite – qui ressemble fortement à celle du diamant ou du silicium pur : chaque atome de Si est entouré de 4 Si équivalents et les atomes d'oxygène occupent les milieux des segments Si-Si. Mais cette structure nécessite une mise en ordre parfaite des tétraèdres et aux vitesses de refroidissement usuelles, on n'y parvient pas.

La structure est alors « amorphe » : chaque tétraèdre SiO_4 n'est pas inséré dans un réseau parfaitement ordonné.

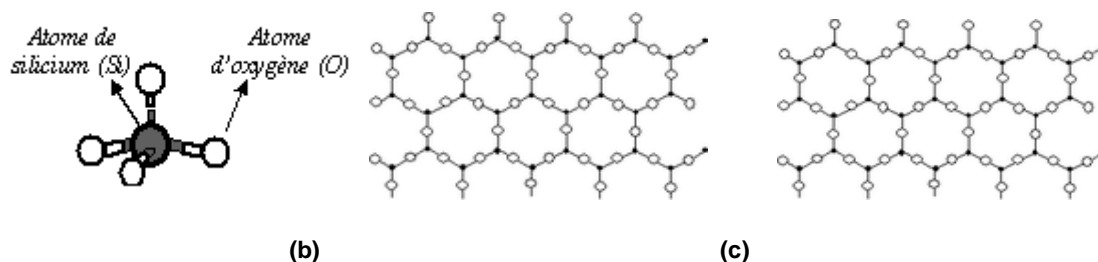


Figure 25 : Les molécules de silice (a) peuvent former un arrangement cristallin, comme dans la cristobalite (b) ou amorphe, comme dans le verre (c). Les arrangements sont ici schématisés en deux dimensions.

1.2 Les verres au lanthanide (LaN)

1.2.1 Élaboration des échantillons

Les verres étudiés dans ce travail sont des verres silicatés à base de lanthanides (essentiellement du Lanthane et que l'on notera LaN). Ces verres ont été synthétisés dans le laboratoire. Ces verres sont préparés à partir d'un mélange de poudres d'oxydes de silice (SiO_2), d'oxydes de magnésium (MgO), de nitrure de silicium ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), et enfin d'oxydes de lanthanides de formule générique La_2O_3 [1].

Rappel : Définition d'un équivalent -pourcent:

Un équivalent est défini comme la masse en gramme d'une substance qui peut réagir avec 6.022×10^{23} électrons, soit une mole d'électrons.

Le rapport de l'élément Mg avec le lanthane sera constant et vaut un. Dans les échantillons étudiés, le lanthane représente 20 équivalent %.

La quantité de nitrure de silicium, sous forme de poudre, a été calculée pour que la quantité d'azote contenu dans l'échantillon représente 20% en équivalent de masse (ou 24% équivalent). Ce verre a donc été obtenu en suivant le protocole ci-dessous :

La masse totale du mélange est de 25g. Elle est homogénéisée, séchée, tamisée, pressée uni axialement, et à froid, frittée sur un lit de poudre de silice et de nitrure de silicium. Le mélange est introduit dans un four chauffé à 1700°C où circule un gaz chaud d'azote avec une pression de 2MPa d'azote pendant 50minutes.

On les laisse refroidir jusqu' à 1100°C selon la rampe de 25K/min. La perte de masse se résume à 2-5%, ce qui laisse supposer que la composition chimique est figée avant ce passage dans le four.

Les échantillons ont été coupés à la scie diamant et polis afin d'obtenir des surfaces de dimensions : (2mm) x (3mm) x (10,5mm). Ils ont été scindés en deux pour deux études en deux lieux différents (figure 26). Des échantillons de composition élémentaire variable ont été obtenus.

Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 6:

Série de verre	Equivalent%				
	Si	La	Mg	O	N
LaN0	60	20	20	100	0
LaN10	60	20	20	90	10
LaN20	60	20	20	80	20
LaN22	60	20	20	78	22
LaN24	60	20	20	76	24

Tableau 8: composition des verres en pourcentage équivalent

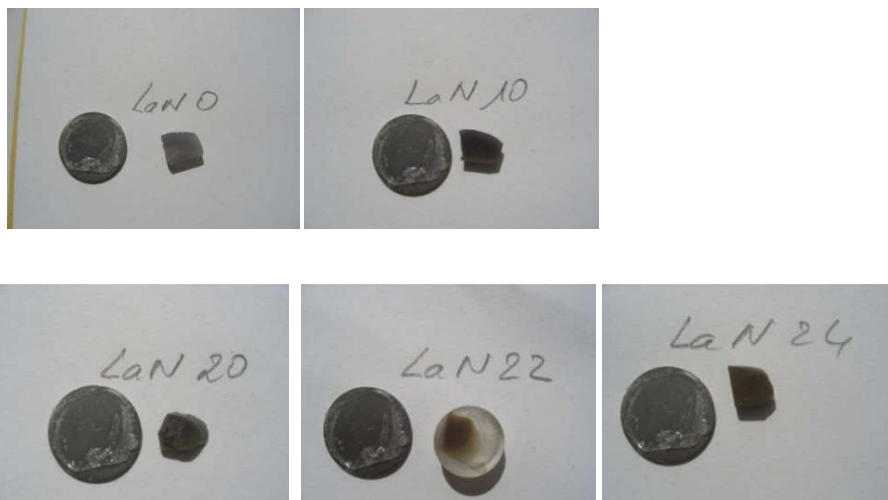


Figure 26 : photographies des échantillons : la taille de la pastille à côté du verre vaut 1.420 cm

1.2.2 Caractéristiques de ces verres :

Les propriétés physiques de ces verres ont été déterminées par Lofaj et al. [1.2] et sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

VerreLaN	Coefficient de Poisson ν	Module indentation ($E/(1-\nu^2)$) (GPa)	ρ (g.cm^{-3})	T_g-T_L ($^{\circ}\text{C}$)	aspect
LaN0	0.28	118	3.81	771/809	Laiteux
					Semi-T
LaN10	0.29	125	3.89	809/851	Vert-noir
					NT
LaN20	0.29	135	3.97	839/877	Vert-noir
					NT
LaN22	0.29	140	3.97	847/893	Vert-noir
					NT
LaN24	0.29	140	4.03	847/893	Vert-noir
					NT

Tableau 9 : principales caractéristiques des verres au lanthane

Les caractéristiques essentielles de ces verres peuvent être résumées comme suit :

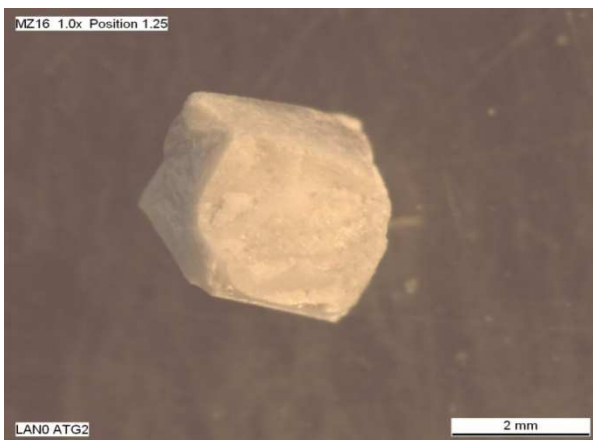
- La température de transition vitreuse est proche de la température du liquidus
- La densité est assez élevée (par comparaison avec le verre à vitre $d=2,50$)
- Le module de Young réduit, nous donne un module de Young très grand par rapport à celui d'un verre à vitre ($E_{\text{verre}}=70\text{GPa}$).
- La couleur vert-noire est typique de la présence de l'élément azote dans l'échantillon.

- **Remarque :**

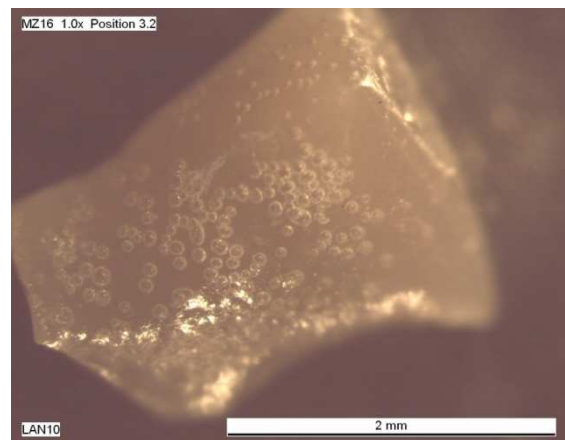
On soulignera le changement d'homogénéité de nos verres au cours du temps. On peut confirmer cela par deux observations :

- Le changement de couleur de nos verres avec perte de la noirceur (caractéristique de la présence d'azote dans les verres silicatés) est confirmé par l'état de surface du verre LaN10 où nous voyons des cercles résiduels correspondant à la présence de bulles d'azote qui ont été polies.

Les photographies suivantes montrent les échantillons après un chauffage au four à 1000°C, nous complétons par un thermogramme obtenu par DSC du verre LaN0.



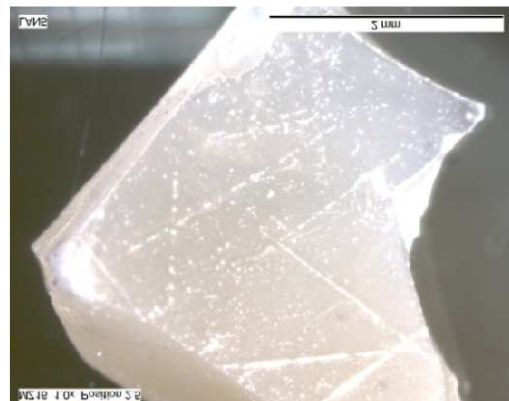
Verre LaN0



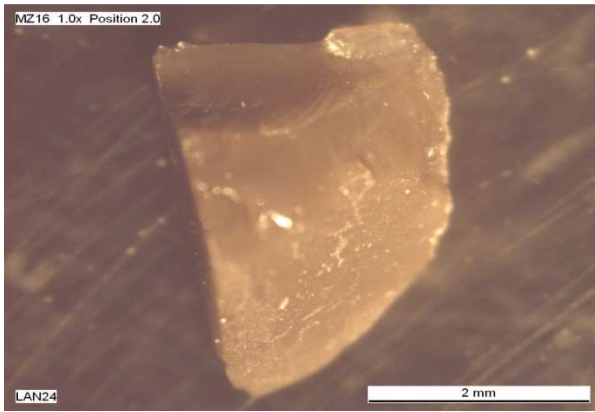
Verre LaN10



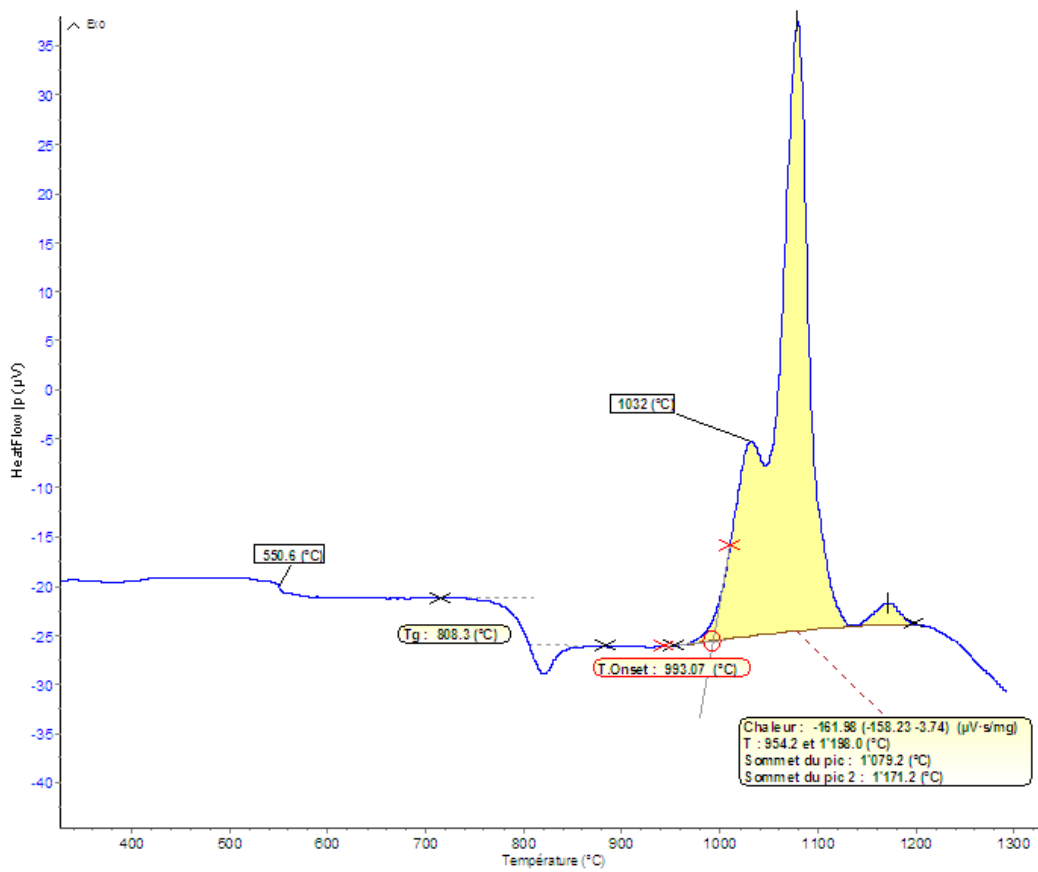
Verre LaN20



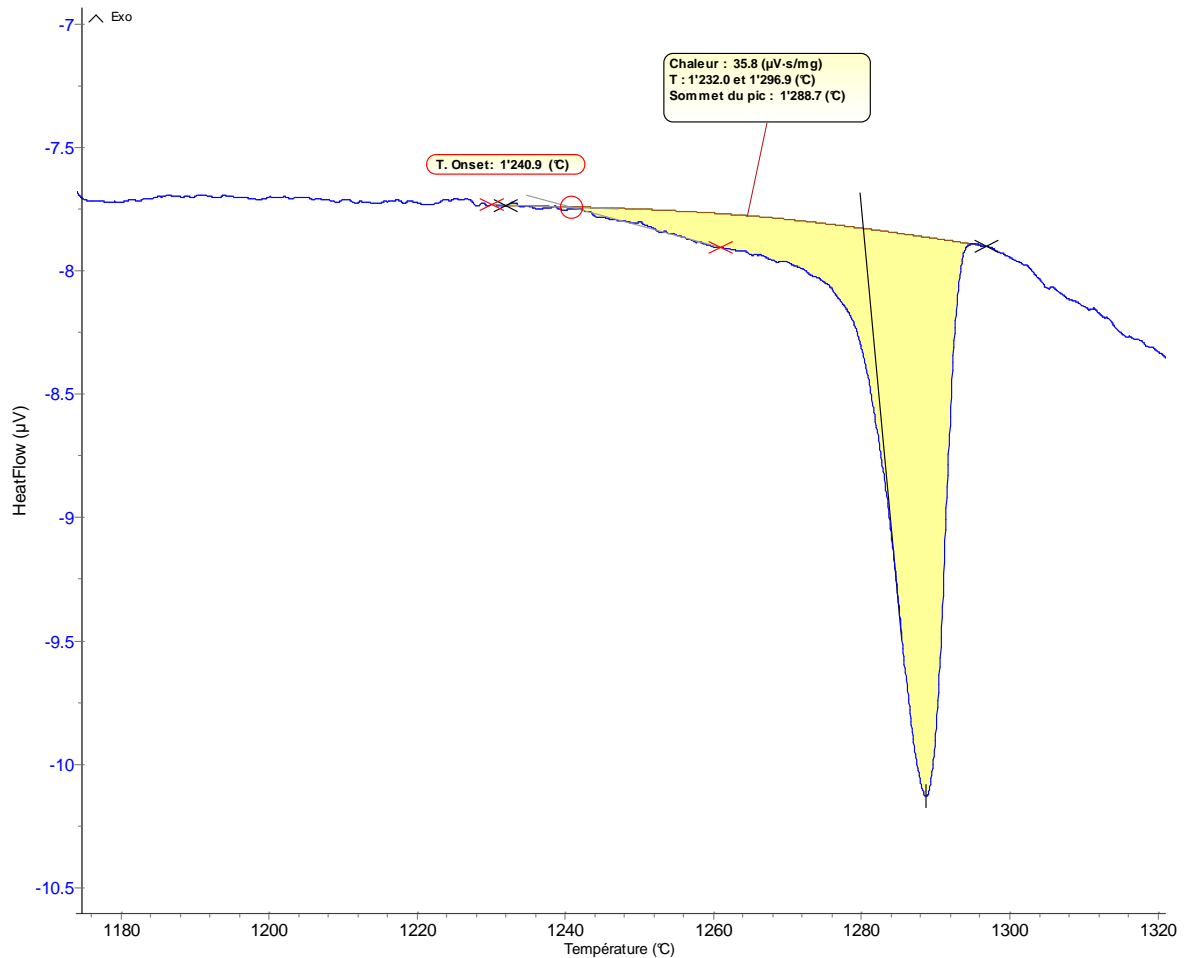
Verre LaN22



Verre LaN24



Thermogramme du verre LaN0



Thermogramme du verre LaN24

Ce qui nous interpelle sur ces clichés est le fait que le verre n'a pas fondu, nous avons juste une présence de bulles qui traduit la libération de l'azote dans le verre. La couleur blanchâtre de certains échantillons montre la cristallisation des silicates qui cache alors les bulles d'azote qui se sont formées. Le thermogramme donne en fait l'origine de ces observations :

- après la Tg a 808°C, nous avons le premier pic qui correspond à la cristallisation des oxydes de magnésium (1079°C) et enfin nous avons le pic de fusion à 1171°C.
- Le deuxième fait est la variation de Tg qui apparaît pour nos échantillons après cinq années. le tableau 10 nous donne cette variation de transition vitreuse :

	LaN0	LaN10	LaN20	LaN22	LaN24
Tg (2004)	771°C	809°C	839°C	847°C	847°C
Tg(2009)	814°C	852°C	897°C	898°C	911°C
ΔTg	43°C	43°C	58°C	51°C	64°C

Tableau 10 : variation de Tg sur une durée de cinq années

Nous pouvons juste conclure que nos verres deviennent moins homogène d'où la valeur élevée que nous avons eu pour le LaN20 sur le module de Young.

2. Discussion à partir des résultats obtenus avec l'AFM

Suivant le protocole établi en première partie, nous avons fait une exploitation d'empreintes Vickers selon la procédure suivante : cinq images correspondant à une charge de 10 g par série de verre, pendant un temps de 30s. Le choix de cette faible charge est volontaire afin d'éviter d'avoir un problème de fissuration qui se superposerait au problème d'indentation.

Ensuite, ces indents réalisés sont retrouvés par le microscope à force atomique et imagé, pour obtenir nos images brutes. Après le traitement de ces images suivant le protocole décrit dans la partie précédente, on extrait les profils d'empreinte suivant les arêtes. On a fait le choix de reporter les résultats pour chacune des arêtes et de ne pas en faire la moyenne de façon à identifier l'influence possible de l'orientation du balayage par rapport à la direction de l'arête (parallèle ou perpendiculaire à la direction de balayage).

Nous sommes certains de nos plans de référence et donc le zéro veut dire réellement que nous sommes dans un plan moyen de l'image. Les hauteurs apparaissant sur les profils sont une preuve de la modification de la surface après un cycle de charge et décharge d'indentation Vickers.

Nous proposons de rassembler les images et les profils selon la nature du verre dans l'annexe 3. Nous montrons pour le verre LaN10, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

- Arête 1

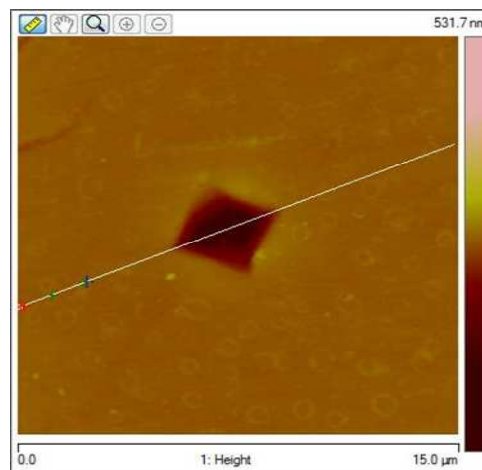
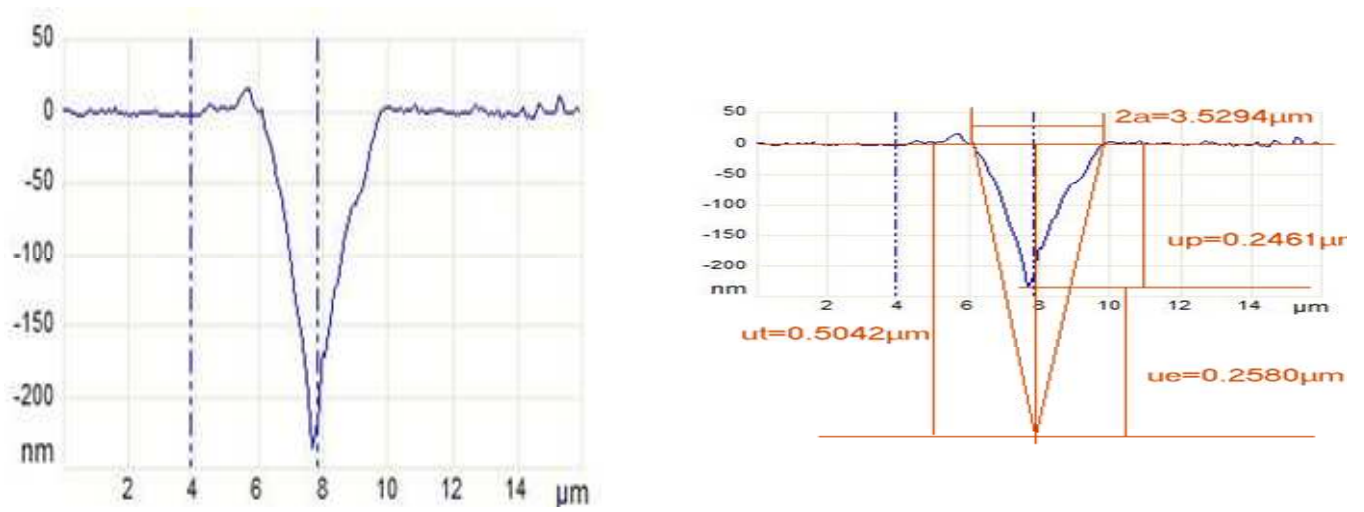


Figure 27 : image AFM, profil et mesures delon l'arête1

Arête2

-

Figure 28 : image AFM, profil et mesure selon l'arête2

On peut résumer le tout dans les tableaux suivants :

arete1				
ut	up	ue	2a	
0,58+/-0.03	0,26+/-0.01	0,32+/-0.01	4,07+/-0.19	image1
0,55	0,29+/-0.04	0,26+/-0.05	3,82+/-0.06	image2
0,60+/-0.05	0,26+/-0.01	0,34+/-0.03	4,23+/-0.35	image3
0,46+/-0.09	0,17+/-0.08	0,29+/-0.02	3,21+/-0.67	image4
0,58+/-0.03	0,26+/-0.01	0,32+/-0.01	4,06+/-0.18	image5
0,55	0,25	0,31	3,88	MOYENNE
arete2				
ut	up	ue	2a	
0,54+/-0.02	0,25+/-0.02	0,29	3,78+/-0.15	image1
0,52	0,25+/-0.02	0,32+/-0.03	3,66+/-0.03	image2
0,55+/-0.03	0,27+/-0.04	0,28+/-0.01	3,83+/-0.20	image3
0,54+/-0.02	0,16+/-0.07	0,38+/-0.09	3,78+/-0.15	image4
0,44+/-0.08	0,25+/-0.02	0,20+/-0.09	3,10+/-0.53	image5
0,52	0,23	0,29	3,63	MOYENNE

Tableau 11 : résultats selon les arêtes

Pour les résultats des autres verres, on se reportera à l'annexe 3.

Organisons les différents résultats dans un tableau :

	2a	ut	up	ue	ue/ut	Hv
LaN0	3,56+/-0,22	0,51+/-0,02	0,29+/-0,05	0,29+/-0,05	0,4+/-0,02	14,36+/-0.44
LaN10	3,85+/-0,07	0,55+/-0,02	0,55+/-0,02	0,27+/-0,02	0,49+/-0,01	12,22+/-0.14
LaN20	3,88+/-0,10	0,55+/-0,02	0,25+/-0,01	0,31+/-0,02	0,56+/-0,01	12,09+/-0.20
LaN22	3,99+/-0,21	0,57+/-0,04	0,22+/-0,02	0,35+/-0,06	0,61+/-0,05	11,43+/-0.42
LaN24	3,91+/-0,13	0,56+/-0,03	0,2+/-0,04	0,35+/-0,06	0,62+/-0,04	11,90+/-0.26

Tableau 12 : résultats généraux de l'étude des profils

Il se dégage deux phénomènes à travers la lecture de ce tableau :

- Lorsqu'on regarde le recouvrement élastique, nous observons une augmentation de ce dernier avec la croissance du pourcentage de l'élément azote dans le verre.

- o Pour ce qui concerne le diamètre de l’empreinte le diamètre a tendance à augmenter avec l’augmentation du pourcentage d’élément azote dans le verre.

Nous allons procéder de la façon suivante :

On part du graphe de [3], qui nous donne le facteur γ en fonction du coefficient de Poisson. A partir du moment que nous avons connaissance de ν , on va calculer γ .

Dans un deuxième temps, on prend le facteur γ qu’on remplace dans nos formules de la méthode du Larmaur. Enfin on trouvera un module de Young empirique qui sera comparé au module de Young obtenu par la propagation des vitesses des ondes ultrasonores.

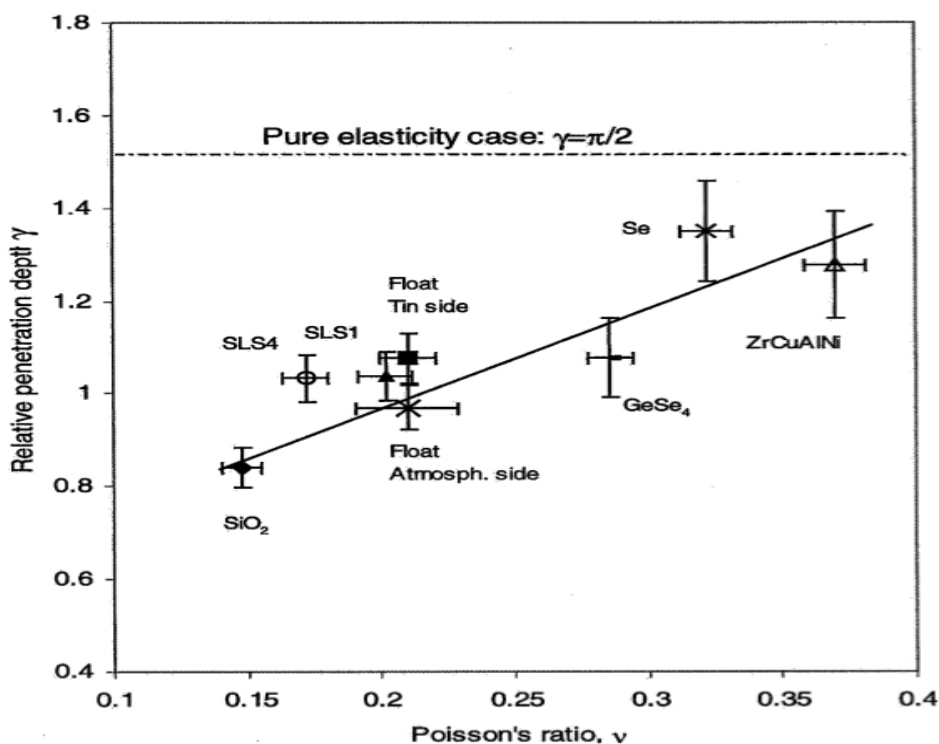


Figure 29: extrait de [3] donnant le graphe $\gamma=f(\nu)$

Nous devons alors considérer que les seules lois adoptables pour nos verres sont celles de Lawn/Howes et de Loubet/Sneddon. La formule de Stilwell/Tabor surestime le comportement du matériau comme le montre la figure suivante



Figure 30 : allure des courbes selon les arêtes pour la formule de Stilwell/Tabor

Nous avons déterminé deux formules dans cette publication

- La formule concernant la loi Lawn/Howes : $\gamma = 2,2 \nu + 0,53$
- La formule concernant la loi Loubet/Sneddon : $\gamma = 1,8 \nu + 0,91$

Voici les résultats de cette étude.

Nous donnons dans le tableau suivant les différents calculs faits à partir de l'observation expérimentale et nos résultats à partir des formules trouvées au laboratoire :

arête1	$\gamma(LH)labo$	$\gamma(LS)labo$
LaN0	1,08	1,36
LaN10	1,08	1,36
LaN20	1,08	1,36
LaN22	1,10	1,37
LaN24	1,10	1,37

arête2	$\gamma(LH)labo$	$\gamma(LS)labo$
LaN0	1,08	1,36
LaN10	1,08	1,36
LaN20	1,08	1,36
LaN22	1,10	1,37
LaN24	1,10	1,37

Tableau 13: différents calculs du facteur γ

- Concernant Lawn/Howes

$$\left(\frac{E}{\gamma^2}\right)_{L.H} = \left[\frac{(1 - \nu^2)}{\tan\alpha}\right] \left[\frac{1}{(2u_t - u_{re})(u_{rec})}\right] P$$

$$\gamma(labo) = 2.2 \nu + 0.53$$

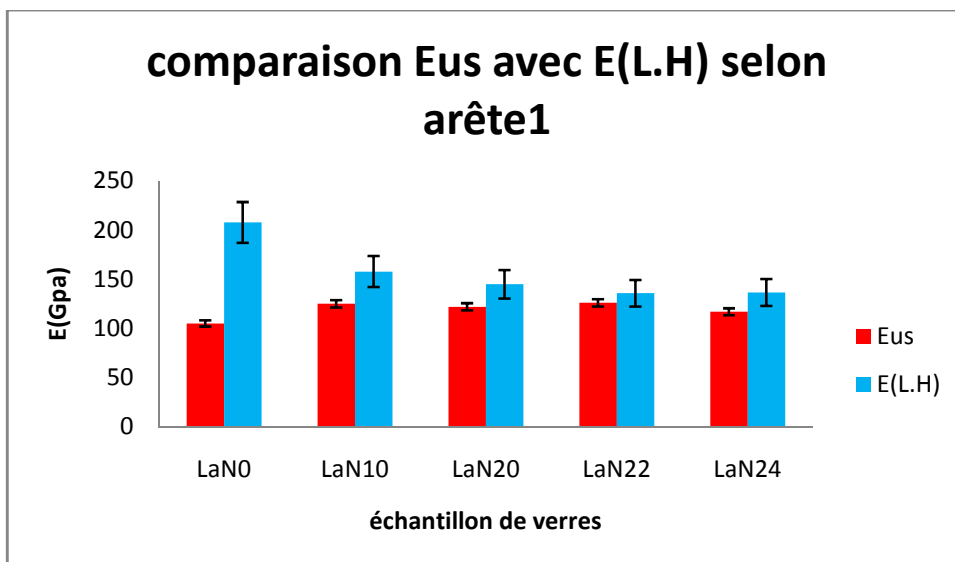


Figure 31: comparaison entre Eus et E(L.H) selon l'arête1

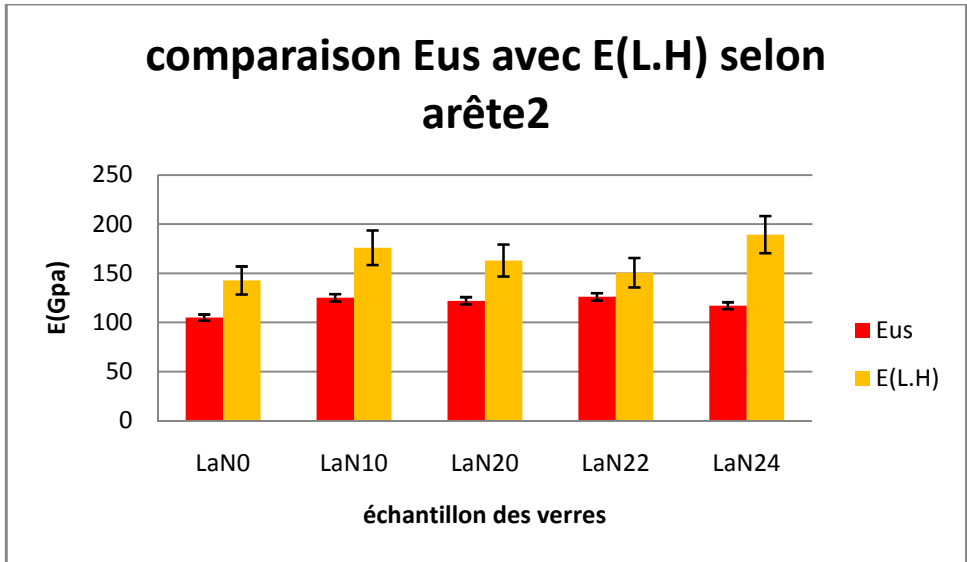


Figure 32 : comparaison entre Eus et E(L.H) selon l'arête2

- Concernant Loubet/Sneddon

$$E_{L.S} = \gamma^2 \frac{(1-\nu^2)}{\sqrt{2\pi \tan \alpha}} \frac{P}{u_{totale} u_{elastique}}$$

$$\gamma(\text{labo}) = 1,8 \nu + 0,91$$

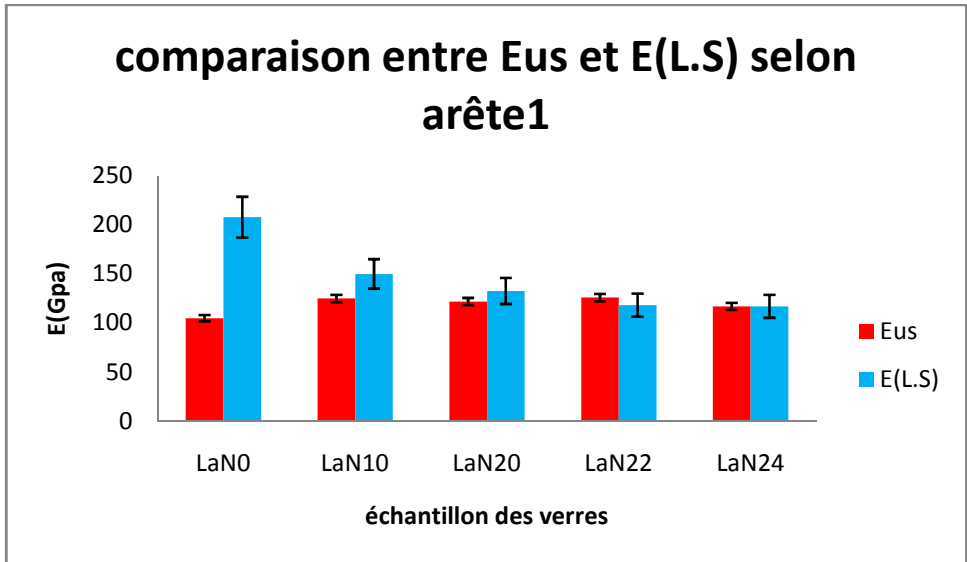


Figure 33 : comparaison entre Eus et E(L.S) selon arête1

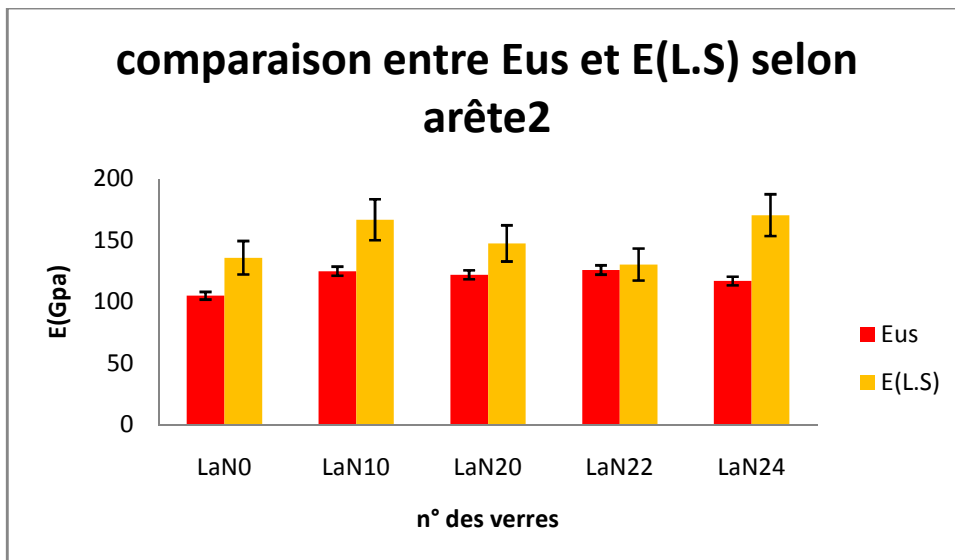


Figure 34: comparaison entre Eus et E(L.S) selon l'arête2

Selon l'arête1, nous observons que la formule qui suit le mieux le comportement de l'évolution du module de Young selon le pourcentage d'azote présent dans le verre est la troisième formule qu'on a appelée Loubet/Sneddon. La deuxième formule est une surestimation du module de Young.

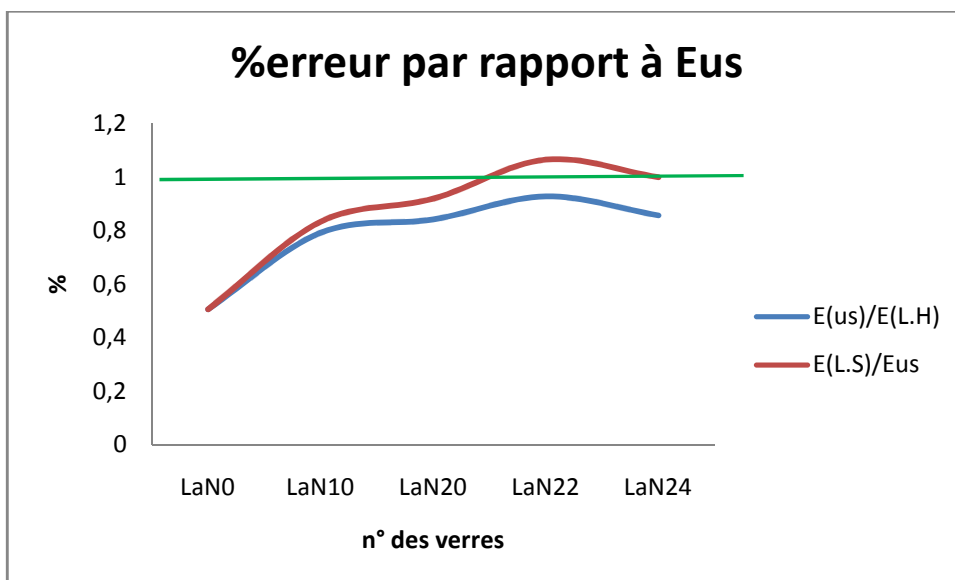


Figure35 : pourcentage d'erreur des deux formules selon l'arête1

Selon l'arête 2, c'est la même tendance que nous voyons apparaître.

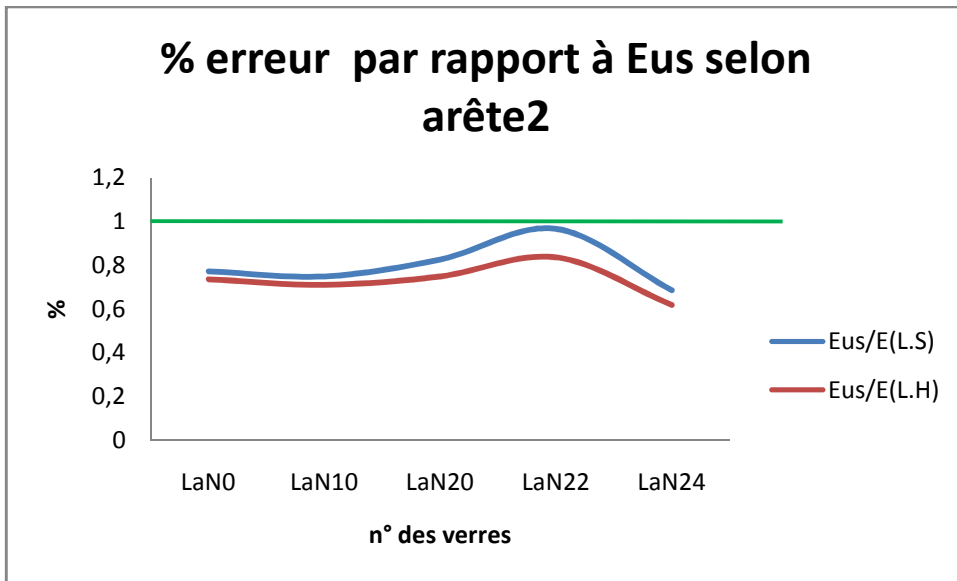


Figure 36: pourcentage d'erreur des deux formules selon l'arête2

Enfin nous voyons que le coefficient γ le plus adapté pour traduire le plus fidèlement possible la valeur du module de Young obtenue par la méthode des ultra sons est celui donné par la formule de Loubet/Sneddon.

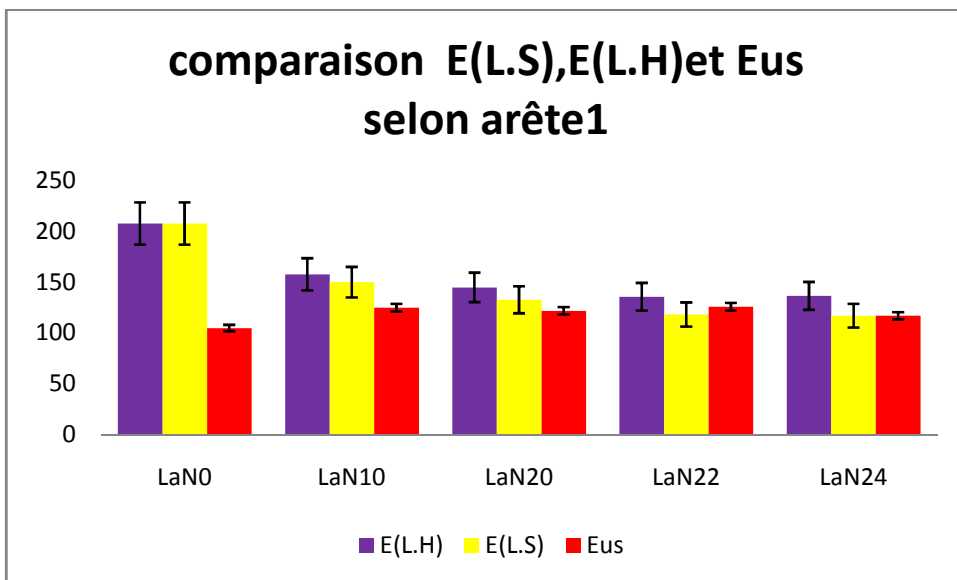


Figure 37: comparaison selon l'arête1, de l'évolution du module de Young en fonction de la teneur en azote dans les verres.

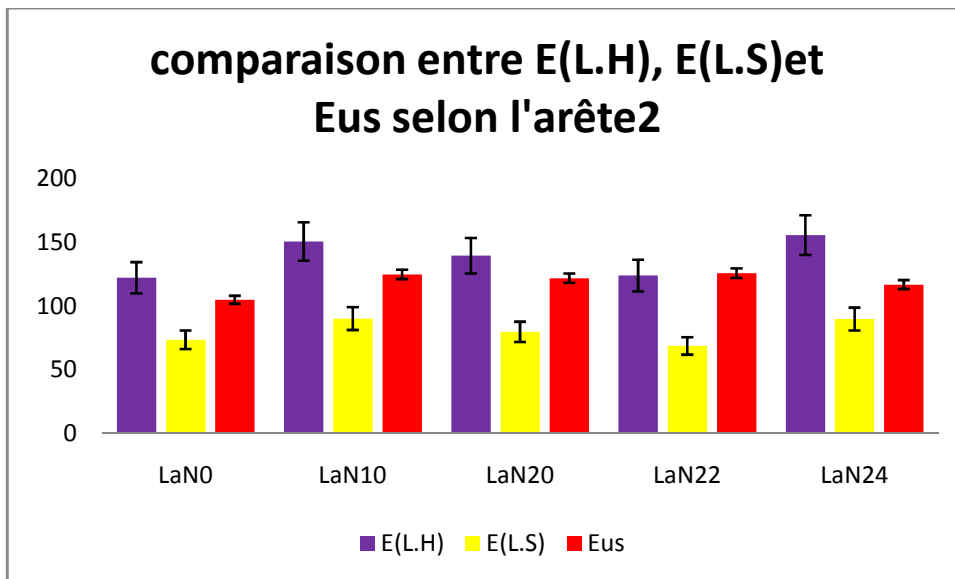


Figure 38 : comparaison selon l'arête2, de l'évolution du module de Young en fonction de la teneur en azote dans les verres.

En conclusion, nous voyons à travers les résultats sur un verre que l'on peut calculer un facteur correctif qui lie la surface non déformée à une grandeur que l'on ne pouvait pas calculer la grandeur u_{contact} . On obtient en fait que :

- Les formules utiles sont en fait restreintes à deux, ainsi que leurs lois associées.
- Le pourcentage d'azote dans le verre va augmenter le retour élastique
- Pour les modules de Young, nous avons l'arête1 qui suivra la formule de Lawn/Howes et se prêtant plus à un comportement « sinking-in », l'arête 2 suivra la formule de Stilwell/Tabor, et traduira l'effet « pile-up ».

La méthode proposée par le Larmaur n'est pas un échec , elle nous propose, par le biais de ces lois et formules associées, un moyen de déterminer si la «plasticité» qui apparaît en fin de charge/décharge est causée par du cisaillement comme le long de l'arête 1 ou par de la densification créant un bourrelet selon l'arête 2.

Ne peut-on pas essayer de compléter ces premiers résultats en essayant d'affiner notre expertise par la nanoindentation ? Les évolutions de cette nouvelle technique, utilisable en routine, occultent certaines fois les modèles mécaniques car elle nous donnait une solution facile d'usage au problème de la profondeur de contact.

3. Discussion à partir des résultats obtenus avec le nanoindenteur

Nous allons dans un premier temps calculer, selon la méthode d'Oliver et Pharr, les données de base : $u_{\text{permanent}}$, u_{contact} . Ensuite nous verrons comment mieux utiliser la fonction CSM de notre indenteur qui nous permettra à chaque point de la courbe de charge de calculer u_{contact} et nous pourrons alors calculer le facteur γ en reprenant la définition de Lawn.

3.1 Par la méthode d'Oliver et Pharr

Nous devons mesurer pour chaque essai, la valeur de : $u_{\text{permanent}}$, u_{max} et en déduire $u_{\text{élastique}}$. (figure 39) :

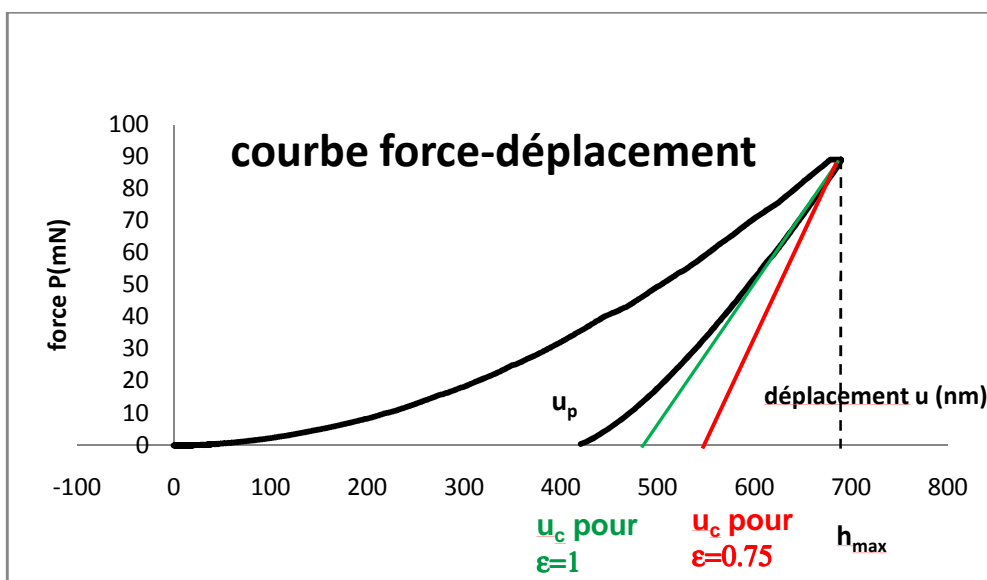


Figure 39: rappels d'exploitation des données à prélever pour dresser le tableau 14. ($\epsilon=1$ pour un poinçon plat et $\epsilon=0.75$ pour un indenteur conique).

La méthode d'Oliver et Pharr induit des erreurs sur la détermination de la profondeur de contact, la seule grandeur qui pose un problème pour l'indentation.

Nous avons fait une série de 15 indents Berkovitch par série de verre et nous avons fait nos mesures pour une charge de 10g . On résume ces mesures dans le tableau ci-dessous :

	$u_{\text{contact}}(\text{nm})$	$u_p(\text{nm})$	$u_{\text{max}}(\text{nm})$	$u_{\text{élastique}}(\text{nm})$
VerreLaN0	559	438	698	260
Verre LaN10	568	445	704	259
Verre LaN20	429	311	562	251
Verre LaN22	509	372	667	295
Verre LaN24	559	434	712	278

Tableau 14: données obtenues par méthode d'Oliver et Pharr

Nous avons également les courbes de force-déplacement (figure40):

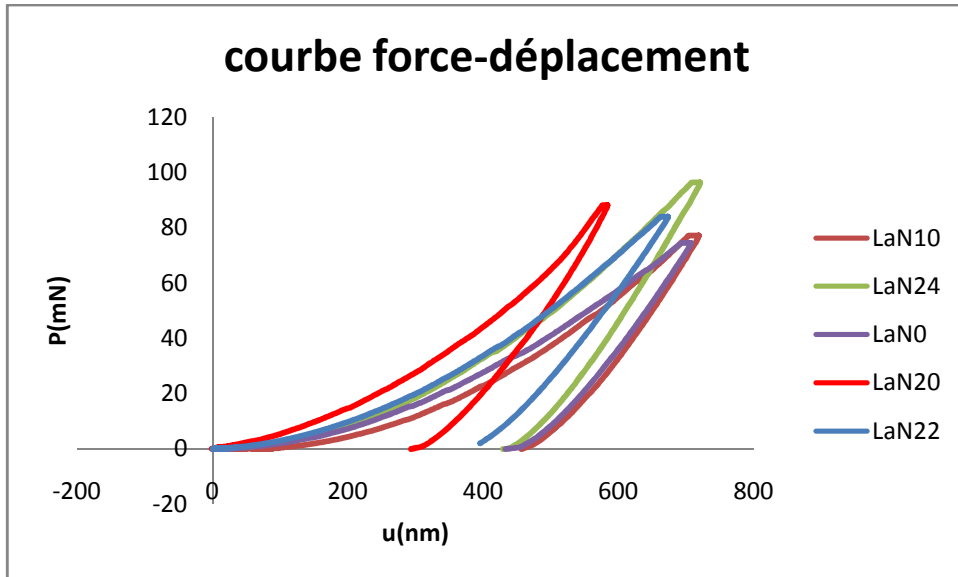


Figure 40 : courbes force -déplacement

Si nous comparons le module de Young avec celui qui est notre référence, nous obtenons la figure 41 :

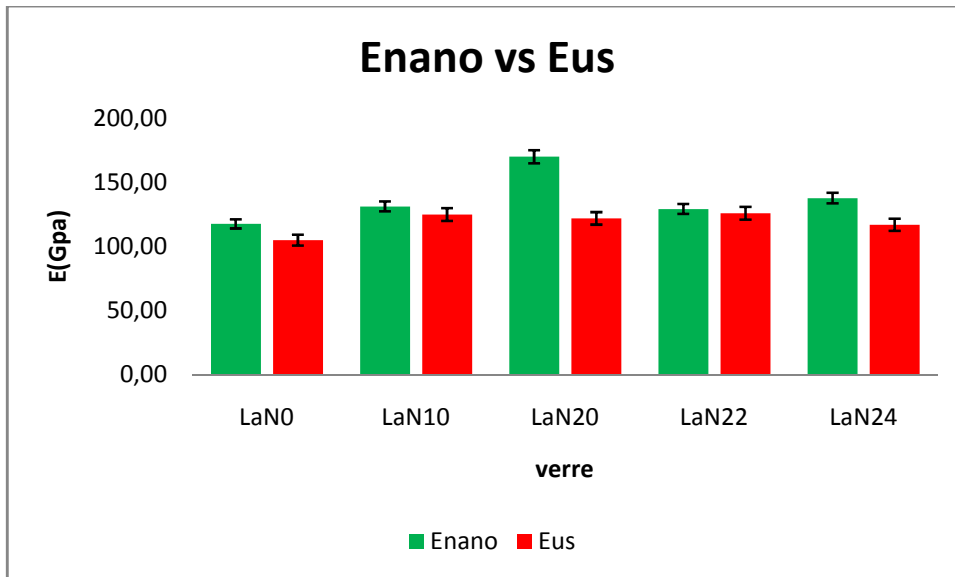


Figure 41 : comparaison entre module obtenue par nanoindenteur et module par ultrasons.

Nous voyons que le nanoindenteur surestime la valeur du module de référence. Une explication possible est que le bourrelet perturbe l'analyse en élasticité.

La forte valeur que nous trouvons pour le verre LaN20 est expliquée par le fait que nos échantillons ne sont plus homogènes. En effet sur une durée assez importante (cinq années en réalité), les verres ont changé de couleur (ils ont perdu leur couleur vert-sombre, pour aujourd'hui tendre vers une couleur plus vert-gris).

Nous allons essayer de voir s'il est possible de déterminer un facteur géométrique « réel » grâce à la technique de la mesure de la raideur en continu.

3.2 Par la méthode CSM :

A chaque point d'enfoncement correspond une aire de contact entre indenteur et surface et on peut alors définir $\gamma(\text{contact})$:

- On part de **(23)**, on trouve l'aire de contact en chaque point de la courbe de charge. Il est aisé de trouver une profondeur u_{contact} en chaque point de la courbe en utilisant la formule donnant l'aire de contact en fonction de la géométrie de la

pointe et nous la comparons avec la formule théorique appliquée à un indenteur Berkovitch.

- Ensuite nous comparerons le facteur $\gamma_{(c)}$ avec les deux facteurs obtenus par AFM.

- **Détermination de γ_c**

On a $A_c = \frac{\pi S^2}{4\beta^2 E_I^2} = 23.7 u_c^2$, donc on peut en déduire u_c . Ensuite on l'introduit dans

$\gamma_c = u/u_c$ pour trouver un γ contact. On obtient les courbes suivantes :

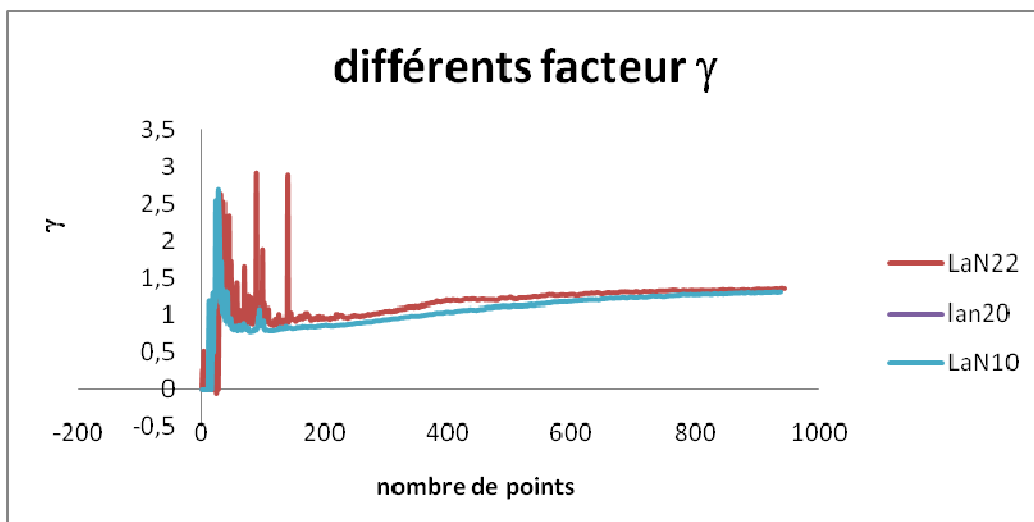


Figure 42: facteur γ pour les valeurs intermédiaires en pourcentage d'azote

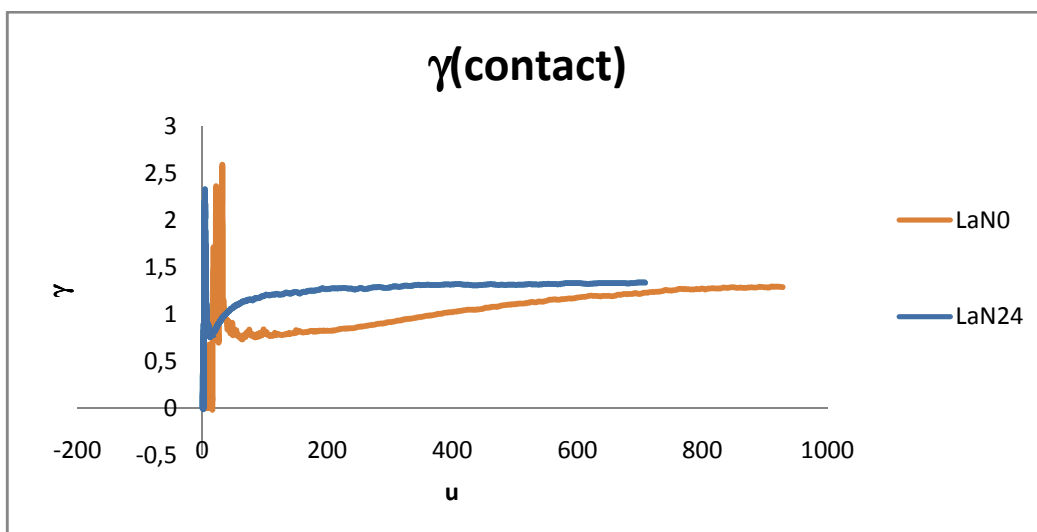


Figure43: facteur γ pour les valeurs extrêmes en pourcentage d'azote

▪ **Comparaison avec $\gamma(L.H)$ et $\chi(L.S)$**

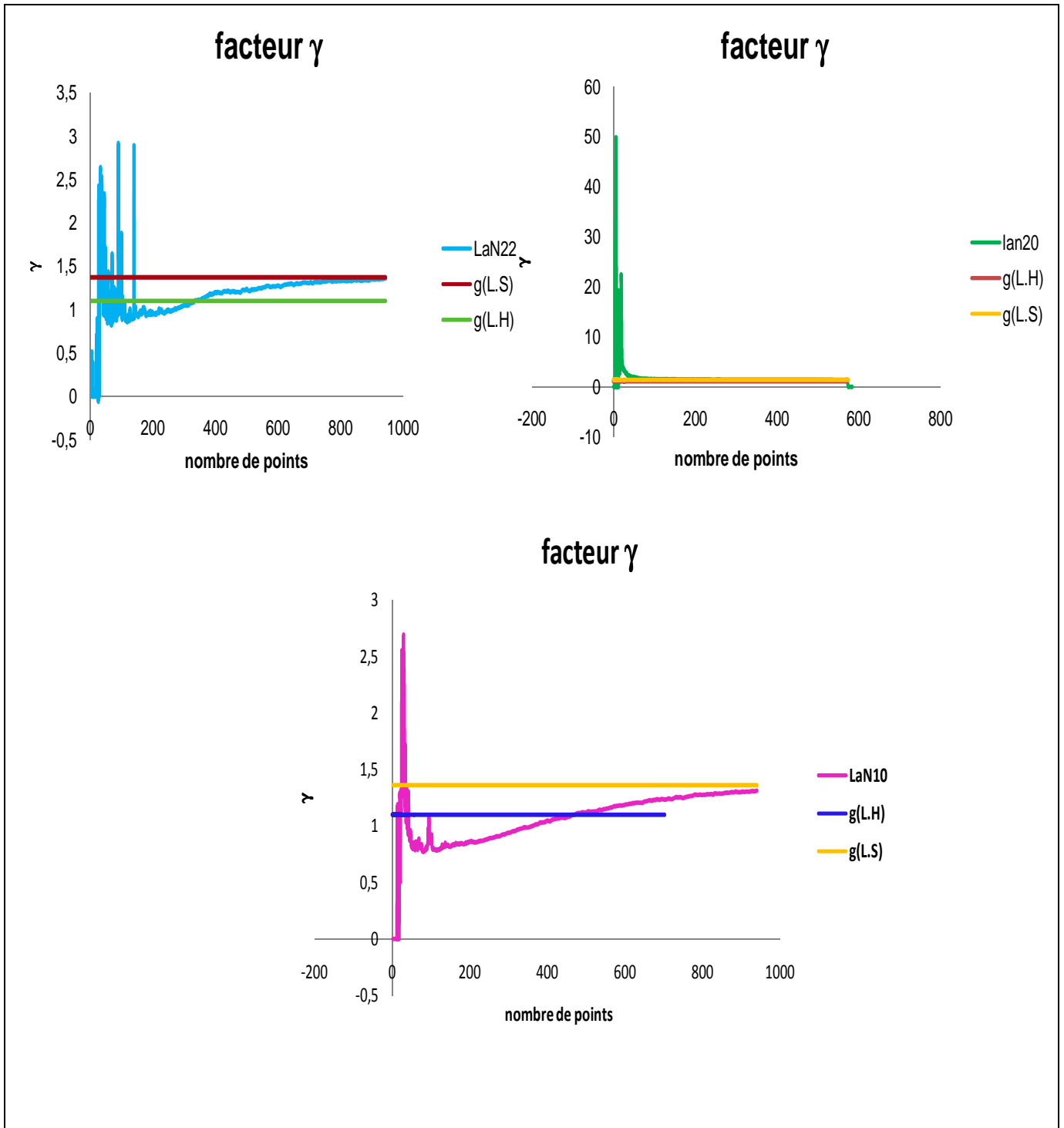


Figure 44 : comparaison entre $\chi(L.S)$, $\chi(L.H)$ et $\chi(\text{contact})$ pour les valeurs intermédiaires de pourcentage d'azote(10, 20 et 22).

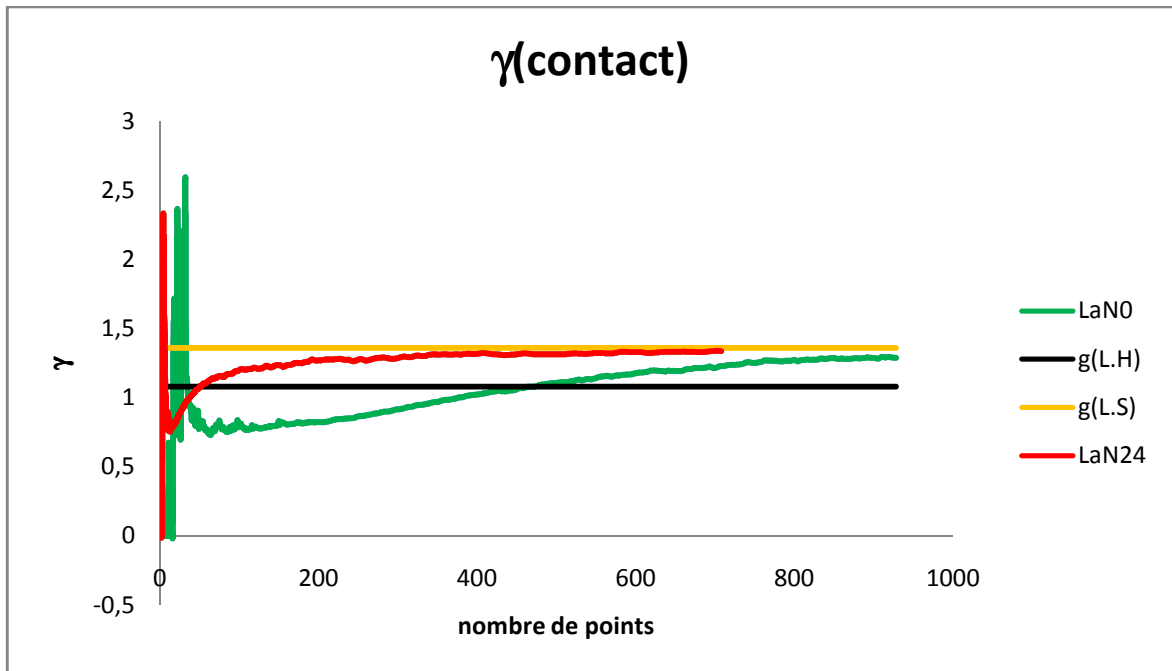
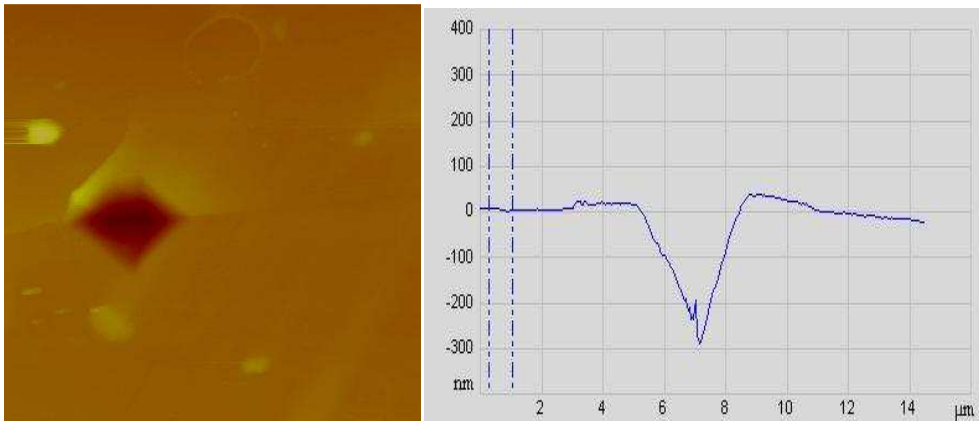


Figure 45 : comparaison entre $\chi(L.S)$, $\chi(L.H)$ et $\chi(contact)$ pour les valeurs extrêmes de pourcentage d'azote(0 et 24).

Nous pouvons extraire trois tendances sur les facteurs γ :

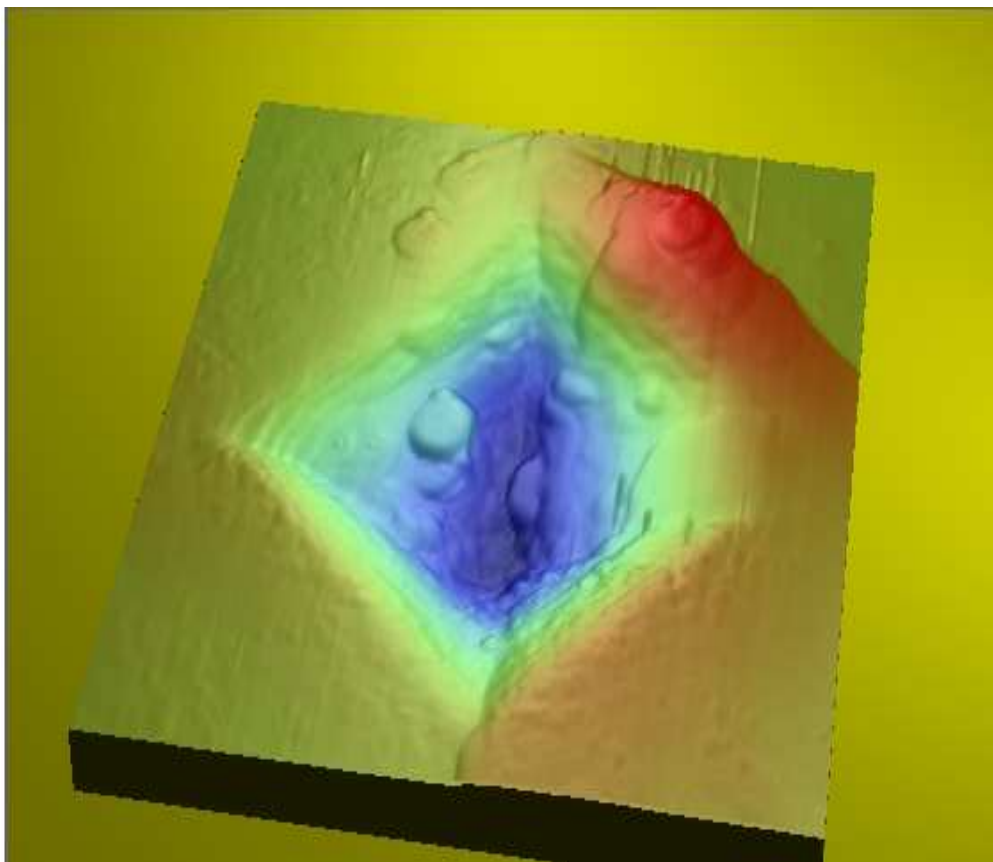
- Les deux formules du Larmaur encadrent bien la valeur $\gamma_{contact}$.
- **Pour les valeurs extrêmes en teneur d'azote**, nous voyons que très vite le cisaillement ($\gamma > 1$) s'établit alors que pour LaN0 cela se fait progressivement avec formation d'un effet « pile-up » ($\gamma < 1$).

Nous montrons enfin ce que l'on voit avec l'AFM et les images en 3D.



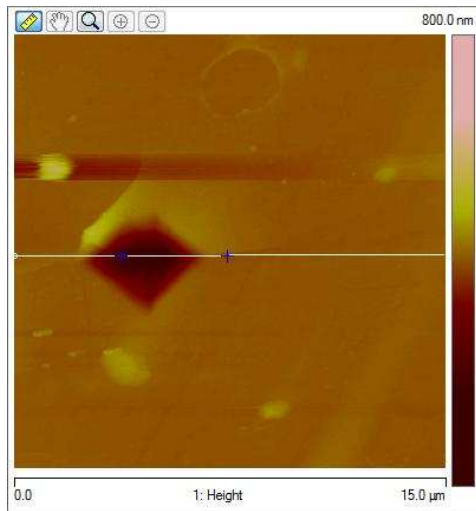
(a)

(b)

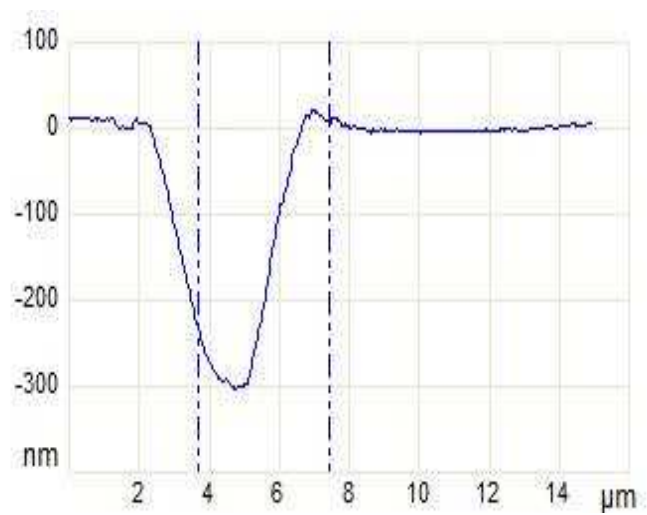


(c)

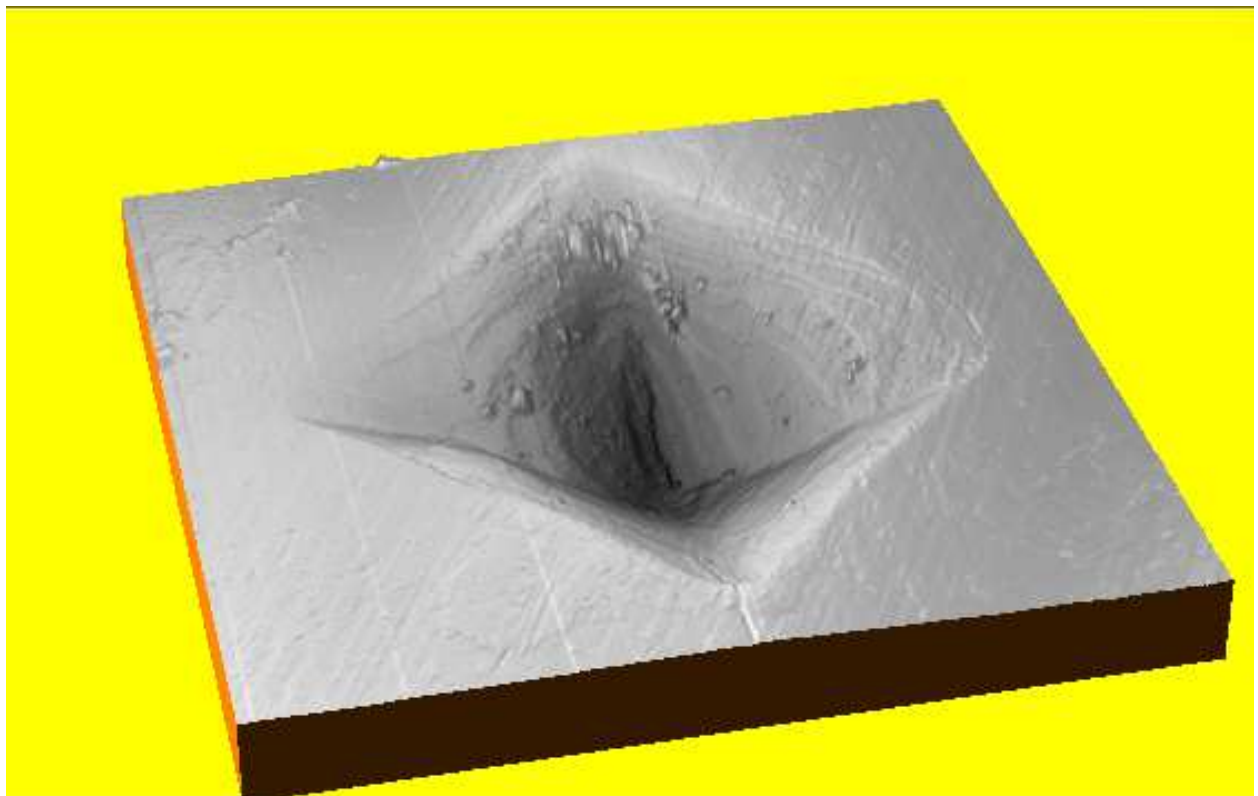
Figure 46 : image de Lan0 (a) et son profil selon arête(b) traitée par l'AFM.(c) image 3D mettant en évidence les différents stades de cisaillement et de formation de pile-up.



(a)



(b)

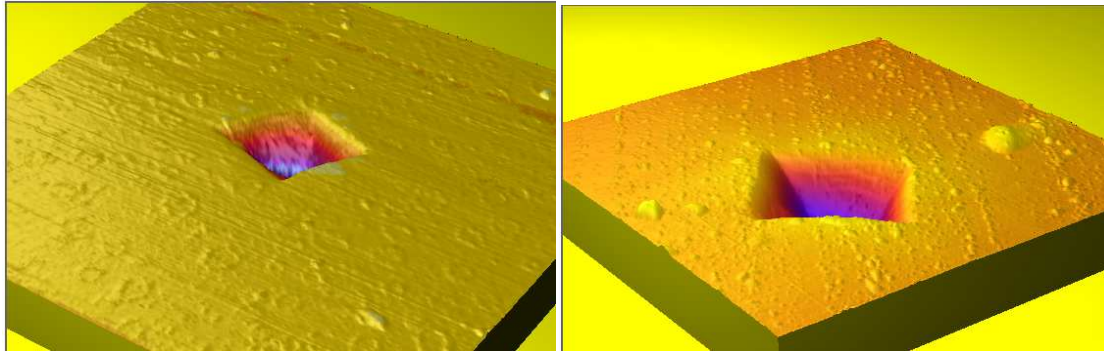


(c)

Figure 47: image de Lan 24 (a) et son profil selon arête (b). (c) image 3D mettant en évidence les différents stades de cisaillement et de formation de pile-up.

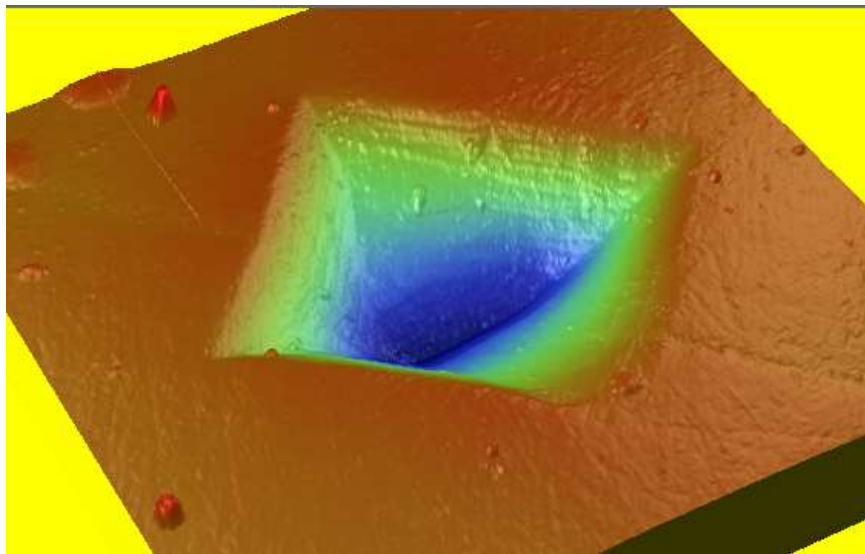
Les images AFM que nous utilisons servent à justifier l'observation faite avec la courbe γ fonction du nombre de points, observés à partir d'un indenteur Berkovitch.

– **Pour les valeurs intermédiaires en teneur d'azote**, nous avons un comportement similaire mais nous ne voyons plus de bandes de bourelet, on arrive très vite à un régime permanent de cisaillement



(a)

(b)



(c)

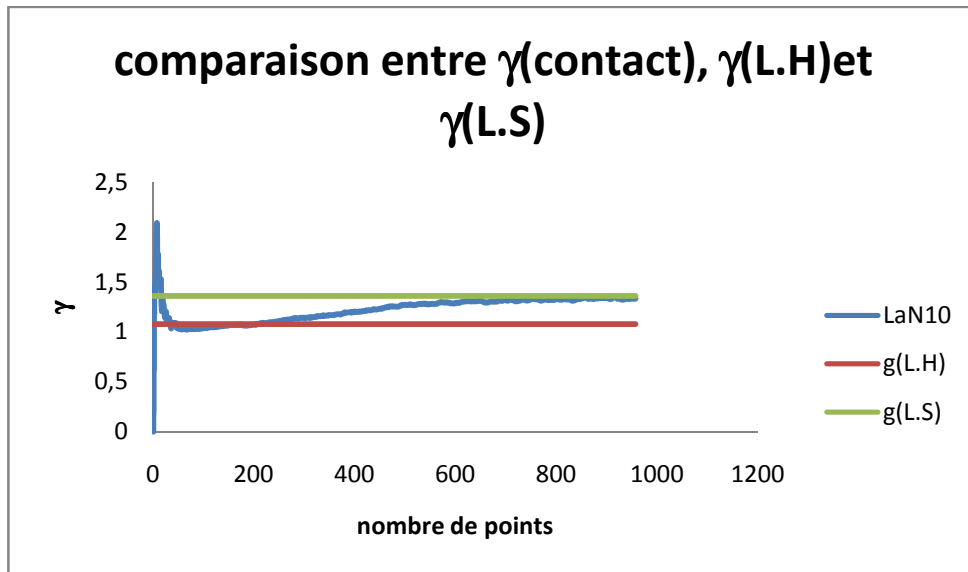
Figure 48 : images 3-D de LaN10(a),LaN20(b) et LaN22(c)

Nous avons montré encore une fois que le γ nano est encadré par les deux γ trouvés à partir d'une étude sur 17 verres du plus simple aux plus exotiques.

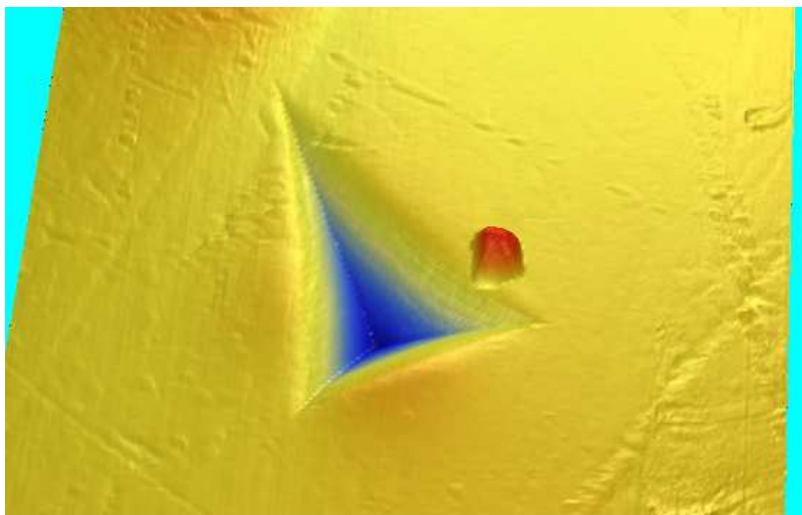
La formule de Loubet /Sneddon est une valeur asymptotique à la valeur obtenue par CSM.La formule de Lawn/Howes sous-estime la valeur de γ . Il est

rassurant de s'apercevoir que la méthode du laboratoire est loin d'être un échec. Au contraire, nous sommes en mesure de trouver d'une façon assez simple, les limites concernant notre facteur γ qui traduit en fait la réponse du matériau à une déformation provoquée à charge constante.

Afin de justifier ces propos, nous allons faire le lien sur un verre entre l'image obtenue par CSM et l'empreinte du Berkovitch sous une charge de 10g.



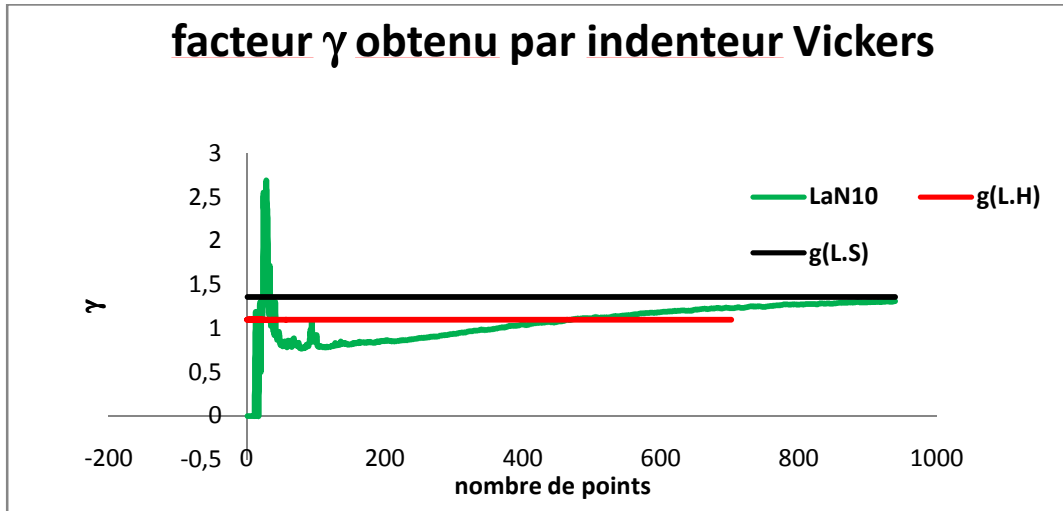
(a)



(b)

Figure 49 : comparaison entre les facteurs γ (a) et image AFM de notre empreinte type Berkovitch

Si on fait une comparaison avec l'indenteur Vickers, nous trouvons le même type de courbe que la figure 49.a à ceci près que l'influence du bourrelet est plus prononcé, comme le montre la figure ci-dessous :



Bibliographie partie 2:

[1] F. Lofaj, R. Satet, M.J. Hoffmann, A.R. de Arellano Lo'pez, “*Thermal expansion and glass transition temperature of the rare-earth doped oxynitride glasses*”, Journal of the European Ceramic Society **24**, (2004), 3377–3385.

[2],F. Lofaj, P. Hvizdos̃, F. Dorc̃a'kova', R. Satet, M.J. Hoffmann,A.R. de Arellano-Lo'pez , “*Indentation moduli and microhardness of RE_ Si_ Mg_ O_ N glasses (RE_ Sc, Y, La, Sm, Yb and Lu) with different nitrogen content*”, Materials Science and Engineering A**357** , (2003),181-187 .

Conclusion

Au terme de cette étude, nous pouvons faire des conclusions sur ce travail.

Nous avons voulu par ce travail valider une méthode mise au point au Larmaur. Elle était d'autant plus originale qu'elle associait deux appareils de caractérisation, l'un concernant la mesure de la topographie d'une surface et l'autre permettant de mesurer la dureté du matériau étudié. Nous avons réussi à mettre en place trois formules concernant l'analyse de la géométrie de l'empreinte d'indentation conduisant à l'élaboration de deux lois empiriques reliant la qualité du contact au coefficient de Poisson.

L'avènement de l'indentation instrumentée, aujourd'hui appelée nanoindentation, a permis de compléter cette approche. Aux vues des travaux, on peut déduire que cette méthode d'analyse de l'empreinte de dureté est pertinente même si elle demande une mise en œuvre très lourde.

Toutefois, cette technique est capable de mettre en évidence, selon l'arête étudiée, que le comportement du matériau est soit basé sur le cisaillement, soit sur la densification. L'analyse selon les arêtes nous révèle que la formule de Loubet/Sneddon est plus adaptée pour expliquer les phénomènes de « pile-up » et de « sinking-in ».

L'AFM nous donne une moitié d'éléments de réponses concernant l'indentation, et justifie le fait que le bourrelet important sur les faces occulte des réponses par l'analyse de profil. On justifie l'usage de cette méthode par les résultats obtenus : deux formules sur trois et une loi empirique sur deux est validée

La méthode développée a été confronté à la nanoindentation, technique couramment utilisée actuellement, et en particulier à la mesure de la raideur en continu. Elle nous permet d'obtenir la chronologie de l'enfoncement de l'indenteur pendant la charge. On s'aperçoit que, pour nos verres, le début de la formation du bourrelet, s'il existe, se fait au début du chargement et que nous avons des pics très importants de cisaillement suivi de relaxation et enfin lorsque cette étape est

franchie, nous avons du cisaillement (ou du glissement de motifs) de manière continue.

A ce stade des développements, il est plus judicieux de voir les deux techniques comme étant complémentaires. Chacune apporte des éléments de compréhension pour déduire les propriétés mécaniques du matériau. La nanoindentation a tendance à surestimer les propriétés élastiques et l'AFM au contraire selon l'arête et la formule utilisée nous donne une bonne corrélation avec les mesures faites par ultrasons.

Les perspectives envisageables, suite à ce travail sont :

- **à court terme :**

- d'utiliser l'approche du modèle micromécanique élaboré par le laboratoire de mécanique de l'UBS (voir travaux de Mr Pilvin). Celui-ci peut apporter un élément de réponse quant à l'influence du bourrelet dans la détermination de ces coefficients élastiques.
- chercher à modéliser le comportement du verre par une approche plus physique qui prend en compte l'évolution du matériau : l'approche par la méthode quasi continuum est d'autant plus justifiée que l'échelle étudiée est du domaine de l'application de ce modèle. Ce modèle s'applique également sur les couches minces, des fibres et des nanotubes.

- **à moyen terme :**

- de faire de la nanoindentation sur la coupe et d'utiliser la microscopie acoustique. En effet, au niveau local, il faut vérifier l'homogénéité du module de Young car on constate, lors de ses travaux, une hétérogénéité de zone due à des relaxations structurales et dans ce cas l'approche de la nanoindentation doit être revisitée.

- **à long terme**, on peut envisager une étude :
 - au Brillouin sur la coupe d'indent afin de cartographier la zone de Hertz car le Raman ne donnera pas la résolution escomptée (ceci a déjà été envisagé avec un collègue du LimatB)
 - de faire une approche physique du problème (en particulier sur les , chemins de percolation, volume libre...).

Annexes :

Annexe1 : solution d'un problème de Boussinesq

Les grandes lignes d'approche classique pour trouver les contraintes et les déformations produits dans un demi-espace élastique délimitée par la surface plane $z=0$, sous l'action de la normale et de tractions tangentielles appliquées à une zone fermée de surface S , sont comme l'indique notre figure 50

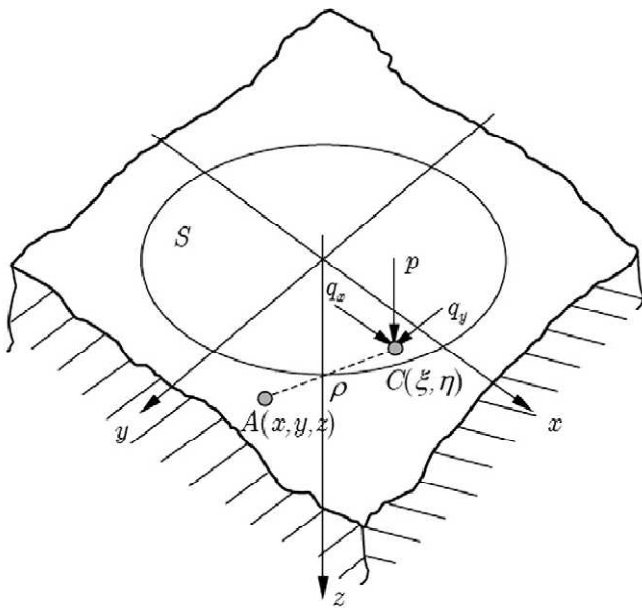


Figure 50 : chargement sur un domaine semi-infini classique

Nous prenons $C(\xi, \eta)$ est un point de la surface à l'intérieur de la zone de chargement S , tandis que $A(x, y, z)$ est un point dans le corps de la solide. La distance entre A et C est désignée par ρ .

Distributions de tractions $q_x(\xi, \eta)$, $q_y(\xi, \eta)$ et $p(\xi, \eta)$ agissent sur le secteur S .

Boussinesq a proposé les fonctions potentielles

$$F_1 = \iint q_x(\xi, \eta) [z \ln(\rho + z) - \rho] d\xi d\eta$$

$$G_1 = \iint q_y(\xi, \eta) [z \ln(\rho + z) - \rho] d\xi d\eta$$

$$H_1 = \iint p(\xi, \eta) [z \ln(\rho + z) - \rho] d\xi d\eta$$

$$F = \frac{\partial F_1}{\partial z} = \iint q_x(\xi, \eta) [\ln(\rho + z)] d\xi d\eta$$

$$G = \frac{\partial G_1}{\partial z} = \iint q_y(\xi, \eta) [\ln(\rho + z)] d\xi d\eta$$

$$H = \frac{\partial H_1}{\partial z} = \iint p(\xi, \eta) [\ln(\rho + z)] d\xi d\eta$$

Les fonctions ψ_1 et ψ_2 sont des fonctions harmoniques solutions de l'équation de Laplace.

$$\psi_1 = \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial G_1}{\partial y} + \frac{\partial H_1}{\partial z}$$

$$\psi_2 = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z}$$

Love a montré que les déplacements u_x, u_y, u_z en chaque point A du solide peut s'exprimer à partir des fonctions ci-dessous :

$$u_x = \frac{1 + \nu}{2\pi E} \left(2 \frac{\partial F}{\partial z} - \frac{\partial H}{\partial x} + 2\nu \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - z \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right)$$

$$u_y = \frac{1 + \nu}{2\pi E} \left(2 \frac{\partial G}{\partial z} - \frac{\partial H}{\partial y} + 2\nu \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - z \frac{\partial \psi_2}{\partial y} \right)$$

$$u_z = \frac{1 + \nu}{2\pi E} \left(\frac{\partial H}{\partial z} + (1 - 2\nu)\psi_2 - z \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \right)$$

où E et ν sont respectivement le module d'Young et Coefficient de Poisson du demi-espace élastique. Les déplacements ayant été trouvés, les contraintes peuvent être calculées à partir de la loi de Hooke.

Sous l'action d'une simple pression normale $p(\xi, \eta)$, qui se produit dans un contact avec frottement, les équations ci-dessus vont être simplifiées ($F_1 = F = G_1 = G = 0$).

Nous considérons maintenant le problème de l'indenteur Boussinesq-Love qui concerne le frottement de contact entre un demi-espace élastique et un cône rigide

comme indiqué dans la figure 51.

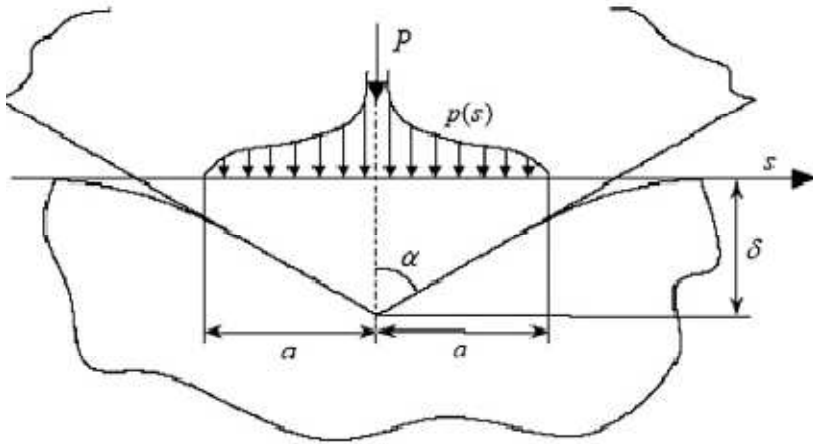


Figure 51 : contact de Boussinesq-Love entre un cône rigide et un domaine semi-infini élastique

Sur la base de la théorie de Boussinesq de potentiel, Love a évalué la pression de contact $p(s)$ sur la face du cône et la charge P en fonction du déplacement δ :

$$p(s) = \frac{E}{2(1-\nu^2)} \cot \alpha \operatorname{Arccos} \left(\frac{a}{s} \right)$$

$$P = \frac{8E}{\pi(1-\nu^2)} \tan \alpha \delta^2$$

Annexe 2 : Les principaux résultats sur le traitement d'images en AFM

Si nous prenons l'exemple d'une fibre de PLA découpée à l'ultra microtome et posée sur une feuille de Mica (cf. Figure 52), nous voyons que la feuille est loin d'être plane.

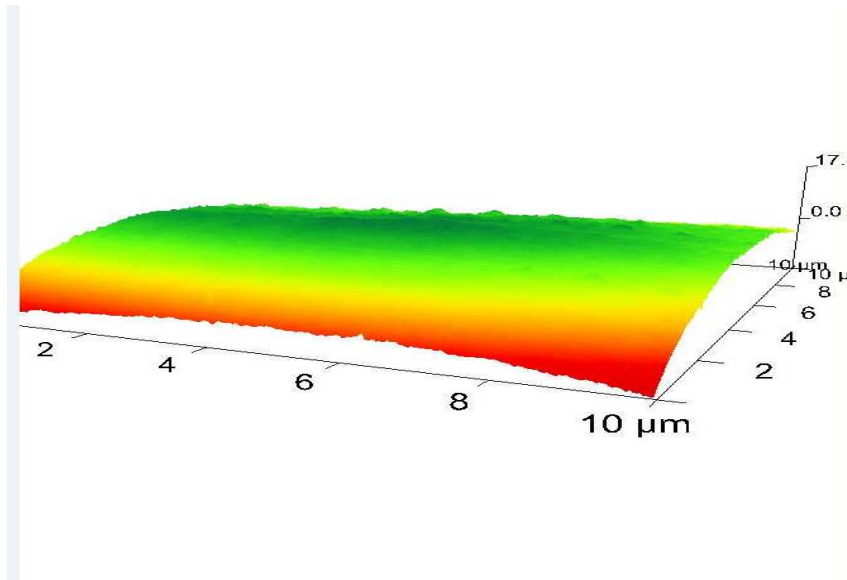


Figure 52 : image brute de film PLA posé sur du mica. On a reconstruit l'image en 3-D

Nous donnons les images telles que nous les voyons en fonction du traitement employé (cf. figure 52) et ensuite le bilan avec les équations selon les ordres du flatten.

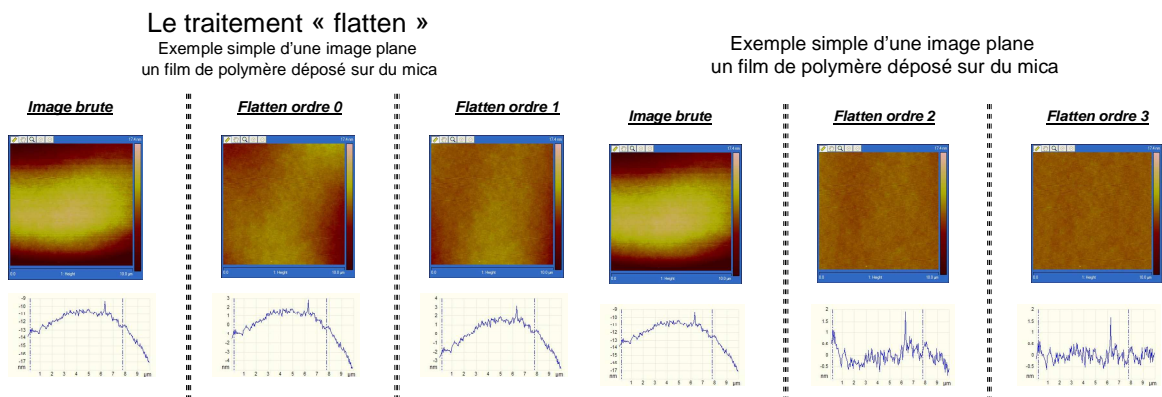


Figure 52 : images avec profils selon qu'il s'agisse de l'image brute, de l'image traitée selon flatten ordre 0, 1, 2,3.

équation	Flatten0	Flatten1	Flatten2	Flatten3
Image brute		$Y = -0.0082X - 11.178$	$Y = -0.0003X^2 + 0.0668X - 14.403$	$Y = -8E-07X^3 + 3E-05X^2 + 0.0336X - 13.686$
Flatten microscope		$Y = 4E-07X - 4E-05$	$Y = -2E-09X^2 + 7E-07X - 4E-05$	$Y = -7E-10X^3 + 9E-08X^2 + 1E-05X - 0.0037$
Flatten calculé	$Z_{brute} - \langle Z \rangle$ $= Z_{brute} - 5,291461E-05$	$Z_{brute} - (aX + b)$ $= 4E-07X - 4E-05$	$Z_{brute} - (aX^2 + bX + c)$ $= 2E-05X^2 - 0.005X + 1.0223$	$Z_{brute} - (aX^3 + bX^2 + cX + d)$ $= Z_{brute} - (-8E-07X^3 + 3E-05X^2 + 0.0336X - 13.686)$

Tableau 15 : mise en évidence de la fonction « flatten »

Si nous reprenons notre exemple très simple, un film de PLA, pour observer l'action du traitement sur un plan, nous trouvons que le plane fit selon le plan XY est un juste compromis entre la plan X et le plan Y.

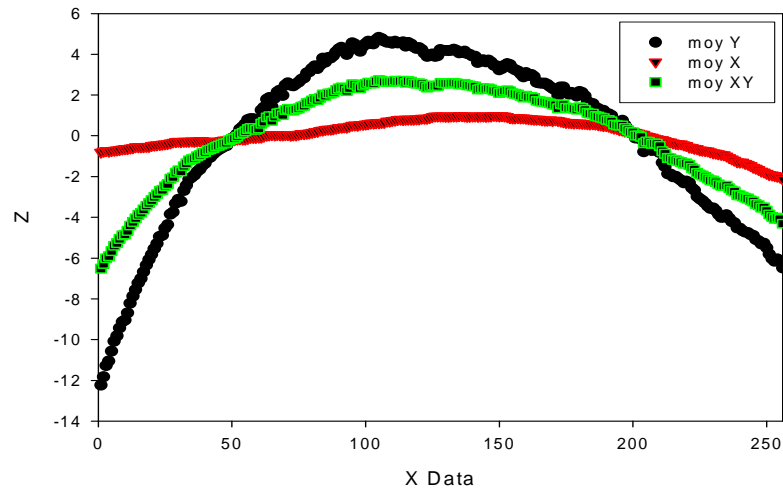


Figure53 : profils des différents plans moyens

Comme pour l'autre traitement, nous donnons les images telles que nous les voyons en fonction du traitement employé (cf. figure 54) et ensuite le bilan avec les équations selon les ordres du plane fit.

Le traitement « Planefit »

Exemple simple d'une image plane
un film de polymère déposé sur du mica

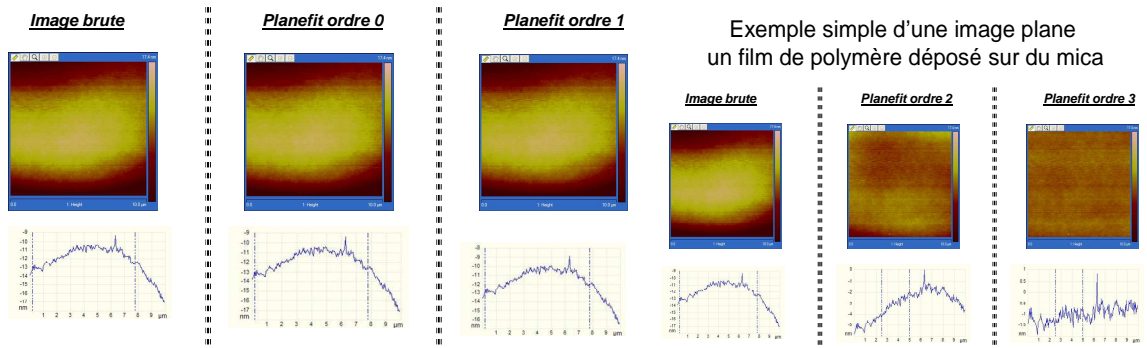


Figure 54 : images avec profils selon qu'il s'agisse de l'image brute, de l'image traitée selon plane fit ordre 0, 1, 2,3.

équation	Plane fit 0	Plane fit 1	Plane fit2	Plane fit 3
Image brute		$Y=-0.0082X-11.178$	$Y=-0.0003X^2+0.0668X-14.403$	$Y=-8E-07X^3+3E-05X^2+0.0336X-13.686$
Plane fit microscope		$Y=-0.0067X-10.939$	$Y=-0.0001X^2+0.0511X-6.3307$	$Y=-1E-7X^3+5E-05X^2-0.0013X-1.3151$
Plane fit calculé	$Z_{brute}-\langle Z \rangle$ $= Z_{brute}-5,291461E-05$	$Z_{brute}-(aX+b)$ $=-0.0068X-11.022$	$Z_{brute}-(aX^2+bX+c)$ $=-0.0001X^2+0.0467X-5.431$	$Z_{brute}-(aX^3+bX^2+cX+d)$ $= -1E-07X^3+5E-05X^2-0.0018X-1.1025$

Tableau 16 : mise en évidence traitement « plane fit »

- Cas de la marche

Pour notre marche qui est en fait un détail de notre grille de calibration, on trouve les résultats suivants :

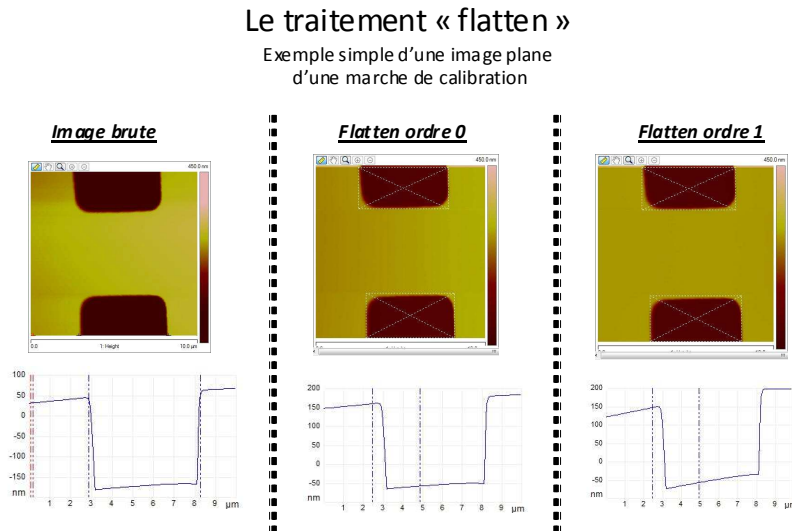


Figure 55 : image brute et images traitées par flatten selon ordre 0 et 1

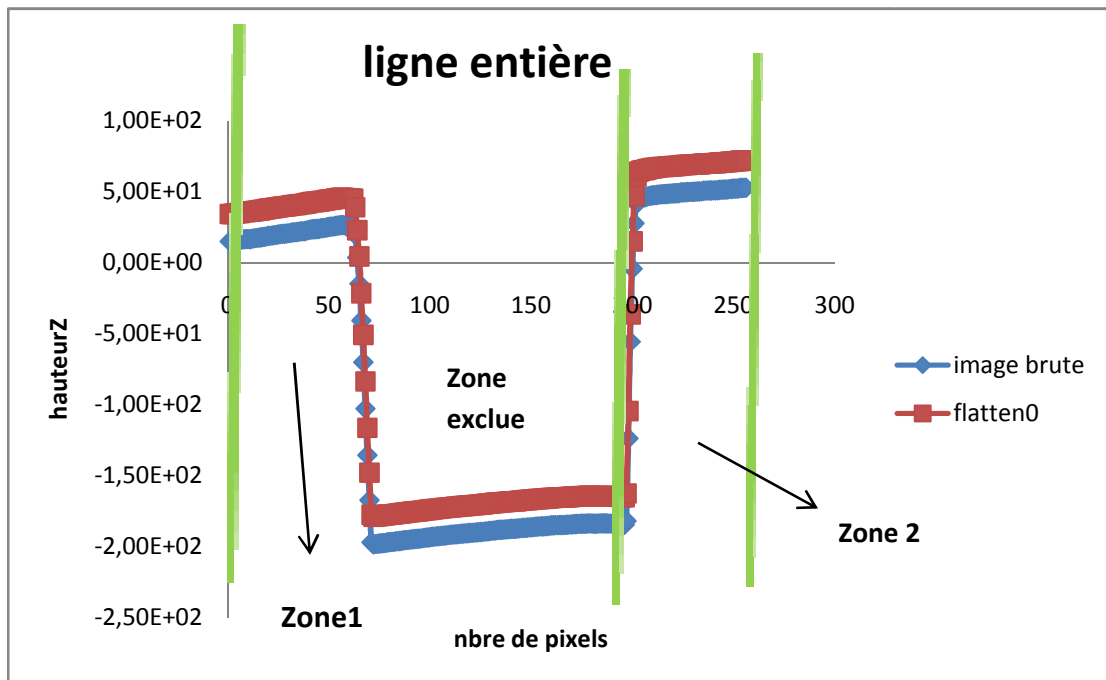


Figure56 : détermination des zones sur le profil

Si nous regardons de plus près chaque zone et que nous faisons un calcul de régression (cf. Figure 57), on s'aperçoit que le flatten 0 est juste un offset que l'on retranche à chaque ligne de l'image brute dans la zone non exclue.

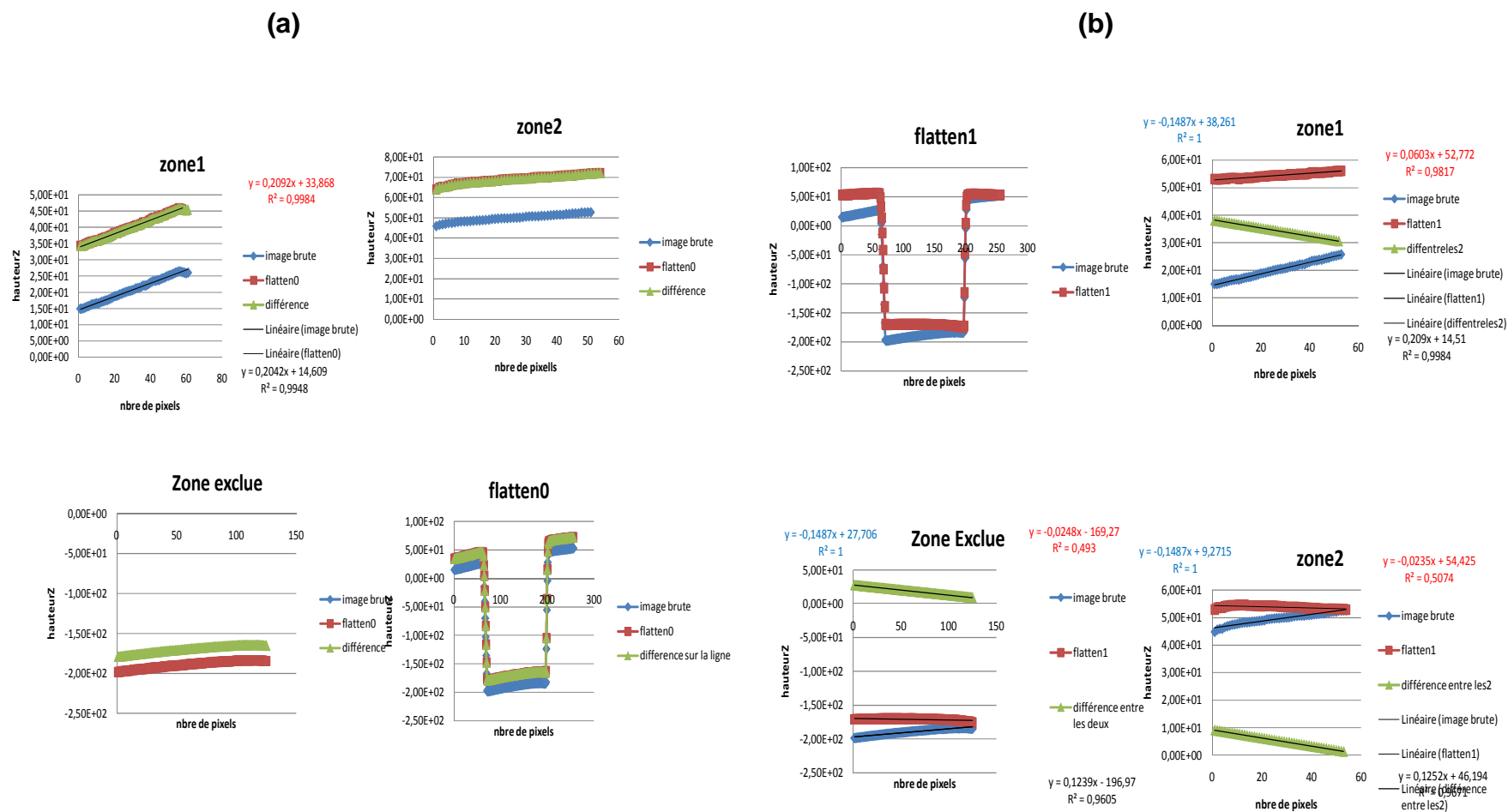


Figure 57 : détails des calculs dans les différentes zones pour un flatten0 (a) et pour un flatten 1 (b)

Remarque : on a le même tilt dans chaque zone mais les offsets sont différents

En résumé

le `flatten1` permet de ramener dans le plan de référence l'image brute.

Pour le « plane fit », on résume les différentes figures

Le traitement «Plane fit »

Exemple simple d'une image plane
d'une marche de calibration

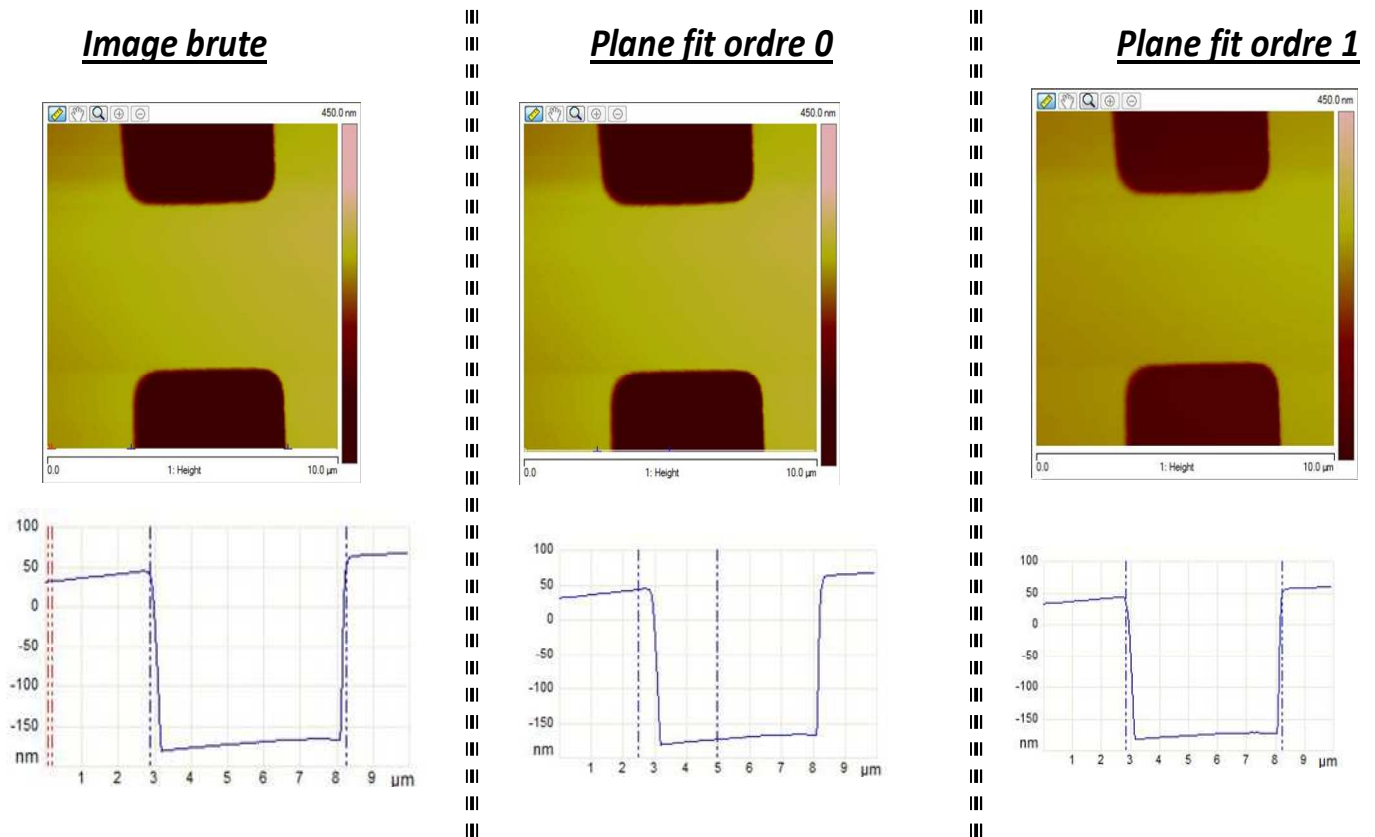
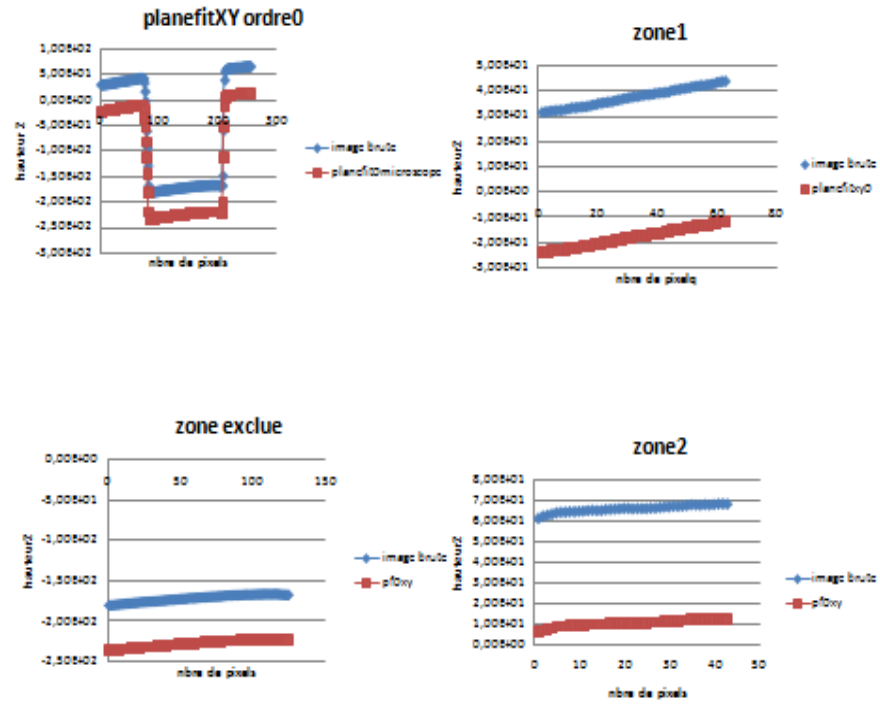


Figure 58: image brute et images traitées par plane fit selon ordre 0 et 1

(a)



(b)

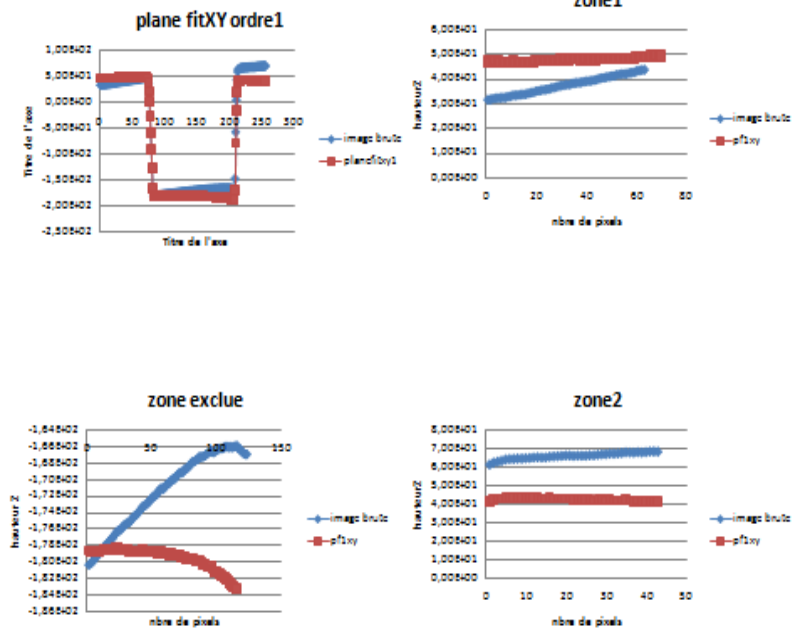


Figure 59 : détails des calculs dans les différentes zones pour un plane fit 0 (a) et pour un plane fit 1 (b)

Avec ces courbes, nous voyons que le planefit1 ramène dans un plan horizontal la ligne et l'augmente d'un offset.

Conclusion partielle sur le planefit :

L'ordre1 ramène dans un plan horizontal la ligne. Il conserve les hauteurs, donc il est potentiellement la solution à ce problème de hauteur. C'est celui-là que nous garderons.

Annexe3: résultats AFM

➤ Verre LaN0 :

Arête 1

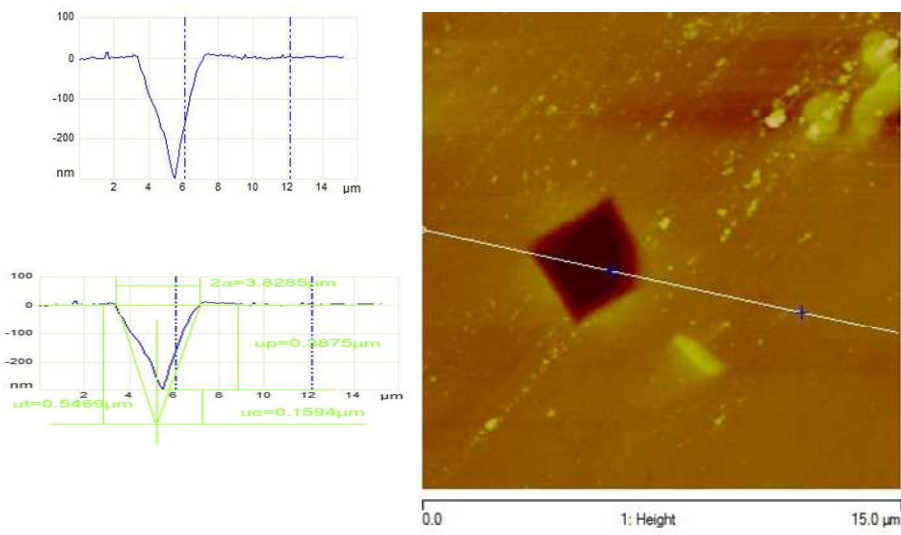


Figure 60: image AFM, profil et mesure selon l'arête1

Arête 2

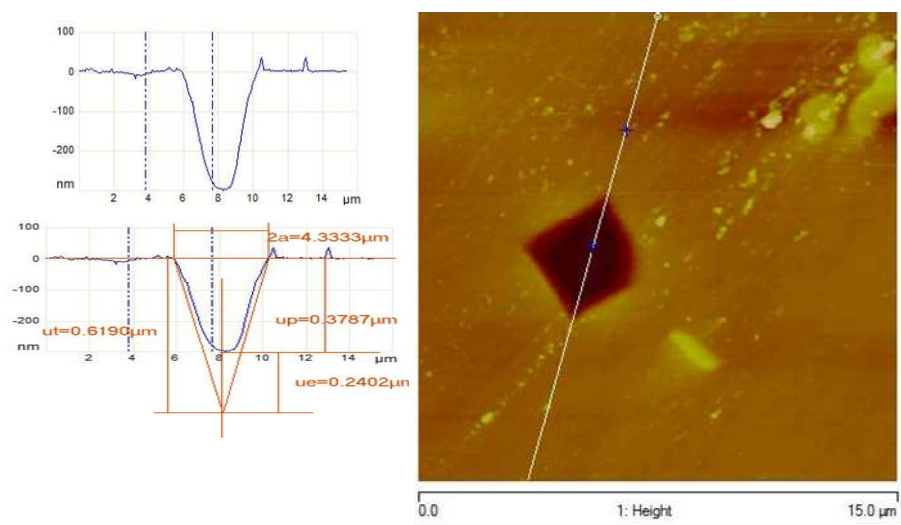


Figure 61: image AFM, profil et mesure selon l'arête2

Face 1

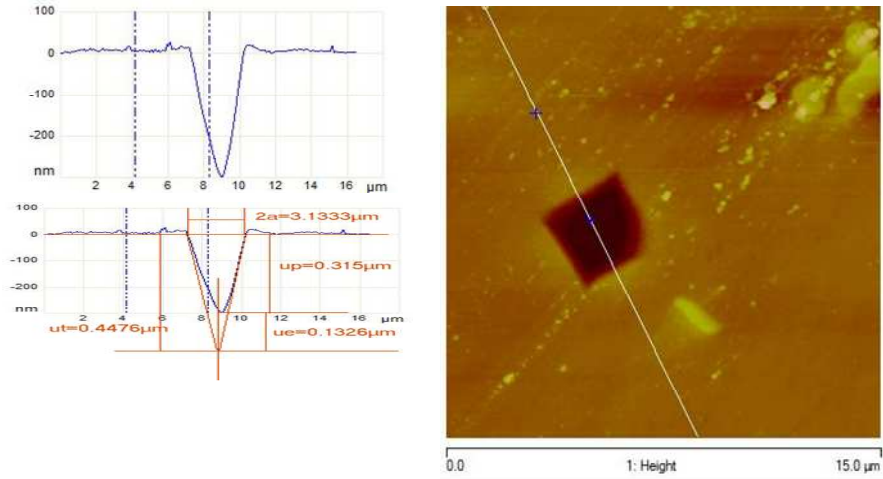


Figure 62: image AFM, profil et mesure selon la face1

Face 2

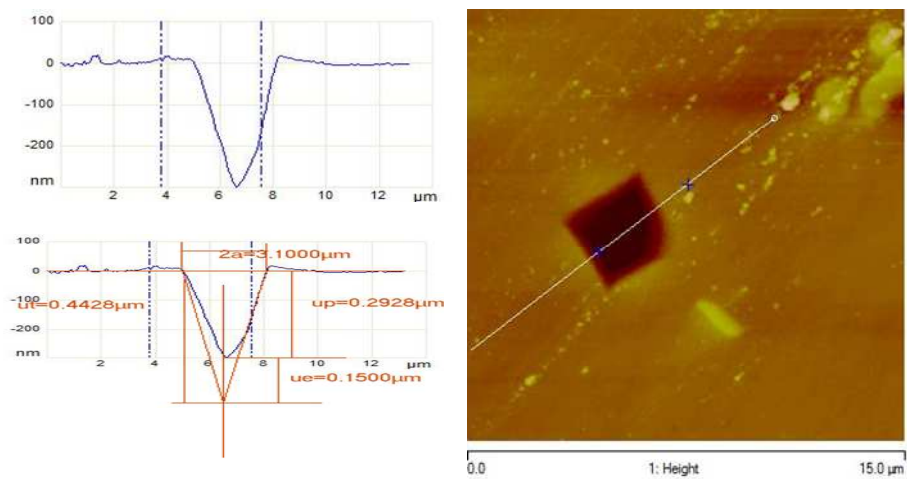


Figure 63: image AFM, profil et mesure selon la face2

On peut résumer le tout dans les tableaux suivants :

arete1				
ut	up	ue	2a	
0,55	0,39	0,16	3,82	image1
0,55	0,36	0,19	3,88	image2
0,46	0,27	0,19	3,22	image3
0,57	0,28	0,29	4,00	image4
0,41	0,17	0,24	2,85	image5
0,51	0,29	0,21	3,56	MOYENNE
arete2				
ut	up	ue	2a	
0,62	0,38	0,24	4,33	image1
0,59	0,28	0,30	4,11	image2
0,60	0,27	0,33	4,22	image3
0,48	0,27	0,21	3,37	image4
0,60	0,26	0,34	4,23	image5
0,58	0,30	0,29	4,05	MOYENNE

Tableau 17: résultats selon les arêtes

face1				
ut	up	ue	2a	
0,45	0,31	0,13	3,13	image1
0,42	0,28	0,14	2,94	image2
0,43	0,26	0,16	3,00	image3
0,40	0,23	0,16	2,76	image4
0,44	0,26	0,18	3,07	image5
0,43	0,27	0,16	2,98	MOYENNE
face2				
ut	up	ue	2a	
0,44	0,29	0,15	3,10	image1
0,46	0,25	0,20	3,20	image2
0,44	0,27	0,16	3,11	image3
0,38	0,25	0,29	2,69	image4
0,39	0,23	0,16	2,76	image5
0,42	0,26	0,19	2,97	MOYENNE

Tableau18: résultats selon les faces

➤ Verre LaN10 :

Arête 1

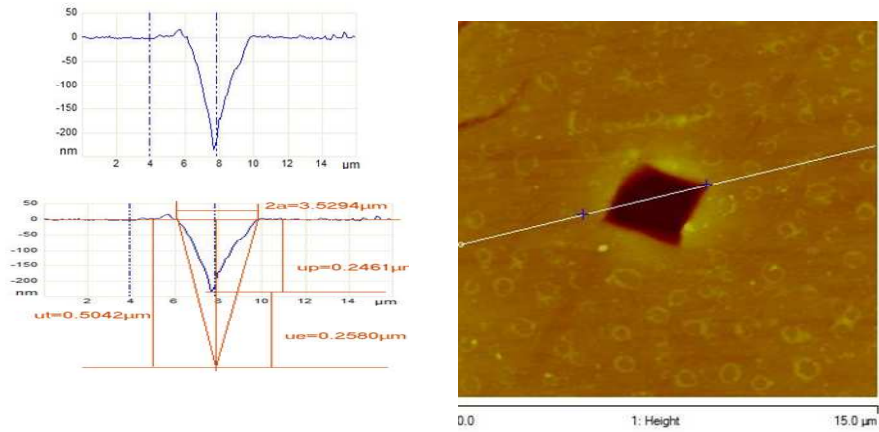


Figure 64: image AFM, profil et mesure selon l'arête 1

Arête 2

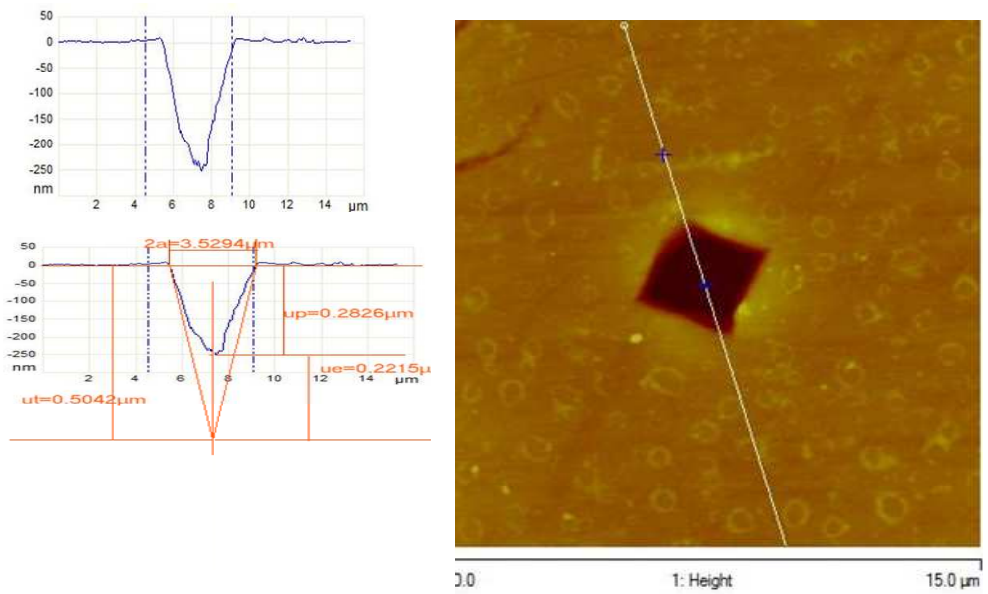


Figure 65: image AFM, profil et mesure selon l'arête 2

Face 1

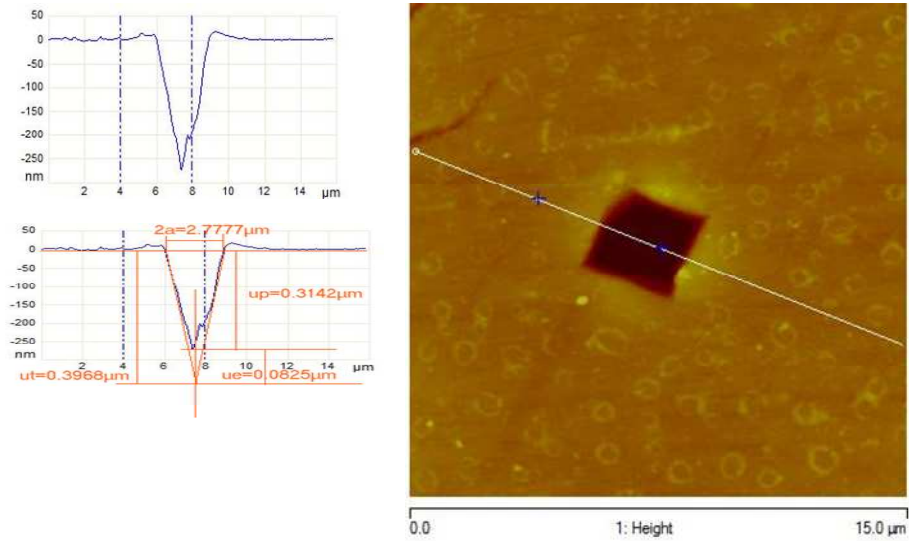


Figure 66: image AFM, profil et mesure selon la face1

Face 2

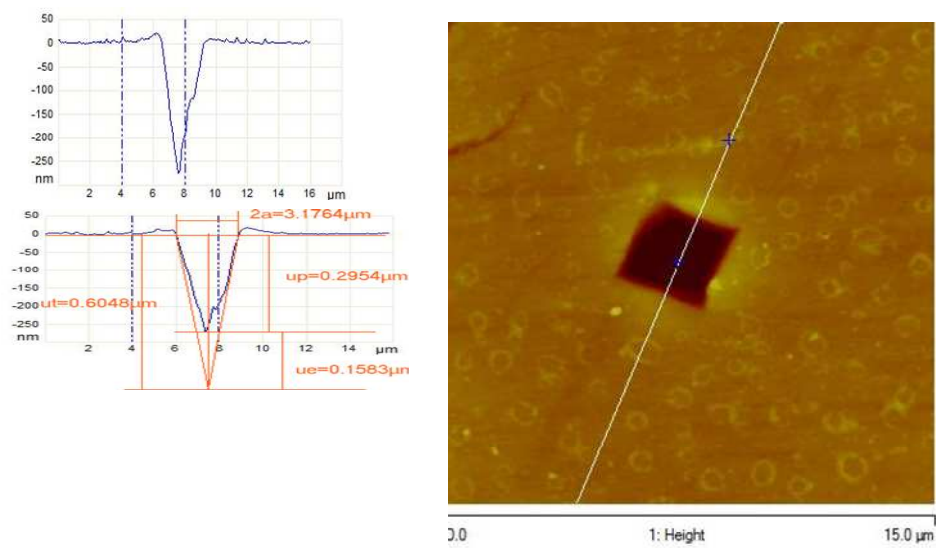


Figure 67: image AFM, profil et mesure selon la face

On peut résumer les différentes valeurs dans un tableau :

arete1				
ut	up	ue	2a	
0,50	0,28	0,22	3,53	image1
0,64	0,28	0,35	4,47	image2
0,45	0,26	0,18	3,12	image3
0,62	0,26	0,36	4,34	image4
0,54	0,29	0,24	3,77	image5
0,55	0,28	0,27	3,84	MOYENNE
face1				
ut	up	ue	2a	
0,45	0,29	0,15	3,64	image1
0,42	0,28	0,14	2,97	image2
0,40	0,26	0,16	2,86	image3
0,40	0,25	0,15	2,83	image4
0,40	0,24	0,16	2,86	image5
0,42	0,26	0,15	2,94	MOYENNE

arete2				
ut	up	ue	2a	
0,60	0,24	0,36	4,23	image1
0,51	0,28	0,23	3,61	image2
0,53	0,25	0,29	3,75	image3
0,50	0,26	0,231	3,50	image4
0,44	0,26	0,18	3,08	image5
0,52	0,26	0,27	3,63	MOYENNE
face2				
ut	up	ue	2a	
0,32	0,27	0,05	2,22	image1
0,44	0,29	0,15	3,07	image2
0,41	0,27	0,13	2,86	image3
0,44	0,26	0,18	3,07	image4
0,36	0,26	0,10	2,51	image5
0,39	0,27	0,12	2,74	MOYENNE

Tableau19: résultats selon les faces et les arêtes

➤ Verre LaN20 :

Arête 1

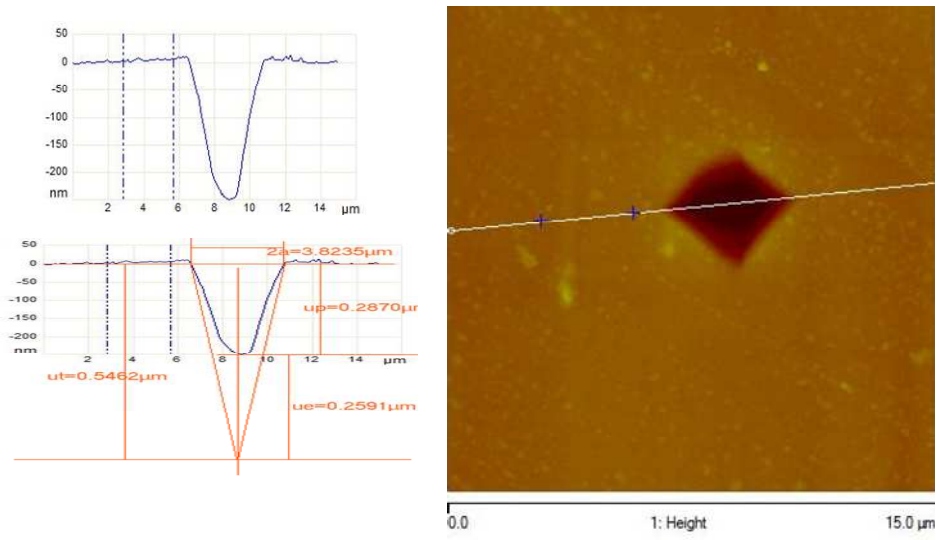


Figure 68: image AFM, profil et mesure selon l'arête 1

Arête 2

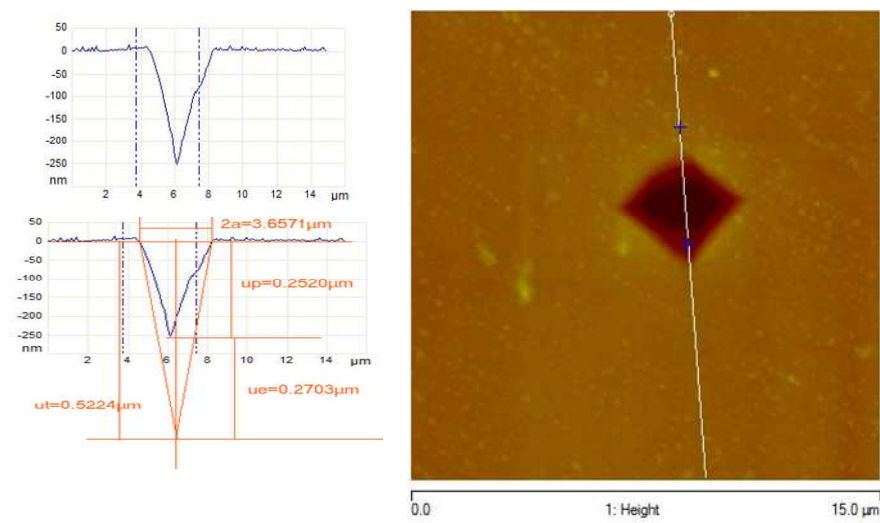


Figure 69: image AFM, profil et mesure selon l'arête 2

Face 1

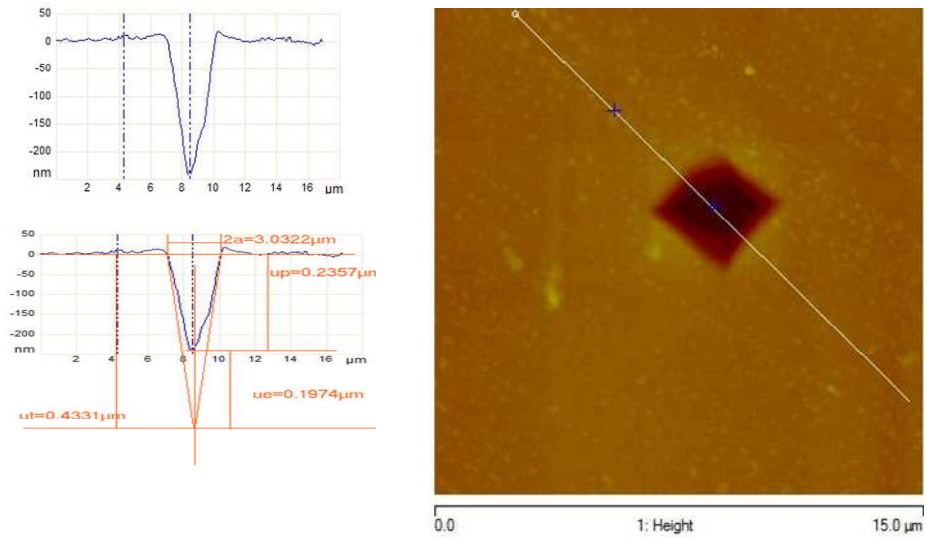


Figure 70: image AFM, profil et mesure selon la face1

Face 2

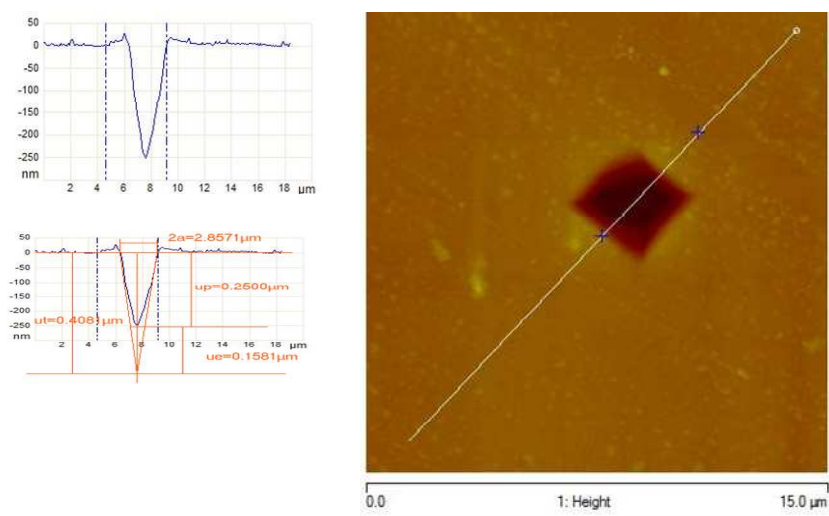


Figure 71: image AFM, profil et mesure selon la face2

On résume les données dans les tableaux suivants :

arete1				
ut	up	ue	2a	
0,58	0,25	0,32	4,07	image1
0,54	0,28	0,26	3,82	image2
0,60	0,26	0,34	4,23	image3
0,46	0,17	0,29	3,21	image4
0,58	0,26	0,32	4,06	image5
0,55	0,248	0,30	3,88	MOYENNE
arete2				
ut	up	ue	2a	
0,54	0,25	0,29	3,78	image1
0,52	0,25	0,32	3,66	image2
0,55	0,27	0,27	3,83	image3
0,54	0,16	0,38	3,79	image4
0,44	0,25	0,20	3,10	image5
0,52	0,23	0,29	3,63	MOYENNE

face1				
ut	up	ue	2a	
0,41	0,25	0,16	2,9	image1
0,43	0,23	0,19	3,03	image2
0,42	0,24	0,18	3,00	image3
0,38	0,18	0,19	2,68	image4
0,37	0,23	0,13	2,58	image5
0,40	0,23	0,18	2,84	MOYENNE
face2				
ut	up	ue	2a	
0,39	0,25	0,14	2,72	image1
0,40	0,25	0,16	2,86	image2
0,45	0,24	0,21	3,20	image3
0,39	0,18	0,21	2,72	image4
0,37	0,24	0,13	2,62	image5
0,40	0,23	0,17	2,82	MOYENNE

Tableau 20 : résultats selon les faces et les arêtes

➤ Verre LaN22 :

Arête 1

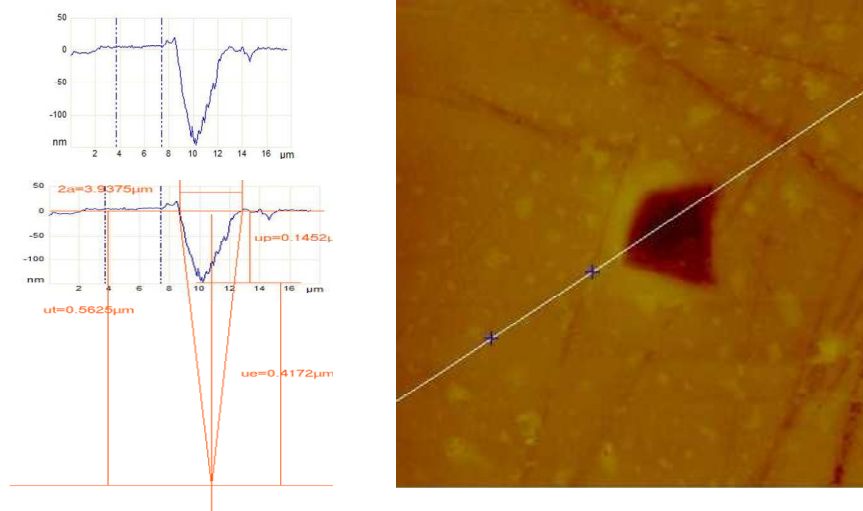


Figure 72: image AFM, profil et mesure selon l'arête1

Arête 2

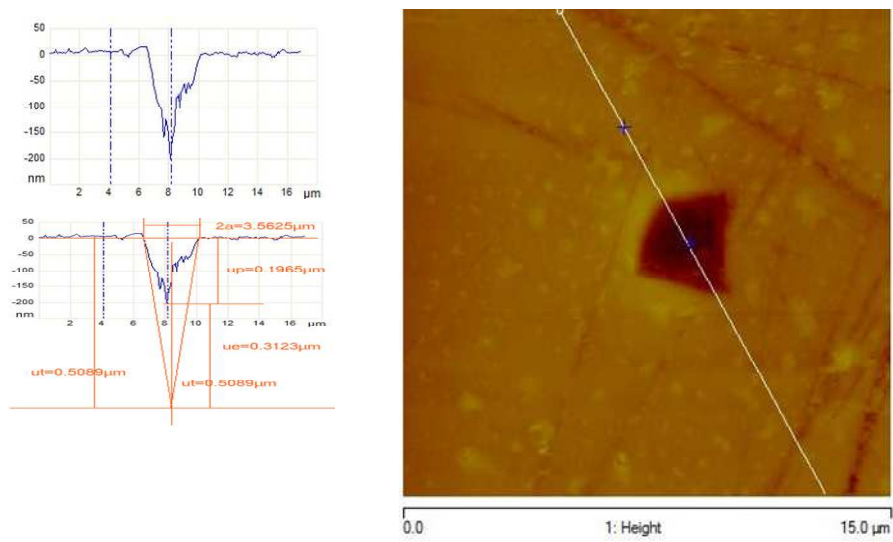


Figure 73: image AFM, profil et mesure selon l'arête2

Face 1

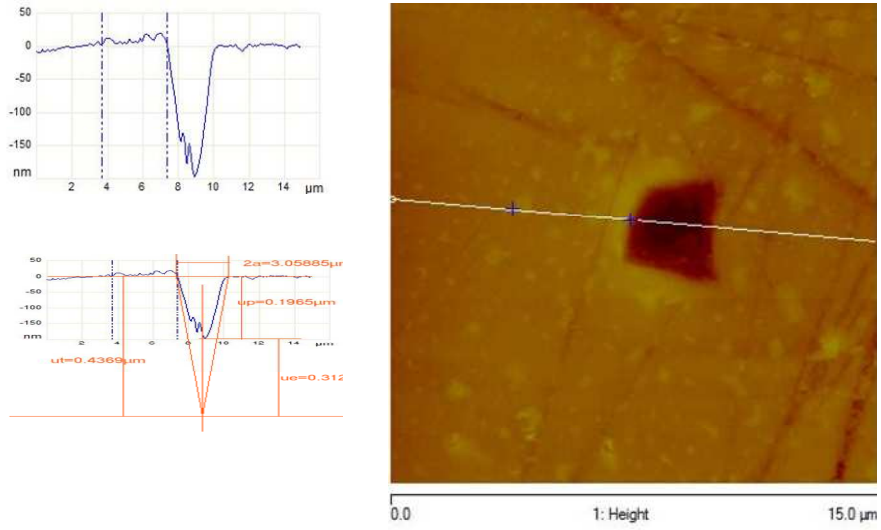


Figure 74: image AFM, profil et mesure selon la face1

Face 2

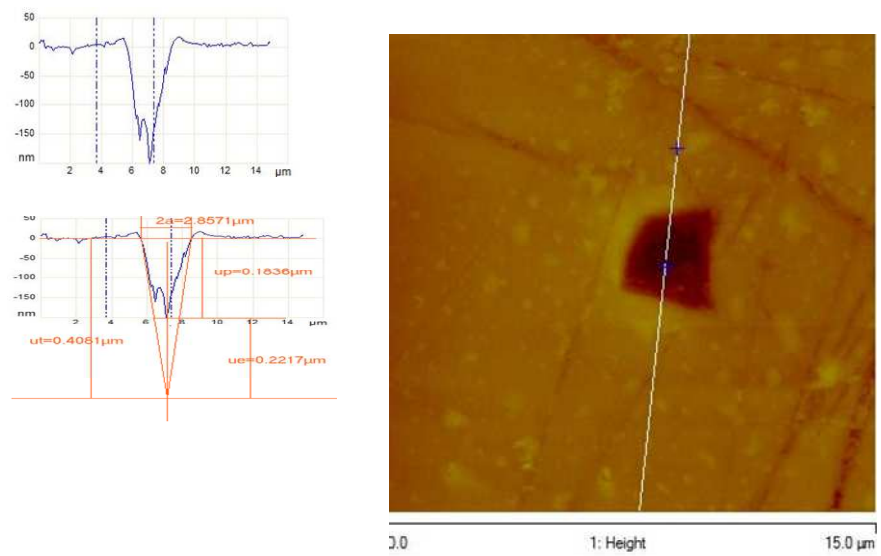


Figure 75: image AFM, profil et mesure selon la face2

On rassemble l'ensemble dans les tableaux suivants :

arete1					
ut	up	ue	2a		
0,6	0,23	0,37	4,20		image1
0,56	0,14	0,42	3,94		image2
0,57	0,36	0,20	4,00		image3
0,57	0,22	0,36	4,00		image4
0,54	0,17	0,37	3,79		image5
0,57	0,22	0,34	3,98		MOYENNE
arete2					
ut	up	ue	2a		
0,48	0,23	0,25	3,37		image1
0,51	0,19	0,31	3,57		image2
0,51	0,21	0,30	3,55		image3
0,53	0,22	0,30	3,71		image4
0,66	0,18	0,48	4,64		image5
0,54	0,21	0,33	3,77		MOYENNE

face1					
ut	up	ue	2a		
0,40	0,20	0,20	2,80		image1
0,44	0,20	0,24	3,06		image2
0,37	0,22	0,15	2,63		image3
0,42	0,23	0,19	2,97		image4
0,39	0,20	0,20	2,72		image5
0,40	0,21	0,20	2,84		MOYENNE
face2					
ut	up	ue	2a		
0,38	0,23	0,15	2,67		image1
0,40	0,18	0,22	2,86		image2
0,40	0,22	0,18	2,80		image3
0,40	0,24	0,16	2,80		image4
0,410	0,12	0,30	2,89		image5
0,40	0,20	0,21	2,80		MOYENNE

Tableau 21 : résultats selon les faces et les arêtes

➤ Verre LaN24 :

Arête 1

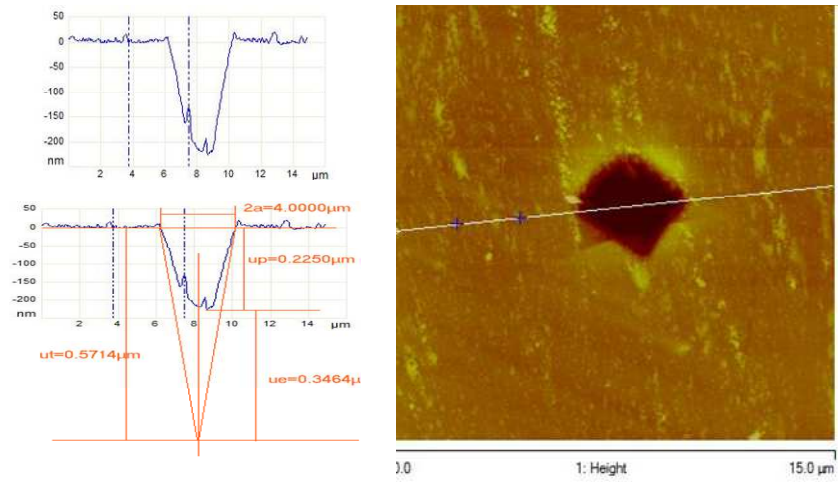


Figure 76: image AFM, profil et mesure selon l'arête1

Arête 2

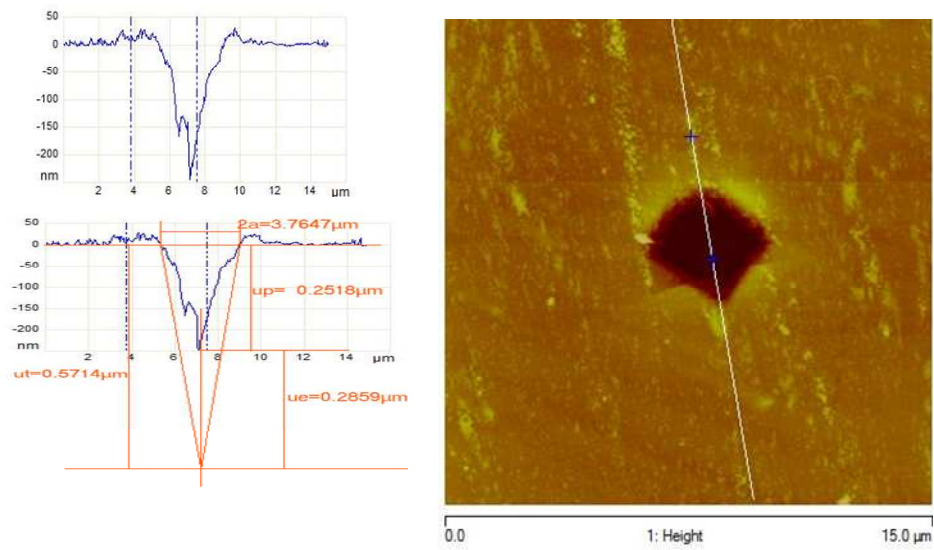


Figure 77: image AFM, profil et mesure selon l'arête2

Face 1

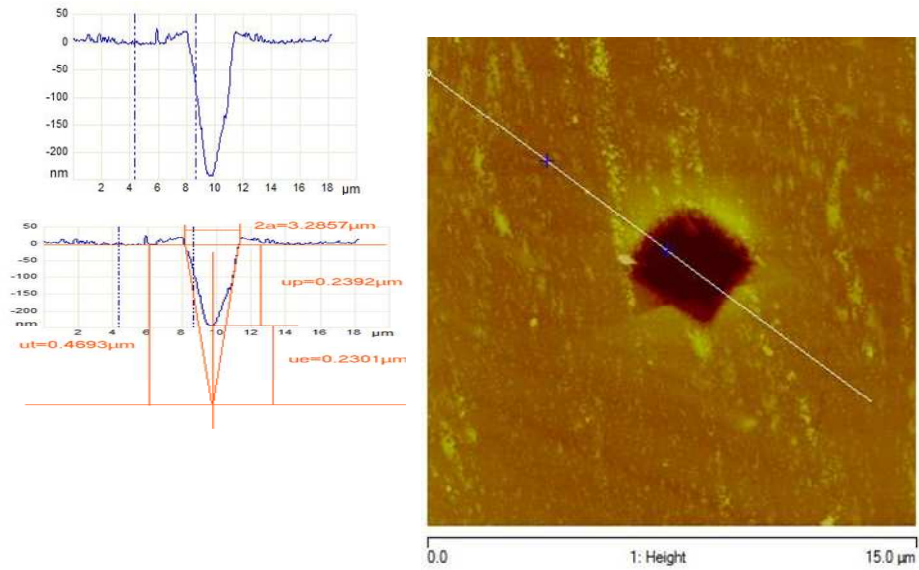


Figure 78: image AFM, profil et mesure selon la face 1

Face 2

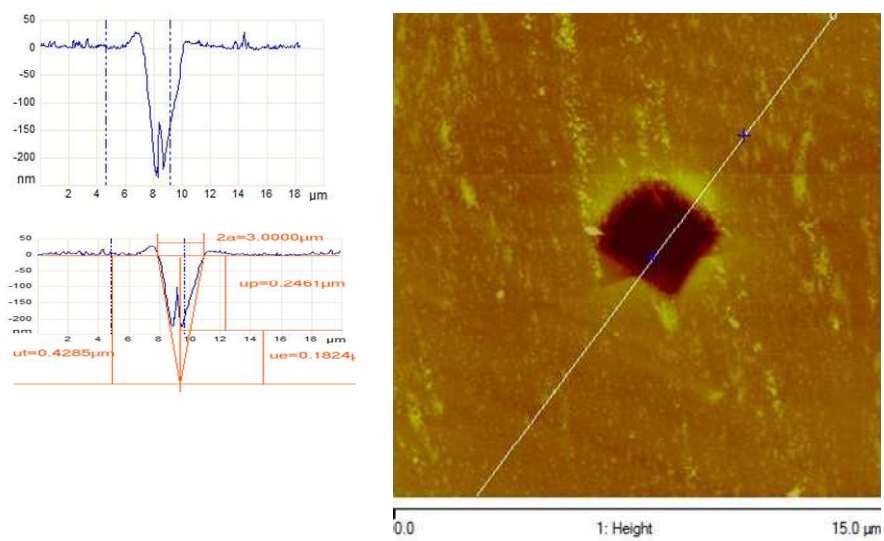


Figure 79: image AFM, profil et mesure selon la face 2

On résume les résultats dans les tableaux :

arete1				
ut	up	ue	2a	
0,57	0,22	0,35	4,00	image1
0,53	0,16	0,37	3,75	image2
0,56	0,23	0,33	3,93	image3
0,59	0,17	0,41	4,14	image4
0,53	0,22	0,31	3,73	image5
0,56	0,20	0,35	3,90	MOYENNE
arete2				
ut	up	ue	2a	
0,54	0,25	0,29	3,76	image1
0,55	0,14	0,41	3,83	image2
0,45	0,20	0,24	3,14	image3
0,54	0,25	0,28	3,75	image4
0,40	0,25	0,15	2,81	image5
0,49	0,22	0,27	3,46	MOYENNE

face1				
ut	up	ue	2a	
0,47	0,24	0,23	3,29	image1
0,54	0,15	0,40	3,83	image2
0,36	0,19	0,17	2,55	image3
0,46	0,24	0,21	3,22	image4
0,49	0,24	0,25	3,45	image5
0,47	0,21	0,25	3,27	MOYENNE
face2				
ut	up	ue	2a	
0,43	0,25	0,18	3,00	image1
0,50	0,16	0,34	3,53	image2
0,40	0,22	0,18	2,83	image3
0,40	0,24	0,16	2,86	image4
0,43	0,11	0,32	3,04	image5
0,43	0,19	0,24	3,05	MOYENNE

Tableau 22 : résultats selon les faces et les arêtes



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 397–403



www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass

Claude Moysan^a, Ralf Riedel^{b,*}, Rahul Harshe^{b,1}, Tanguy Rouxel^a, Franck Augereau^c

^a Laboratoire de Recherche en Mécanique Appliquée de l' Université de Rennes 1, FRE-CNRS 2717 – Bât. 10B – Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

^b Institut für Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 23, D-64287 Darmstadt, Germany

^c IAIN, UMR 5011, Université Montpellier II, Place E. BATAILLON, CC 082, F-34095 Montpellier Cedex, France

Received 21 September 2005; received in revised form 17 January 2006; accepted 21 January 2006

Available online 10 March 2006

Abstract

Silicon oxycarbide glass with the composition $\text{Si}_{1.0}\text{O}_{1.6}\text{C}_{0.8}$ was synthesized from a commercial polysiloxane by polymer pyrolysis. Dense SiOC samples were obtained by cross linking of the polysiloxane followed by warm pressing to form cylindrical samples and subsequent pyrolysis of the shaped polymer at 1100 °C in Ar. Hardness (H), Young's modulus (E) and Poisson's ratio (ν) of the as-prepared SiOC glass were evaluated from indentation studies and from acoustic microscopy. Indentation studies showed that E depends on the applied load and amounts to 90 GPa for low load and to 180 GPa for high load. Average values of 6.4 and 101 GPa were obtained for H and E , respectively, by the Vickers indentation method. Acoustic microscopy analysis yielded values of 96 GPa and 0.11 for E and ν , respectively. Compared to vitreous silica, the Young's modulus of the SiOC glass is about 1.3–1.5 times higher. To the knowledge of the present authors, the measured Poisson's ratio ($\nu=0.11$) is the lowest reported so far for glasses and polycrystalline ceramics.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Precursors-organic; Mechanical properties; Glass; Poisson's ratio; SiOC

1. Introduction

Silicon oxycarbide glasses and ceramics are accessible via the polymer pyrolysis technique. Suitable preceramic polymers to produce SiOC are poly(organosiloxanes) and poly(organosilsequioxanes) of the general composition $[\text{RR}'\text{SiO}]_n$ and $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, respectively where R and R' = H, methyl, vinyl, phenyl, OH, OEt, etc. Synthesis of SiOC by conventional solid state reactions using SiO_2 , SiC and C or Si as starting materials is not possible for thermodynamic reasons.

In the last decade a variety of silicon-based preceramic polymers such as polysilazanes or polysiloxanes were further developed and commercialized. While polysilazanes are still expensive precursors and pose problems in handling as they are sensitive to ambient atmosphere, polysiloxanes are available easily and are cheap in cost and can be converted to silicon oxycarbide (SiOC) ceramic by a thermal treatment (pyrolysis).^{1,2}

Poly(organosiloxanes) can be handled in air and are available in both liquid, semi-solid (viscous) as well as solid (powder) form. Among all available polymers a proper selection should be done which satisfies the required processing properties. For example, if the polymer is in the liquid state at room temperature it can be easily injected into a mould cavity to form a component but as soon as it reaches the cavity it has to be cross-linked in order to retain the mould shape. Cross linking can be done thermally via hydrosilylation of vinyl groups containing polymers³ or via polycondensation reaction.⁴ In the case the preceramic polymer itself is a solid material it must be initially meltable and should be prone to cross linking.⁵

In recent years, SiOC based glasses and ceramics have been investigated in more detail in terms of their high temperature stability.^{2,6,7} Silicon oxycarbide-based materials containing a variety of fillers are presently commercialized as ceramic heaters or as materials for heat protection of glass fiber fabrics against flame burn through.^[8a,b] By the addition of filler particles such as alumina, silicon carbide or metals the mechanical and physical properties of the SiOC matrix can be adjusted over a broad range.⁹ However, only few papers reported on the quantitative analysis of the mechanical properties of this new class of mate-

* Corresponding author.

¹ Present address: R&DE(E), Alandi Road, Dighi, Pune 411015, India.

rials that resist crystallization up to at least 1300 °C (see for example refs. 6,7).

The present research is hence focused on the detailed analysis of the Young's modulus and the Poisson's ratio of pure SiOC matrix-derived from a commercial polysiloxane. Our studies first required the synthesis of SiOC bulk materials before we could analyse the mechanical properties. Therefore, the processing of the polymer to dense SiOC bulk samples is an important step in this work and is described in detail in Section 2.

2. Experimental

2.1. Synthesis of SiOC ceramics

Dense SiOC ceramics were obtained from a commercial polysiloxane as reported in refs. 2,5. The polymer used for this research is a product from Wacker Chemie GmbH, Burghausen, with the trade name Wacker-Bensil PMS MK (MK polymer). The MK polymer is a solid solvent free poly(methylsilsesquioxane) polymer with $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_n$ basic structure and falls under the silicone resin group. The odorless, colorless flakes of MK-polymer have a softening range between 45 and 60 °C and a good solubility in organic solvents, namely, aromatic solvents and ketones. The polymer possesses approximately 2 mol.% hydroxy and ethoxy groups, as functional units. Accordingly, the possible structure of the used resin along with its functional groups is illustrated in Fig. 1. With evolution of water and ethanol by polycondensation reaction, the formation of a three dimensional network with Si–O–Si alternating units as the backbone takes place. In order to achieve an acceptable process regime, the addition of a suitable cross linking agent in sufficient amount and a distinct thermal treatment are necessary. Zirconium acetylacetonate, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$, with an amount of 1 wt.% related to the polymer mass was used as cross linking agent (henceforth referred as CLA).

The polysiloxane MK was dissolved in isopropanol along with 1 wt.% CLA and the solution was stirred by a magnetic stir-

rer for 30 min. The CLA added polymer solution was dried under vacuum at moderate temperature (40–50 °C). The resulting powder was in a semi-dried condition, containing some bigger particles with entrapped solvent. Therefore, the mixture was milled using a ball mill followed by redrying in vacuum for 3–5 h, and subsequently sieved from 100 μm mesh producing free flowing powder. This method resulted in a homogeneous distribution of the CLA in the polymer mass. Shaping of the powder mixture together with cross-linking of the poly(methylsilsesquioxane) to an infusible polymer mass with a three dimensional network of polymer chains is achieved by warm pressing under pressure and high temperature in a metallic die. For warm pressing, a cylindrical steel die with 10 mm internal diameter was used. Around the steel die a heating element was attached, which could operate between ambient temperature and 500 °C. The temperature control was made by a thermocouple, which by an appropriate drilling at half the height of the cylinder is directly positioned beside the pressed powder. Pressure was applied with an oil hydraulic press (Model from Paul-Otto-Weber GmbH) with a maximum load of 100 kN. Before every pressing process, the inner side of the warm pressing form and the used side of the stamps were coated with silicone oil as a lubricant. The use of silicone oil was necessary to reduce the friction between the green body and the pressing form, which otherwise would have caused demoulding difficulty and may have resulted in cracking of the polymeric green body.

In our case, the initial weight of the polymer powder mixture filled in the mould cavity varied between 0.5 and 1 g. The filled pressing die was inserted into the press and heated up with a constant load (4.8 kN for 10 mm diameter form, corresponding to 50 MPa) to the selected warm pressing temperature (150–170 °C). In addition, for all attempts a constant heating rate of 10 °C/min was selected. During the heating cycle, continuous decrease of the applied load was observed between 60 and 110 °C and the load rose with further heating, but was constantly corrected by manual readjustment to the desired value. The compression pressure was maintained for 10–15 min after reaching the final temperature. The pressure was gradually reduced to zero during the cooling cycle and when the temperature reached 100 °C the green body was ejected. Gradual reduction in the applied pressure in the cooling cycle and ejection of the sample at a temperature beyond room temperature avoided damage of the sample. Ejecting the sample at room temperature could lead to crack formation because of the brittle nature of the cross-linked green body. Before pyrolysis the thick green body was sliced by diamond wire saw for maximum thickness of 0.6–0.8 mm.

Pyrolysis of the shaped and cross-linked polymer was accomplished in a quartz tube ($h = 50$ cm, diameter = 3 cm). The green bodies were heated to 1100 °C at a rate of 25 °C/h, held at this temperature for 2 h, and then cooled to room temperature at a rate of 100 °C/h. Due to such long duration of pyrolysis cycle, and in order to avoid oxygen contamination, the top lid of the quartz tube was sealed using high temperature grease (Apiezon H). The quartz tube was inserted perpendicularly in an electrically heated vertical Al_2O_3 tube furnace. The samples were positioned in the correct height of the furnace where the adjusted temperature was reached. This position was frequently calibrated by

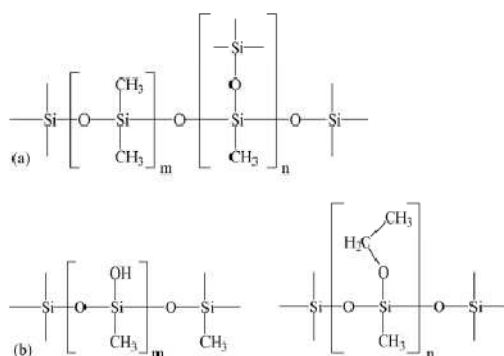


Fig. 1. Section of the molecular structure of the commercial poly(methylsilsesquioxane) Wacker-Bensil PMS MK: (a) linear and crosslinked polymer network units; (b) structural units containing OH- and OEt-functional groups which are used for cross-linking.

an external temperature controller. The lower end of the furnace was closed in order to prevent variations in temperature by radiation. Pyrolysis took place under a constant argon stream via plastic/rubber tubing, which was connected to a flow controller. The applied argon stream provided easy and continuous transport of the decomposition gases out of the quartz tube. The volatile decomposition products along with the used argon were passed through two exhaust bottles partially filled with glycerine. This procedure prevents any access of air in the reverse direction back into the quartz tube. The samples were removed from the quartz tube after ensuring complete cooling of the tube down to room temperature.

2.2. Mechanical properties

Vickers hardness and Young’s modulus were evaluated by indentation method. In addition, longitudinal (Young’s) and shear elastic moduli as well as Poisson’s ratio were evaluated by means of a non-destructive acoustic microscopy method. A detailed description of this method is given below.

2.2.1. Indentation experiments

The indentation behaviour was investigated using a Vickers diamond indenter with the load ranging between 0.098 and 9.81 N and a loading time of 20 s. Most experiments were conducted with a load of 0.098 N to avoid any microcracking with the aim to get rheological parameters from the analysis of the indentation profiles by atomic force microscopy (AFM Nanoscope III, Digital Instruments). All the characteristics were averaged over measurements on three indentations per load value. Error bars on the experimental points mainly derived from the scattering of the AFM measurements. Specimen surfaces were mirror-polished with diamond suspension down to 0.25 μm particle size prior to indentation. Note also that all measurements were performed in a thermally regulated room, at 20 °C. Meyer’s hardness (*H*) is defined by:

$$H = \frac{P}{2a^2} \tag{1}$$

where *P* (N) is the load applied on the Vickers indenter and *a* (m) is the half of the mean size of the two diagonals. When elastic recovery is assumed to have little effect on the projected dimension of the indent, Meyer’s hardness can be considered as the true hardness, defined as the mean normal stress over the contact region, and is thus a more fundamental measure of hardness than the Vickers’ one. The indentation profile could be studied by atomic force microscopy (AFM) as long as the indentation size remained smaller than 50 μm in diagonal length, i.e. provided that the load is smaller than 1 kg. The permanent (*u_p*), total (*u_t*) and reversible (*u_e*) displacement components were systematically estimated from the profiles following the procedure illustrated by the schematic drawing in Fig. 2. The permanent displacement was directly measured on the AFM (or confocal microscope) profile, whereas the total displacement was evaluated by extrapolation, by considering the ideal indentation shape at maximum load from the Vickers diamond shape. Then the reversible component, *u_e*, was deduced: *u_e* = *u_t* – *u_p*.

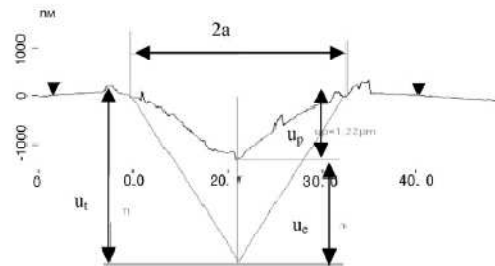
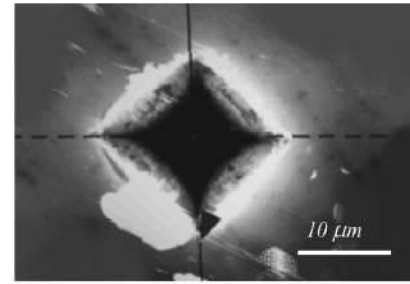


Fig. 2. Typical indentation profile with the different displacement components as measured by AFM (300 g, 30 s).

2.2.2. Acoustic microscopy

The linear elasticity theory makes it possible to give analytical expressions for the propagation velocity of acoustic waves in infinite media (continuum). For instance, *E* and *ν* are expressed as follows:

$$E = \rho \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{(V_l/V_t)^2 - 1} \tag{2}$$

$$\nu = \rho \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{2(V_l^2 - V_t^2)} - 1 \tag{3}$$

where *ρ* is the density of the material, *V_l* and *V_t* are the longitudinal and transversal wave velocities, respectively.

The density was measured at 20 °C by the Archimedean displacement technique using CCl₄. The relative error on the density is ±0.5%: *ρ* = 2.23 g/cm³.

When the specimen thickness is small, the piezoelectric transverse transducers are often unable to efficiently promote the propagation of shear waves through the specimen. In this latter case, surface-type waves, also called Rayleigh waves, can be used. These waves are characterized by a velocity, *V_R*, proportional to *V_t*: *V_R* = *ζV_t*, where *ζ* is a function of Poisson’s ratio, or of the *V_l*/*V_t* ratio. *V_R* and *V_t* were measured and *V_l* was optimised to satisfy the following Eq. (4):

$$V_R = \frac{V_t(0.715 - (V_l/V_t)^2)}{0.750 - (V_l/V_t)^2} \tag{4}$$

3. Results and discussion

Silicon oxycarbide is referred as black glass and is synthesized from poly(organosiloxanes) via polymer-to-ceramic transformation.¹ Compared to vitreous silica, part of the oxygen is substituted by carbon in SiOC glasses. In consequence, the silicon atoms in SiOC glasses are coordinated not only by oxygen but also by carbon. Thus, the typical microstructure of SiOC is characterized by the presence of different Si-tetrahedra ranging from SiO₄ via SiO₃C and SiO₂C₂ to SiC₄ as has been confirmed by solid state ²⁹Si-NMR spectroscopy.^{10,11} According to the work reported by Renlund et al. in 1991, the Vicker's hardness H_V , E -modulus and transformation temperature T_g are significantly increased from 6–7 GPa, 70 GPa and 1190 °C for silica to 8–9 GPa, 98 GPa and 1350 °C for SiOC, respectively.¹ The enhanced values are discussed in terms of the Si–C bonds in addition to the Si–O present in SiOC. The carbon content in SiOC varies and depends on the chemical composition of the starting poly(organosiloxane). Thus, the organic substituent attached to the silicon atoms (see Fig. 1) influences the final carbon content of the pyrolysed polymer. In addition, SiOC glasses are not stoichiometric in terms of thermodynamically stable SiO₂ and SiC and contain either excess silicon or excess carbon.¹² In the course of our work, the product as-synthesized at 1100 °C in Ar is black and X-ray amorphous and the chemical composition of the SiOC glass-derived from the MK polymer is analysed to be Si_{1.0}O_{1.6}C_{0.8}.^{2,5} Assuming that all oxygen is bonded to Si and the remaining Si is bonded to carbon, the following composition with respect to the thermodynamically stable products is derived: 0.8 SiO₂ + 0.2 SiC + 0.6 C. Accordingly, the material contains a significant amount of free carbon that is not bonded to silicon.

In the following, we report on Young's modulus and Poisson's ratio of dense SiOC glass as measured by indentation and by acoustic microscopy. The analysed density of $\rho = 2.23 \text{ g/cm}^3$ corresponds to that published for silicon oxycarbide, e.g. by Renlund et al.¹

3.1. Indentation

The SiOC glass specimen exhibits a remarkable resistance against indentation cracking. Cracks usually do not appear at loads lower than 196.2 N (20 kg) (Fig. 3). By comparison, a standard window glass exhibits radial cracks at loads beyond 100 g and vitreous silica exhibits ring-type cracks (intersection of cone cracks with the surface) at a load exceeding 50 g.

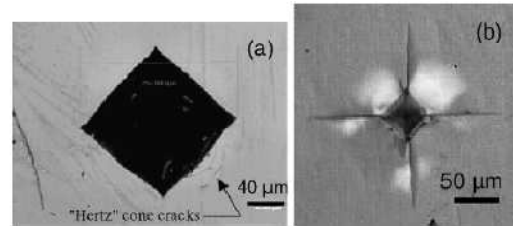


Fig. 3. Vickers indentation: (a) SiOC glass, 20 kg, 20 s (confocal microscope); (b) window glass, 1 kg, 20 s (optical microscope).

If cracks tend to form, they show up as surface ring-type cracks, as visible on the bottom right side of the indentation in Fig. 3a. This finding suggests a behaviour resembling the one of vitreous silica. The indentation profile as studied by atomic force microscopy (AFM) is shown in Fig. 2 and the corresponding results are summarized in Table 1.

It is in principle possible to evaluate Young's modulus, E , from the indentation topometry analysis. Lawn et al.¹³ and Loubet et al.¹⁴ proposed different methods leading to approximate solutions. In the first approach, a permanent Vickers indentation being loaded elastically from its actual state (deformed material) is assumed to behave as if the material was already pre-stressed, with a pre-stress scaling with the indentation depth (to the power 2), so that the total penetration depth (u_t) comes into play in the equation for E to account for the pre-stress acting along the elastic recovery path:

$$E_{L.H.} = \gamma^2 \frac{(1 - \nu^2)P}{\tan \varphi (2u - u_e)u_e} \quad (5)$$

where subscript (L.H.) refers to the authors of ref.¹³ and where φ is half the value of the apical angle of the indenter and, in the present case, is taken as the apical angle of an equivalent cone leading to the same contact pressure for a given penetration depth, i.e. by writing that $\pi R^2 = 2a^2$, where R and a are the radius and half the diagonal of the projected contact area of the conical and Vickers indentations, respectively (see Fig. 4). For the Vickers diamond indenter (148.1° between opposite pyramidal edges), this procedure results in an equivalent cone having an apical angle of 70.3°. Note that the glass is much less rigid than the diamond indenter, so that the latter is assumed to be perfectly rigid.

A major difficulty with the use of Eq. (5) arises from the determination of parameter γ , the relative penetration depth,

Table 1
AFM (columns 2–5) and confocal microscope measurements (columns 6–9) from Vickers indentations performed at loads ranging from 10 to 1000 g

M (g)	$2a$ (μm)	u_t (μm)	u_p (μm)	u_e (μm)	$2a$ (μm)	u_t (μm)	u_p (μm)	u_e (μm)
1000	39.54	5.65	2.40	3.25	39.92	5.70	1.53	4.17
500	37.03	5.29	1.84	3.45	36.57	5.22	1.25	3.97
300	23.91	3.42	1.22	2.20	24.57	3.51	0.18	3.33
50	12.26	1.75	0.92	0.83	11.33	1.62	0.43	1.19
25	9.40	1.34	0.61	0.73	8.98	1.28	0.06	1.22
10	5.67	0.81	0.30	0.51	6.22	0.89	0.03	0.86

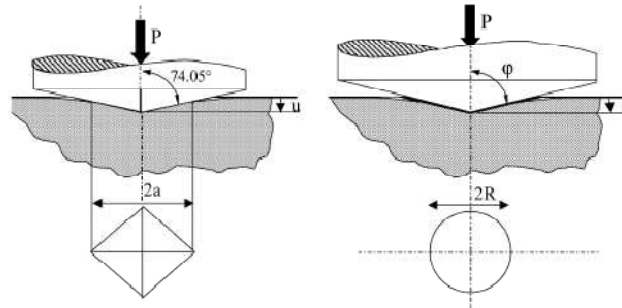


Fig. 4. Vickers indenter (left) with its equivalent cone indenter (right) producing the same contact area for a given penetration depth.

which is introduced to account for the fact that the penetration depth (u) may greatly differ from the contact depth (u_c) (Fig. 5):

$$g = \frac{u}{u_c} \tag{6}$$

In the case of a perfect linear elastic material γ should be close to $\pi/2$. Nevertheless this may be regarded as an overestimation in real cases, where the behavior is obviously not purely elastic. For instance a value of 0.91 was proposed by Lawn et al.¹³ to get a good correlation between experiments and theory in the case of indentation experiments conducted with different materials, including a standard soda–lime–silica glass. It is noteworthy, that in this latter reference focussing on Vickers indentations, the equivalent cone angle was taken equal to 74.05° , i.e. equal to the angle between opposite pyramidal edges. A γ value of about 0.73 would be obtained from their analysis taking an equivalent angle of 70.3° .

In the second approach,¹⁴ the elastic displacement originating from Vickers indentation is assimilated to the one which would be produced by a flat cylindrical punch under the same load provided that the contact area is identical to the one of the Vickers indenter contact. The elastic solution obtained by Sneddon¹⁵ for a flat punch hence applies to the problem and the following

equation is finally derived:

$$E_{L.S.} = \frac{\gamma^2 (1 - \nu^2) P}{\sqrt{2\pi} \tan \phi u u_c} \tag{7}$$

In Eqs. (6) and (7), a unique γ parameter was introduced. However, it should be underlined that γ certainly takes considerably different values during the loading and the unloading stages, and may evolve throughout both stages as well. It is noteworthy that to the knowledge of the authors, all previous studies assumed a constant value for γ although it depends much on the mechanical behaviour of the material, being as high as 1.3 when elasticity predominates and as low as 0.8 when the material behaves in an essentially “plastic” manner. According to a previous work reported by Lawn and Howes¹³ γ correlates with the Poisson’s ratio. Applying Eq. (5), we derived the following intercorrelation: $\gamma = 2.2\nu + 0.53$. In our study, a value of 0.11 was evaluated by acoustic microscopy for ν , so that γ was determined to be 0.77. Fig. 6 shows the Young’s modulus calculated according to Eq. (5) (see also ref.¹⁶) as a function of the indentation load.

Young’s modulus ranges between 90 (low load) and 180 GPa (high load). The load effect is possibly linked to the flow densification process which occurs in the SiOC glass as well as in vitreous silica, and results in a harder and stiffer material beneath the indenter. It is important to note also that high loads enhance the occurrence of microcracks which may affect the result by reducing the amount of energy available to deform

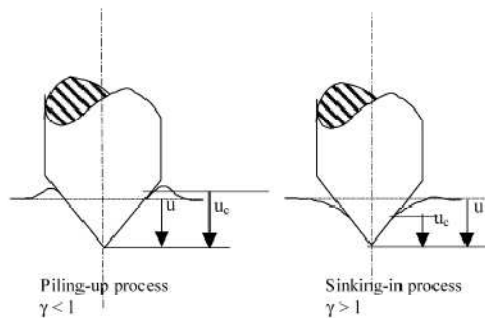


Fig. 5. Schematic drawing of the piling-up and sinking-in phenomena occurring during indentation with a conical or a pyramidal indenter.¹⁶

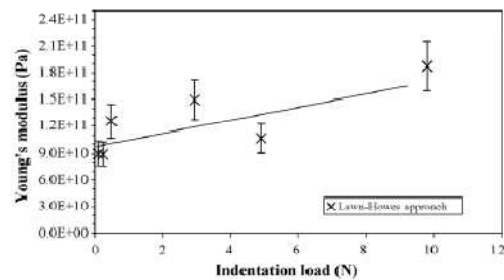


Fig. 6. Young’s modulus as calculated by means of Eq. (5) as a function of the indentation load.

the material, so that both H and E are expected to increase at high loads. Average hardness and Young's modulus of 6.4 ± 1 and 101 ± 15 GPa, respectively, were estimated from the experimental data obtained for indentation loads lower than 100 g.

It should be mentioned that the commonly used continuous indentation stiffness method is inadequate to evaluate the elastic properties of the SiOC glass since it was observed that flow densification contributes to the indentation deformation which changes the local stiffness and invalidates the standard equation used to estimate E from the slope during the unloading stage.

3.2. Acoustic microscopy

The surface wave velocity V_L , V_R and V_T were measured along a radius at the surface of a SiOC disk, on both sides. The values for V_R as well as the corresponding calculated E moduli are shown in Fig. 7a and b. A gradient was observed from the surface to the centre, especially in a 2 mm thick ring including the surface. Furthermore, properties were slightly different from one side to another. In a region showing homogeneous colour and located within 2 mm from the specimen centre, E and ν values of 96.1 ± 0.5 GPa and 0.11 ± 0.02 were determined, respectively. These measured value gradients are likely to correlate with chemical gradients. The different chemical composition between core and rim in cylindrical polymer-derived bulk samples is due to the complex decomposition mechanism of compacted polymer powders and has been discussed and

reported for example in ref.¹⁷ One essential point is that the partial pressures of the evolved pyrolysis gases like H_2 and CH_4 vary between the surface and the centre of the material during polymer pyrolysis generating chemical heterogeneities.

The Young's modulus analysed in this study is in the range of SiOC glass obtained from polysiloxanes with the composition $D_H T_H 0.5$ ($E = 104$ GPa) and $D_H T_H 1$ ($E = 110$ GPa) as reported by Soraru et al.¹⁸ The measured Poisson's ratio $\nu = 0.11$ is significantly lower than that for other ceramics and glasses and is, to our knowledge, the lowest Poisson's ratio in this class of materials known so far. Most materials show values between 0.2 and 0.4 and vitreous silica is characterized by $\nu = 0.17$. A low Poisson's ratio means that the corresponding material has an enhanced tendency for volume change under mechanical load. On the contrary, a value of $\nu = 0.5$ corresponds to volume conservation.

4. Conclusion and outlook

Silicon oxycarbide glass of the composition $Si_{1.0}O_{1.6}C_{0.8}$ was produced by polymer pyrolysis of a commercial polysiloxane. For mechanical testing, the polymer was processed to give dense cylindrical samples by (i) cross-linking of the polysiloxane, (ii) warm pressing of the cross linked material and finally (iii) pyrolysis of the shaped polymer at 1100°C in Ar.

Hardness, Young's modulus and Poisson's ratio of the obtained dense glass were analyzed. The hardness was determined to be 6.4 GPa and corresponds to that of silica. It was found that E varies from the surface to the interior of the sample between 85 and 96 GPa with increasing modulus in the inner volume of the sample indicating different chemical composition between the outer and inner part of the cylinder. Interestingly, the sample sustained indentation loads up to 20 kg for 20 s without cracking. This behaviour is related to network rearrangement under the indenter resulting in densification. Network densification is also probably responsible for the increase in E with increasing load, starting at 90 GPa for low load and reaching 180 GPa at high load. An average Young's modulus of 101 GPa was derived from indentation studies while 96 GPa was obtained by acoustic microscopy. It is hence concluded that SiOC is significantly stiffer than vitreous silica ($E \approx 73$ GPa). Despite E still being rather low (oxynitride glasses exhibit Young's moduli higher than 150 GPa), SiOC glasses are potential materials with high thermal shock resistance and are suitable for high temperature applications between 1000 and 1300°C .

The analysed Poisson's ratio $\nu = 0.11$ is exceptionally low and falls below the value of pure silica. The low Poisson's ratio implies a high reversible volume change under mechanical load and is associated to a remarkable ability of the glass to accommodate sharp contact loading deformation without microcracking.

Acknowledgement

R.H. thanks the Federal State of Hessen, Germany, for providing a PhD grant.

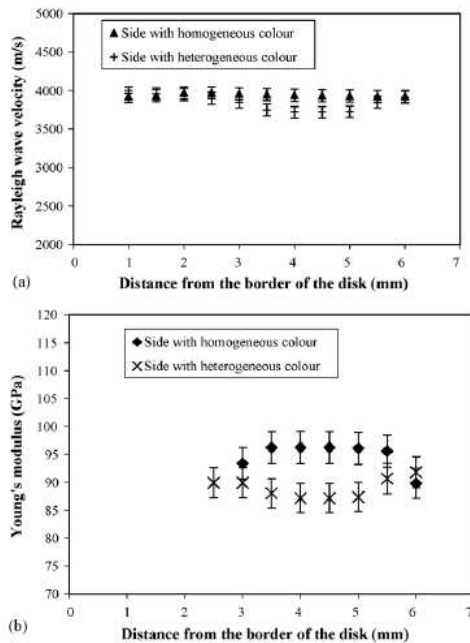


Fig. 7. (a) Rayleigh wave velocity; (b) Young's modulus (from Eq. (5)).

References

- Renlund, G. M. and Prochazka, S., Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry. *J. Mater. Res.*, 1991, **6**, 2716–2722.
- Harshé, R., Balan, C. and Riedel, R., Amorphous Si(ADOC) ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 3471–3482.
- Veith, M., Elsässer, R. and Krttger, R.-P., Synthesis of dendrimers with a N-Si-C framework. *Organometallics*, 1999, **18**, 656–661.
- Kroke, E., Li, Y.-L., Konetschny, C., Lecomte, E., Fasel, C. and Riedel, R., Review article: Silazane-derived ceramics and related materials. *Mater. Sci. Eng. R*, 2000, **26**, 97–199.
- Harshé, R., Synthesis and processing of amorphous Si(ADOC) bulk ceramics: high temperature properties and applications, Ph.D. Thesis, TU Darmstadt, 2004 (see also the electronic publication of the TU Darmstadt at: <http://elib.tu-darmstadt.de/diss/000512/>).
- Rouxel, T., Soraru, G.-D. and Vicens, J., Creep viscosity and stress relaxation of gel-derived silicon oxycarbide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 1052–1058.
- Rouxel, T., Massouras, G. and Soraru, G.-D., High temperature behavior of a gel-derived SiOC glass: elasticity and viscosity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1999, **14**, 87–94.
- Personnel information provided by:
(a) Kloneczynski, A., Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Germany;
(b) Starfiresystems, USA (see also <http://www.starfiresystems.com/>).
- Greil, P., Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**, 835–848.
- Gervais, C., Babonneau, F., Dallabonna, N. and Soraru, G.-D., Sol-gel-derived silicon-boron oxycarbide glasses containing mixed silicon oxycarbide ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) and boron oxycarbide ($\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$) units. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 2160–2164.
- Kloneczynski, A., Riedel, R., unpublished.
- Raj, R., Riedel, R. and Soraru, G.-D., Introduction to the special topical issue on ultrahigh-temperature polymer-derived ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 2158–2159.
- Lawn, B.-R. and Howes, V.-R., Elastic recovery at hardness indentations. *J. Mater. Sci.*, 1981, **16**, 2745–2752.
- Loubet, J.-L., Georges, J.-M. and Meille, G., Vickers indentation curves of elastoplastic materials. In *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, 889, ed. Blau and Lawn. ASTM-STP, 1984, pp. 73–89.
- Sneddon, I. N., The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.*, 1965, **3**, 47–57.
- Rouxel, T., Sangleboeuf, J.-C., Moysan, C. and Truffin, B., Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy. *J. Non-Cryst. Sol.*, 2004, **344**, 26–36.
- Reschke, S., Haluschka, C., Riedel, R., Lences, Z. and Galusek, D., In situ generated homogeneous and functionally graded ceramic materials derived from polysilazane. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(11), 1963–1970.
- Soraru, G., Dallapiccola, E. and D'Andrea, G., Mechanical characterization of sol-gel derived silicon oxycarbide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 2074–2080.



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Non-Crystalline Solids 344 (2004) 26–36

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy

Tanguy Rouxel *, Jean-Christophe Sanglebœuf, Claude Moysan, Bernard Truffin

*Laboratoire de Mécanique Appliquée de l'Université de Rennes, 1 (LARMAUR), FRE-CNRS 2717, Bât. 10B,
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France*

Abstract

Young's moduli of glasses belonging to different compositional systems were estimated from Vickers micro-indentations by means of a atomic force microscopy analysis combined with confocal microscopy observations of the indentation morphology. The way matter flows beneath the indenter (densification or volume conservative shear flow) plays a major role on the estimation method. The ratio (γ) between the total penetration displacement and the contact depth is a key parameter and was found to range between 0.8 and 1.3, depending both on the indentation load and on the glass composition. A good correlation was found between γ and Poisson's ratio. For silica-rich silicate glasses, which show a limited elastic recovery and exhibit a large contact surface area with the indenter, γ is close to 0.9. On the contrary, γ approaches $\pi/2$, the theoretical value in the case of pure elasticity, for a ZrCuAlNi bulk metallic glass and for covalent glasses from the Ge–Se system, which show a remarkable elastic recovery and a small contact area. In addition, in this latter glass forming system, the indentation size was found time-dependent. An expression was proposed to calculate Young's modulus from the geometrical characteristics of the indentation, accounting for the actual value of γ .

© 2004 Published by Elsevier B.V.

PACS: 61.43.Fs; 62.20.–x; 62.20.Mk; 68.37.Ps

1. Introduction

The formation of a permanent indentation under a sharp contact loading at the surface of a material is a complex phenomenon involving both reversible and irreversible matter displacements. At the macroscopic scale, these matter displacements control the mechanical characteristics which are further used to built up a constitutive law accounting for the elastic, plastic, viscous... contributions. Therefore, it is in principle possible to estimate mechanical characteristics such as Young's modulus, the yield stress and the viscosity coefficient from the mechanical and the geometrical parameters of the indentation (indentation load, loading time, temperature, shape). A detailed analysis of the morphology of the residual indentation is required to

make sensitive estimations. However, although the reversible strain is linear elastic in nature, the permanent contribution still remains a matter of controversy and may be viewed in a first approximation as the result of a combination of plasticity and viscosity (i.e. a time- or rate-dependent flow), where viscosity may refer to a non-linear stress/strain-rate relationship.

The study of glasses with different mechanical properties allows for an interesting comparison between theoretical and experimental evaluations of the elastic recovery. Young's modulus determination requires phenomenological investigations first. It appears indeed that glasses with different compositions behave different with regard to indentation experiments. Not only the microcracking patterns differ, as it is already well known [1,2], but also the indentation shape and the area of contact between the indenter and the material for a given penetration depth.

Among the important phenomena which were observed and are discussed in this paper, piling-up versus

* Corresponding author. Tel.: +33 02 23 23 67 18; fax: +33 02 23 23 63 59.

E-mail address: tanguy.rouxel@univ-rennes1.fr (T. Rouxel).

Table 2
Density, elastic moduli, indentation hardness and glass transition temperatures

Series	ρ (gcm ⁻³)	E (GPa)	μ (GPa)	ν	H (GPa)	T_g (°C)
SiO ₂	2.2	73	31.8	0.148	7.2	1190
D ¹⁸ T ¹⁸ 0.5	2.23	104	n.d.	n.d.	8.63	≈1350
D ¹⁸ T ¹⁸ 1	2.2	110	n.d.	n.d.	10.6	>1350
SLS1	2.53	70.2	29.2	0.202	5.35	558
SLS4	2.43	68.1	29.1	0.172	5.19	561
Float glass ^a	2.55	72.0	30.0	0.21	5.30	562
Se ^b	4.28	10.25	3.74	0.322	0.39	41
Ge ₂ Se ₉	4.34	12.08	4.59	0.307	0.77	92
GeSe ₄	4.37	14.73	5.72	0.286	1.38	162
ZrCuAlNi	6.83	94.8	34.7	0.37	5.3	400
Error	±0.05	±1 GPa	±1 GPa	±0.01	±0.01GPa	±2

n.d.: non-determined.

^a Planilux, Saint-Gobain Co.

^b Partially devitrified.

measurements on 3 indentations per grade. Error bars on the experimental points mainly derived from the scattering of the AFM measurements. Specimen surfaces were mirror-polished with diamond suspension down to 0.25 μm particle size prior to indentation. Note also that all measurements were performed in a thermally regulated room, at 20 °C. Meyer's (H) hardness is defined by:

$$H = P/(2a^2), \quad (3)$$

where $P(N)$ is the load applied on the Vickers indenter and $a(m)$ is the half of the mean size of the two diagonals. When the elastic recovery is assumed to have little effects on the projected dimension of the indent [20], Meyer's hardness can be identified to the true hardness, defined as the mean normal stress over the contact region, and is thus a more fundamental measure of hardness than the Vickers' one.

3. Elastic recovery and Young's modulus determination

3.1. Theoretical background

The pressure distribution resulting from a conical indentation of a perfectly linear elastic material is not uniform over the contact region and can be obtained from Boussinesq's equation [21]. However, the mean contact pressure (σ) can be simply expressed from Young's modulus and Poisson's ratio [22]:

$$\sigma = \frac{E}{2(1-\nu^2)\tan\varphi}, \quad (4)$$

where φ is half the value of the apical angle of the indenter which is assumed to be perfectly rigid.

This relationship may be transposed to the case of a Vickers indenter by giving to the cone angle the value leading to the same contact pressure for a given penetra-

tion depth, i.e. by writing that $\pi R^2 = 2a^2$, where R and a are the radius and half the diagonal of the projected contact area of the conical and Vickers indentations respectively. For the Vickers diamond indenter (148.1° between opposite pyramidal edges), this results in an equivalent cone angle of 70.3°.

Nevertheless, a major difficulty with the use of Eq. (4) raises from the determination of σ . It turns out indeed that the penetration depth (u) may greatly differ from the contact depth (u_c), so that the estimation of σ is not straightforward. Let's call γ the relative penetration depth,

$$\gamma = u/u_c. \quad (5)$$

In the case of a perfectly linear elastic material [22,24], γ should be close to $\pi/2$. Nevertheless, as it was already mentioned earlier [23], this may be regarded as an overestimation in the real cases, where the behavior is obviously not purely elastic. For instance a value of 0.91 was proposed by Lawn et al. [23] to get a good correlation between experiments and theory in the case of indentation experiments conducted with different materials, including a standard soda–lime–silica glass. Noteworthy, in this latter reference focussing on Vickers impressions, the equivalent cone angle was taken equal to 74.05°, i.e. equal to the angle between opposite pyramidal edges. A γ value of about 0.73 would be obtained from their analysis taking an equivalent angle of 70.3° (from the linear regression fit of the data in Fig. 4 of Ref. [23]). According to Eq. (5) a value of more than unity would be associated to a sinking-in phenomenon, while a value of less than unity would correspond to the piling-up of matter around the indentation edges (Fig. 1). Nevertheless all these considerations hold for the loading/unloading stage and the situation after complete unloading, which is the one of concern in this experimental work, may be significantly different (the after-unloading apparent γ value is certainly not the

sinking-in of matter around the indentation edges and volume conservative shear flow versus flow-densification process are of primary interest. The reversible and permanent displacement components along the loading axis were systematically measured by atomic force microscopy (AFM) and further used to get insight into the mechanical behavior. This method provides an interesting alternative to the already much used indentation load/displacement methods (nanoindentation equipments). In these indentation-depth-sensing methods, it was already stated by Sakai et al. [3,4] that although a detailed theoretical analysis was developed [5–7], material properties could not be precisely estimated in a self-consistent manner due to the lack of accurate information regarding the indentation morphology and for instance the contact area. A method based on an energy principle approach of the depth-sensing hardness measurements was proposed by Sakai to avoid this problem. However, parameters such as the effective contact-surface area (γ parameter) and the true indentation volumes, which involves the effective indentation shape, still come into play and greatly affect the results. It seems therefore that a systematic study allowing to get more insight into the indentation morphology is required to go further towards the understanding and the analysis of indentation.

2. Materials and experimental methods

Four glass series were investigated. A series of gel-derived glasses from the SiOC system, with different carbon contents, a soda–lime–silica glass series, a series of chalcogenide glasses from the Ge–Se system and a bulk metallic glass.

Silicon-oxycarbide glasses are of great interest because of their remarkable mechanical properties and refractoriness, which clearly correlate to the increase of the average coordination number in the glass network [8,9]. Interest in oxycarbide glasses is hence obvious, as long as carbon atoms form C–Si covalent bonds, as it is mainly the case for the presently studied glasses in which most carbon atoms get into C(Si)₄ four-fold coordinated [10]. The glass preparation has already been previously reported in detail elsewhere [11]. The D^HT^H0.5 and D^HT^H1 grades, whose glassy phase theoretical compositions are SiC_{0.33}O_{1.33} and SiC_{0.375}O_{1.25} respectively, were studied in this work.

In addition, a standard soda–lime–silica glass (float glass) and a vitreous silica (hydroxyl content = 30 ppm) were characterized for sake of comparison. Free carbon contents of 0.5 and 4 vol.% were estimated for the D^HT^H0.5 and D^HT^H1 grades respectively. Some properties regarding the mechanical surface damage resistance of these glasses were already published elsewhere [12].

Two silica-rich soda–lime–silica glasses (SLS1 and SLS4) with Na₂O/CaO = 1.52 and more than 70 mol% SiO₂ were studied (see Ref. [13] for details). Compositions are given in Table 1.

Ge–Se glasses were synthesized by introducing the appropriate quantities of germanium (Ge) and selenium (Se) in silica ampoules sealed under vacuum, by further heating this mixture at high temperature, typically between 750 and 950 °C, followed by quenching (see Ref. [14] for details). A bulk metallic glass obtained by the copper mould casting technique [15] with Zr₃₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ stoichiometric composition was also studied.

All glasses were carefully annealed for 30 min at T_g prior to testing. The physical and mechanical properties of the studied glasses, as extracted from previous papers [13,16–18], are reported in Table 2. The glass-transition temperatures T_g were determined by differential thermal analysis (DSC) using a heating rate of 10 °C/min.

The elastic moduli were calculated from the measurements of the longitudinal, V_l , and transverse, V_t , ultrasonic wave velocities with a better than ±2% relative error by means of 10 MHz piezoelectric transducers. Young's modulus, E , and Poisson's ratio, ν , derive from the classical elasticity relationships [19]:

$$E = \rho \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{(V_l/V_t)^2 - 1}, \quad (1)$$

$$\nu = \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{2(V_l^2 - V_t^2)} - 1, \quad (2)$$

where ρ is the density of the material.

The density was measured at 20 °C by the Archimedeian displacement technique using CCl₄. The relative error on the density is ±0.5%. Density and elastic moduli were measured for all glass specimens except for the gel-derived glass specimen which were too small with regard to the experimental methods. The indentation behavior was investigated using a Vickers diamond indenter with the load ranging between 0.098 and 1.96 N and a loading time of 20 s (otherwise specified). Most experiments were conducted with a load of 0.098 N to avoid any microcracking with the aim to get rheological parameters from the analysis of the indentation profiles by atomic force microscopy (AFM Nanoscope III, Digital Instruments). All the characteristics were averaged over

Table 1
Composition (mol%) of the oxide glasses

Series	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO
SiO ₂	100	0	0	0
Float glass ^a	70.8	12.8	10.2	5.9
SLS1	71	17.5	11.5	0
SLS4	80	12.1	7.9	0

^a Planilux, Saint-Gobain Co.

Table 2
Density, elastic moduli, indentation hardness and glass transition temperatures

Series	ρ (gcm ⁻³)	E (GPa)	μ (GPa)	ν	H (GPa)	T_g (°C)
SiO ₂	2.2	73	31.8	0.148	7.2	1190
D ^H T ^H 0,5	2.23	104	n.d.	n.d.	8.63	≈1350
D ^H T ^H 1	2.2	110	n.d.	n.d.	10.6	>1350
SLS1	2.53	70.2	29.2	0.202	5.35	558
SLS4	2.43	68.1	29.1	0.172	5.19	561
Float glass ^a	2.55	72.0	30.0	0.21	5.30	562
Se ^b	4.28	10.25	3.74	0.322	0.39	41
Ge ₁ Se ₉	4.34	12.08	4.59	0.307	0.77	92
GeSe ₄	4.37	14.73	5.72	0.286	1.38	162
ZrCuAlNi	6.83	94.8	34.7	0.37	5.3	400
Error	±0.05	±1 GPa	±1 GPa	±0.01	±0.01GPa	±2

n.d.: non-determined.

^a Planilux, Saint-Gobain Co.

^b Partially devitrified.

measurements on 3 indentations per grade. Error bars on the experimental points mainly derived from the scattering of the AFM measurements. Specimen surfaces were mirror-polished with diamond suspension down to 0.25 μm particle size prior to indentation. Note also that all measurements were performed in a thermally regulated room, at 20 °C. Meyer's (H) hardness is defined by:

$$H = P/(2a^2), \quad (3)$$

where $P(N)$ is the load applied on the Vickers indenter and $a(m)$ is the half of the mean size of the two diagonals. When the elastic recovery is assumed to have little effects on the projected dimension of the indent [20], Meyer's hardness can be identified to the true hardness, defined as the mean normal stress over the contact region, and is thus a more fundamental measure of hardness than the Vickers' one.

3. Elastic recovery and Young's modulus determination

3.1. Theoretical background

The pressure distribution resulting from a conical indentation of a perfectly linear elastic material is not uniform over the contact region and can be obtained from Boussinesq's equation [21]. However, the mean contact pressure (σ) can be simply expressed from Young's modulus and Poisson's ratio [22]:

$$\sigma = \frac{E}{2(1-\nu^2)\tan\varphi}, \quad (4)$$

where φ is half the value of the apical angle of the indenter which is assumed to be perfectly rigid.

This relationship may be transposed to the case of a Vickers indenter by giving to the cone angle the value leading to the same contact pressure for a given penetra-

tion depth, i.e. by writing that $\pi R^2 = 2a^2$, where R and a are the radius and half the diagonal of the projected contact area of the conical and Vickers indentations respectively. For the Vickers diamond indenter (148.1° between opposite pyramidal edges), this results in an equivalent cone angle of 70.3°.

Nevertheless, a major difficulty with the use of Eq. (4) raises from the determination of σ . It turns out indeed that the penetration depth (u) may greatly differ from the contact depth (u_c), so that the estimation of σ is not straightforward. Let's call γ the relative penetration depth,

$$\gamma = u/u_c. \quad (5)$$

In the case of a perfectly linear elastic material [22,24], γ should be close to $\pi/2$. Nevertheless, as it was already mentioned earlier [23], this may be regarded as an overestimation in the real cases, where the behavior is obviously not purely elastic. For instance a value of 0.91 was proposed by Lawn et al. [23] to get a good correlation between experiments and theory in the case of indentation experiments conducted with different materials, including a standard soda–lime–silica glass. Noteworthy, in this latter reference focussing on Vickers impressions, the equivalent cone angle was taken equal to 74.05°, i.e. equal to the angle between opposite pyramidal edges. A γ value of about 0.73 would be obtained from their analysis taking an equivalent angle of 70.3° (from the linear regression fit of the data in Fig. 4 of Ref. [23]). According to Eq. (5) a value of more than unity would be associated to a sinking-in phenomenon, while a value of less than unity would correspond to the piling-up of matter around the indentation edges (Fig. 1). Nevertheless all these considerations hold for the loading/unloading stage and the situation after complete unloading, which is the one of concern in this experimental work, may be significantly different (the after-unloading apparent γ value is certainly not the

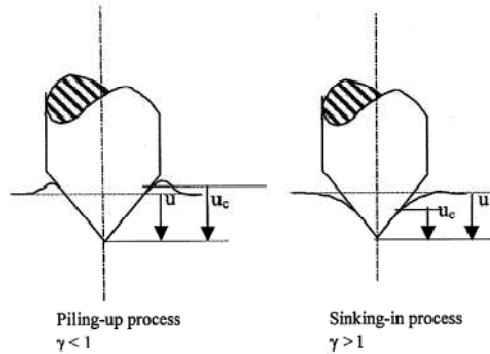


Fig. 1. Schematic drawing of the piling-up and sinking-in phenomena occurring during indentation with a conical or pyramidal indenter.

same as the one corresponding to the indentation stage). Therefore, in what follows, γ should be somewhat considered as a calibration parameter.

If we now recall that for a Vickers indenter,

$$\sigma = \frac{P}{2a^2}, \quad (6)$$

and that $a = u_c \tan \phi$, then, combining Eqs. (4)–(6) gives:

$$E = \gamma^2 \frac{(1 - \nu^2)P}{\tan \phi u^2}. \quad (7)$$

The validity of this equation is limited to the ideal case of a perfectly reversible indentation, consistently with the pure elastic analysis of Stilwell and Tabor [22], so that one may write:

$$E_{S.T.} = \gamma^2 \frac{(1 - \nu^2)P}{\tan \phi u_c^2}. \quad (7')$$

where subscripts (S.T.) and (c) stand for Stilwell–Tabor and elastic respectively.

More refined analysis were proposed by Lawn et al. [23] and Loubet et al. [7], in order to account for the facts that the elastic recovery is incomplete and occurs in the vicinity of the permanently deformed material. The reversible displacement is thus not the one of a flat surface, but takes its origin at a ‘deformed’ surface with the shape of an inverse pyramid. In this latter case, no analytical solution of the problem was reported so far to our knowledge. Approximate solutions can be obtained though. In the first approach [23], a permanent Vickers indentation being loaded elastically from its actual state (deformed material) is assumed to behave as if the material was already pre-stressed, with a pre-stress scaling with the indentation depth (to the power 2), so that the total penetration depth (u) comes into play in

the equation for E to account for the pre-stress acting along the elastic recovery path:

$$E_{L.H.} = \gamma^2 \frac{(1 - \nu^2)P}{\tan \phi (2u - u_c) u_c}, \quad (8)$$

where subscript (L.H.) refers to the authors of Ref. [23].

In the second approach [7], the elastic displacement originating from the Vickers indentation is assimilated to the one which would be produced by a flat cylindrical punch under the same load provided the contact area is identical to the one of the Vickers indenter contact. The elastic solution obtained by Sneddon [24] for a flat punch hence applies to the problem and the following equation is finally derived:

$$E_{L.S.} = \frac{\gamma^2 (1 - \nu^2)P}{\sqrt{2\pi} \tan \phi u u_c}. \quad (9)$$

Note that in Eqs. (7)–(9), a unique γ parameter was introduced. However, it should be underlined that $\gamma_{loading}$ may differ from $\gamma_{unloading}$. It is noteworthy that to the knowledge of the present authors, all previous studies assumed a constant value for γ although, as will be evidenced in the next paragraph, γ depends much on the mechanical behavior of the material, being as high as 1.3 according to Eq. (8) (or 1.6 with Eq. (9)) when elasticity predominates and as low as 0.8 when the material behaves essentially ‘plastic’.

3.2. Glass indentation: phenomenology and morphological analysis

AFM images of Vickers indentations obtained on the studied glasses under different indentation loads are shown in Fig. 2. While a load of 50 g is sufficiently small to avoid microcracking in most of the presently studied glasses, a load of 10 g has to be used to study the indentation rheology in vitreous silica, in SiOC glasses, and in germanium-rich chalcogenide glasses. The rather anomalous indentation behavior of vitreous silica and silica-rich glasses shows up in two different ways: (i) Hertzian-type cone cracks (surface ring cracks) tend to form, even at loads as low as 50 g, and (ii) a flow densification process develops beneath the indenter resulting both in a relatively large contact surface area (small γ) and in a rather limited elastic recovery. The shadows around the indentation (Fig. 2(b) and (c)) indicates a piling-up phenomenon. Although not shown in Fig. 2, this piling-up relief extends quite far away from the indentation edges for the silica-rich glasses, is sharper for the metallic glass, and is less pronounced for the float and the chalcogenide glasses (Fig. 2(m)). This piling-up pattern is observed after unloading and does not simply relates to the effective contact penetration area and to the γ parameter for the loading process since the indentation shape is significantly affected by the elastic recovery,

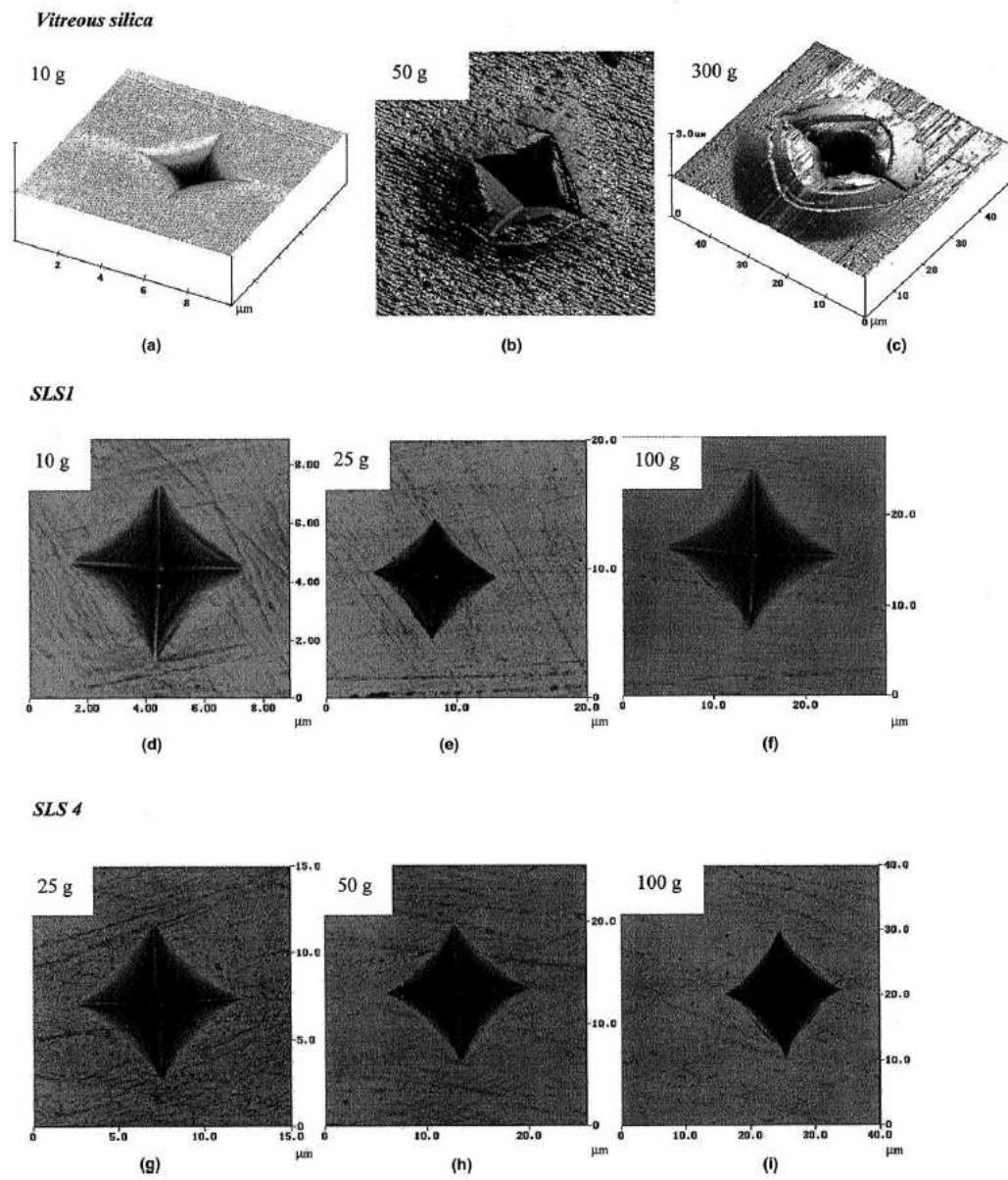


Fig. 2. AFM images (contact mode) of Vickers indentations except for the pictures (i) and (o) which are optical micrographs, and picture (r) which is a SEM micrograph. Load dependence of the indentation microcracking pattern. The individual scale of each picture can be easily obtained from the hardness values reported in Tables 2, 3.

though it is generally assumed that the lengths of the diagonals on the projected indentation area is not af-

fect [22]. Glasses behave much different with this regard. For instance, a remarkable curvature of the faces

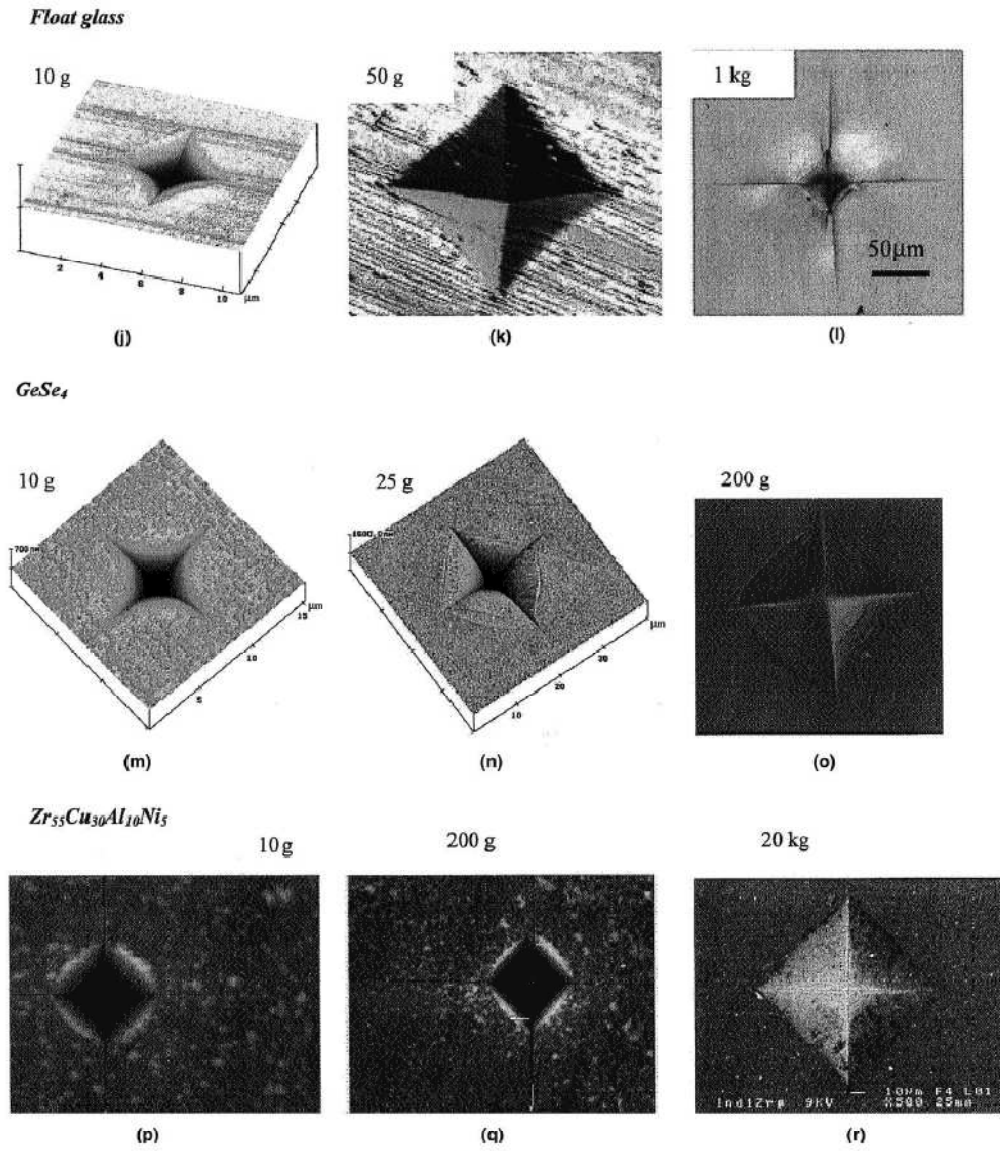


Fig. 2 (continued)

of the residual pyramidal indentation was observed for the chalcogenide glasses, which also exhibit a large elastic recovery.

Fig. 3 shows some typical AFM depth profiles obtained on glasses with different compositions. Profiles

obtained from crack-free indentations were used to measure the permanent displacement component (u_p) and the total penetration depth under loading (u), by extrapolation from the known shape of the indenter and the determination of the indentation diagonal tips.

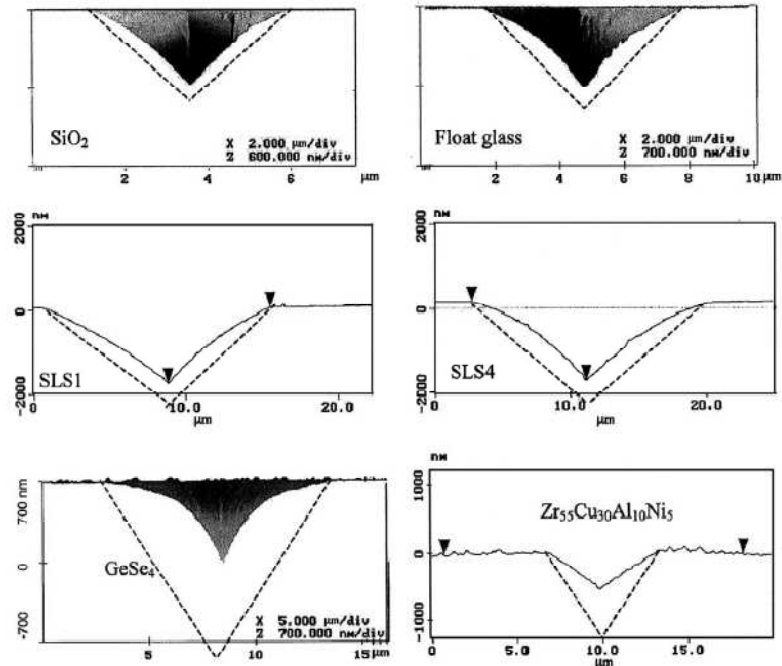


Fig. 3. AFM profiles (contact mode) of Vickers indentations performed with a 10 g load for 30 s on polished surfaces of vitreous silica, float glass, SLS1, SLS4, GeSe₄ and bulk metallic glass specimens. The dashed lines show the ideal depth profile during the indentation process, just before unloading.

The elastic recovery displacement is then simply deduced:

$$u_c = u - u_p. \quad (10)$$

Values for u and u_c were systematically measured. Some of these values which will be further discussed are given in Table 3. Data obtained with a 10 g load were further used to estimate Young's modulus from Eqs. (7)–(9). Fig. 4 summarizes the results calculated taking an arbitrary value of $\pi/2$ for γ (i.e. as in the case of pure elasticity), together with the experimental values for E , as obtained by ultrasonic echography. The pure elastic approximation Eq. (7) leads to a significant overestimation, except for glasses for which u_c accounts for a large fraction of u , such as the chalcogenide glasses. In the case of anomalous glasses, the flow densification process results in an elastic recovery displacement smaller than what would be expected from the theoretical models, so that the calculated Young's moduli values are always overestimated. Interestingly the discrepancy between theoretical and experimental values decreases as the behavior becomes more normal (compare D^HT^H1 to SiO₂ and metallic or chalcogenide glasses to silicate

glasses) and the experimental Young's modulus value for rather normal glasses often lies in-between $E_{L,H}$ and $E_{L,S}$. Fig. 4 clearly shows that a single γ value does not suffice to describe the behavior of all considered glasses.

3.3. Indentation load incidence

Data in Table 3 reveal an indentation load effect on both hardness and γ . The general tendency for γ is a decrease when the load is increased, as illustrated in Fig. 5. This is an interesting observation since it would suggest that the behavior becomes closer to the pure elasticity prediction at low load whereas it tends toward more 'plasticity' at high load. Pure vitreous silica exhibits a transition between 25 and 50 g which corresponds to the onset of the formation of ring-cracks in this material. As ring-(or cone)-cracks form, matter starts to collapse under the indenter and possibly result in a lower contact area (γ increases). The atmosphere and tin sides of the float glass give different γ values. It seems however that both series become closer each to the other as the load increases, that is as the indentation depth causes

Table 3
Geometrical parameters and calculated hardness and optimized γ values (Eq. (8)) for a selection of specimens used to investigate the load-dependence of the indentation parameters

Series	$P(N)$	9.81×10^{-2}	0.245	0.491	0.981	1.96
SiO ₂	Load (g)	10	25	50	100	200
	u (μm)	0.71	1.11	1.60 ^a	2.22 ^a	nd
	u_e (μm)	0.32	0.48	0.73 ^a	1.06 ^a	nd
	u_p (μm)	0.39	0.62	0.86 ^a	1.15 ^a	nd
	$2a$ (μm)	4.97	7.70	11.1 ^a	15.5 ^a	nd
	H (GPa)	8.40	8.24	7.96 ^a	8.13 ^a	nd
	γ	0.84	0.84	0.87 ^a	0.87	nd
SLS1	u (μm)	0.84	1.34	1.86	nd	nd
	u_e (μm)	0.40	0.66	0.99	nd	nd
	u_p (μm)	0.44	0.67	0.97	nd	nd
	$2a$ (μm)	5.93	9.37	13.0	nd	nd
	H (GPa)	5.58	5.67	5.77	nd	nd
	γ	1.04	1.05	1.03	nd	nd
	SLS4	u (μm)	0.85	1.31	1.89	nd
u_e (μm)		0.41	0.61	0.91	nd	nd
u_p (μm)		0.44	0.70	0.98	nd	nd
$2a$ (μm)		5.96	9.18	13.2	nd	nd
H (GPa)		5.52	5.81	5.61	nd	nd
γ		1.03	0.99	1.02	nd	nd
Float glass ^b		u (μm)	0.83	1.33	2.00	2.49 ^a
	u_e (μm)	0.35	0.62	0.91	1.13 ^a	nd
	u_p (μm)	0.48	0.71	1.09	1.36 ^a	nd
	$2a$ (μm)	5.77	9.15	13.0	17.7 ^a	nd
	H (GPa)	5.90	5.86	5.80	6.25 ^a	nd
	γ	1.07	1.03	1.02	0.98	nd
	GeSe ₄	u (μm)	1.79	2.70	3.55 ^a	nd
u_e (μm)		0.98	1.45	1.97 ^a	nd	nd
u_p (μm)		0.81	1.25	1.58 ^a	nd	nd
$2a$ (μm)		12.5	18.9	24.8 ^a	nd	nd
H (GPa)		1.25	1.37	1.59 ^a	nd	nd
γ		1.08	1.02	0.96 ^a	nd	nd
ZrCuAlNi		u (μm)	0.93	1.44	1.96	2.66
	u_e (μm)	0.34	0.55	0.73	1.10	1.50
	u_p (μm)	0.60	0.88	1.23	1.56	2.20
	$2a$ (μm)	6.56	10.1	13.8	18.6	25.9
	H (GPa)	4.56	4.93	5.18	5.65	5.85
	γ	1.28	1.26	1.21	1.20	1.18

n.d.: non determined.

^a Onset of microcracking.

^b Indentations performed on the tin-side of the float glass sheet.

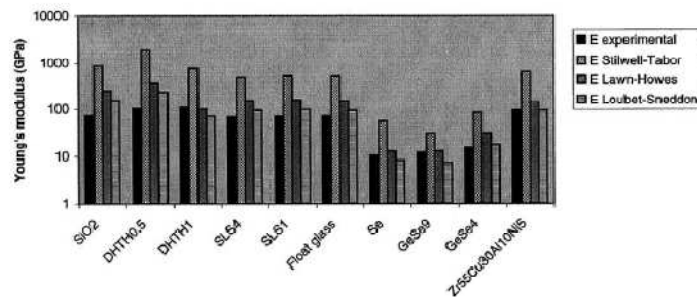


Fig. 4. Experimental and theoretical Young's moduli values. A value of $\pi/2$ was taken for γ in this preliminary calculation.

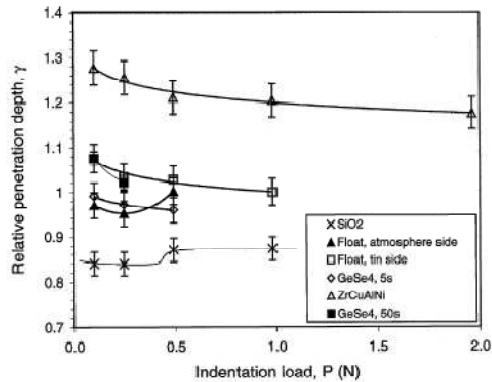


Fig. 5. Changes of the optimized γ value with the indentation load. γ values were calculated according to Eq. (8) derived from Lawn–Howes analysis (Ref. 23). Note that very similar curves would be obtained using Eq. (9) derived from the work of Loubet and Sneddon (Ref. 7).

the incidence of surface chemistry differences (silica-rich on the atmosphere side and tin-rich on the tin side) to vanish. According to the data in Table 3, the effect on γ would be visible down to 2 μm from the surface. Note also that both surfaces exhibit significantly different hardnesses, the atmosphere side being harder. H decreases from 6.73 to 6.17 GPa and from 5.9 to 5.8 GPa for the atmosphere and tin sides respectively as the indentation depth increases from 0.8 to 2 μm . Data obtained on the bulk metallic glass, which is tough enough to survive loads over 1 kg without microcracking, suggest that the decrease of γ extends over a large load range.

3.4. Compositional dependence

Since γ is very likely to depend on the glass composition, this parameter was tentatively adjusted to get a better agreement between experimental and theoretical data. This was done for instance by making E_{LH} coincident with E_{exp} , considering all the data obtained with a 10 g load applied for 20 s (illustrated in Fig. 4). The resulting values for γ are plotted as a function of Poisson's ratio in Fig. 5. Note that a very similar curve would be observed with Eq. (9) (Loubet–Sneddon analysis). It turns out that γ increases monotonically with ν . The underlying explanation is that Poisson's ratio correlates well – or eventually governs – the anomalous versus normal indentation character. A low ratio favours an anomalous behavior. In other terms, this means that the materials which are relatively shear-resistant (relatively to their longitudinal elasticity) or which exhibit reversible volume changes upon uniaxial testing, are also those which tend to undergo a volume contraction under a high contact pressure. Optimized values 0.84,

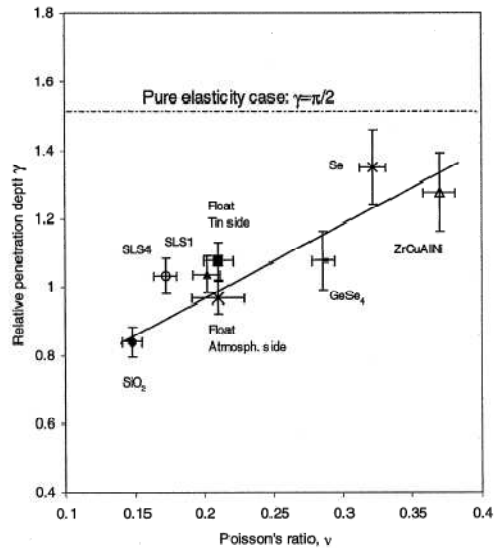


Fig. 6. Optimized γ values (from Eq. (8)) as a function of Poisson's ratio. Note that a very similar trend is observed using Eq. (9) to derive γ .

1.04, 1.07, 1.08 and 1.28 were estimated for the SiO_2 , SLS, float, chalcogenide and metallic glasses respectively. γ values for the chalcogenide glasses and for the metallic glass are close to the one derived from a pure linear elastic analysis ($\pi/2$). Finally, we could derive the following expression for γ (Eq. (8), with $P = 0.0981$ N) (Fig. 6):

$$\gamma_{LH} = 2.2\nu + 0.53. \quad (11)$$

With Eq. (9), one would get:

$$\gamma_{LS} = 1.8\nu + 0.91. \quad (11')$$

Young's modulus can be then estimated by replacing γ in Eqs. (7)–(9), by its expression in Eqs. (11) and (11').

3.5. Loading-time effect

As it was discussed in the previous paragraph, the deformation beneath the indenter is the combination of an instantaneous elastic component and a permanent one. In glasses with relatively low T_g temperature, such as chalcogenide glasses, the flow component turns out to depend clearly on the loading-time, t (Fig. 7). This suggests a viscous (or more precisely a creep) nature for u_p . The creep displacement was directly measured from the AFM. The excellent description of our data by means of a stationary creep law led us to neglect any transitory – or viscoelastic – contribution. On the basis of a linear viscous behavior, using fluid-mechanics, the following

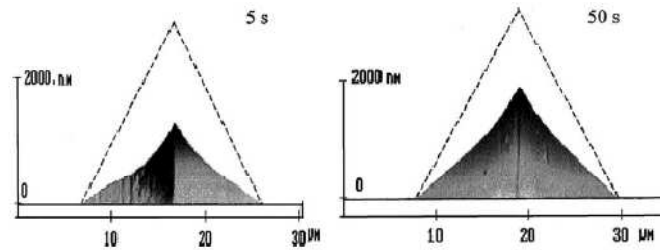


Fig. 7. AFM image (contact mode) of Vickers indentations performed on glassy selenium under 0.0981 N for 5 (left) and 50 s (right).

expression is obtained for the apparent viscosity coefficient [25]:

$$\eta = \frac{\pi \tan \phi}{4\gamma^2} tH(t), \quad (12)$$

where ϕ is again an equivalent cone angle ($\phi = 70.3^\circ$ in this study) and γ is the relative penetration depth in the case of viscous flow (γ is taken equal to 1 for the calculation in Refs. [25,26]).

This gives:

$$\eta = 2.19tH(t). \quad (13)$$

However, we have shown in a previous work [26] that H is far from being simply proportional to $1/t$, as it would be expected. Indeed a pronounced shear-thinning trend is observed, with a more than one order of magnitude decrease of η with rising contact pressure. An excellent description of the time-dependence of the hardness was obtained on the basis of a non-Newtonian indentation flow mechanism, using the standard Norton-Arrhenius law for creep ($de/dt = A\sigma^n$). The following expression was then derived for the time-dependent hardness:

$$H(t) = \left[\frac{2}{\pi A(1+\nu) \tan \phi} \right]^{1/n} t^{-1/n} \exp\left(+\frac{\Delta G_a}{nRT}\right), \quad (14)$$

where A is a material constant, n is the creep exponent, T is the temperature and ΔG_a and R are the free activation enthalpy and the perfect gas constant respectively (see Ref. [26] for details).

4. Conclusion

Parameters such as Young's modulus, shear viscosity, creep exponent and activation energy for flow of glasses can be estimated from detailed analysis of Vickers micro-indentation profile by means of an atomic force microscope. The indentation topometry is of primary interest and the way matter flows beneath the indenter (flow densification versus volume conservative shear flow) has a major incidence on the results of the calculation through its effect on the contact area with the indenter.

The ratio (γ) between the total penetration displacement and the vertical projection of the contact area is found to range between 0.8 and 1.3. γ depends on the glass composition and seems to correlate with Poisson's ratio (ν). Indeed, γ increases monotonically with ν and tends to decrease when the indentation load increases.

Acknowledgments

We are very grateful to Professor G-D. Soraru (Univ. Trento, Italy) for providing the gel-derived oxycarbide glasses. Dr I. Melscoët (Univ. Rennes, France), Dr X.H. Zhang (Vertex co., Rennes, France) and Dr Guin (NIST, Gaithersburg) are gratefully acknowledged for their contribution to the study of chalcogenide glasses. We are also indebted to Dr S. Dériano (LARMAUR, Rennes, France) for some of the AFM observations and for providing the specimens from the SLS series, and to Professor Kawamura (Universiyt Kumamoto, Japan) for providing the bulk metallic glass.

References

- [1] K.W. Peter, *J. Non-Cryst. Sol.* 5 (1970) 103.
- [2] A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, M.V. Swain, *J. Non-cryst. Sol.* 31 (1979) 415.
- [3] M. Sakai, *Acta met. mater.* 41 (6) (1993) 1751.
- [4] R. Nowak, M. Sakai, *J. Mater. Res.* 8 (5) (1993) 1068.
- [5] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (6) (1992) 1564.
- [6] X. Li, B. Bhushan, *Mat. Characterization* 48 (2002) 11.
- [7] J.-L. Loubet, J.-M. Georges, G. Meille, Vickers indentation curves of elastoplastic materials, in *Microindentation techniques in materials science and engineering*, in: Blau, Lawn (Eds.), ASTM-STP 889, 1984, p. 73.
- [8] J. Homeny, G.G. Nelson, S.H. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (5) (1988) 386.
- [9] H. Zhang, C.G. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (4) (1990) 958.
- [10] F. Babonneau, G.D. Soraru, G. D'Andrea, S. Dire, L. Bois, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) 789.
- [11] G.D. Soraru, *J. Sol-Gel Science and Tech.* 2 (1994) 843.
- [12] T. Rouxel, J.C. Sangleboeuf, J.P. Guin, V. Keryvin, G.-D. Soraru, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (10) (2001) 2220.