



HAL
open science

Rhéologie des verres hors équilibre thermodynamique par méthode dynamique

Nourchène Ben Khelil

► **To cite this version:**

Nourchène Ben Khelil. Rhéologie des verres hors équilibre thermodynamique par méthode dynamique. Matériaux. Université Rennes 1, 2021. Français. NNT : 2021REN1S111 . tel-03686120

HAL Id: tel-03686120

<https://theses.hal.science/tel-03686120>

Submitted on 2 Jun 2022

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Science des matériaux

Par

Nourchene BEN KHELIL

Rhéologie des verres hors équilibre thermodynamique par méthode dynamique

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 01.12.2021

Unité de recherche : Département Mécanique et Verres, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251

Rapporteurs avant soutenance :

Daniel CAURANT
Vincent KERYVIN

Chargé de Recherche HC CNRS, ENSCP, Paris
Professeur, Université Bretagne Sud, Institut de Recherche Dupuy
de Lôme, Lorient

Composition du Jury :

Examineurs : Benoit RUFFLE

Professeur, Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 CNRS-UM2,
Université Montpellier, Montpellier

Daniel CAURANT
Vincent KERYVIN

Chargé de Recherche CNRS HC, ENSCP, Paris
Professeur, Université Bretagne Sud, Institut de Recherche Dupuy
de Lôme, Lorient

Cindy Lynn ROUNTREE
Fabrice CELARIE

Senior research Scientist CEA, Paris
Maître de conférences, IPR, Université de Rennes 1, Rennes

Dir. de thèse : Jean ROCHERULLE

Professeur, ISCR, Université de Rennes 1, Rennes

Co-dir. de thèse : Yann GUEGUEN

Maître de conférences, IPR, Université de Rennes 1, Rennes

À mon défunt cher père, Naceur BEN KHELIL, qui a rêvé me voir une Docteure.

Remerciements

Ce projet ne pourrait être accompli sans un groupe de personnes qui méritent un sincère "MERCI".

Tout d'abord, telle que le veut la tradition, je tiens à remercier les membres du jury ayant accepté de relire et évaluer ce travail. En particulier, merci aux rapporteurs M. Daniel CAURANT et M. Vincent KERYVIN pour leur lecture approfondie de ce manuscrit. Bien que certains aspects de ces travaux s'éloignent de leurs domaines d'expertise, leurs pertinentes remarques ont donné lieu à des échanges enrichissants, ouvrant la voie vers de nouvelles pistes d'exploration futures. Notamment, nos échanges au cours de la soutenance resteront un des moments les plus marquants de ma thèse.

Merci aussi aux autres membres du jury, M. Benoit RUFFLE et Mme. Cindy Lynn ROUNTREE qui ont manifesté un intérêt certain pour mes travaux de thèse, et qui ont pu se rendre disponibles pour ma soutenance.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, Jean ROCHERULLE, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissante pour le temps qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je voudrais le remercier profondément pour tout cela.

Ma plus grande gratitude va à mon co-directeur de thèse Yann GUEGUEN, pour son attention à tout instant sur mes travaux et mes avancements, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui. Je lui dois ma profonde admiration et mon respect.

Un grand merci à Fabrice CELARIE, pour son implication dans le projet, notamment sur la partie expérimentale. Il m'a beaucoup appris, j'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie.

Je profite de cette occasion pour exprimer ma gratitude à tous mes collègues des deux laboratoires : de l'Institut de Physique de Rennes et de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes, qui ont contribué directement et indirectement à ce travail.

Je ne peux achever mes remerciements sans évoquer ni mes très chers et fidèles amis, ni ma famille. Depuis le temps, je ne compte plus les occasions où j'ai pu vous témoigner tout mon amour et ma gratitude. D'une certaine façon, j'espère que ces quelques mots feront honneur à l'importance qui est la vôtre : Ryma, Farouk, Asma, Nadia, Wafa et Hamza. Viennent enfin mon défunt cher père Naceur, ma chère mère Hassena, mes bien chères soeurs Rania et Nouha, ma douce grande-mère Wahida, à qui je dois mon parcours jusque là.

Au final, une thèse, c'est tout cela, et bien plus. C'est une histoire scientifique, humaine, qui ne peut être résumée au travail d'une seule personne. Mon doctorat, je le dois à toutes ces personnes, alors une dernière fois, à vous tous qui m'avez aidé, soutenu et accompagné pendant ces trois années, je vous dis merci.

Remerciements	1
1 Étude Bibliographique	15
1.1 Le verre	16
1.2 Le réseau vitreux	18
1.3 La rhéologie des verres : Comportement viscoélastique	27
1.4 La relaxation structurale des verres	35
2 Matériaux d'étude et techniques de caractérisation	45
2.1 Introduction	46
2.2 Le choix des matériaux	46
2.3 Méthodologie d'élaboration des verres de métaphosphates	48
2.4 La technique d'excitation par impulsion (TEI) : Théories et applications développées pour le verre à haute température	51
2.5 Outils numériques	60
3 Signature de la relaxation structurale sur la réponse en RFDA des verres de métaphosphates	65
3.1 Introduction	66
3.2 Transition vitreuse des verres de métaphosphates alcalino-terreux révélée au moyen du module d'Young via la RFDA	67
3.3 La dépendance de la température de transition vitreuse à la vitesse de chauff- fage et de refroidissement	69
3.4 Comportement viscoélastique des verres de métaphosphates à hautes tem- pératures	73
3.5 Discussion	86
4 Modélisation viscoélastique des mesures de la RFDA appliquée aux verres d'oxydes	89
4.1 Introduction	90
4.2 Analyse numérique des mesures de la RFDA	90

4.3	Verre sodocalcique	94
4.4	Verres de métaphosphates	98
4.5	Discussion	101
5	Modèle de TNM pour l'ajustement et la prédiction du comportement en relaxation des verres par RFDA	105
5.1	Introduction	106
5.2	Variation des paramètres de TNM	107
5.3	Procédure expérimentale : Recherche de profils de vieillissement adéquat . .	110
5.4	Application du modèle de TNM sur le verre sodo-calcique	112
5.5	Application du modèle de TNM sur le verre de $Ca(PO_3)_2$	122
5.6	Application du modèle de TNM après l'ajout de sodium à la composition du verre $Ca(PO_3)_2$	126
5.7	Limitation du modèle de TNM	128
5.8	Discussions	131
6	Conclusion et perspectives	133

1.1	Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse. Représentation de l'évolution du volume spécifique	17
1.2	La figure représente le diagramme de diffraction ou diffractogramme (à gauche) d'un solide cristallin (en haut) et d'un solide amorphe (en bas) dont $s(q)$ représente la fonction de distribution radiale et q la distance en Å^{-1} . La figure de droite est une illustration de l'ordre à grande distance de chacun des deux matériaux.	19
1.3	Représentation bidimensionnelle d'un composant A_2O_3 (à gauche) et (à droite) la représentation schématique plane de la même substance au modèle du réseau aléatoire continu de [1].	20
1.4	Comparaisons des entités structurales de base dans P_2O_5 et dans SiO_2	21
1.5	Représentation schématique des différents groupes de phosphates et leurs dénominations en terme de Q^n (Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontantes).	22
1.6	Représentation schématique de la correspondance des unités Q^n et le rapport O/P.	23
1.7	Évolution de la masse volumique des verres du système $R_2O - SiO_2$ à $25^\circ C$ en fonction du pourcentage molaire en alcalin R_2O ($R^+ = Li^+, Na^+, K^+$) [2].	24
1.8	Évolution du coefficient de dilatation thermique ($\alpha_{150-300^\circ C}$ des verres du système $R_2O - SiO_2$ en fonction du pourcentage molaire en alcalin R_2O ($R^+ = Li^+, Na^+, K^+$) [3].	25
1.9	Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de x dans les verres de composition molaires (a) : $(26-x) Na_2O - x CaO - 74 SiO_2$ et (b) : $(1+x)CaO - (1-x)MgO - 2SiO_2$ [3].	26
1.10	Évolution du module d'Young (E) des verres du système $R_2O - SiO_2$ en fonction du pourcentage molaire en alcalin R_2O ($R^+ = Li^+, Na^+, K^+$) d'après [4].	27
1.11	Phénoménologie de l'élasticité	28
1.12	Schéma d'un écoulement de cisaillement dans un liquide visqueux	29

1.13	Courbe viscosité-température d'un verre sodocalcique [5]	30
1.14	Courbe de C.A. Angell pour différents verres et polymères [6]	30
1.15	Comportement en fluage et en recouvrance des matériaux	32
1.16	Allure schématique des spectres $Q^{-1} = f(T)$ des verres binaires. Comparaison avec la silice vitreuse [7].	32
1.17	Effet de la présence des oxydes alcalins sur les pics de friction interne [8]	33
1.18	Évolution de la fonction de relaxation Y suite à un saut de température ΔT : vers les hautes températures à l'état liquide : (1) au voisinage de T_g (2) et vers les basses températures (3)	37
1.19	Courbe du module d'Young relative d'un verre sodocalcique au cours d'un cycle de chauffage-refroidissement à une vitesse identique [9]	38
1.20	La structure des différents Q^n des groupes de phosphate [10]	43
1.21	La dépendance du module d'Young de verre de métaphosphate alcalino-terreux contenant du : (a) Barium de formule $xMO-(1-x)BaO-P_2O_5$ et (b) Strontium $xMO-(1-x)SrO-P_2O_5$ en fonction de la fraction molaire x [11].	44
2.1	a) Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (Zachariasen-Warren) ; b) réseau de silice intact ; c) réseau du verre à vitre présentant une formation d'une paire d'oxygène non-pontants [12]	47
2.2	Chaîne de production des verres plats (verre float) [13]	48
2.3	Domaine vitreux dans le diagramme binaire $MO-P_2O_5$ ($M=Ca, Sr, Ba$).	48
2.4	Illustration de la géométrie linéaire des verres de métaphosphates.	49
2.5	Cycle thermique utilisé pour la synthèse par fusion-trempe des verres de métaphosphates	50
2.6	verre fondu refroidi au sein du moule	50
2.7	Équipement TEI pour des mesures à température ambiante	51
2.8	Types des supports de la TEI pour la détection des différents modes de vibration en température des échantillons (a) : support pour les vibrations en torsion (b) : support pour les vibrations en flexion.	52
2.9	TEI (RFDA-HT1050 de l'IMCE, IPR) employée dans cette thèse	53
2.10	(a) : Montage de la TEI. (b) : Modes de vibration d'une plaque rectangulaire. (c) : signal acoustique typique et son spectre d'énergie.	54
2.11	Signaux acoustiques détectés lors de l'excitation d'un échantillon, ainsi que les spectres énergétiques correspondants (en bas) en (a) : mode de flexion (b) : mode de torsion.	55
2.12	Représentation des fréquences de résonances des harmoniques de vibration en fonction de la variation en température.	56
2.13	Le décalage des fréquences de flexion et de torsion en fonction de la température.	57
2.14	Diagramme de processus de la détermination itérative du coefficient de Poisson	59
2.15	Friction interne d'un signal vibratoire en fonction du temps	59
2.16	Les quatre premiers modes de vibration d'une plaque, de même dimension que celle du verre passé sur la RFDA, suite à une excitation mécanique.	61

2.17	Schéma du principe de déplacement d'une particule. Pour réaliser son prochain mouvement dans l'espace des solutions, chaque particule combine trois tendances : suivre sa vitesse propre $\overrightarrow{v_j(t)}$, revenir vers sa meilleure performance $\overrightarrow{x_j^{best}}$, aller vers la meilleure performance de ses informatrices $g(t)$	62
3.1	Détermination de la Tg des verres de métaphosphates à partir des mesures munies par la RFDA	67
3.2	Identification des transitions vitreuses des verres de métaphosphates et à travers les courbes de la DSC pendant la chauffe des verres [1] : de $Ca(PO_3)_2$, [2] : de $Ba(PO_3)_2$ et [3] : de $Sr(PO_3)_2$	68
3.3	Tg des différents verres de métaphosphates à travers la dilatométrie	69
3.4	La dépendance de la Tg sur les vitesses de refroidissements des verres.	72
3.5	Modules d'Young à 293K en fonction des Tg pour les verres inorganiques [14].	74
3.6	Modules d'Young des verres de métaphosphates et du verre sodo-calcique (pris comme référence) en fonction de la température.	75
3.7	Densités d'énergie de liaisons et facteurs de compacité des différents oxydes constituant les verres étudiés [15]	76
3.8	[a] Évolution du module d'Young à 20°C pour les trois verres de métaphosphates étudiés, [b] Évolution du produit de la densité d'énergie de liaison et de le facteur de compacité associés à chaque oxyde constituant du verre. . .	77
3.9	L'impact de la vitesse de refroidissement du verre $Ca(PO_3)_2$ sur le module d'Young à travers deux techniques (a) : la RFDA et (b) : la spectroscopie de Brillouin (Dominique de Ligny-Erlangen)	78
3.10	Variation des fréquences de résonance et la friction interne en fonction de la température au cours d'un refroidissement des deux verres de métaphosphates : (a) : le verre de $Ca(PO_3)_2$ et (b) : le verre de $Ba(PO_3)_2$. Les cercles rouges et bleus indiquent respectivement le module de Young et la friction interne.	79
3.11	Variation des fréquences de résonance et de la friction interne en fonction du temps et au cours d'un cycle chauffe-refroidissement des deux verres de métaphosphates : (a) : verre de $Ca(PO_3)_2$ et (b) : verre de $Ba(PO_3)_2$	80
3.12	Courbes de la friction interne et leur ajustement par le modèle de Maxwell généralisé des deux premiers modes de vibrations du verre de $Ca(PO_3)_2$ en fonction de la température. Les courbes rouges représentent le premier mode de flexion et les courbes bleues modélisent le deuxième mode de torsion . . .	81
3.13	Effet de l'ajout de sodium sur la variation du module d'Young en fonction de la température.	82
3.14	La friction interne à 20kHz du verre mixte de métaphosphate Na-Ca.	83
3.15	Distinction des pics de friction interne et du bruit de mesure.	83
3.16	Calcul des énergies d'activation à partir du déphasage des temps de relaxations des deux modes de vibration.	85

4.1	Comparaison de la friction interne exacte $Q^{-1} = \frac{2\alpha_i}{\omega_i}$ en approchée $Q^{-1} = \frac{2\alpha_i}{\omega_{di}}$, et $\frac{E''(\omega_i)}{E'(\omega_i)}$ comparé à $\frac{E''(\omega_{di})}{E'(\omega_{di})}$ pour les deux modes de vibration 1 et 3.	92
4.2	Évolution à droite du module d'Young (normalisé avec sa valeur à 0K) et du temps de relaxation à gauche employés pour la simulation	93
4.3	Axe à gauche : les fréquences naturelles ω_i normalisées avec ses valeurs à 0K et les fréquences amorties ω_{di} de la i -ème mode de flexion. Les trois modes de flexion ont la même fréquence naturelle normalisée. Les courbes pointillées correspondent à α (courbes croissantes)	93
4.4	Les deux vues de la configuration expérimentale des verres sodocalciques pour les mesures par la technique d'excitation par impulsion	95
4.5	Évolution de la pulsation (normalisée avec les pulsations à température ambiante) en fonction de la température des deux modes de vibration : Flexion et torsion : B_i pour le i ème mode de flexion (courbes du bas), T_i pour le i ème mode de torsion (courbes du haut), B_{ic} et T_{ic} sont les fréquences calculées non-amorties et normalisées respectivement pour les modes de flexion et de torsion. La variation du coefficient de Poisson, calculée à partir du premier mode de flexion et de torsion, est insérée dans la figure. La racine carrée du module d'Young normalisé mesuré par Rouxel et Sangleboeuf [16] est également présentée : mesures par ultrasons, avec une configuration en mode barre-longue, à 300 kHz, sous atmosphère d'azote	96
4.6	Évolution de la variation de α en fonction de la température du verre sodocalcique pour le deuxième mode de flexion et le premier mode de torsion.	97
4.7	Évolution de la pulsation mesurée (ω_d), de la pulsation non-amortie (ω) et du α mesuré et ajusté en fonction de la température pour le premier mode de torsion du verre $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$	99
4.8	Identification des énergies d'activations à partir des résultats de la RFDA.	100
4.9	Évolution du module d'élasticité en cisaillement : (1) : fourni directement à partir de la RFDA (2) : en appliquant $\omega = \gamma \sqrt{\mu}$ avec ω la pulsation naturelle calculée, (3) : admettant que $\omega_d = \gamma \sqrt{G'(\omega_d)}$ avec G' est l'équivalent de E' en cisaillement.	101
4.10	Représentation d'une évolution de deux temps de relaxation en fonction de la température.	103
5.1	Calcul de l'effet du paramètre de la non-exponentialité sur le développement des pics de la chaleur spécifique en fonction de la température au cours d'un refroidissement à partir d'une température au-delà de la T_g	108
5.2	Calcul de l'effet de l'énergie d'activation apparente Δh^* sur le développement des pics de la chaleur spécifique en fonction de la température.	109
5.3	Calcul de l'effet du facteur pré-exponentiel $\ln \tau_0$ sur le développement de la capacité thermique en fonction de la température à la même vitesse de chauffe/refroidissement.	109

5.4	Résultats d'ajustement des données expérimentales à travers le modèle de TNM du verre sodocalcique : (a) pour un profil thermique bien précis et (b) l'évolution du module d'Young prédit avec ce genre de traitement thermique appliqué.	111
5.5	Profil de recuit adopté dans la recherche des paramètres de TNM pour le verre sodo-calcique.	112
5.6	Profil thermique adopté dans la recherche de l'enthalpie d'activation apparente Δh^* , cas du verre sodo-calcique.	114
5.7	Diagramme d'activation du verre sodo-calcique. La pente représente l'énergie d'activation apparente Δh^* de la relaxation structurale.	114
5.8	Détermination des pentes du module d'Young expérimental dans le liquide surfondu et dans le verre en fonction de la température	115
5.9	Meilleur ajustement du module d'Young à partir du cycle de recuit spécifique effectué à une vitesse de 5K/min. La courbe verte représente le profil thermique appliqué, la courbe rouge désigne l'évolution du module d'Young déterminée expérimentalement via la RFDA et la courbe bleue représente l'ajustement de l'évolution du module d'Young déterminé à travers le modèle de TNM.	116
5.10	Évolution du module d'Young à au cours d'un refroidissement à 2k/min. La courbe rouge en cercles représente le module d'Young expérimental, la courbe rouge en trait plein représente le module prédit via le modèle de TNM. Les courbes vertes en triangles et en trait plein représentent respectivement l'évolution du module, expérimental et prédit.	118
5.11	(a) : Comparaison de la dynamique de relaxation en fonction des différentes vitesses de refroidissement et (b) : Évolution de la température fictive	119
5.12	Prédiction de l'évolution de la fréquence à travers le modèle de TNM. La courbe bleue représente l'évolution de la fréquence de résonance via la RFDA et la courbe rouge représente la fréquence de résonance prédite via le modèle de TNM.	120
5.13	Schématisation des réponses mécaniques en terme de friction interne à travers le modèle de TNM. Les ronds représentent les données expérimentales et les courbes en traits pleins représentent les frictions internes prédites des deux premiers modes de vibration.	120
5.14	Prédiction de la courbe de la dilatométrie via le modèle de TNM au cours d'un refroidissement d'une température au-delà de la T_g à 5K/min.	121
5.15	Évolution temporelle du module d'Young via la RFDA au cours d'un traitement thermo-mécanique via la RFDA.	122
5.16	Résultats du module d'Young du verre de $Ca(PO_3)_2$ déduit à travers le modèle de TNM. La courbe rouge représente l'évolution du module expérimentale via la RFDA, la courbe bleue représente l'ajustement de la courbe expérimentale permettant la détermination les quatre paramètres de TNM.	123
5.17	Représentation des résultats de prédiction du module d'Young en fonction du temps (figure (a)) et en fonction de la température (figure (b)).	124

5.18	Les deux premières fréquences de résonance expérimentales et prédites avec le modèle de TNM.	125
5.19	Prédiction de l'évolution de la friction interne du verre $Ca(PO_3)_2$ suite à un traitement thermo-mécanique à travers le modèle de TNM.	126
5.20	Représentation des résultats de prédiction du module d'Young : [a] en fonction du temps et [b] en fonction de la température.	128
5.21	Représentations graphiques de la dépendance des paramètres de TNM : x en fonction de Δh^* (figure (a)) et de x en fonction de β (figure (b)). [17] . .	129

Introduction générale

«Ce qu'il y a de certain, c'est que la chimie n'a point fait de découverte depuis celle des métaux plus merveilleuse et plus utile que la découverte du verre», note L'Encyclopédie de Denis Diderot au XVIII^{ème} siècle [18]. Les premiers confectionnés par l'Homme ont semble-t-il vu le jour au Proche-orient, plus précisément en Mésopotamie vers 4500 avant J.C. Cependant, le verre existe naturellement depuis plusieurs centaines de milliers d'années sous forme d'obsidienne d'origine volcanique utilisée à la base pour les armes coupantes et les bijoux. La mythologie du verre nous fait voyager de Babylone à l'Égypte antique, de Venise à la France de Colbert, pour persister jusqu'à nos jours dans notre quotidien.

Au cours des âges, le verre s'impose comme un matériau d'art et d'architecture. Vers le XVII^{ème} siècle la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique, découvert en France, représente le procédé le plus révolutionnaire contemporain (laminage, polissage,...) et a été utilisée jusqu'à l'invention du verre flotté ou verre « float » en 1952 par Alastair Pilkington. Il consiste à couler le verre sur une surface d'étain fondu donnant au verre une planéité parfaite et qui rend inutile le laminage et le polissage.

Les verres possèdent de nombreuses qualités telles que leur transparence optique, leur inertie chimique ou leur pouvoir isolant, ils font partie intégrante de la vie de tous les jours (bâtiments, voitures, vaisselle, smart-phones, écrans plats...) mais ils sont aussi utilisés dans des énergies à faible émission de carbone (protection pour panneaux solaires, pile à combustible. . .). L'étude présentée ici est consacrée à une approche expérimentale et numérique d'une famille de verres de métaphosphate alcalino-terreux. Les verres de phosphate ont suscité un intérêt important dans la recherche scientifique grâce à leurs propriétés particulièrement intéressantes comme la faible valeur de température de transition vitreuse, leur coefficient de dilatation thermique élevé, leur faible dispersion optique comparé aux verres de silice, et pourtant leur production reste confidentielle comparée à celle des silicates. Un tel paradoxe peut s'expliquer par la particularité de ces propriétés et la diversité de leurs domaines d'applications.

Cette thèse se place dans un axe de recherche développé par l'interaction de plusieurs laboratoires au sein de l'Université de Rennes 1 : l'institut de Physique de Rennes (IPR) et l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). La dynamique de cette recherche se base sur la corrélation entre l'étude mécanique du comportement viscoélastique du verre et une approche d'ordre structurale.

Sujet de recherche

La particularité de notre travail repose sur la volonté de comprendre et d'exploiter une méthode de mesure dynamique de propriétés rhéologiques : la RFDA (the Resonance Frequency and Damping Analysis), qui permet d'appréhender les propriétés mécaniques de matériaux viscoélastique, en analysant l'évolution de ses propriétés dans le domaine de transition vitreuse à la fois en temps et en température. Le travail vise à corréler l'évolution des propriétés thermodynamiques et structurales du verre avec l'évolution de son comportement viscoélastique, à la fois expérimentalement à l'aide de la technique d'excitation par impulsion et numériquement. En effet, la TEI (Technique d'Excitation par Impulsion) est devenue une technique largement utilisée pour mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux à haute température et en particulier des verres inorganiques. Généralement, la fréquence de résonance de la première harmonique du mode vibratoire de l'échantillon et l'amortissement sont analysés pour en déduire respectivement un module élastique et la friction interne. Notre objectif est de montrer comment il est possible d'utiliser toutes les harmoniques enregistrées par la RFDA pour déduire les modules dynamiques viscoélastiques (modules de perte et de stockage), en suivant des variations de température et de fréquences propres. Pour bien balayer toutes les fréquences propres des verres, le dispositif d'analyse de la TEI, la RFDA (Analyseur de fréquence de résonance et d'amortissement), a été couplé avec d'autres techniques de caractérisation mécanique la spectroscopie Brillouin afin de trouver un sens physique pertinent de certaines grandeurs viscoélastiques dans la limite des moyennes (RFDA de 1000-10000 Hz) et des hautes fréquences (Brillouin gamme des GHz).

Cette étude mécanique, expérimentale et numérique, sur la relaxation des verres de phosphates alcalino-terreux, représente un véritable défi pour diverses raisons. En effet, la caractérisation structurale de la relaxation des verres de phosphates aussi bien avec la TEI que via des méthodes numériques est une approche innovatrice qui ne reproduit aucune étude déjà publiée ou rédigée.

Présentation des chapitres

Ce mémoire se décompose en cinq chapitres relatant l'aspect bibliographique mais aussi les aspects expérimentaux et les différentes approches numériques. Enfin un dernier chapitre proposant quelques perspectives résultant de ce travail.

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur le verre, la structure vitreuse, les notions de relaxation structurale et sur le comportement viscoélastique des verres. Il a ainsi pour but de sensibiliser le lecteur aux diverses problématiques auxquelles nous serons confrontés tout au long du manuscrit.

Le deuxième chapitre porte sur le choix des matériaux d'étude ainsi que la méthodologie d'élaboration des verres de métaphosphates. Il fournit également une description complète sur la théorie et l'application de la technique d'excitation par impulsion sur laquelle notre étude expérimentale est basée. Ce chapitre présente également les outils numériques utilisés pour la modélisation des données expérimentales. En effet, la maîtrise des outils numériques permet d'analyser les corrélations entre les résultats de simulation et les données expérimentales.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la relaxation structurale à partir des réponses viscoélastiques des verres à travers la RFDA. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la transition vitreuse et la relaxation des verres de phosphates alcalino-terreux aux moyens du module d'Young et des frictions internes déterminés à hautes températures. Une modélisation analytique des variations de la friction interne suite à un traitement thermomécanique a également été entreprise dans le but d'estimer les énergies d'activation des différentes relaxations structurales mises en jeu dans le cas des verres de métaphosphates.

Le quatrième chapitre s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent, en traitant la modélisation numérique des mesures viscoélastiques de la RFDA des différents verres d'oxydes.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié à l'application du modèle physique de Tool-Narayanaswamy-Moynihan noté "TNM" pour l'ajustement et la prédiction du comportement en relaxation des verres en se basant sur les données viscoélastiques de RFDA.

Enfin en conclusion, nous rappellerons l'essentiel des résultats obtenus et nous proposerons des perspectives de notre étude.

CHAPITRE 1

Étude Bibliographique

Contents

1.1 Le verre	16
1.2 Le réseau vitreux	18
1.2.1 Entités structurales	19
1.2.2 La connectivité du réseau	21
1.2.3 Influence de la composition sur les propriétés des verres	23
1.3 La rhéologie des verres : Comportement viscoélastique	27
1.3.1 Élasticité E , ν , G	27
1.3.2 La viscosité	29
1.3.3 Modèles viscoélastiques	31
1.4 La relaxation structurale des verres	35
1.4.1 Principe de la dynamique de la relaxation structurale	37
1.4.2 Relaxation non-linéaire associée à l'histoire thermique	38
1.4.2.1 Le modèle de Tool Narayanswamy Moynihan (TNM)	39
1.4.2.2 Température fictive	40
1.4.3 La théorie de l'effet modificateur mixte	42

1.1 Le verre

Pour les profanes, un verre est un matériau transparent qui se casse très facilement. L'ASTM internationale (The American Society for Testing Materials) a défini le verre comme un matériau inorganique obtenu par fusion. Pour les spécialistes, un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse. Quelle que soit la définition que l'on adopte, le verre est un matériau homogène amorphe obtenu par refroidissement rapide d'un mélange de constituants chimiques chauffés au départ jusqu'à leur fusion pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. La viscosité du matériau continue à s'augmenter lorsque la température décroît et le liquide se fige dans un état amorphe métastable.

La température de transition vitreuse correspond au moment où la viscosité atteint une valeur élevée ($\eta = 10^{13} Pa.s$). Simultanément, le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique et l'enthalpie subissent un changement rapide tout comme d'autres grandeurs caractéristiques de la relaxation (voir figure 1.1).

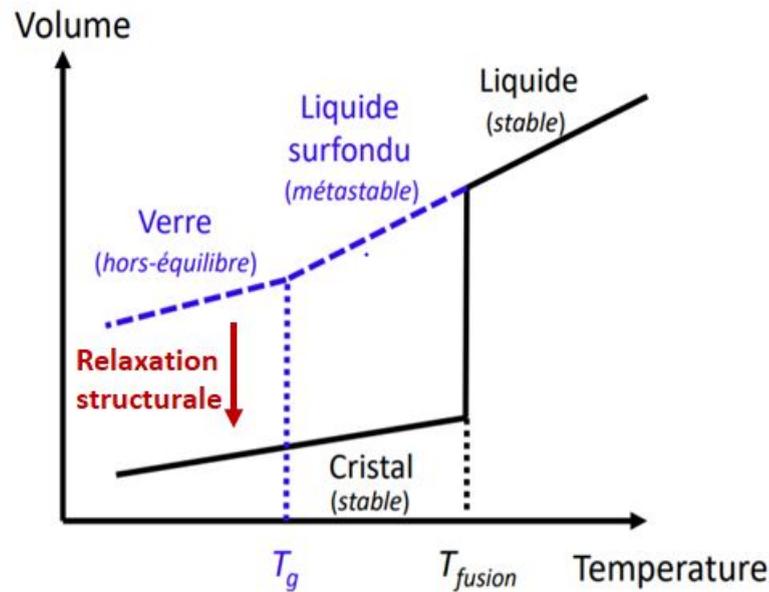


FIGURE 1.1 – Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse. Représentation de l'évolution du volume spécifique

Plusieurs auteurs classifient le phénomène de la transition vitreuse dans les verres comme le phénomène le plus difficile à appréhender. Selon P. W. Anderson (Prix Nobel en 1977), la nature de la transition vitreuse est «le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état condensé».

Les verres de silicates représentent la plus grande partie de la production industrielle verrière et les verres de phosphates font depuis quelques années, l'objet d'études approfondies. En effet, leurs propriétés physico-chimiques peuvent présenter un intérêt notable. On peut citer par exemple leur coefficient de dilatation thermique élevée, leur basse température de transition vitreuse ou leur conductivité électrique élevée.

Les verres de phosphates se distinguent par leurs valeurs ajoutées dans des domaines d'application qui restent toutefois limités. Citons en premier lieu, leur biocompatibilité comme matériau de substitution osseuse [19]. En effet, les matériaux à base de phosphates de calcium, tels que l'hydroxyapatite, les phosphates dicalcique ou tricalcique, ont des compositions similaires à la partie minérale de l'os. Certains verres de phosphates peuvent ainsi servir de matériaux de comblement résorbables mais également de revêtements pour certains alliages ou métaux [19].

Un deuxième domaine d'application des verres de phosphates est celui des matrices hôtes pour la vitrification de déchets nucléaires [20]. En effet, comparons ces verres aux verres de référence (le borosilicate) : les verres de phosphates possèdent un taux de corrosion mille fois plus faible ainsi qu'une plus faible viscosité entre 800°C et 1000°C [21].

Un troisième domaine où les verres de phosphates sont très intéressants est le scellement verre-métal [22]. Par rapport à la plupart des verres des silicates, les verres de phosphates possèdent un coefficient de dilatation thermique plus grand. Une valeur de $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ [23] pour les verre de silice contre une valeur de $\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ [4] pour les verres de phosphates.

Cette valeur importante du coefficient de dilatation est relativement proche des métaux à sceller excluant ainsi tout risque de fracture qui pourrait se produire suite à l'apparition de contraintes différentielles.

Les verres de phosphate présentent également une importante transmission dans l'ultraviolet et ont été utilisés comme verres filtrants ultraviolets [24].

Malgré leurs nombreux atouts, les verres de phosphates sont des matériaux amorphes, hors équilibre thermodynamique, ce qui implique qu'en deçà de leur température de transition vitreuse, leurs propriétés mécaniques évoluent au cours du temps et ils peuvent être sujet à la cristallisation. D'autre part, ils ont le désavantage d'être fragiles à température ambiante, ce qui rend leur mise en forme longue et coûteuse à cette température. C'est pourquoi, ils ont toujours mis en oeuvre à des températures suffisamment élevées pour les rendre malléables. Ces processus vont faire évoluer leurs propriétés viscoélastiques. C'est pourquoi comprendre la rhéologie des verres est un point crucial pour les industriels.

1.2 Le réseau vitreux

« L'ordre est le plaisir de la raison, mais le désordre est le délice de l'imagination » (Paul Claudel)

La structure amorphe qui caractérise le milieu vitreux, à l'opposé de la structure cristalline qui ne souffre aucun écart à la stoechiométrie, accorde à l'expérimentateur un degré de liberté avantageux lui permettant la possibilité de formuler une infinité de nouvelles compositions vitreuses. Le prix de cette liberté repose dans l'absence de moyen simple pour caractériser l'arrangement structural ainsi généré et par la suite corrélérer le comportement macroscopique et mécanique aux propriétés microscopiques. D'un côté cristallographique le verre se caractérise par l'absence de diffraction de Bragg. Contrairement aux cristaux, les verres n'ont pas de point de transition solide-liquide bien défini. Le verre est un matériau essentiellement isotrope. Cette isotropie physique accorde au verre un caractère similaire au liquide. La structure intime du verre ne présente pas des arrangements réguliers comme dans un cristal, elle ressemble à celle désordonnée d'un liquide. A l'échelle microscopique, les atomes du verre se distribuent sans ordre à longues distances comme dans le cas d'un liquide. Cependant, ces atomes sont très peu mobiles comme pour un solide.

D'un point de vue structural, l'analyse d'un verre peut se faire à travers l'étude de la diffraction des neutrons. Pour un système cristallin vont apparaître des pics de Bragg caractérisant la distribution ordonnée des atomes formant le réseau dans l'espace (figure 1.2). L'intensité de ces pics associe aux espacements du réseau cristallin, c'est-à-dire les positions des atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur de la maille élémentaire. Cette dernière se répète à l'infini dans les trois directions de l'espace ce qui introduit la notion d'ordre à grande distance chez les cristaux. Cette situation n'est pas rencontrée dans les systèmes amorphes (vitreux) en raison de l'absence de reproduction périodique d'une maille élémentaire.

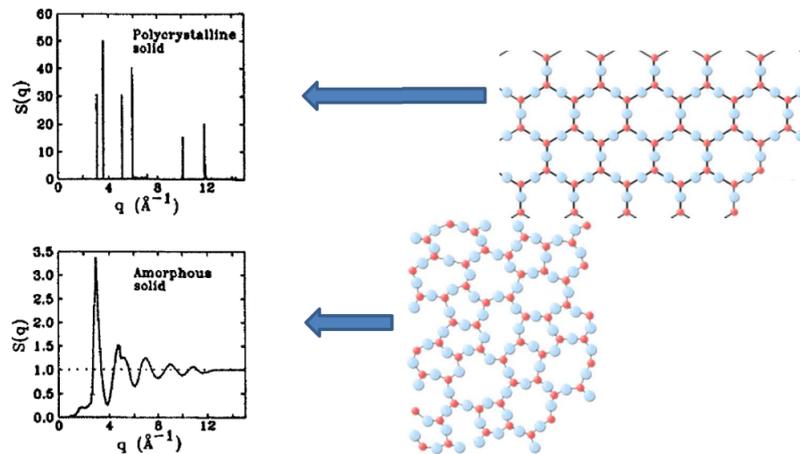


FIGURE 1.2 – La figure représente le diagramme de diffraction ou diffractogramme (à gauche) d'un solide cristallin (en haut) et d'un solide amorphe (en bas) dont $s(q)$ représente la fonction de distribution radiale et q la distance en Å^{-1} . La figure de droite est une illustration de l'ordre à grande distance de chacun des deux matériaux.

1.2.1 Entités structurales

Grâce aux études du chercheur américain W.H. Zachariasen, connu comme le père de la science théorique des verres en 1932, une base a été formée pour le développement de la compréhension de la relation entre la structure des verres et leurs compositions chimiques en se basant sur une analogie avec les cristaux remarquée dans le cas des observations des arrangements atomiques. En effet, les verres silicatés possèdent un réseau désordonné d'unités polyédriques définissant l'ordre à courte distance de l'arrangement atomique, sauf que leurs connectivités est aléatoire donnant lieu à un désordre à longue distance contrairement à la disposition périodique dans un matériau cristallin (figure 1.3).

Le verre se caractérise selon Zachariasen par des liaisons très covalentes entre l'atome central et les atomes d'oxygène de son polyèdre [1]. Partant de cette base, Zachariasen a établi quatre règles pour la structure des oxydes, constitués de groupements oxygénés $[AO_n]$ dont "A" représente un atome métallique, qui permettent de sélectionner les oxydes qui ont tendance à former des verre. Ces règles s'annoncent de la manière suivante :

- Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A.
- Le nombre d'atomes d'oxygène autour de chaque atome A formant le verre est petit, pouvant aller jusqu'à 3 ou 4.
- Au sein des polyèdres oxygénés, un cation A partage les coins, sans toutefois partager les côtés ou les faces : Ce qui accorde une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et par la suite perte de l'ordre à grande distance.
- Pour les réseaux tridimensionnels de polyèdres oxygénés, au minimum trois coins doivent être partagés.

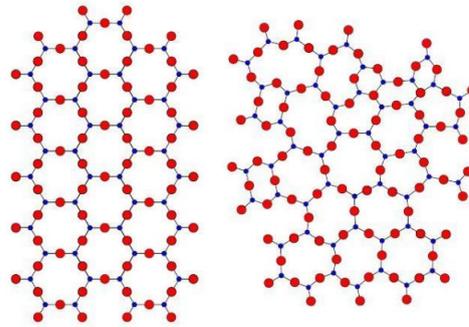


FIGURE 1.3 – Représentation bidimensionnelle d'un composant A_2O_3 (à gauche) et (à droite) la représentation schématique plane de la même substance au modèle du réseau aléatoire continu de [1].

Comme ce qui a été constaté par Cooper [25], les deux premières règles de Zachariasen seules, sont suffisantes pour permettre la formation d'un réseau vitreux. Prenant l'exemple des verres alcalino-terreux de composition $Ca(PO_3)_2$, leurs entités tétraédriques $[PO_4]$ partagent seulement deux de leurs sommets avec leurs voisins ce qui ne correspond pas aux deux dernières règles. En d'autres termes, ces règles représentent une manière d'obtenir une structure très proche de la structure cristalline en terme énergétique, formant un réseau distordu qui efface la périodicité.

Zachariasen définit trois types de cations selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux :

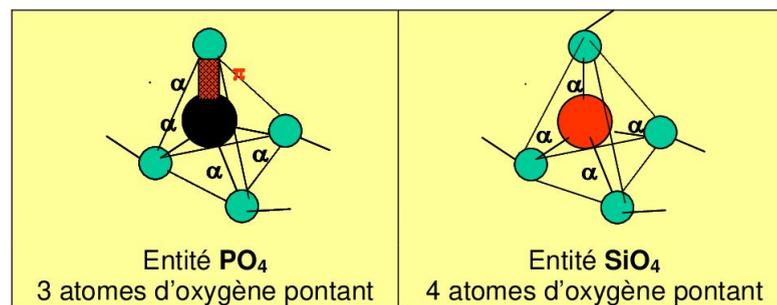
- Les cations formateurs de réseau tel que l'atome central "A" entouré d'après la deuxième règle par un faible nombre d'atomes d'oxygène. Ces groupements sont caractérisés par des liaisons très covalentes entre le cation formateur et l'atome d'oxygène. Leurs atomes d'oxygènes communs à deux groupements voisins vont former un pont d'où leur nom d'atomes d'oxygène pontants, permettant ainsi la formations d'ensembles plus au moins étendus dans plusieurs directions.
- Les cations modificateurs de réseau sont des oxydes basiques dans un système vitreux tels que CaO , Na_2O , BaO , etc. Ces oxydes ont comme effet la dépolymérisation du réseau en rompant les liaisons pontantes au sein de la charpente covalente, et par la suite la formation de liaisons métal-oxygène dites non pontantes dans le verre. Ces oxydes modificateurs "améliorent" souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. Prenons l'exemple de l'oxyde de calcium CaO qui améliore la résistance chimique de verre en diminuant leur solubilité, ou bien le cas de l'oxyde de sodium Na_2O qui abaisse la viscosité et augmente le coefficient de dilatation.
- Les cations intermédiaires sont des oxydes d'éléments de transition pouvant s'intégrer dans la structure vitreuse soit comme modificateurs, soit comme formateurs ou les deux en fonction de la composition du verre. Ces oxydes peuvent également modifier les propriétés des verres.

Le tableau 1.1, représente la classification des différents oxydes attribuée par Zachariasen et qui est liée principalement à l'électronégativité des cations :

TABLE 1.1 – La classification des oxydes selon Zachariasen.

Oxydes formateurs	Oxydes intermédiaires	Oxydes modificateurs
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
B_2O_3	ZnO	CaO
P_2O_5	PbO	SrO
As_2O_3	CdO	BrO
	TiO_2	Li_2O

Les oxydes formateurs sont en effet caractérisés par une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. De ce fait, la particularité des verres de phosphates est liée essentiellement à la charge élevée du phosphore. Cette charge élevée entraîne la formation d'une double liaison P=O localisée sur une des quatre liaisons phosphore-oxygène et impliquant une limitation à la réticulation du tétraèdre $[PO_4]$ à trois, à l'opposé de verre de silice $[SiO_4]$ qui est à quatre. C'est ce qui justifie la faible rigidité de la structure de l'anhydride phosphorique P_2O_5 comparée à celle de SiO_2 et l'importante différence des propriétés physico-chimique.

FIGURE 1.4 – Comparaisons des entités structurales de base dans P_2O_5 et dans SiO_2 .

Un autre modèle permettant d'expliquer certaines propriétés des verres est le modèle du réseau aléatoirement modifié de Greaves [26]. Ce modèle décrit les phénomènes de migrations ioniques lors des processus de diffusion. Greaves appuie son modèle sur des mesures structurales de l'environnement des cations modificateurs de réseau à travers deux techniques capables d'apporter une forte précision sur les distances inter-atomiques dans les matériaux. La première technique est la spectroscopie d'absorption des rayons X alors que la deuxième est la EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Greaves a affirmé que les distances entre deux modificateurs voisins dans les verres étaient équivalentes aux distances observées dans les cristaux de même compositions. Cette réalité s'oppose ainsi à l'idée d'un désordre aléatoire à travers lequel les cristaux modificateurs seraient dilués dans l'ensemble du squelette tétraédrique.

1.2.2 La connectivité du réseau

La structure moléculaire d'un verre de phosphate peut se décrire comme des tétraèdres formés d'un atome de phosphore entouré d'atomes d'oxygène dont 3 au maximum

peuvent être partagés entre les atomes de phosphores voisins [27]. Pour aller plus loin, on peut aussi décrire la structure des verres de phosphate en se basant sur les entités structurales définies par Van Wazer. Ces derniers, permettent de décrire toutes les configurations possibles du tétraèdre $[PO_4]$ et sont au nombre de 4. L'enchaînement des tétraèdres se fait à l'aide du terme Q^n suggéré par Grimmer et Wolf [28] [29], qui permet de rendre compte à la fois de la nature et du nombre des seconds plus proches voisins du phosphore. Ainsi, n est le nombre d'atomes d'oxygènes pontants dans le tétraèdre PO_4 et décrit leur degré de polymérisation. On pourra ainsi trouver :

- Des Q^0 qui correspondent à des groupements isolés.
- Des entités Q^1 qui définissent les groupes terminaux liés à un seul autre tétraèdre puisqu'ils possèdent qu'un seul atome d'oxygène pontant et 3 non-pontants et se situent alors à l'extrémité de chaîne.
- Des entités Q^2 insérées au milieu de chaîne et décrivent les groupes intermédiaires.
- Le groupe point de branchement qui est l'entité Q^3 faisant la liaisons entre 3 tétraèdres (figure 1.5).

Dans le cas où une unité de phosphore est liée à deux oxygènes non-pontants et un autre atome ou agent de réticulation formant des liaisons avec les tétraèdres de phosphates on ajoutera en indice le nombre des cations connectés aux sites Q^n d'où la nouvelle notation Q_2^2 .

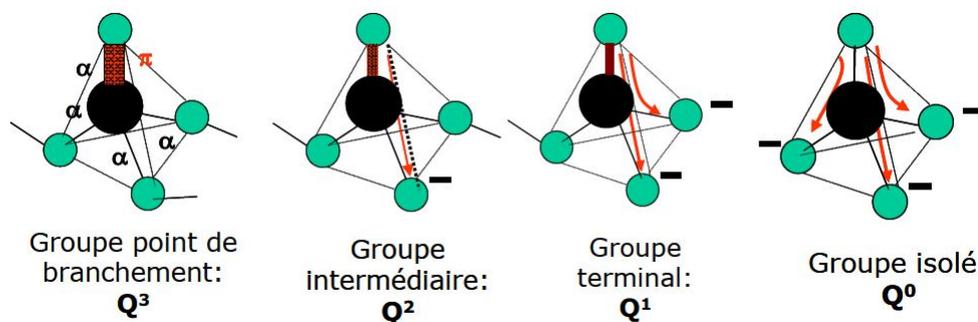


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des différents groupes de phosphates et leurs dénominations en terme de Q^n (Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontantes).

La faible durabilité des verres de phosphates est encore plus marquée que les électrons Π sont seulement localisés sur l'une des 4 liaisons P-O. En effet, ils sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons $P-O^-$ non-pontantes en suivant cette série : $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$.

La composante caractéristique des sites Q^3 justifie le caractère hygroscopique de P_2O_5 .

On peut également décrire la structure des verres de phosphates en se basant sur le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de phosphore (O/P) qui permet de conditionner la longueur des chaînes de phosphate.

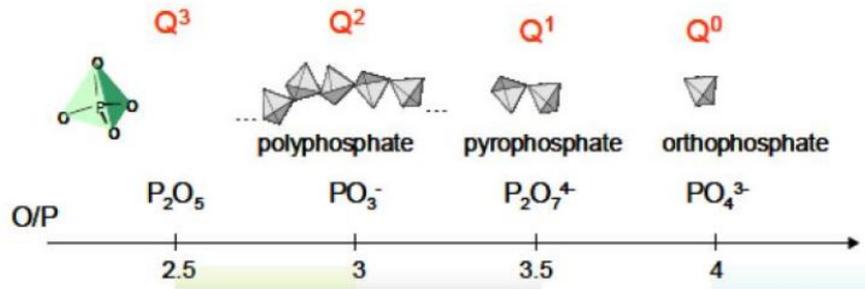


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la correspondance des unités Q^n et le rapport O/P.

1.2.3 Influence de la composition sur les propriétés des verres

Ce paragraphe a pour but de donner des exemples de variations des propriétés physiques et thermo-mécaniques en fonction de la composition des verres. Par conséquent, le verre de silicate a été pris comme référence.

En effet, grâce aux nombreuses applications industrielles des verres de silicates, une intensive caractérisation de leurs propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique, la température de transition vitreuse, la viscosité, les modules d'élasticité, ainsi que d'autres propriétés mécaniques a été menée. L'intérêt s'est porté fondamentalement sur la modification du réseau de la silice par des oxydes plus ioniques comme les oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux.

Commençons tout d'abord par évoquer l'exemple de la masse volumique d'un matériau qui est définie par le rapport de masse donnée sur son volume. Sa valeur est en premier lieu une fonction de la masse atomique des constituants du verre, mais elle est aussi un indice du volume libre présent dans la structure. En effet, le verre de silice possède une faible densité du fait de son faible taux d'occupation spatiale dont 50% sont constitués par du vide reflétant sa structure ouverte. L'addition d'oxydes d'alcalins R_2O génère ainsi une augmentation de la densité du verre liée à l'occupation progressive des sites interstitiels du réseau de la silice par les ions alcalins comme le montre la figure suivante :

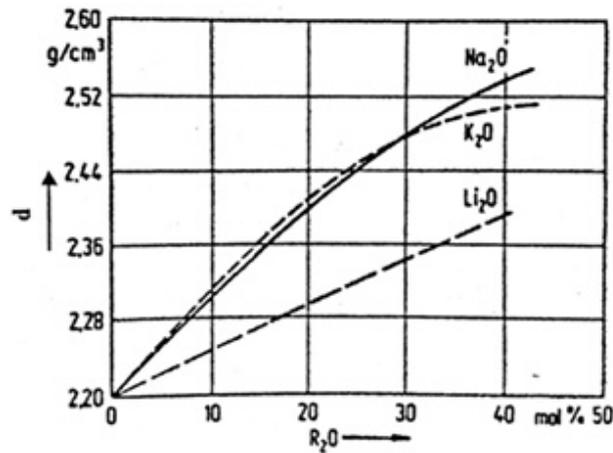


FIGURE 1.7 – Évolution de la masse volumique des verres du système $R_2O - SiO_2$ à $25^\circ C$ en fonction du pourcentage molaire en alcalin R_2O ($R^+ = Li^+, Na^+, K^+$) [2].

D'après cette figure, on constate que la densité augmente dans l'ordre Li, Na et K lorsque le pourcentage de silice est supérieur à 70-72 % molaire. Alors que lorsque le pourcentage en silice diminue encore cet ordre n'est plus respecté.

L'impact de la composition sur les propriétés du verre peut également être mis en évidence à partir de la variation du coefficient de dilatation α . En effet, l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de l'énergie thermique ce dont résulte un accroissement de l'amplitude de vibration asymétrique des atomes. Généralement, il s'ensuit une augmentation de la distance moyenne entre deux atomes voisins ce qui produit une dilatation. La forte liaison $Si - O$, limite les possibilités d'oscillations des atomes, le désordre de la structure modifie les distances entre les molécules et par la suite réduit les interactions entre les tétraèdres $[SiO_4]$, si on ajoute la présence de vide dans le réseau on atteint un coefficient de dilatation thermique particulièrement bas ($\alpha_{25-300^\circ C} = 0,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) et par conséquent une grande résistance aux chocs thermiques. D'autre part, on constate une augmentation assez importante du coefficient α par addition d'oxydes alcalins, comme le montre la figure 1.8.

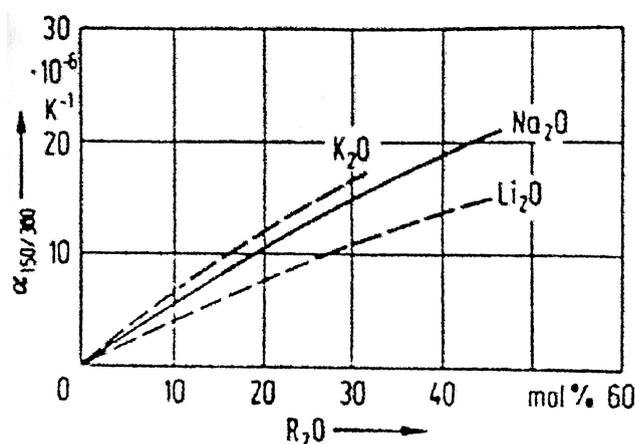


FIGURE 1.8 – Évolution du coefficient de dilatation thermique ($\alpha_{150-300^{\circ}\text{C}}$ des verres du système $R_2O - SiO_2$ en fonction du pourcentage molaire en alcalin R_2O ($R^+ = Li^+, Na^+, K^+$) [3].

L'ajout de ces oxydes augmente l'asymétrie des tétraèdres $[SiO_4]$ qui, conjuguée à la diminution de la force de liaison R-O, permet l'augmentation du coefficient α .

La température de transition vitreuse est une propriété physique qui dépend de de la rigidité du réseau vitreux. En effet, plus les liaisons sont fortes et plus le nombre de liaisons est important, plus les atomes ou les groupes d'atomes ont des difficultés à migrer et par conséquent la Tg augmente. La silice possède une haute valeur de Tg comprise entre 1100 et 1250 °C qui peut s'expliquer par la grande connectivité du réseau ainsi que la grande force de la liaison Si-O.

La modification du réseau de silice par les oxydes métalliques, appelés aussi fondants, puisqu'ils diminuent la température de fusion du mélange précurseur du verre $[SiO_2]$ ($T_f = 1700$ °C), entraîne la diminution de la température de transition vitreuse du fait de la création des liaisons plus faibles. Ce qui explique que la Tg des verres sodocalciques se situe autour de 450-560°C.

L'introduction simultanée d'oxydes métalliques de valence et/ou de nature différentes influence également la valeur de Tg comme le montrent les figures 1.9 (a) et (b). Dans le cas de la figure 1.9 (a), on voit clairement une augmentation de la Tg lors de la substitution progressive de Na_2O par CaO . Le nombre d'oxygènes non pontants (ONP) reste invariant mais la divalence du Ca permet de neutraliser deux ONP, augmentant ainsi la connectivité du réseau. En outre, le fait que la liaison $Ca - O$ soit plus forte que la liaison $Na - O$ participe à l'augmentation de la Tg. Dans le cas de la figure 1.9(b), on constate également une augmentation de la Tg par substitution du Mg par le Ca. La liaison $Mg - O$ est plus forte que $Ca - O$, de même que l'intensité de champ de cation Mg^{++} est supérieure à celui de Ca^{++} . Malgré cela, la taille de Ca^{++} , supérieure à celle de Mg^{++} , ainsi que sa coordinence plus élevée, s'avèrent être les facteurs déterminants qui justifient l'augmentation constatée de la Tg.

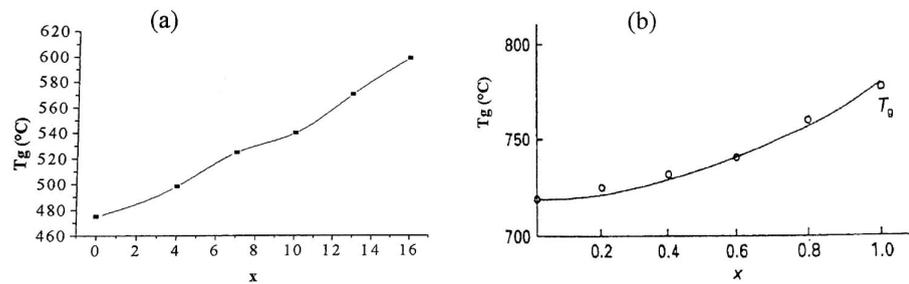


FIGURE 1.9 – Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de x dans les verres de composition molaires (a) : $(26-x) Na_2O-x CaO-74 SiO_2$ et (b) : $(1+x)CaO-(1-x)MgO-2SiO_2$ [3].

La structure vitreuse des verres est liée à la variations des différents modules élastiques (E,G,K). En effet, la déformation élastique est une fonction linéaire des contraintes appliquées dans un corps solide, modélisée physiquement par la loi de Hooke. Pour une sollicitation uniaxiale, on a : $\sigma = E \epsilon$, où E est le module d'Young, σ est la contrainte et ϵ est la déformation. Une relation analogue existe en cisaillement avec le module de cisaillement G, et pour une sollicitation en pression hydrostatique, on utilisera le module de compression K. Ces trois modules évoluent presque toujours dans le même sens de la contrainte appliquée et ils sont reliés deux a deux par les relations suivantes :

$$E/G = 2(1 + \nu) \quad \text{et} \quad E/K = 3(1 - 2\nu) \quad (1.1)$$

avec ν le coefficient de Poisson, qui est l'opposé du rapport de l'allongement relatif $\Delta l/l$ sur la contraction transversale relative $\Delta d/d$ tel que $\nu = -(\Delta d/d)/(\Delta l/l)$.

Plus la structure est rigide, plus le module d'Young est grand, et par conséquent contient le moins possible d'oxygènes non pontants. Dans le cas de verre de silice, on peut de ce fait s'attendre à un module d'élasticité élevé : $E(SiO_2) = 70 \text{ GPa}$. L'introduction d'oxyde alcalin déclenche un affaiblissement de la structure à cause de la formation d'oxygènes non pontants comme le montre la figure 1.10. Avec la même proportion d'alcalin, le module d'Young diminue de Li^+ à K^+ du fait de la décroissance du champ de force cationique.

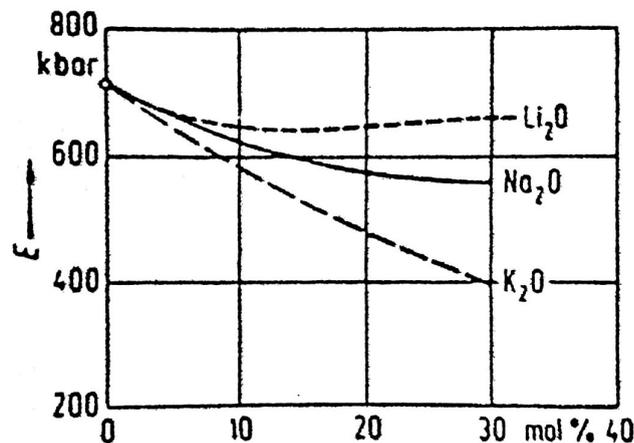


FIGURE 1.10 – Évolution du module d'Young (E) des verres du système $R_2O - SiO_2$ en fonction du pourcentage molaire en alcalin R_2O ($R^+ = Li^+, Na^+, K^+$) d'après [4].

Le coefficient de Poisson se situe entre 0,16 et 0,30 pour des verres de silicates. Si la structure est rigide et n'autorise que des variations d'angles Si-O-Si, alors le coefficient de Poisson est faible et pour un allongement donné, la contraction transversale sera faible. C'est le cas du verre de silice avec $\nu=0,17$. Un coefficient de Poisson de 0,3 est attribué aux verres de grande compacité, donc résistant aux changements de volume comme les verres aluminosilicatés. Les valeurs moyennes obtenues pour des verres sodocalciques sont voisines de 0,22.

1.3 La rhéologie des verres : Comportement viscoélastique

Les verres sont des solides qui adoptent un comportement viscoélastique aussi bien au-dessus de la T_g qu'en dessous, quoique le temps caractéristique de l'écoulement viscoélastique sous la T_g évolue si rapidement qu'on considère souvent le comportement comme purement élastique sous la T_g . Au cours de cette thèse, le comportement viscoélastique linéaire des verres sera largement abordé, à la fois pour analyser le phénomène de la relaxation structurale, qui va être abordé en détail, suite à une excitation par impulsion autour de la T_g et pour essayer de trouver une analogie entre les changements viscoélastiques des verres de métaphosphates et la structure.

1.3.1 Élasticité E , ν , G

Lorsqu'on soumet un matériau à une contrainte mécanique, celui-ci se déforme et on peut caractériser cette déformation par le déplacement relatif \vec{u} des différents points de cette structure.

Phénoménologiquement, le comportement élastique, réversible et instantané, est aisément décrit par le schéma suivant qui présente l'évolution des paramètres temps, contrainte et déformation.

$$E = \frac{9k}{1 + 3k/\mu} \quad (1.6)$$

1.3.2 La viscosité

L'une des propriétés fondamentales les plus importantes dans la maîtrise de fabrication du verre est la viscosité, qui varie considérablement en fonction de la température. En effet, c'est en connaissant la courbe viscosité-température d'un verre qu'un verrier est capable de savoir et de définir les conditions de fusion, les régimes de température pour le formage, le recuit et la trempe ainsi que la température maximale pour éviter la dévitrification. La qualité de verre est caractérisé par la viscosité lors de sa synthèse.

La viscosité est un paramètre qui mesure la résistance d'un liquide visqueux à la déformation par cisaillement. Plus la viscosité est élevée, plus la résistance à l'écoulement est importante. Pour un fluide Newtonien incompressible et isotrope, on définit la viscosité dynamique η , comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de distorsion angulaire $\dot{\delta}$ (figure 1.12) comme suit :

$$\tau = \eta \dot{\delta} \quad (1.7)$$

Où τ est la contrainte de cisaillement (en Pa), $\dot{\delta}$ la vitesse de distorsion angulaire (en s^{-1}).

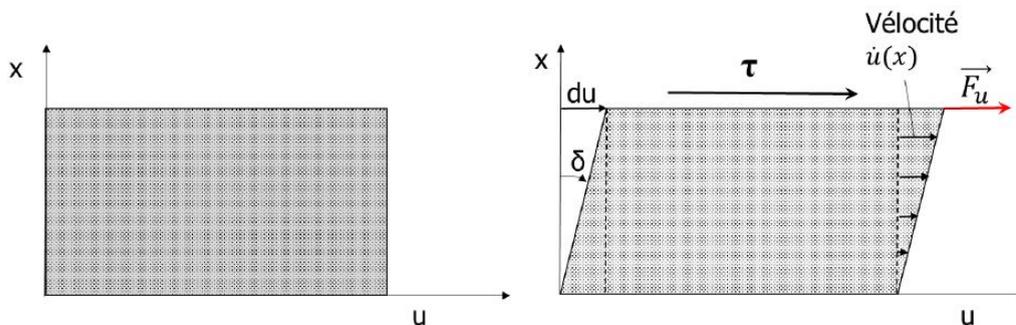


FIGURE 1.12 – Schéma d'un écoulement de cisaillement dans un liquide visqueux

La viscosité d'un verre évolue très rapidement avec la température, surtout au voisinage de la température de transition vitreuse, on a donc l'habitude de la représenter en échelle logarithmique (figure 1.13). D'après cette figure, on remarque que la viscosité augmente de façon continue et abrupte lors du refroidissement d'un liquide en un verre, avec différents domaines. À la température de fusion ($\eta < 10 Pa.s$), le fluide fondu est suffisamment fluide pour être affiné et homogénéisé. Le soufflage (T de littleton) et le moulage (T de travail) sont effectués à des viscosités entre 10^3 et $10^6 Pa.s$. La température de transition vitreuse correspond à une viscosité autour de 10^{12} et $10^{12.5} Pa.s$. Pour un degré de viscosité pareil, le liquide surfondu ne dispose plus du temps nécessaire pour se réarranger et se fige à l'état vitreux. À ce domaine de viscosité, un traitement de recuit est indispensable pour éliminer les contraintes résiduelles de traction qui entraîneraient des propagation de

fissures spontanées. À la température de tension où la viscosité atteint $10^{13.5}$ Pa.s, la viscosité est suffisamment importante pour que le verre puisse être refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante sans risque d'introduire des contraintes résiduelles.

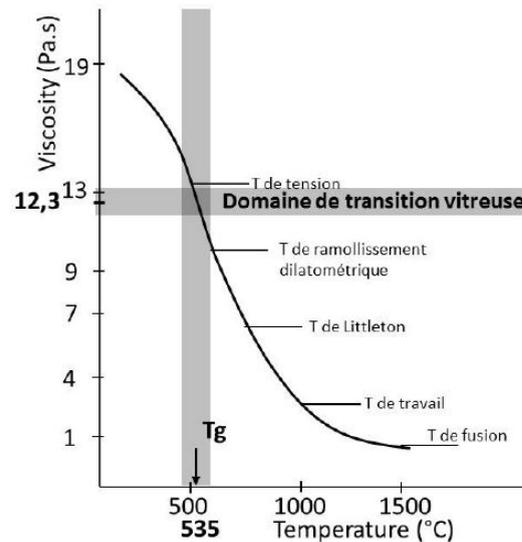


FIGURE 1.13 – Courbe viscosité-température d'un verre sodo-calcique [5]

Lorsque la pente de la viscosité en fonction de la température dans l'intervalle 10^7 - 10^{10} Pa.s est forte, on dit que le verre est «court» et inversement «long» lorsque qu'elle est faible. La figure 1.14 représente la variation de la viscosité pour différents matériaux en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux longs dits forts et courts dits fragiles.

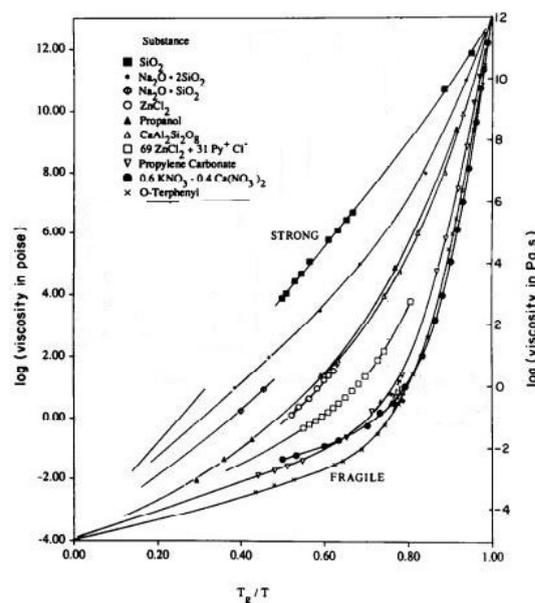


FIGURE 1.14 – Courbe de C.A. Angell pour différents verres et polymères [6]

1.3.3 Modèles viscoélastiques

Un matériau est dit viscoélastique linéaire, si son comportement est linéaire et s'il adopte à la fois un comportement élastique (transformation réversible pendant un temps très court), élastique différé ou anélastique (transformation réversible au bout d'une longue durée) et visqueux (transformation irréversible dont la vitesse dépend des paramètres de sollicitation). L'état de déformation à un instant donné pour un solide viscoélastique linéaire n'est pas seulement en fonction de l'état de contrainte à ce même instant.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) connue également sous le nom de spectrométrie mécanique dynamique, est une méthode de mesure et d'analyse thermique des propriétés viscoélastiques des matériaux vitreux. La DMA consiste à imposer soit une contrainte ou une déformation sinusoïdale. En effet, si on impose une déformation de la forme : $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$ on retrouve une contrainte composée d'une partie en phase avec la déformation et d'une partie déphasée par rapport à la déformation donnée par l'équation suivante :

$$\sigma = \epsilon_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (1.8)$$

Avec G' caractérisant la partie purement élastique de la contrainte et G'' caractérisant la partie visqueuse, on note la friction interne par :

$$Q^{-1} = \frac{G''}{G'} \quad (1.9)$$

Les expériences de viscoélasticité traitées dans cette thèse sont réalisées dans le domaine du comportement linéaire. En régime dynamique, les propriétés mécaniques d'un matériau, dépendent de la fréquence d'excitation, de la déformation et de la température qui sont contrôlés par l'instrument de DMA.

L'essai de fluage, consiste à imposer au matériau brutalement une contrainte maintenue, ensuite constante sur une durée suffisamment longue, comme défini sur la Figure 1.15.

La réponse classique en déformation de chaque type de matériau en fonction du temps est enregistrée. Dans le cas d'un solide parfaitement élastique (hookéen), la déformation est instantanée et sa déformation est élastique et indépendante du temps. Pour un fluide parfaitement visqueux (Newtonien), sa déformation est progressive et linéaire en fonction du temps. La déformation visqueuse est irréversible. Alors que, pour un matériau viscoélastique, il exhibe des propriétés mécaniques situées entre ces deux cas idéaux, comme il possède une composante élastique et une composante visqueuse.

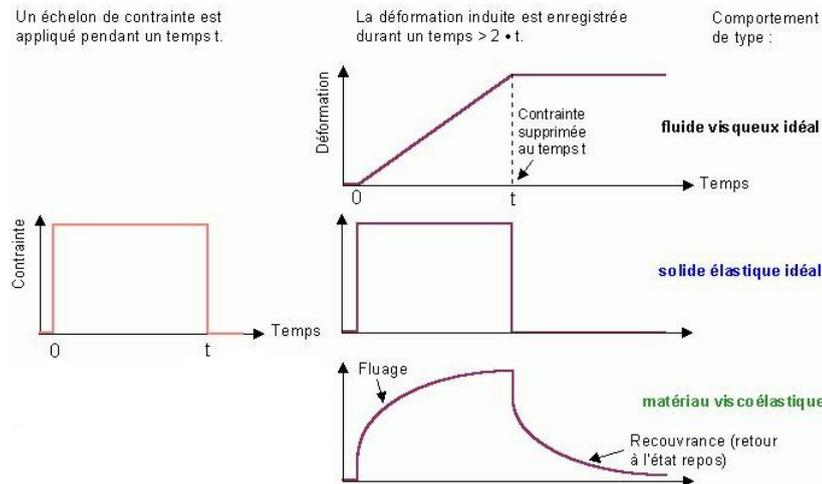
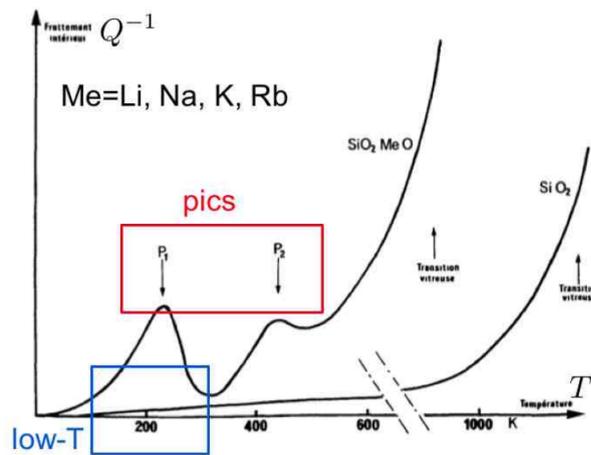


FIGURE 1.15 – Comportement en fluage et en recouvrance des matériaux

Toutes les études mécaniques menées sur les verres silicates alcalins concluent à la présence de trois types de phénomènes de relaxations mécanique. Le premier est attribué à des distortions du réseau de liaisons étudiées à des fréquences élevées, le deuxième est issu de sauts thermiquement activés d'ions dans le verre. Alors que le troisième type est associé à la mobilité de l'ensemble des atomes et apparaît vers la transition vitreuse [7].

Pour observer les phénomènes de relaxation, on se limite aux deux derniers processus et on se place autour de la T_g pour les verres silicates alcalins (Li, Na, K ou Rb) (figure 1.16).

FIGURE 1.16 – Allure schématique des spectres $Q^{-1} = f(T)$ des verres binaires. Comparaison avec la silice vitreuse [7].

Le premier pic de friction interne P_1 apparaissant à basse température vers 240K et enregistré avec la DMA à une fréquence de 1Hz n'existe que lors de l'incorporation d'un oxyde alcalin au verre de silice. Cependant, l'addition d'oxydes alcalino-terreux provoque le déplacement de ce pic vers une température plus élevée (supérieure à 240K). L'intensité de ce pic est liée à la concentration de l'oxyde alcalin ainsi que l'aptitude du réseau à

laisser l'ion se déplacer. On peut donc admettre que ce pic résultait de la mobilité des ions alcalins induite par la contrainte appliquée. Ce pic est caractérisé par une énergie d'activation déduite à partir de la courbe d'Arrhenius, dont la valeur est assez similaire avec d'autres issues des mesures de conductivité ionique ou de diffusion atomique.

Le deuxième pic P2, observé vers 450K n'existe pas dans la silice vitreuse comme P1. En effet, le pic de relaxation apparaît que lorsque le temps de relaxation du processus s'approche de la fréquence de sollicitation appliquée. Ce pic P2 révèle une intensité qui est proportionnelle à la teneur en oxyde alcalin. D'après Mohyuddin et Douglas [30], qui admettent que ce pic est à l'origine d'un mouvement des ions d'oxygènes non pontants et des ions liés à un seul Si.

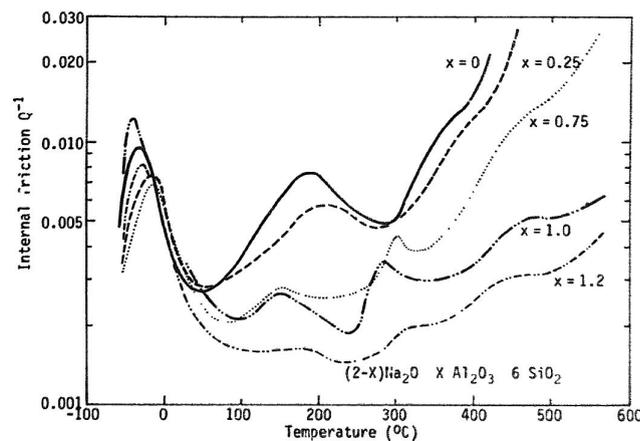


FIGURE 1.17 – Effet de la présence des oxydes alcalins sur les pics de friction interne [8]

L'introduction des oxydes alcalins dans le réseau vitreux, entraîne l'augmentation de l'intensité des pics de friction interne et leur déplacement vers des températures plus élevées. Prenant comme exemple, la substitution de Na_2O par Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium binaire (figure 1.17). Dans cette étude, Day and Rindone [8] ont réussi à éliminer les ions d'oxygène non-pontants dans le but de limiter leurs mobilités et par la suite contrôler les pics de friction interne en terme de position ou même en hauteur puisque ces derniers sont proportionnels à la concentration en éléments alcalins.

La perte mécanique élevée à des températures très élevées est due à la relaxation du réseau et l'intensité de ce pic augmentait en hauteur avec l'augmentation du nombre de liaisons hydrogène.

Pour conclure, d'après l'expérience menée par la DMA pour les verres d'oxydes, les pics de friction interne avant la transition vitreuse sont identifiés, en l'occurrence comme la β & γ -relaxation et le grand pic de friction interne à l'approche de la transition vitreuse comme la relaxation α . La présence des pics avant la T_g , est attribuée aux ions modificateurs comme les alcalins ou les alcalino-terreux avec une moyenne d'un pic pour chaque ion et un autre dû à un effet d'ions mixtes (γ relaxation). Quant au pic au niveau de la T_g , sa présence est liée à la relaxation du réseau vitreux. Rapprochant les résultats de la DMA avec ceux de la RFDA sur les verres d'oxydes, et tenant en compte la spécificité de chaque méthode en terme de fréquences de détection (DMA à une fréquence inférieure à 100 Hz

contre des fréquences de résonance supérieures au kHz dans le cas de la RFDA), les mêmes phénomènes ont été remarqué avec un décalage des pics de friction interne vers les plus hautes températures par rapport à la DMA.

De ce fait, un large pic de friction interne avant la transition vitreuse associé parfois à une petite baisse de la fréquence mesurée (la fréquence amortie f_d), et un large pic élevé commençant avant la T_g , associé à la baisse brutale de la fréquence et c'est pareillement ce qui a été observé par Duan et al [9]. La petite chute de fréquence associée à un pic de friction interne à basse température est également observée dans le nitrure et le carbure de silicium, ce qui montre que cette chute n'est pas spécifique aux verres mais est dû à la friction interne.

Le comportement viscoélastique des verres inorganiques peut être modélisé en utilisant le modèle de Maxwell généralisé connu également sous le nom du modèle de Wiechert permettant de décrire la réponse dynamique des verres inorganiques à hautes et faibles fréquences.

1. Modèle de Wiechert

Le modèle de Wiechert, a été utilisé dans notre travail afin de reproduire les multiples pics de friction interne (α , β et γ) associés principalement à la dissipation viscoélastique d'un matériau sans tenir compte des autres possibles causes de pertes externe au matériau (les fils supportant l'échantillon, l'air, les conditions de mesures...). Le module de relaxation en traction pour ce modèle s'écrit :

$$E_R(t) = E \sum_{j=1}^N \rho_j \exp\left[-\frac{t}{\tau_j}\right] \quad (1.10)$$

Avec τ_j ($\tau_j \geq 0$) le temps de relaxation, ρ_j le paramètre qui décrit le poids du j-ème processus de relaxation dont la $\sum_{j=1}^N (\rho_j) = 1$, E_L représente la transformation de Laplace-Carson de $\frac{E_R(t)}{E}$, appelée la relaxance normalisée :

$$E_L(s) = \sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j s}{1 + \tau_j s} \quad (1.11)$$

Avec s est la variable de Laplace. Par la suite, Tschoegl et Djoharian [31], [32] ont extrait la relation entre la pulsation amortie ω_{di} , le paramètre de décroissance exponentielle du ième mode de résonance α_i et la pulsation naturelle (non-amortie) ω_i :

$$\omega_i = \sqrt{\frac{-(s_i)^2}{E_L(s_i)}} \quad \text{Avec :} \quad \text{Re}(s_i) = -\alpha_i, \quad \text{Im}(s_i) = \pm\omega_{di} \quad (1.12)$$

Supposons que s_i et $E_L(s_i)$ sont connus, la recherche de ω_i est accessible. À l'inverse, quand ω_i et $E_L(s_i)$ sont connus, il est plus compliqué de trouver une expression analytique pour s_i ainsi que pour α_i et ω_{di} . Dans ce cas, il est primordiale de trouver une solution pour résoudre ce problème. Analytiquement, et à notre connaissance, aucune solution pour $N \geq 4$ n'a été découverte. Cependant, pour $N =$

3, une solution analytique peut être employée pour s_i à l'aide d'un logiciel de calcul, tel que Mathematica. Nous emploierons dans la partie suivante cette solution pour $N = 3$ pour calculer s_i , puis α_i et à la fin déduire les fréquences angulaires amorties ω_{di} .

La modélisation des pics de friction interne peut être également réalisée avec le même modèle analytique en utilisant la relation d'ajustement suivante :

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^N \frac{G''_i}{G'_i} \quad (1.13)$$

Avec :

$$\begin{aligned} G''_i &= E\rho_i \frac{\tau_i * 2\pi f}{1 + \tau_i^2(2\pi f)^2} \\ G'_i &= E\rho_i \frac{\tau_i^2 * (2\pi f)^2}{1 + \tau_i^2(2\pi f)^2} \end{aligned} \quad (1.14)$$

où Q^{-1} est la friction interne, f est la fréquence de résonance mesurée et N est le nombre de pics de friction interne. À partir de l'ajustement des courbes de friction interne expérimentales, les temps de relaxation τ_i sont déterminés en utilisant l'expression suivante :

$$\log(\tau_i) = \log(\tau_0) * \frac{E_A}{RT_i} \quad (1.15)$$

Avec R est la constante des gaz parfait, E_A est l'énergie d'activation.

1.4 La relaxation structurale des verres

La curiosité scientifique est une appétence à comprendre et apprendre tout ce qui nous entoure, curiosité qui nous pousse à vouloir tout prouver, cette passion pour les découvertes anime les scientifiques et les lecteurs des revues scientifiques. Mais, de nos jours, il existe encore quelques problèmes toujours obscurs dans la physique, et dont une solution parfaitement satisfaisante nous échappe toujours. Il y en a un qui va alors nous intéresser plus particulièrement : c'est le phénomène de la relaxation structurale dans les verres.

Dès la naissance de la physique moderne, plusieurs scientifiques ont eu l'ambition à définir la relaxation structurale des matériaux dans un langage accessible au grand public. En effet, la méthode classique de synthèse des verres est la fusion à haute température. Par la suite, un refroidissement très lent du verre coulé dans un moule apportant la forme désirée est adapté pour sa mise en forme. Toutefois, si le refroidissement n'est pas suffisamment lent, le verre à l'état solide sera bien figé en gardant le souvenir du liquide qu'il fut à haute température avant la trempe. À ce stade précis, des contraintes structurales seront créées avec une élévation de la viscosité au sein du matériau et le verre passe dans un état désordonné hors équilibre thermodynamique. Après le recuit du verre, si ces contraintes générées au sein du verre ne sont pas établies, on ne peut plus comprendre le comportement

du verre. En effet, au moment où le verre se fige, toutes ses propriétés ne seront plus à l'équilibre thermodynamique : sa viscosité, son module d'Young, sa densité, sa conductivité thermique... le verre est dit en relaxation structurale. À température ambiante, le comportement du verre sera lié à son histoire thermique. Prenons à titre d'exemple, deux verres possédant la même composition, on leur applique un traitement thermique, s'ils n'ont pas la même histoire thermique pendant leurs synthèses, ils ne vont pas se comporter de la même manière. Pour conclure, le comportement des verres dépend à la fois de l'histoire thermique subie par le verre au cours de sa synthèse et de la relaxation structurale.

Cependant, la progression des recherches scientifiques sur ce sujet n'a cessé de croître ces derniers temps qu'elles soient expérimentales, théoriques ou numériques. Ce processus de relaxation a bien été révélé comme un processus commun pour l'ensemble des solides à l'état vitreux : les verres minéraux, les verres métalliques, les matériaux organiques vitreux et les solides covalents vitreux. Ce processus de relaxation se produit vers le domaine de la transition vitreuse appelé ainsi relaxation primaire ou vers les plus basses températures dite relaxation secondaire. Seule la deuxième phénomène obéit à la loi d'Arrhénius alors que le comportement du premier se rapproche de la variation décrite par Vogel(1921)-Fulcher(1926)-Tammam(1925) comme l'indique la relation :

$$V = V_0 \exp\left(\frac{-A}{T - T_0}\right) \quad (1.16)$$

où V est la grandeur physique concernée, T est la température absolue et A , T_0 et V_0 sont des constantes. De ce fait, et afin de bien pouvoir distinguer les différents phénomènes de relaxation, il est indispensable d'étudier la configuration structurale du matériau à travers la mobilité des atomes ou des molécules ou également à travers la mesure du frottement interne. Cette étude est apparue comme ayant un grand intérêt dans l'analyse du réarrangement structural des verres.

En effet, la première relaxation à haute température (phénomène α) est caractérisée par une quasi-totale mise en mouvement des atomes et des molécules constituant le verre alors que la deuxième relaxation (phénomène β) résulte de la mobilité de seulement certains atomes ou molécules.

Du point de vue thermodynamique, le verre est un système amorphe et hors équilibre, qui se relaxe vers l'équilibre. Cette relaxation peut être représentée comme la transition progressive des conformations les moins stables en conformations plus stables à l'échelle moléculaire. Le phénomène de transition vitreuse demeure un grand défi dans la recherche fondamentale, à cause du désordre atomique et de l'état amorphe du matériau. Cependant, la transition vitreuse peut être mise en évidence si on suit la variation en fonction de la température des grandeurs physiques comme le volume, l'enthalpie, l'indice de réfraction, la conductivité électrique ou les modules élastiques. Cependant, la mesure de ces grandeurs physique in-situ durant un chauffage ou un refroidissement continu peut ne pas être toujours facilement accessible.

1.4.1 Principe de la dynamique de la relaxation structurale

La relaxation du verre est le changement de toutes ses propriétés au cours du temps sous l'effet d'une perturbation assimilable à un changement de température, de pression, d'un champ électrique ou même magnétique [33].

Le traitement thermique appliqué sur le verre, plus précisément le recuit, provoque le réarrangement atomique qui lui permet d'atteindre un équilibre thermodynamique. Le temps caractéristique de la propriété physique mesurable pour atteindre la configuration d'équilibre se représente par le temps de relaxation structurale τ . À travers ce paramètre, la description de la dynamique du processus de relaxation pourra s'effectuer. L'expérience typique de recuit d'un verre consiste à effectuer un saut de température entre un état hors équilibre et une température proche de la transition vitreuse, et après un maintien de cette température. Lors de la relaxation structurale et en s'appuyant sur le temps caractéristique de relaxation et la température, la propriété physique mise en question peut subir trois histoires différentes, comme le montre la (figure 1.18) :

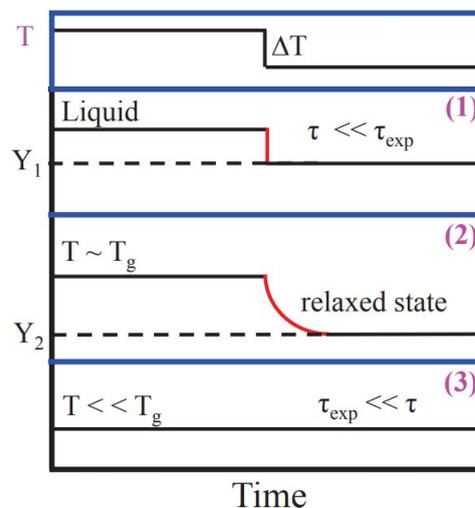


FIGURE 1.18 – Évolution de la fonction de relaxation Y suite à un saut de température ΔT : vers les hautes températures à l'état liquide : (1) au voisinage de T_g (2) et vers les basses températures (3)

- À plus haute température, le temps de relaxation devient très court comparé à l'échelle de l'expérience et le matériau atteint son équilibre instantanément
- Vers la température de transition vitreuse, ce changement instantané est suivi d'un changement beaucoup plus graduel de la propriété Y désignant la relaxation structurale et qui résulte de la modification de la structure du matériau sur l'échelle de temps définie par l'expérience et sur une échelle de temps définie comme le temps de relaxation
- Vers les basses températures, le temps de relaxation dépasse la dizaine de minutes et devient plus long qu'un temps d'observation habituel $\tau > \tau_{exp}$. Dans ce cas, la structure du matériau devient figée et on n'observe aucun changement de la configuration.

De ce fait, pour étudier la relaxation structurale des matériaux, il est évident maintenant de se déplacer à l'entour de la température de transition et de déterminer les différents temps caractéristiques de chaque expérience afin d'analyser les changements structuraux suite à chaque traitement thermique.

La relaxation structurale dans un verre peut être perçue lors d'un simple cycle de chauffage-refroidissement autour de la T_g (figure 1.19) qui montre la dépendance du module d'Young d'un verre sodo-calcique en fonction de la température pour la phase de chauffage et pour la phase de refroidissement [9]. Le décalage entre les deux courbes de refroidissement et de chauffage reflète la relaxation du verre lors d'un traitement thermique. Donc, si on chauffe le verre à une température plus élevée que la T_g , il décrira une courbe qui ne sera pas la même que celle suivie lors de son refroidissement puisqu'il a subi une transition vitreuse au cours du refroidissement. Cet écart souligne l'existence de la relaxation structurale au sein du matériau et également de l'influence de la vitesse de chauffe ou de refroidissement sur cette divergence.

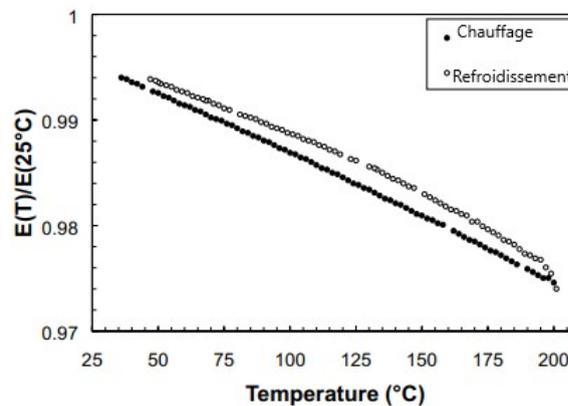


FIGURE 1.19 – Courbe du module d'Young relative d'un verre sodo-calcique au cours d'un cycle de chauffage-refroidissement à une vitesse identique [9]

1.4.2 Relaxation non-linéaire associée à l'histoire thermique

La relaxation à l'état vitreux est connue dans la littérature comme une relaxation structurale, un vieillissement physique, une stabilisation. La notion de la relaxation structurale fait référence aux changements présumés de l'arrangement atomique qui se produisent pendant la relaxation. La variété des terminologies reflète l'importance considérable de la relaxation à l'état vitreux, tant pour une meilleure compréhension du phénomène de transition vitreuse que pour résoudre de nombreux problèmes pratiques tels que le choix des compositions de verre et des paramètres appropriés de recuit pour les applications où la maîtrise des contraintes thermiques est importante (renforcement des verres par trempe, scellement verre-verre ou verre-métal, uniformité de l'indice de réfraction des verres optiques, maintien de la stabilité volumique, production de verres à faibles pertes mécaniques, optiques et diélectriques).

Les investigations sur la réponse de la structure du verre à travers les traitements thermiques sont intrinsèquement problématiques. L'effet de mémoire tout comme le carac-

rière non-linéaire du comportement des verres suite à une variation de température, rendent la structure dépendante à la fois de la température et du temps. Cependant et du fait du désarrangement atomique chez les matériaux amorphes, l'étude des changements structuraux sont quasiment inaccessibles par une simple microscopie ou par diffraction. Dans ces conditions, une méthode alternative a été adoptée depuis 1940 afin de révéler la relaxation structurale par le biais de la dépendance en fonction du temps et de la température des propriétés physiques telles que la densité, la capacité calorifique, le volume... Dans le cas de notre étude, nous nous sommes intéressés aux changements du module d'Young en mettant en œuvre une technique d'excitation par impulsions à haute température dont les résultats seront discutés en détail dans les chapitres 2 et 3. Cependant, le caractère non-linéaire de la relaxation, en ce sens que leur cinétique est non seulement dépendante de la température de recuit mais aussi de l'histoire thermique, a rendue difficile l'interprétation de la relaxation à travers certaines des données des propriétés physiques.

1.4.2.1 Le modèle de Tool Narayanswamy Moynihan (TNM)

Le modèle de TNM est un modèle mathématique de la relaxation structurale, qui prend en considération la non-linéarité et la non-exponentialité de la relaxation du verre par le biais de trois hypothèses brièvement examinées dans la suite. En effet, la non-exponentialité de la relaxation suite à un changement de température est décrite à travers la fonction empirique de Kohlraush-Williams-Watt (KWW) dont la fonction exponentielle étendue de relaxation est la suivante :

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (1.17)$$

Avec β ($0 < \beta \leq 1$) paramètre de la non-exponentialité, caractérisant la distribution du temps de relaxation. Une valeur de β proche de 0 indique une large distribution de micro-entités de relaxation, alors qu'une valeur proche de 1, indique un système homogène avec des populations se relaxant à des temps de relaxation similaires. La nature non-exponentielle de la relaxation structurale est attribuée à l'hétérogénéité spatiale des matériaux amorphes, puisqu'ils possèdent des contributions moléculaires de différentes tailles et de diverses configurations entropiques. Ces éléments ne sont pas en équilibre et se relaxent ainsi indépendamment à des vitesses différentes, ce qui donne une distribution des temps de relaxation. D'après les recherches de Ritland [34], la plupart des verres présentent un comportement de relaxation non-exponentiel plus complexe caractérisé par une distribution de temps de relaxation. L'existence d'un spectre de temps de relaxation chez les verres peut être à l'origine de l'effet de mémoire duquel les anciens traitements thermiques appliqués sur le verre, influencent sur leur comportement future. En tenant compte de la non-linéarité des verres, le temps de relaxation structural introduit en utilisant le concept du temps réduit $\zeta(t)$:

$$\zeta(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau(t')} \quad (1.18)$$

Le zéro du temps réduit est fixé lorsque le verre quitte son état d'équilibre pour la première fois. Ainsi, ce temps réduit fait une référence d'une horloge interne au sein du verre. En

utilisant ces deux dernières formules, on obtient la forme non-linéaire, où τ ne dépend pas de la température, de l'expression de KWW utilisée dans le but de quantifier le temps de relaxation structural à l'état vitreux :

$$\phi(t) = \exp - \left[\int_0^t \frac{dt'}{\tau(T, T_f(t'))} \right]^\beta = \exp - [\zeta(t)]^\beta \quad (1.19)$$

Avec la simplicité thermo-rhéologique (tous les temps caractéristiques présentent la même loi de variation avec la température), et en se basant sur les travaux de Tool, Narayanaswamy propose une nouvelle description du temps de relaxation caractéristique évoluant pendant la relaxation en fonction de la température actuelle et celle fictive définie comme l'expression de TNM :

$$\tau(t) = \tau_0 \exp \left[x \frac{\Delta h^*}{RT(t)} + (1-x) \frac{\Delta h^*}{RT_f(t)} \right] \quad (1.20)$$

dont x est le paramètre de la non-linéarité introduit pour la première fois par Moynihan, et qui reflète simultanée l'influence de la structure et de la température, Δh^* est l'énergie d'activation, T_f est la température fictive (décrite dans la partie suivante), R est la constante des gaz parfaits et τ_0 est une constante. Le premier terme de cette expression caractérise la dépendance de la température alors que le second terme représente la dépendance à la structure du temps de relaxation. Cette expression de TNM est une approche adéquate pour décrire la relaxation dans la région de la transition vitreuse si la plage de la transition est suffisamment petite (environ 10 K).

1.4.2.2 Température fictive

En 1932 et afin d'expliquer cet aspect de la relaxation [35], Tool et Eichlin ont proposé une nouvelle représentation du verre en tant qu'un état d'équilibre métastable équivalent à un liquide surfondu à une différente température connue sous le nom de la température fictive et désignée par T_f . Pour mieux comprendre le concept de la température fictive, une citation très marquante dans certains des articles les plus influents sur ce concept de Tool en 1946 [36] où il propose cette description de la température fictive : "La condition où l'état physico-chimique d'un verre n'est raisonnablement bien connu que si l'on connaît à la fois la température réelle et cette autre température à laquelle le verre serait en équilibre, si on le chauffe où on le refroidit jusqu'à cette dernière rapidement. Cette température est appelée la température d'équilibre ou fictive du verre". Ainsi, l'équation proposée par Tool est la suivante :

$$\frac{dT_f}{dt} = [K \exp T \exp T_f](T - T_f) \quad (1.21)$$

De cette équation, on constate que le taux de variation de la température fictive est proportionnel à son écart par rapport à la température réelle, ainsi que le facteur de proportionnalité qui dépend à la fois de la température réelle et de la température fictive. Tout comme la viscosité, le temps de relaxation est tant sensible aux variations de structure qu'aux variations de température. Cette dépendance confirme la non-linéarité marquée du

processus de relaxation structurale. Le modèle de Tool postule un simple mécanisme de relaxation exponentiel régi par un temps de relaxation unique.

□ **Température fictive pour une variation en température par saut :**

Admettons un liquide initialement à l'équilibre à une température T_0 , cela veut dire que $T_f=T_0$, s'il est soumis à un saut de température ΔT_1 pour passer à une température T_1 :

$$\frac{T_f(t) - T_1}{T_f(0) - T_1} = \exp(-[\int_0^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta) \quad (1.22)$$

Avec $T_f(0)=T_0$ ce qui permet de trouver :

$$\frac{T_f(t) - T_1}{T_0 - T_1} = \exp(-[\int_0^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta) \quad (1.23)$$

Par la suite, on peut ré-écrire :

$$1 - \frac{T_f(t) - T_1}{T_0 - T_1} = 1 - \exp(-[\int_0^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta) \quad (1.24)$$

$$\frac{T_0 - T_f(t)}{T_0 - T_1} = 1 - \exp(-[\int_0^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta) \quad (1.25)$$

$$\frac{T_f(t) - T_0}{T_1 - T_0} = 1 - \exp(-[\int_0^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta) \quad (1.26)$$

Comme $T_1 - T_0 = \Delta T_1$ on trouve :

$$T_f(t) = T_0 + \Delta T_1 [1 - \exp(-[\int_0^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta)] \quad (1.27)$$

Dans le cas où le saut a été réalisé à l'instant $t=t_1$ et non $t=0$ on trouve :

$$T_f(t) = T_0 + \Delta T_1 [1 - \exp(-[\int_{t_1}^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta)] \quad (1.28)$$

À un instant t_2 , je réalise un deuxième saut de température ΔT_2 , on trouve alors :

$$T_f(t) = T_0 + \Delta T_1 [1 - \exp(-[\int_{t_1}^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta)] + \Delta T_2 [1 - \exp(-[\int_{t_2}^t \frac{ds}{\tau(T, T_f(s))}]^\beta)] \quad (1.29)$$

L'équation 1.28 n'est pas toujours traitable analytiquement, on peut passer par un traitement numérique en remplaçant l'intégrale par une sommation discrète : ds devient Δt_k , $\tau(s)$ devient $\tau(k)$ etc... Par la suite, pour n sauts de température on a :

$$T_f(t_n) = T_0 + \sum_{j=1}^n [\Delta T_j (1 - \exp(-(\sum_{k=j}^n \frac{\Delta t_k}{\tau_k})^\beta))] \quad (1.30)$$

dont $\Delta t_k = t_k - t_{k-1}$ et $\tau_k = \tau(T(t_k), T_f(t_{k-1}))$. En introduisant q_k la vitesse de chauffe où de refroidissement au pas k , on se retrouve avec cette équation :

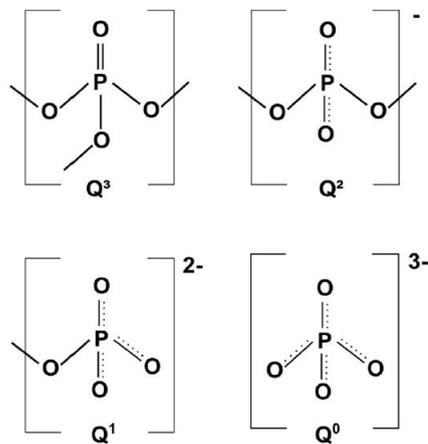
$$T_f(t_n) = T_0 + \sum_{j=1}^n [\Delta T_j (1 - \exp(-(\sum_{k=j}^n \frac{\Delta T_k}{q_k \tau_k})^\beta))] \quad (1.31)$$

Pour éviter le blocage de l'itération dans une situation où $q_k=0$, l'utilisation de l'équation 1.29 sera meilleure que la dernière équation. Notons également qu'au premier pas où $n=1$, et afin de calculer T_f , il faut que τ_1 soit connu ainsi que $T_f(t_0)$. Physiquement, cela n'est possible que si au premier pas on est dans le domaine du liquide surfondu pour que $T_f(t_0)=T_0$.

1.4.3 La théorie de l'effet modificateur mixte

Le mélange de modificateurs de réseau dans un verre entraîne des modifications de propriétés intéressantes. Ce phénomène a été remarqué dans le cas des verres d'oxydes, lorsqu'un second alcalin est introduit dans un verre alcalin binaire, ou de même dans le cas des verres contenant des éléments alcalino-terreux. Cet effet est connu depuis le 19^{ème} siècle et a été appelé l'effet modificateur mixte (EMM) [37], en suivant l'hypothèse du réseau de Zachariasen selon laquelle les verres oxydés sont constitués d'un réseau de base avec une liaison covalente prédominante, interrompue par des ions oxygène non pontants et des espèces cationiques dites modificatrices. La EMM est observée pour différents types de paires d'ions, notamment les ions alcalins-alcalins, alcalins-alcalino-terreux et alcalino-terreux-alcalino-terreux. Plusieurs modèles ont été élaborés pour expliquer ces variations dans les propriétés des verres. Citons par exemple le modèle de Lengyel et Boksay [38], qui développent le phénomène de blocage dans les verres alcalins mixte. Ce modèle propose qu'un ion possédant une faible probabilité de sauter vers un site vacant vu de sa grande taille, peut être une raison de création d'un blocage dans les voies de diffusion pour les ions les plus petits et les plus rapides. Par conséquent, les alcalins seront freinés. Cela traduit par une diminution du taux de diffusion et une baisse de la conductivité électrique au sein du verre.

Le verre de phosphate est généralement considéré comme un verre modèle pour la manifestation de l'effet modificateur mixte en raison de la bonne caractérisation de la structure du réseau vitreux qui peut être efficacement maîtrisé par exemple aux moyens de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{31}P et de la spectroscopie vibratoire. En effet, les tétraèdres PO_4 sont les éléments fondamentaux du réseau à partir desquels des arrangements structuraux plus importants sont formés via des ions d'oxygènes-pontants [10]. Les tétraèdres constituant le verre de phosphate sont typiquement Q^2 (figure 1.20).

FIGURE 1.20 – La structure des différents Q^n des groupes de phosphate [10]

Les ions métalliques modificateurs sont localisés entre les super-structures de phosphate, formant principalement des liaisons ioniques avec les ions oxygène non pontants des groupes Q^2 et occupant des sites de coordination qui correspondent à leur taille et à leur charge [11]. En effet, en fonction de la taille des différents ions et de la position des liaisons entre les cations modificateurs, on peut justifier la non-linéarité des propriétés physiques de l'EMM.

Prenons l'exemple du verre de métaphosphate alcalino-terreux. L'effet modificateur mixte a été constaté dans les dépendances non-linéaires de la composition du volume molaire, de la température de transition vitreuse, du module d'Young, etc. La substitution du verre de métaphosphate simple par des paires choisies dans le groupe de Mg, Ca, Sr et Ba a montré une dépendance des caractéristiques structurales à courte distance obtenues par résonance magnétique nucléaire et spectroscopie infrarouge avec les diverses propriétés physiques notamment la mobilité ionique des modificateurs.

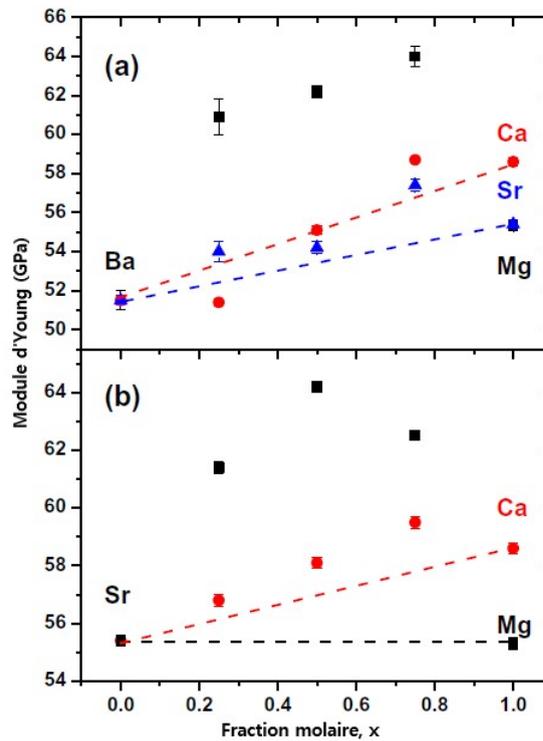


FIGURE 1.21 – La dépendance du module d'Young de verre de métaphosphate alcalino-terreux contenant du : (a) Barium de formule $x\text{MO}-(1-x)\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ et (b) Strontium $x\text{MO}-(1-x)\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction de la fraction molaire x [11].

La figure 1.21, montre que le module d'Young des verres alcalino-terreux de phosphates augmente de 51,5 GPa pour le Ba jusqu'aux 55,4 GPa dans le cas du Sr et 58,6 GPa pour le Ca. On déduit alors, que l'ajout d'ions alcalino-terreux au verre de base de métaphosphate de barium entraîne une augmentation du module d'Young et une forte déviation de la linéarité dans le cas des verres mixtes Sr-Ca, Ba-Ca et Ba-Sr. Ceci est une manifestation très claire de l'effet modificateur mixte sur les propriétés mécaniques des verres de métaphosphates alcalino-terreux.

CHAPITRE 2

Matériaux d'étude et techniques de caractérisation

Contents

2.1	Introduction	46
2.2	Le choix des matériaux	46
2.2.1	Le verre de phosphate alcalino-terreux	46
2.2.2	Le verre sodo-calcique	47
2.3	Méthodologie d'élaboration des verres de métaphosphates	48
2.4	La technique d'excitation par impulsion (TEI) : Théories et applications développées pour le verre à haute température	51
2.4.1	Le principe de la technique	52
2.4.2	Protocole expérimentale	56
2.4.3	Les réponses viscoélastiques en RFDA	56
2.4.3.1	Calcul du module d'Young	57
2.4.3.2	Calcul du module de cisaillement	58
2.4.3.3	Calcul du coefficient de Poisson	58
2.4.3.4	Calcul de la friction interne	59
2.5	Outils numériques	60
2.5.1	Couplage RFDA-CAST3M	60
2.5.2	Algorithme d'optimisation	61
2.5.3	La OEP pour la recherche des paramètres de TNM	63

2.1 Introduction

Pour justifier le choix du matériau pour notre étude de recherche, une connaissance de ses constituants et des différentes étapes de son élaboration est une démarche nécessaire. Dans le présent chapitre, nous présentons la méthode de synthèse des verres d'étude ainsi que le protocole expérimental et la démarche numérique adoptées afin d'analyser les résultats expérimentaux trouvés.

2.2 Le choix des matériaux

2.2.1 Le verre de phosphate alcalino-terreux

De point de vue structural, il existe une analogie entre les phosphates et les silicates. L'entité de base est le tétraèdre MeO_4 ($Me = P, Si$). La présence d'une double liaison dans cette entité de base pour les verres de phosphates, constitue la principale particularité. La majeure faiblesse des verres de phosphates réside dans leur faible durabilité chimique et surtout dans leur sensibilité à l'eau. L'addition des ions modificateurs comme les alcalino-terreux ou le Na_2O_3 améliore significativement la durabilité chimique de verre de phosphate et également leurs propriétés mécaniques et physiques ce qui explique notre choix.

Une étude antérieure faite sur les verres de phosphates, nous avait permis de mettre en évidence l'existence de pics de frottement intérieur associés aux mêmes températures

à des chutes des modules d'Young. Notre objectif était de développer une investigation sur la réponse des modules élastiques et la friction interne détectées au sein du matériau suite à une excitation par impulsion dans une plus large gamme de verre de phosphate alcalino-terreux.

2.2.2 Le verre sodo-calcique

Le verre sodo-calcique, aussi appelé verre à vitre, est le verre le plus présent dans notre société actuelle et le moins coûteux par le faible coût des matières premières et la maîtrise de son procédé de fabrication. Le nom commercial du verre choisi est le verre Planilux SGG de Saint Gobain. Ce verre est composé de 70% de silice, les autres constituants du mélange initial, Na_2CO_3 et $CaCO_3$ aident à baisser la température de fusion du mélange et à assurer l'homogénéité du mélange lors de la fusion. Ainsi le verre à vitre est fabriqué à un coût plus faible que le verre de silice. La structure atomique du verre sodo-calcique est comparé à celle du verre de silice (figure 2.1).

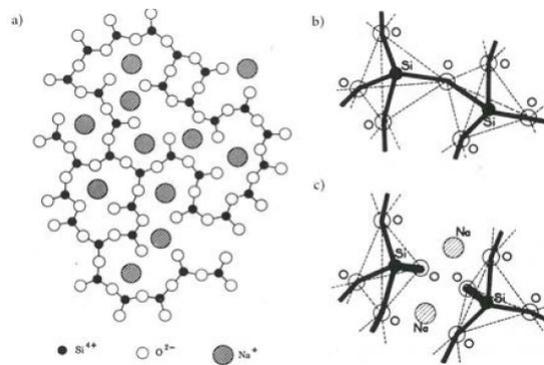


FIGURE 2.1 – a) Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (Zachariasen-Warren) ; b) réseau de silice intact ; c) réseau du verre à vitre présentant une formation d'une paire d'oxygène non-pontants [12]

Le verre sodo-calcique de cette étude est issu d'une production industrielle utilisant le procédé "Float" (figure 2.2) qui produit un verre aux faces planes et parallèles.

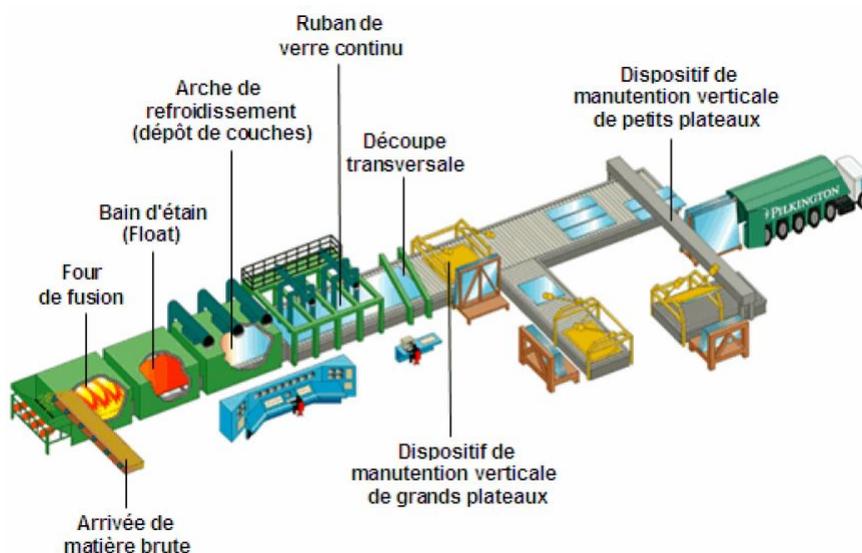


FIGURE 2.2 – Chaîne de production des verres plats (verre float) [13]

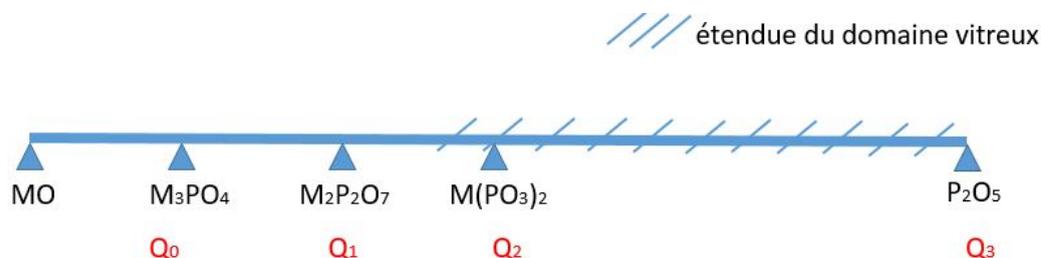
L'un des avantages de l'étude de ce verre, est que nous n'avons pas à nous inquiéter des conditions et des difficultés expérimentales liées à sa synthèse. Une quantité au choix de plaques de verre, toutes homogènes et ayant les mêmes caractéristiques, est ainsi accessible à nos analyses thermo-mécaniques.

2.3 Méthodologie d'élaboration des verres de métaphosphates

La première étape de synthèse consiste à choisir la méthode la plus adéquate d'élaboration des verres et la détermination des compositions vitreuses qui seront étudiées.

Les verres de phosphates possèdent une température de transition vitreuse moins élevée que celle des silicates et peuvent être élaborés par des techniques classiques et des équipements adaptés à cette température. Nous avons choisi de synthétiser différents verres de phosphates par la méthode de fusion trempe. Celle-ci consiste à porter en fusion un mélange d'oxydes pendant un temps bien déterminé, puis un refroidissement rapide permet de figer le liquide surfondu dans son état amorphe.

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse des verres de phosphates issues des diagrammes binaires $CaO - P_2O_5$, $SrO - P_2O_5$ et $BaO - P_2O_5$ représenté ci-dessous.

FIGURE 2.3 – Domaine vitreux dans le diagramme binaire $MO-P_2O_5$ ($M=Ca, Sr, Ba$).

Dans ce travail, nous avons choisi de limiter nos investigations à un type de composition appelé métaphosphate et correspondant à une formulation générique $M(PO_3)_2$ avec ($M = Ca, Sr, Ba$). D'un point de vue structural, ces verres sont constitués de tétraèdres de type Q^2 et forment des chaînes comme le montre la figure ci-dessous.

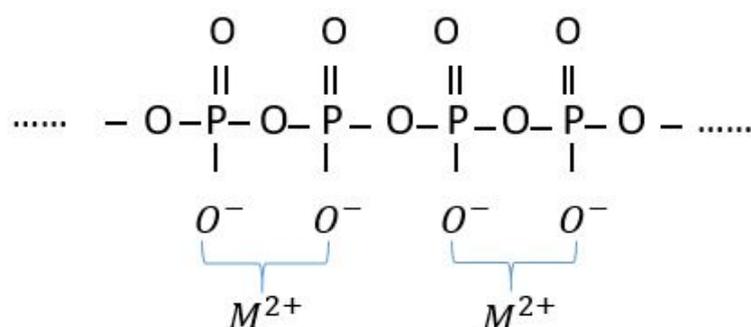


FIGURE 2.4 – Illustration de la géométrie linéaire des verres de métaphosphates.

P_2O_5 étant fortement hygroscopique, nous avons utilisé comme source de phosphore $NH_4H_2PO_4$ qui tout en étant soluble dans l'eau est nettement moins sensible à l'humidité ambiante. Les oxydes métalliques de type MO , sont sensibles à la carbonation par le CO_2 atmosphérique. C'est pourquoi, nous avons privilégié l'utilisation des carbonates MCO_3 , plus stables dans les conditions ambiantes.

Les réactifs sont donc mélangés intimement et broyés dans un mortier en agate puis introduit dans un creuset en silico-alumineux (Mullite) pour y subir un cycle thermique adapté. Littéralement, la réaction de synthèse s'écrit :



Cette réaction se fait bien évidemment sous hotte aspirante du fait d'un important dégagement gazeux et notamment de NH_3 . Le tableau 2.1 résume les différentes pesées nécessaires à l'obtention de 50g de verre de métaphosphates.

TABLE 2.1 – Masses des réactifs pour obtenir 50g de verre

	$NH_4H_2PO_4$	$CaCO_3$	$Ca(PO_3)_2$
M(g/mole)	115	100	198
m(g)	58,081	25,053	50
	$NH_4H_2PO_4$	$SrCO_3$	$Sr(PO_3)_2$
M(g/mole)	115	147,62	245,62
m(g)	46,820	30,050	50
	$NH_4H_2PO_4$	$BaCO_3$	$Ba(PO_3)_2$
M(g/mole)	115	197,34	295,34
m(g)	83,938	33,409	50

Le cycle thermique utilisé est décrit par la figure 2.5. La température des réactifs est augmentée graduellement jusqu'à $200^\circ C$ assurant la fusion de $NH_4H_2PO_4$ et ainsi

l'évacuation de NH_3 et de H_2O . Après ce premier palier à $200^\circ C$, la température est augmentée à $10^\circ C/min$ jusqu'à $1050^\circ C$ où on obtient le verre de métaphosphate liquide. Après un affinage à cette température, le verre est coulé dans un moule en laiton préalablement chauffé à $T_g+50^\circ C$.

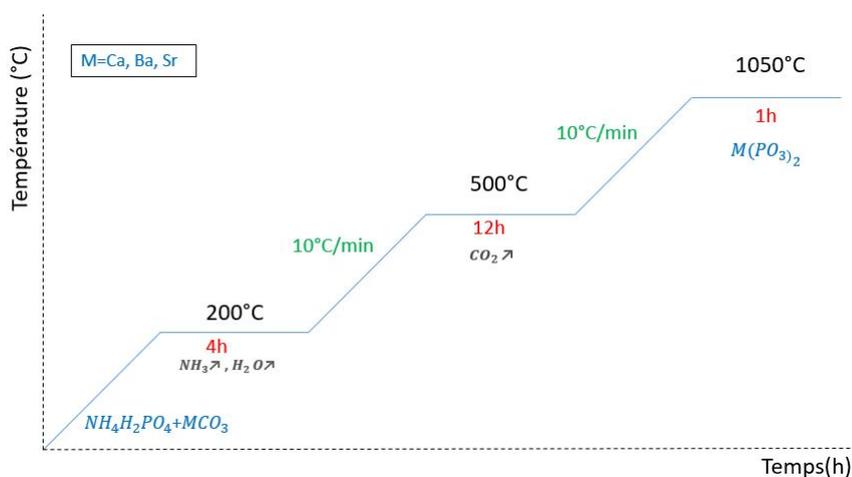


FIGURE 2.5 – Cycle thermique utilisé pour la synthèse par fusion-trempe des verres de métaphosphates

L'étape finale est alors constituée par un recuit de 2h du moule contenant le verre à la température de $T_g+50^\circ C$. Ensuite, on refroidit l'ensemble (moule+verre) jusqu'à la température ambiante à la vitesse de $1^\circ C/min$. Suivant la géométrie du moule, on peut obtenir des poutres rectangulaires de dimensions $70 \times 8 \times 5$ (L \times l \times h) en mm ou des disques de diamètres 40mm et de hauteur égale à 2mm. La figure 2.6 montre un résultat typiquement obtenu pour une poutre rectangulaire.



FIGURE 2.6 – verre fondu refroidi au sein du moule

Ce travail de synthèse a été assez laborieux, beaucoup de difficultés sont survenues et c'est principalement à cause de la géométrie bien particulière des verres utilisés pour la TEI faisant une longueur assez importante contre une épaisseur assez petite. Si le moule est trop chaud lors de la coulée, le verre peut alors coller à celui-ci voir même cristalliser. S'il est trop froid, le verre subit un choc thermique et peut se briser.

2.4 La technique d'excitation par impulsion (TEI) : Théories et applications développées pour le verre à haute température

La technique d'excitation par impulsion est basée sur l'analyse acoustique de la vibration de l'échantillon suite à l'impact d'un projectile sur celui-ci. C'est une technique de caractérisation non destructive des matériaux qui permet de déterminer les propriétés élastiques et le frottement interne du verre à partir de ses fréquences de résonances et de ses atténuations.



FIGURE 2.7 – Équipement TEI pour des mesures à température ambiante

Cette technique a été adoptée par les normes ASTM et ISO [39] [40] en tant qu'approche précise pour déterminer les modules élastiques des matériaux en se basant sur les méthodes de calcul des propriétés élastiques à partir des fréquences de résonances mécaniques, élaborées par Pickett [41], Spinner et Teft [42]. Cette technique de caractérisation est spécifiquement appropriée pour les matériaux élastiques, homogènes.

La TEI peut être utilisée à très hautes températures et à différentes atmosphères. En 1988, Heritage et al. [43] ont étudié de l'aluminium pur en fonction de la température dans la plage de température de 20 à 300°C en utilisant la TEI. À présent, les expériences menées par la TEI peuvent être effectuées à des températures aussi élevées que 1750°C [44].

Les modes de vibrations de l'échantillon dépendent de sa géométrie (éprouvette, disque...), de la position de l'impact et du type de support (figure 2.8). En effet, si l'impact est trop proche d'un noeud de vibration, il sera difficile d'obtenir des signaux acoustiques forts pour l'analyse.

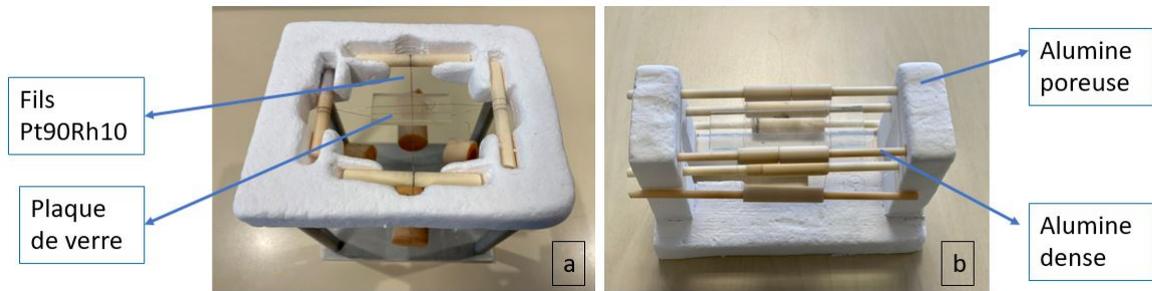


FIGURE 2.8 – Types des supports de la TEI pour la détection des différents modes de vibration en température des échantillons (a) : support pour les vibrations en torsion (b) : support pour les vibrations en flexion.

Les fréquences de résonance fondamentales en flexion et en torsion, les dimensions et la masse de l'échantillon sont utilisées pour calculer le module d'Young, le module de cisaillement, et le coefficient de Poisson.

La connaissance des propriétés élastiques et des frictions internes en fonction de la température, permet de sonder l'évolution de la structure interne des matériaux [45]. À titre d'exemple, la TEI peut être utilisé pour analyser la fermeture et l'ouverture réversibles de micro-fissures préexistantes dans les silice [46], la transformation de phase dans les céramiques de zircon [47] aussi dans l'étude de la transition vitreuse ou de la cristallisation [48],[49], [50], [51] et par ailleurs dans la relaxation structurale des matériaux vitreux [52], [53] et [54].

Toutefois, certaines questions liées à la TEI restent en suspens. Tout d'abord, les méthodes de mesure standard [39] pour la mesure de l'élasticité ne sont disponibles que pour les corps élastiques à faible frottement interne, tandis que les matériaux vitreux sont viscoélastiques à haute température. Cependant, la plupart des travaux théoriques sur les poutres viscoélastiques sont basés sur des modèles viscoélastiques spécifiques, comme le résume Adhikari dans [55] et [56]. Notre étude sera basée sur une corrélation entre les résultats déduits de la TEI en terme de fréquences de résonances, de module d'Young, de module de cisaillement et de friction interne, qui vont être couplé avec des méthodes analytiques afin d'extraire le maximum d'informations sur le comportement viscoélastique des types de verre étudiés.

2.4.1 Le principe de la technique

L'équipement expérimentale de la TEI est considéré comme simple et peu onéreux. Il comprend un support d'échantillon (support en flexion ou en torsion), une unité d'excitation, un microphone à 250 kHz qui détecte la réponse de l'échantillon et un four pour pouvoir exécuter des tests d'excitation par impulsion à différentes vitesses de chauffe et de refroidissement.

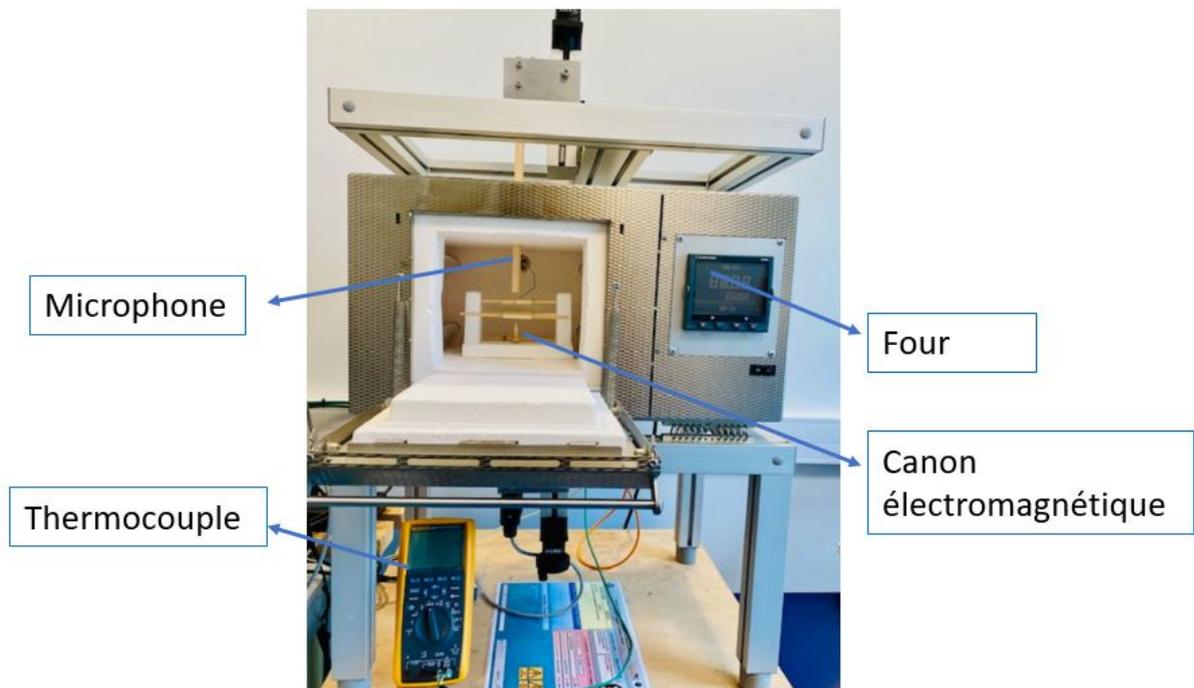


FIGURE 2.9 – TEI (RFDA-HT1050 de l'IMCE, IPR) employée dans cette thèse

Le bas du four est équipé d'un tube en alumine par lequel un projectile est propulsé par un canon électromagnétique vient percuter l'échantillon, d'un tube en alumine guide d'ondes placé en haut du four relié au microphone via un système de réfrigération et un thermocouple type K, placé à 1 cm de l'éprouvette, permet de contrôler la température au niveau de l'échantillon (figure 2.9). Le four et le microphone sont connectés à une station de traitement munie du logiciel d'analyse RFDA (Resonance Frequency and Damping Analysis).

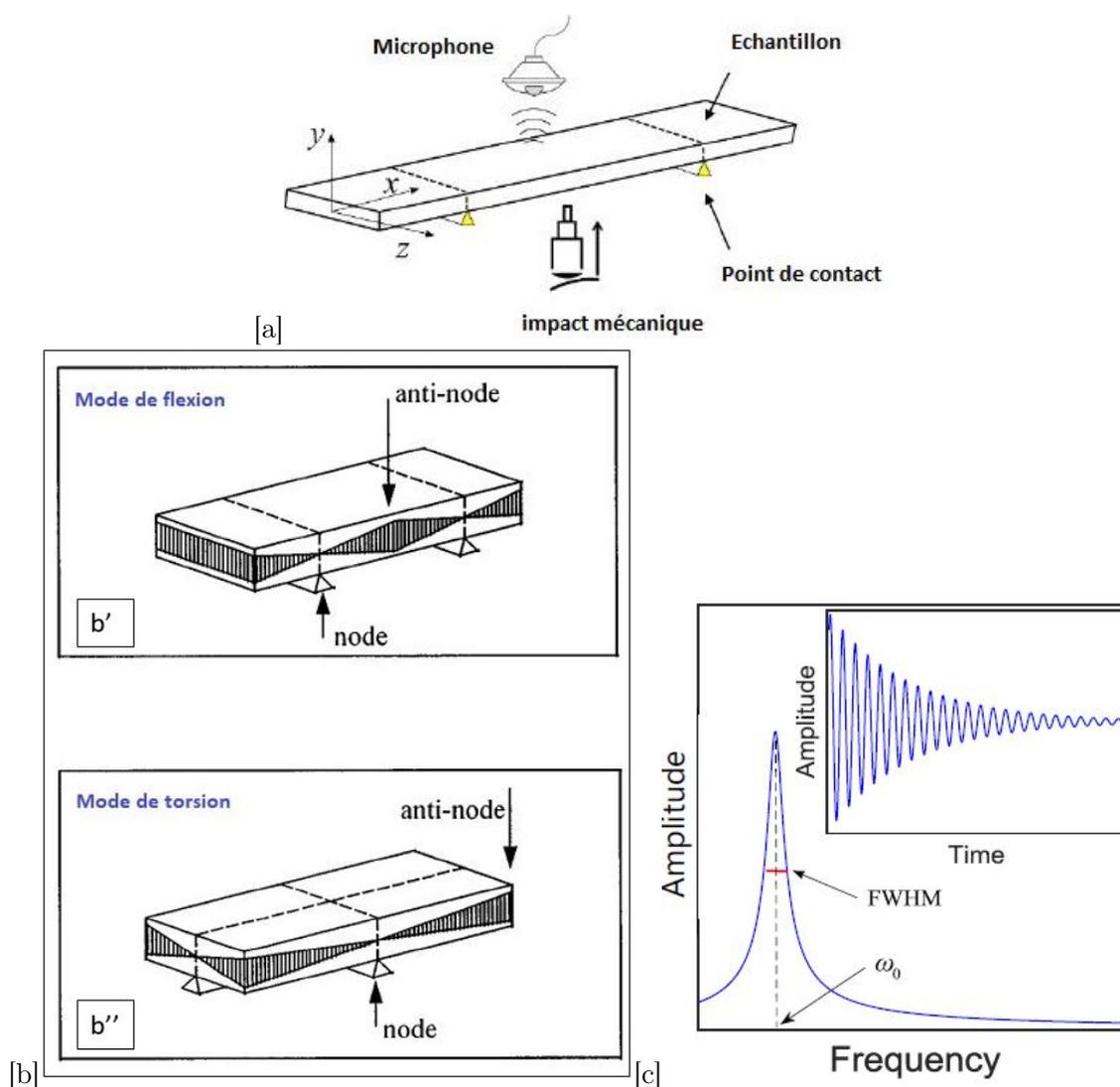


FIGURE 2.10 – (a) : Montage de la TEI. (b) : Modes de vibration d'une plaque rectangulaire. (c) : signal acoustique typique et son spectre d'énergie.

La figure 2.10 (a) montre le montage de la TEI qui présente un échantillon suspendu à l'aide de fils en platine rhodié qui font 0,1 mm de diamètre placés au niveau des deux lignes immobiles appelées lignes nodales des modes fondamentaux de flexion situés, selon la base de la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli, à $0,224L$ et $0,776L$ (où L est la longueur de la poutre). Ce sont les nœuds du premier mode de vibration d'une poutre élastique libre. Les modes de vibrations sont bien définis pour toutes formes simples d'échantillon (barres, tiges, disque...) distingués expérimentalement par la position des supports au niveau des nœuds du mode de vibration souhaité. La figure 2.10 (b) montre comment positionner l'échantillon dans ces nœuds nodaux pour les modes de flexion (b') et de torsion (b'').

Dès que la barre d'impact frappe l'échantillon, un microphone, situé au bout du tube en alumine guide d'onde, enregistre un signal acoustique (figure 2.10 (c)) qui va être converti en spectre énergétique par une simple transformation de Fourier (figure 2.11) ce qui permet par la suite l'identification des différentes fréquences de résonances du matériau.

Le signal acoustique brut est analysé et traité au moyen du logiciel RFDA, mis au point par la société IMCE qui analyse les fréquences de résonance et l'amortissement acoustique sur la base de la théorie des poutres.

Les différentes fréquences de résonances de l'échantillon sont facilement déterminées par des pics distincts lus sur le spectre de fréquence donné par le logiciel RFDA (figure 2.11).

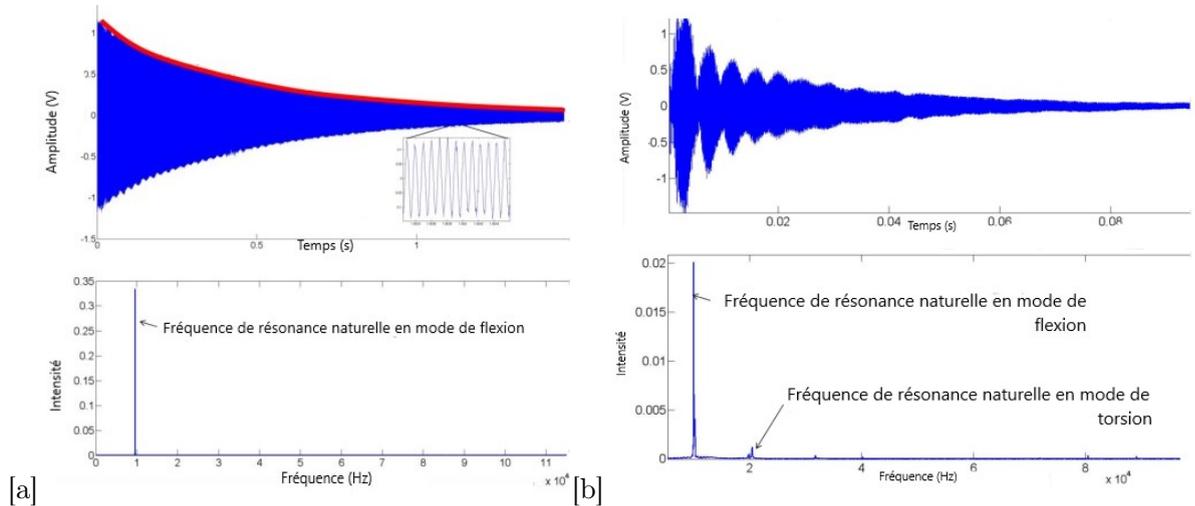


FIGURE 2.11 – Signaux acoustiques détectés lors de l'excitation d'un échantillon, ainsi que les spectres énergétiques correspondants (en bas) en (a) : mode de flexion (b) : mode de torsion.

L'évolution de l'intensité du signal illustrée à la figure 2.10(c) peut être exprimée mathématiquement à l'aide de la formule d'un système amorti :

$$y(t) \propto \exp(-\beta + i\omega_d t) \quad (2.1)$$

Avec i est le nombre imaginaire, t est le temps ($t \geq 0$), ω_d et β sont respectivement la fréquence de vibration et la friction interne. La fréquence naturelle d'un système 1D non-amortie attribuée comme une référence est définie comme le suit pour un modèle de Maxwell :

$$\omega_0 = \sqrt{\beta^2 + \omega_d^2} \quad (2.2)$$

Comme le montre la figure 2.10 (c), le spectre d'énergie de la transformée de Fourier montre un pic à la fréquence ω_0 qui correspond à une friction interne β représentée approximativement par la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) du pic.

Comme résultat expérimental, une première fréquence fondamentale (Flexion/torsion) est déterminée afin de calculer le module d'Young et le module de cisaillement du matériau. Les fréquences de résonances de chaque harmonique pour les différents modes de vibration sont ainsi représentées en fonction de la température.

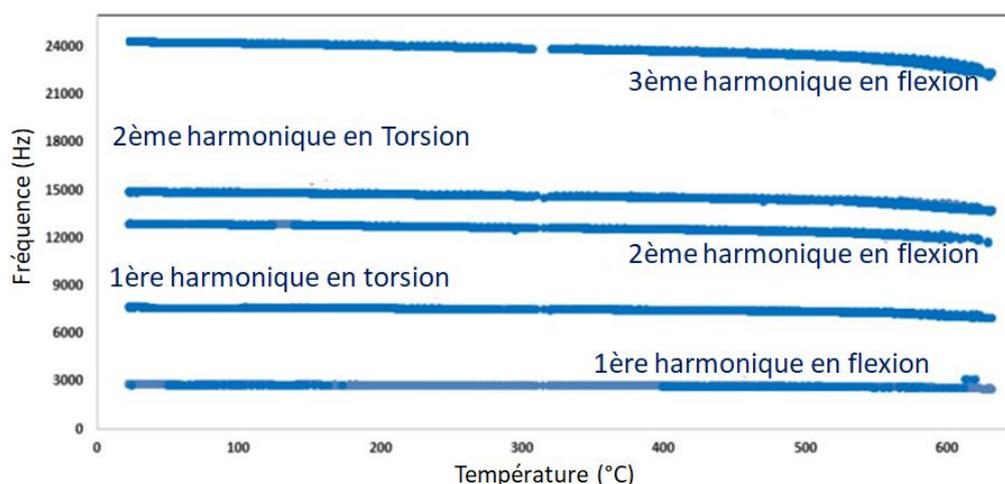


FIGURE 2.12 – Représentation des fréquences de résonances des harmoniques de vibration en fonction de la variation en température.

Le principe de cette technique repose sur le fait qu'à partir de la mesure de la fréquence de résonance d'un échantillon, connaissant ses dimensions et sa masse, il est possible de déterminer son module d'Young, son module de cisaillement, son coefficient de Poisson et sa friction interne. Il est possible d'analyser le comportement vibratoire d'un verre grâce à l'acquisition des multiples fréquences de l'ordre de quelques kHz (d'une dizaine à une centaine de kHz) en imposant une excitation ponctuelle périodique au cours d'un traitement thermique bien déterminé.

2.4.2 Protocole expérimentale

La première série d'expériences, porte sur les verres de phosphates alcalino-terreux en forme de poutre plate (de dimension $70 \times 8 \times 5$). Les dimensions de l'échantillon : longueur, hauteur et épaisseur doivent être introduite dans la RFDA. La densité ou la masse de l'échantillon sont également nécessaires comme paramètres d'entrée. Les spectres RFDA sont enregistrés en fonction de la température.

Les verres sont chauffés à 600°C (50°C au dessus de leur T_g) à partir de la température ambiante à des vitesses variantes (de 1 à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) puis refroidies lentement. La limite pratique pour les verres est due à la viscosité : au-delà de T_g , le verre commence à se déformer sous son propre poids, et la friction interne devient trop important pour obtenir un bon signal. Généralement, les mesures peuvent être effectuées jusqu'à $1,1 T_g(\text{K})$.

2.4.3 Les réponses viscoélastiques en RFDA

La RFDA HT 1050 peut déterminer les propriétés élastiques, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson, pour les bars rectangulaires tiges cylindriques, disques ronds et les anneaux, à travers les fréquences de résonances.

Le mode de vibration en torsion permet d'obtenir dans un même temps la fréquence de vibration en torsion (le premier pic à basse fréquence) et la fréquence de flexion (le

deuxième pic à plus hautes fréquence), et c'est tout le long de l'analyse thermique (figure 2.13).

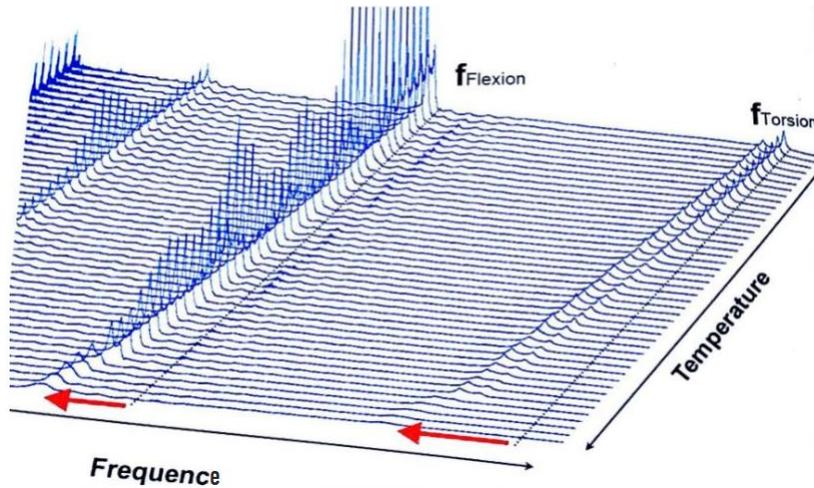


FIGURE 2.13 – Le décalage des fréquences de flexion et de torsion en fonction de la température.

Cette figure montre le décalage des pics de fréquence vers les hautes températures jusqu'à atténuation des signaux.

2.4.3.1 Calcul du module d'Young

Dans le cas d'une poutre libre de section rectangulaire, le module d'Young peut être déterminé par la formule suivante :

$$E = 0,9465 \left(\frac{m f_r^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{e^3} \right) T_1 \quad (2.3)$$

où E est le module d'Young, m est la masse de l'échantillon, b est sa largeur, L et e sont respectivement la longueur et l'épaisseur du matériau, f_r est la fréquence de résonance fondamentale de flexion quant à T_1 , c'est le facteur de correction de la fréquence fondamentale de flexion qui prend en compte l'épaisseur du matériau est qui se calcule comme suit :

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left(\frac{e}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{e}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2) \left(\frac{L}{e} \right)^4}{1 + 6,338(1 + 1,1408\nu + 1,536\nu^2) \left(\frac{L}{e} \right)^2} \right] \quad (2.4)$$

Avec ν est le coefficient de Poisson. Pour simplifier l'équation de T_1 le rapport $\frac{L}{e}$ est supposé être inférieur à 20 ainsi la nouvelle expression du facteur de correction la suivante :

$$T_1 = 1 + 6,585 \left(\frac{L}{e} \right)^2 \quad (2.5)$$

Cependant, le E est obtenu directement de la première équation. Dans le cas où $\frac{L}{e} \leq 20$ et le coefficient de Poisson ν est connu ; T_1 peut être calculé en utilisant la deuxième équation et par la suite le module d'Young. Dans la cas contraire, où $\frac{L}{e} \geq 20$ et le coefficient de Poisson ν est inconnu, une supposition de sa valeur initiale devrait avoir lieu. Par la suite et à travers un processus itératif le coefficient de Poisson sera déterminé en se basant sur les valeurs expérimentales du modules d'Young et du module de cisaillement.

2.4.3.2 Calcul du module de cisaillement

Pour la fréquence de torsion fondamentale d'une plaque, le module de cisaillement G peut être calculé comme suit :

$$G = \frac{4Lm f_e^2}{be} [(B/(1 + A))] \quad (2.6)$$

Dont f_t est la fréquence de résonance fondamentale de torsion de la poutre, A et B sont les facteurs empiriques de correction qui dépendent du rapport entre la largeur et l'épaisseur de l'échantillon et qui sont exprimés comme suit :

$$B = \frac{b/e + e/b}{4(e/b) - 2,52(e/b)^2 + 0,21(e/b)^6}, \quad (2.7)$$

$$A = \frac{0,5062 - 0,8776(b/e) + 0,3504(b/e)^2 - 0,0078(b/e)^3}{12,03(b/e) + 9,892(b/e)^2}$$

2.4.3.3 Calcul du coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson peut être calculé comme le montre cette équation :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (2.8)$$

On commence par le calcul du module d'Young E à partir de la fréquence fondamentale de flexion f_f et le coefficient initial de Poisson de l'échantillon correspondant ν_0 . On calcule par la suite le module de cisaillement dynamique G à partir de la fréquence fondamentale de torsion f_t . En substituant ainsi E et G dans l'expression du coefficient de ν et on calcule sa nouvelle valeur pour un nouveau cycle d'itération. Répétant le processus d'itération jusqu'à ce qu'atteindre une différence infinitésimale entre deux valeurs du coefficient de Poisson de deux itérations respectives (inférieur à 0,02).

La procédure du processus itératif peut être décrite comme le montre la figure ci dessous :

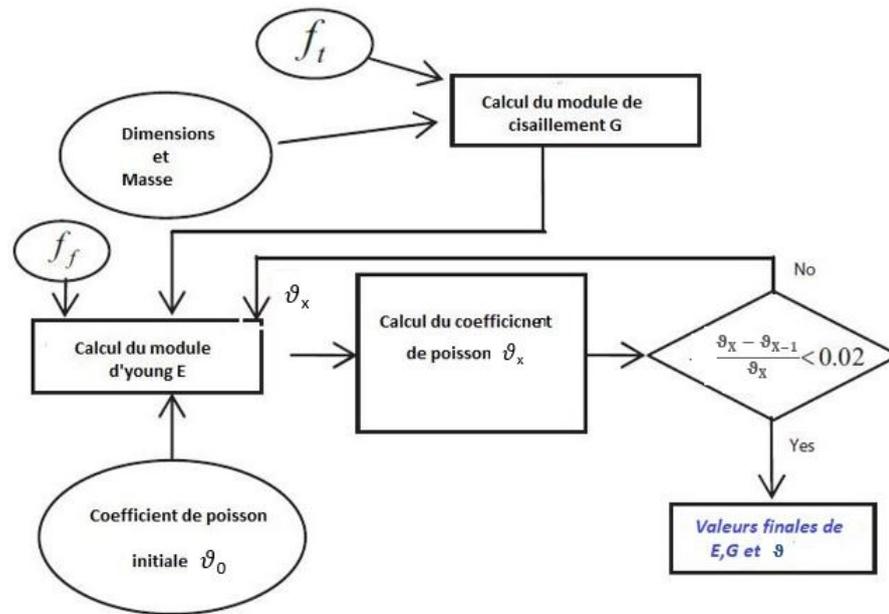


FIGURE 2.14 – Diagramme de processus de la détermination itérative du coefficient de Poisson

2.4.3.4 Calcul de la friction interne

La vibration d'un échantillon peut être analysée du point de vue de sa friction interne. Le mécanisme de friction interne peut être compris comme le réarrangement de la structure du matériau due à la contrainte mécanique appliquée. À l'équilibre, l'énergie du système est dissipée : on parle de friction interne ou de perte mécanique. La friction interne du matériau est définie par une décroissance logarithmique β des oscillations de vibrations. Le signal obtenu par cette technique peut donc être décrit par une fonction sinusoïdale amortie en fonction du temps (figure 2.15)

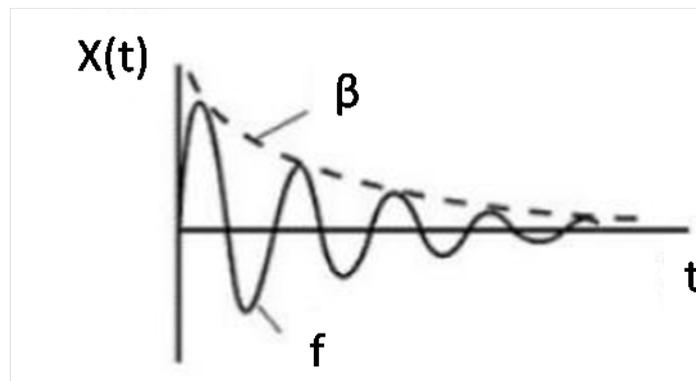


FIGURE 2.15 – Friction interne d'un signal vibratoire en fonction du temps

L'amplitude résultante des vibrations peut ainsi se calculer de la manière suivante :

$$A = A_0 e^{-\beta t} \sin(\omega t + \phi) \quad (2.9)$$

Avec $\omega=2\pi f$ dont f est la fréquence de résonance de l'échantillon, A_0 l'amplitude maximale et β la décroissance logarithme ; $\beta=Kt$, K étant l'amortissement exponentiel de l'oscillation.

2.5 Outils numériques

Nous avons également développé des outils numériques pour traiter et analyser nos résultats.

En effet, l'idée consiste qu'à partir des mesures expérimentales des fréquences propres avec la RFDA d'une plaque de verre de métaphosphate ou de verre à vitre, pris comme référence dans notre investigation, on vise à identifier par analyse inverse le modules d'Young, le coefficient de Poisson du matériau et les frictions internes en tenant en compte de ses dimensions et de sa masse volumique. C'est pourquoi on a recours à réaliser des simulations numériques par éléments finis qui nous donnerons les fréquences théoriques en fonctions des paramètres d'entrée E et ν (coefficient de Poisson). Une seconde étude numérique consiste à prévoir à travers des modèles analytiques l'évolution de divers propriétés physiques des verres pour des traitements thermiques arbitraires et pour différents types de verres.

Le logiciel *CASTEM*³ permet le calcul par la méthode des éléments finis pour la mécanique des matériaux.

2.5.1 Couplage RFDA-CAST3M

L'objectif de cette partie est de développer une méthode d'analyse inverse permettant d'identifier les modules d'élasticité d'un échantillon de verre de géométrie quelconque d'après ses fréquences de résonance. Le problème à résoudre peut s'exprimer comme un problème d'optimisation : on définit une fonction objective qui met en relation tous les paramètres qu'on possède et ceux qu'on cherche dans le but de trouver son minimum. Cette fonction appelée également "fitness function" définie comme :

$$g(E, \nu) = \sum_i \left(\frac{f_i^{exp} - f_i^{FEM}(E, \nu)}{f_i^{exp}} \right)^2 \quad (2.10)$$

Avec f_i^{exp} et f_i^{FEM} sont respectivement les fréquences de résonance déterminées expérimentalement et numériquement. Alors notre but était de retrouver les réponses dynamiques de la structure numériquement : les fréquences propres et les modes de vibration correspondants et de déterminer les différents déformées propres de la structure. On commence tout d'abord par établir notre géométrie souhaitable : une géométrie rectangulaire par exemple, puis on réalise notre maillage. Pour illustrer l'approche choisie, l'exemple d'une plaque libre-libre a été choisie. La plaque a été discrétisée en $N=1000$ éléments finis de type coque afin d'avoir plus de précision dans le calcul.

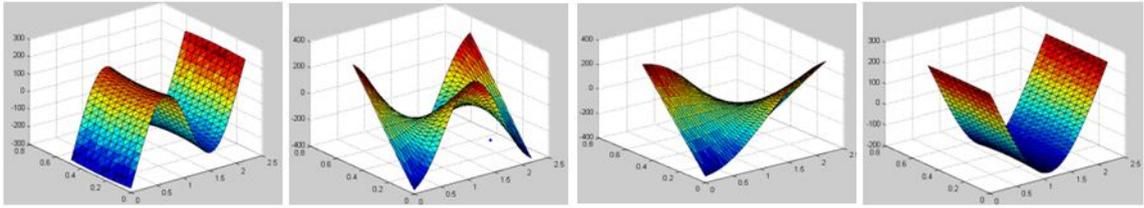


FIGURE 2.16 – Les quatre premiers modes de vibration d'une plaque, de même dimension que celle du verre passé sur la RFDA, suite à une excitation mécanique.

Les fréquences de résonances trouvées numériquement avec leurs modes de vibration sont ensuite comparés avec celles trouvées à travers la RFDA. On cherche quels modules élastiques donneraient les mêmes fréquences.

Différentes méthodes existent pour résoudre ce type de problème d'optimisation. La méthode choisie ici est l'optimisation par essaim particulaire.

2.5.2 Algorithme d'optimisation

L'optimisation par essaim particulaire (Particle Swarm Optimization (PSO) dans la langue de SHAKESPEARE) est un algorithme révolutionnaire bio-inspiré : il s'inspire à l'origine du monde vivant comme les réseaux de neurones artificiels ou les algorithmes de colonies de fourmis.

Cette méthode d'optimisation se base sur la collaboration des individus vivant entre eux, qui leurs permettent d'agir ensemble de manière complexe à partir de "règles" simples. Il s'appuie également sur un modèle développé par Craig Reynolds à la fin des années 1980 simulant le comportement d'une nuée d'oiseaux en vol. Le processus de recherche de l'optimisation par essaim particulaire (OEP) est basée sur un comportement social basé sur l'analyse de l'environnement et du voisinage. En effet, chaque particule possède une mémoire lui permettant de mémoriser sa meilleure performance en terme de minimisation de la «fonction objectif» (en position et en valeur) et de la meilleure performance atteinte par ses voisins dont elle a tendance à retourner vers ce point. Donc chaque individu cherche à optimiser ses chances en suivant une tendance qu'il modère par ses propres vécu.

Dans le cas d'un problème d'optimisation, la qualité d'un site de l'espace de recherche est déterminée par la valeur de la fonction objectif en ce point. La Figure 2.17 illustre la stratégie de déplacement d'une particule

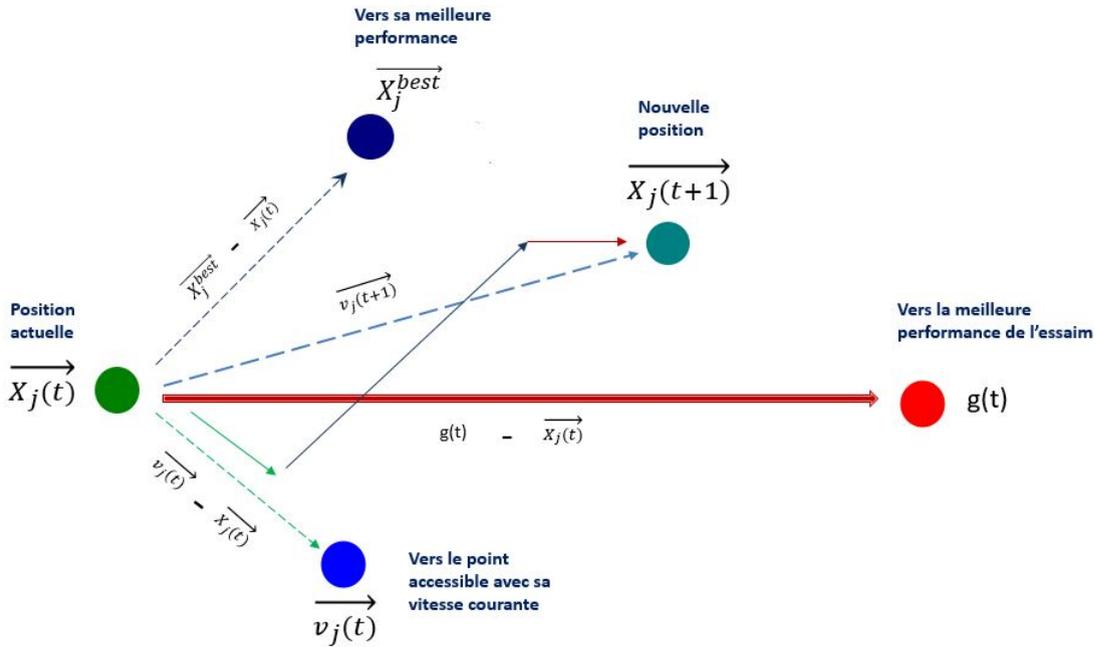


FIGURE 2.17 – Schéma du principe de déplacement d'une particule. Pour réaliser son prochain mouvement dans l'espace des solutions, chaque particule combine trois tendances : suivre sa vitesse propre $\vec{v}_j(t)$, revenir vers sa meilleure performance \vec{x}_j^{best} , aller vers la meilleure performance de ses informatrices $\vec{g}(t)$.

La version de base de l'OEP peut facilement être formalisée et programmée. Dans un espace de recherche de dimension D , la position courante d'une particule dans cet espace à l'instant t est modélisée par son vecteur position $\vec{x}(t) : \vec{x}_i = (x_{i1}; x_{i2}; \dots; x_{iD})$ et par son vecteur vitesse $\vec{v}(t) : \vec{v}_i = (v_{i1}; v_{i2}; \dots; v_{iD})$ qui décrit la direction de déplacement. La meilleure position trouvée à cette instant t par cette particule est mémorisée, on la note $\vec{p}(t)$. Enfin, la meilleure position trouvée par toutes les particules de l'essaim par $\vec{g}(t) = (g_1; g_2; \dots; g_D)$.

Au temps t , les équations de mouvement d'une particule sont calculées comme suit :

$$v_{i,j}(t) = \omega \cdot v_{i,j}(t-1) + c_1 \cdot r_1 (p_{i,j}(t-1) - x_{i,j}(t-1)) + c_2 \cdot r_2 (g_j(t-1) - x_{i,j}(t-1)), j \in [1, \dots, D] \quad (2.11)$$

$$x_{i,j}(t) = x_{i,j}(t-1) + v_{i,j}(t), j \in [1, \dots, D] \quad (2.12)$$

Avec ω est le coefficient d'inertie, les constantes c_1 et c_2 représentent les coefficients d'accélération, r_1 et r_2 sont deux nombres aléatoires compris entre $[0,1]$ à chaque itération et pour chaque dimension. $\omega \cdot v_{i,j}(t-1)$ représente une inertie dans le déplacement. $c_1 \cdot r_1 (p_{i,j}(t-1) - x_{i,j}(t-1))$ correspond à la composante cognitive du déplacement. c_1 contrôle le comportement cognitif de la particule. $c_2 \cdot r_2 (g_j(t-1) - x_{i,j}(t-1))$ représente la composante sociale du déplacement dont le paramètre c_2 contrôle l'aptitude sociale de la particule.

2.5.3 La OEP pour la recherche des paramètres de TNM

Lors de la détermination des paramètres de TNM pour l'ajustement et la prédiction des modules viscoélastiques des verres à travers la RFDA, nous avons employé la OEP dans notre recherche des quatre paramètres de TNM. Cette technique a bien montré une efficacité considérable dans la détermination des paramètres du modèle. Cette approche sera étudiée en détail dans le chapitre 5 du manuscrit. L'OEP est particulièrement adaptée à ce type de problème où la fonction objectif présente de nombreux minimum locaux dans l'espace des solutions.

CHAPITRE 3

Signature de la relaxation structurale sur la réponse en
RFDA des verres de métaphosphates

Contents

3.1	Introduction	66
3.2	Transition vitreuse des verres de métaphosphates alcalino-terreux révélée au moyen du module d'Young via la RFDA	67
3.2.1	Mesure par IET	67
3.2.2	Mesure par analyse thermique différentielle	68
3.2.3	Mesure par Dilatométrie	68
3.3	La dépendance de la température de transition vitreuse à la vitesse de chauffage et de refroidissement	69
3.3.1	Relation de Moynihan	70
3.3.2	Relation de Kissinger	71
3.3.3	Détermination de l'énergie d'activation du processus de transition vitreuse des verres de métaphosphates	72
3.4	Comportement viscoélastique des verres de métaphosphates à hautes températures	73
3.4.1	Métaphosphates alcalino-terreux	73
3.4.2	Addition de sodium au métaphosphate de calcium	82
3.5	Discussion	86

3.1 Introduction

Qui n'a jamais passé un doigt autour du haut d'un verre pour le faire sonner ? La note de musique produite par le verre dépend de sa géométrie (niveau de l'eau à l'intérieur) et de ses propriétés physiques, notamment les modules élastiques.

Auparavant seules la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la dilatométrie étaient les méthodes les plus fréquemment adoptées dans la caractérisation de la transition vitreuse par rapport aux changements d'enthalpie et du volume au cours du processus de chauffage/refroidissement. Récemment, la mesure du module élastique est devenue une méthode très appliquée dans l'étude de la transition vitreuse in situ de différents types de verres. En effet, la variation du module d'Young en fonction de la température est considérée plus intéressante dans la caractérisation de la transition, puisqu'elle change de manière beaucoup plus significative que l'enthalpie et le volume à des températures proches de la T_g . Notamment, le module d'élasticité peut être déterminé presque instantanément à très haute fréquence en utilisant des techniques photoacoustiques ou à travers la technique d'excitation par impulsion (TEI). En 2014, Liu et al. [53] ont utilisé la TEI pour caractériser la dépendance temps-température du module d'Young et on réussi à caractériser les paramètres du modèle de TNM à partir de la variation du module élastique en fonction de la température dans le but d'étudier la relaxation structurale.

Dans ce chapitre, la dépendance à la température en terme de module d'élasticité et de friction interne sera examinée expérimentalement via la RFDA et théoriquement en se basant sur des modèles viscoélastiques. La physique associée aux comportements des différents types de verres sera aussi analysée.

3.2 Transition vitreuse des verres de métaphosphates alcalino-terreux révélée au moyen du module d'Young via la RFDA

La température de transition vitreuse T_g peut être mesurée par le biais de plusieurs méthodes, il faut cependant noter que le consensus de la définition de la transition vitreuse est basé sur une valeur particulière de la viscosité. La T_g est généralement estimée au moyen de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), où elle se manifeste par une variation endothermique reflétant un changement de la capacité calorifique, ou par dilatométrie, où la T_g est conventionnellement estimée à travers le point d'intersection des extrapolations (au voisinage de la transition) des régimes d'expansion thermique du verre et du liquide surfondu.

Des études [57] ont montré que la viscosité du fluide à T_g est égale à $10^{12} Pa.s$, cette température a été notée par Angell et ses collaborateurs avec T_{gv} . Expérimentalement, la transition vitreuse peut être mesurée avec plusieurs techniques et méthodes.

Trois types de verre de phosphates alcalino-terreux ont été étudiés avec un teneur en phosphate (O/P=3) similaire pour les trois verres. La méthodologie d'élaboration de ces types de verre a été décrite dans la partie 2.3.

3.2.1 Mesure par IET

Les dimensions des verres utilisés sont : $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$, munis sur un porte-échantillon en alumine. Dans le cas des expériences en RFDA, un cycle de chauffe-refroidissement a été appliqué aux échantillons de verres dont la température indiquée par le four est comparée avec celle affichée par un thermocouple de type Fluke placé tout près de l'échantillon, affichant ainsi sa température exacte durant un traitement thermique bien précis.

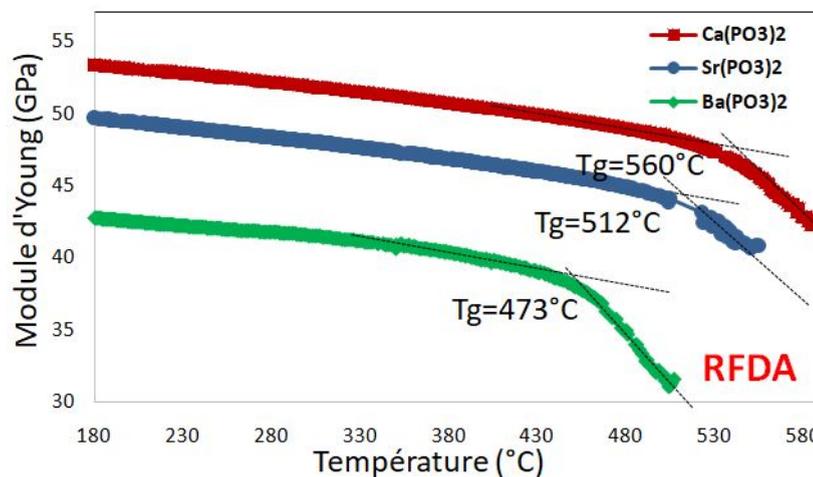


FIGURE 3.1 – Détermination de la T_g des verres de métaphosphates à partir des mesures munies par la RFDA

La détermination des températures de transition vitreuse de chaque type de verre et

pour chaque technique ont été identifiés à travers le pont d'inflexion des courbes caractéristiques.

Le comportement thermique des verres de phosphates alcalino-terreux a été étudié dans le but de détecter toute éventuelle transformation physique ou chimique en fonction de la température. Ainsi, deux techniques d'analyses ont été mises en place en parallèle avec la RFDA.

3.2.2 Mesure par analyse thermique différentielle

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur la différence de température δT entre l'échantillon et un matériau de référence en fonction de la température. L'écart en température correspond à une quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié, qui se traduit par des pics de transformation (exothermiques ou endothermiques). Pour cette analyse le verre était sous forme de poudre broyée finement et tassé dans un creuset en alumine placé à l'intérieur du four pour une montée en température allant jusqu'à 1100°C à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

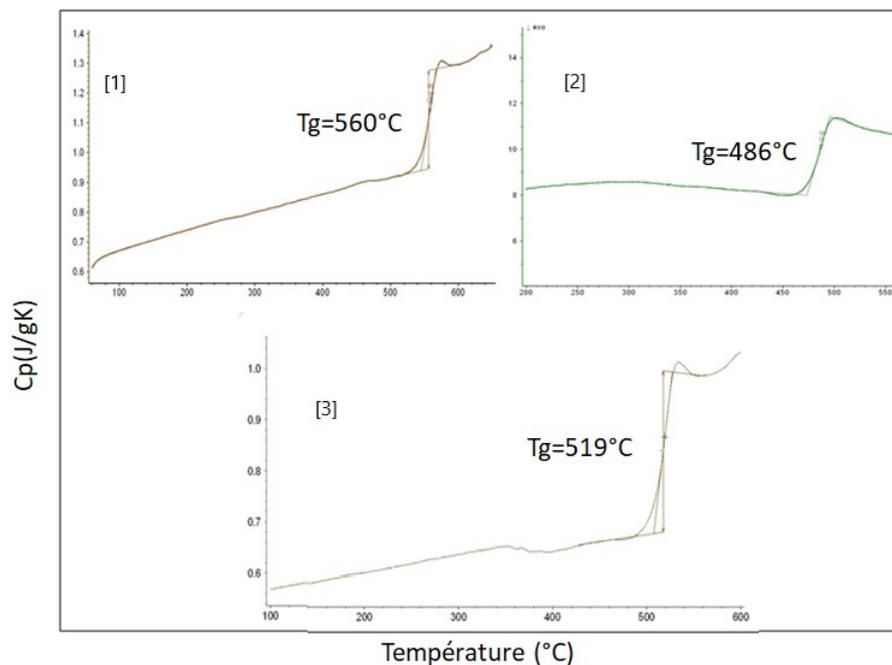


FIGURE 3.2 – Identification des transitions vitreuses des verres de métaphosphates et à travers les courbes de la DSC pendant la chauffe des verres [1] : de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, [2] : de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ et [3] : de $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$

3.2.3 Mesure par Dilatométrie

La troisième technique d'analyse thermique pratiquée est la dilatométrie. Le dilatomètre utilisé dans notre étude est de la série des dilatomètres verticales de recherche (LINSEIS L75). Cet appareil est piloté par ordinateur, permettant ainsi l'introduction des commandes et l'acquisition des données avec une plage de température allant jusqu'à

TABLE 3.1 – Les Tg des différents verres d'étude à travers différentes techniques expérimentales déterminées au cours de la thèse.

Verre	Tg (Dilatométrie)(°C)	Tg (RFDA)(°C)	Tg (ATD)(°C)
$Ca(PO_3)_2$	556	560	560
$Sr(PO_3)_2$	512	512	519
$Ba(PO_3)_2$	476	473	486

1800°C.

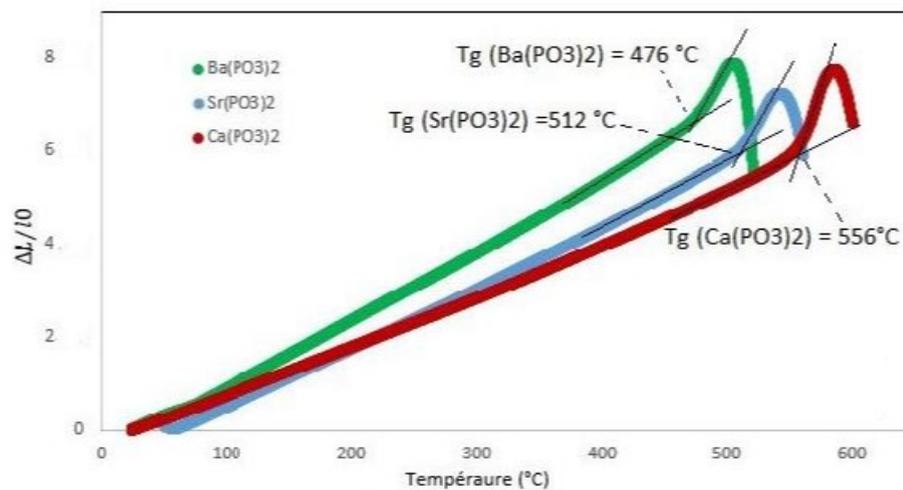


FIGURE 3.3 – Tg des différents verres de métaphosphates à travers la dilatométrie

Les résultats de la détermination de Tg à partir des trois différentes techniques d'analyses thermo-mécaniques sont regroupés dans le tableau 3.1.

Les erreurs expérimentales peuvent être dues aux mesures de dimensions ($\pm 0,01$ mm), ou à la densité ($\pm 0,1g/cm^3$) ainsi que des erreurs des mesures de températures. Les températures de transition vitreuse mesurées à partir de l'évolution des modules en fonction de la température résultantes des mesures en RFDA étaient parfaitement en adéquation (de 4 à 10 degrés celsius d'écart) à celles obtenues à travers la dilatométrie et en ATD pour la même vitesse de chauffe.

3.3 La dépendance de la température de transition vitreuse à la vitesse de chauffage et de refroidissement

Nous prenons en compte deux aspects dans l'étude de la transition vitreuse : le premier est la transition vitreuse thermique décrivant la transition d'un liquide surfondu en un solide vitreux hors équilibre (la vitrification) et le deuxième est la transition vitreuse dynamique désignant un processus de relaxation en équilibre thermique (α -relaxation).

Au niveau de la transition vitreuse, les propriétés des verres dépendent du temps étant donné que, dans cette zone, l'échelle de temps expérimentale devient comparable à l'échelle

de temps des réarrangements structuraux, ce phénomène est connu comme la relaxation structurale du matériau.

De ce fait, la compréhension de la cinétique de la transition vitreuse est considérée comme l'un des problèmes les plus importants dans le domaine des verres. Elle peut être étudiée en termes de température de transition vitreuse T_g et d'énergie d'activation de la relaxation thermique E_A . L'évaluation de l' E_A à l'aide de la théorie de la cinétique de transition vitreuse et de la relaxation structurale développée par Moynihan et par Kissinger à partir de la dépendance de la vitesse de chauffage est largement discutée dans la littérature.

Au cours de notre investigation sur l'énergie d'activation du processus de la transition vitreuse des verres de métaphosphates, nous avons utilisé les deux relations : de Kissinger et de Moynihan.

Étant donné que nous avons adopté la technique de trempe dans la synthèse de nos verres, les valeurs de E_A déterminées à partir de ces relations peuvent dépendre substantiellement de l'histoire thermique vu la dépendance du temps de relaxation à la température ainsi qu'à la structure. De ce fait, les valeurs des énergies d'activation de la transition vitreuse déterminées à partir de ces deux relations doivent être considérées comme une énergie d'activation apparente

3.3.1 Relation de Moynihan

La dépendance de la vitesse de chauffage de la température de transition vitreuse dans les verres de chalcogénures a été interprété par Moynihan et al. [58] en termes de phénomène de relaxation. Dans cette interprétation cinétique, et après un changement isobare instantané de la température, le système vitreux ayant une enthalpie en température et en temps particuliers $H(T,t)$, se relaxe de manière isotherme vers une nouvelle valeur d'équilibre $H_e(T)$. L'équation de relaxation peut être écrite sous la forme suivante :

$$(\delta H/\delta t)_T = -(H - H_e)/\tau \quad (3.1)$$

où $(H - H_e)$ est l'écart de l'enthalpie H par rapport à la valeur liquide d'équilibre, H_e , à la température considérée. Alors que τ est le temps de relaxation structurale dépendant de la température qui décroît en augmentant la température et est déterminé par la relation suivante :

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E_t/RT) \exp[-c(H - H_e)] \quad (3.2)$$

dont τ_0 et c sont des constantes et ΔE_t est l'énergie d'activation du temps de relaxation. En utilisant ces deux équations, on peut prouver [58] que :

$$d(\ln q)/d(1/T_g) = -\Delta E_t/R \quad (3.3)$$

Nous pouvons déduire à partir de la relation de Moynihan l'énergie d'activation impliquée dans les mouvements et réarrangements moléculaires autour de la transition vitreuse.

Cependant, cette relation n'est valable que dans les cas où le refroidissement du verre a été initié à partir d'une température bien au-dessus de la région de transition vitreuse

ou bien lors du chauffage du verre à partir d'une température bien inférieure à la zone de transition après qu'il ait été préalablement bien refroidi à une vitesse q égale à la vitesse de chauffage, afin de garantir que la transition vitreuse a été bien établie.

3.3.2 Relation de Kissinger

La deuxième approche de l'étude de la dépendance de la T_g à la vitesse de chauffage ou de refroidissement est la formulation de Kissinger pour l'évaluation de l'énergie d'activation de la transition vitreuse [59]. Bien que l'équation de Kissinger soit principalement destinée à la détermination de l'énergie d'activation du processus de cristallisation, il a été démontré que la même équation peut être utilisée pour l'évaluation de l'énergie d'activation de la transition vitreuse. En effet, la méthode de Kissinger a été le plus souvent utilisée dans l'analyse des données de cristallisation en DSC. Le taux de cristallisation α d'un matériau, au cours d'une transformation isotherme, est représenté par l'équation d'Avrami comme suit :

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (3.4)$$

avec n le paramètre d'ordre qui dépend du mécanisme de croissance cristalline et K la constante de vitesse exprimée par l'équation d'Arrhenius comme suit :

$$K = K_0 \exp[-E_c/RT] \quad (3.5)$$

Au cours de la cristallisation non-isotherme, on considère que la vitesse de chauffage est fixe. De ce fait, la température de l'échantillon T peut être exprimée en fonction de la vitesse de chauffage sous cette forme :

$$T = T_0 + qt \quad (3.6)$$

Avec T_0 est la température initiale. On utilisant cette dernière relation, on peut exprimer la constante de vitesse K en fonction de la vitesse de chauffage q :

$$dK/dt = (dK/dT)(dT/dt) = (qE_c/RT^2)K \quad (3.7)$$

Kissinger a formulé approximativement l'équation (3.7) et l'a exprimé en fonction de α comme suit :

$$d\alpha/dt = (1 - \alpha)nk^n t^{n-1} = AnK(1 - \alpha) \quad (3.8)$$

Avec $A = [-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$.

En utilisant l'équation (3.7) et l'équation (3.8), Kissinger a montré que :

$$\ln(q/T_c^2) = -E_t/RT_c + \text{constante} \quad (3.9)$$

Dans lequel T_c est la température de cristallisation optimale.

Comme indiqué plus haut, cette relation est de base établie pour le processus de cristallisation. Toutefois, il est suggéré qu'elle est valable pour le processus de transition vitreuse et donc l'équation ci-dessus prend la forme suivante :

$$\ln(q/T_g^2) = -E_t/RT_g + \text{constante} \quad (3.10)$$

La constante ainsi que E_t peuvent être déterminées expérimentalement avec le traçage de la droite $\ln(q/T_g^2) = -E_t/RT_g + \text{constante}$.

3.3.3 Détermination de l'énergie d'activation du processus de transition vitreuse des verres de métaphosphates

On présente dans ce qui suit, un exemple d'application des théories de Moynihan et Kissinger sur les verres de métaphosphates à partir des résultats expérimentaux de la RFDA.

On détermine tout d'abord, à travers la relation de Kissinger, les énergies d'activation des transitions vitreuses des verres à travers les pentes des courbes linéaires de variation de $\ln(q/T_g^2)$ en fonction de $1000/T_g$ comme le montre la figure 3.4.

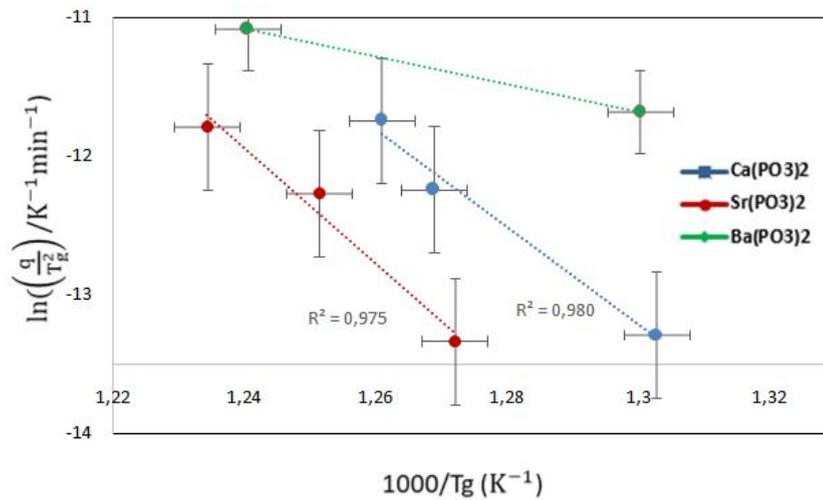


FIGURE 3.4 – La dépendance de la T_g sur les vitesses de refroidissements des verres.

L'erreur type de l'énergie d'activation déduite à partir de l'écart type de la pente est estimée à 20kJ/mol. Physiquement cette énergie représente la barrière énergétique nécessaire pour qu'un groupe d'atomes dans l'état vitreux puisse passer à un état métastable. En d'autres termes, l'énergie d'activation est en rapport direct avec les mouvements moléculaires et les réarrangements des atomes autour de la température de transition vitreuse.

Les résultats des énergies d'activation de la transition vitreuse des différents verres sont regroupés dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Les différentes énergies d’activations de la transition vitreuse E_t de différents verres de métaphosphate et du verre sodo-calcique en se basant sur les théories de Moynihan [58] et de Kissinger [59].

Verre	Valeurs de E_t via la théorie de Moynihan (kJ/mol)	Valeurs de E_t via la théorie de Kissinger (kJ/mol)
$Ca(PO_3)_2$	304	291
$Sr(PO_3)_2$	358	344
$Ba(PO_3)_2$	96	83
Verre Sodo-calcique	956	942

À partir de cette analyse, il apparaît clairement que les deux méthodes de calcul donnent une énergie d’activation similaire pour toute la gamme de verres choisie. Les relations de Moynihan et Kissinger sont relativement en accord dans notre cas.

Il est intéressant de remarquer également, l’écart d’énergie entre les différents verres de métaphosphates. On trouve l’énergie la plus élevée pour le verre au calcium, la plus basse pour le verre au barium. Cette observation a été confirmée par d’autres tests et peut être expliquée par le fait que lorsque le verre est réchauffé, les atomes subissent des transitions occasionnelles entre les minima de potentiels locaux séparés par différentes barrières énergétiques dans l’espace de configuration dans lequel chaque minimum local représente une structure différente. Ainsi, le minimum local le plus stable dans la région vitreuse a une plus faible énergie interne.

Par conséquent, les atomes d’un verre ayant une énergie d’activation minimale ont une probabilité plus élevée de passer à l’état métastable (ou minimum local) d’énergie interne inférieure et sont donc les plus stables $Ba(PO_3)_2$. On peut également lier, la forte énergie d’activation du verre de $Ca(PO_3)_2$ à son faible ordre à longue distance comparé au verre de $Ba(PO_3)_2$, ce qui assujetti à fournir plus d’énergie au cours d’une transformation de phase.

3.4 Comportement viscoélastique des verres de métaphosphates à hautes températures

Cette section est consacrée aux travaux associés à la caractérisation du comportement viscoélastique d’une variété particulière des verres de phosphates, à hautes températures à travers la technique d’excitation par impulsion.

3.4.1 Métaphosphates alcalino-terreux

Bien que les verres soient déficients quant à l’ordre à longue distance dans l’organisation atomique, ils présentent une panoplie de caractéristiques structurales à l’échelle nanométrique. Notre objectif consiste, à partir des propriétés élastiques, de mieux comprendre la structure des verres à différentes échelles.

La figure 3.5 permet de visualiser les valeurs des modules d'Young, mesurés à 293K, en fonction des Tg et ceci pour différents systèmes chimiques de verres inorganiques. Certains verres sont représentés à partir de leur appellation industrielles comme TAS, 2S2G (Schott Glass Co.) ou GASIR (Umicore Infrared Co.) qui désignent respectivement les compositions $Te_2As_3Se_5$, $Ga_2Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ et $Ge_{22}As_{20}Se_{58}$. De même, le ZBLAN (Le Verre Fluoré Ltd.) est une verre fluoré de métaux lourds. Les notations de verres E,R et S sont les verres d'alumino-silicates industriels à haute résistance avec une pourcentage molaire en Al_2O_3 de l'ordre de 16 (E) à 25 (S). Le Pyrex (Corning) et le BK7 (Schott) sont des verres borosilicatés synthétisés avec environ 12% et 10% molaires en B_2O_3 . L'obsidienne et les verres volcanique (basaltiques) sont des matériaux naturels. La notation vitreloy est attribuée au verre métallique massif à base de Zr, de composition $Zr_{41}Ti_1Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. Pour finir, les YSiAlON sont des verres d'oxynitride de silicium synthétisés à partir de Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , et Y_2O_3 [14].

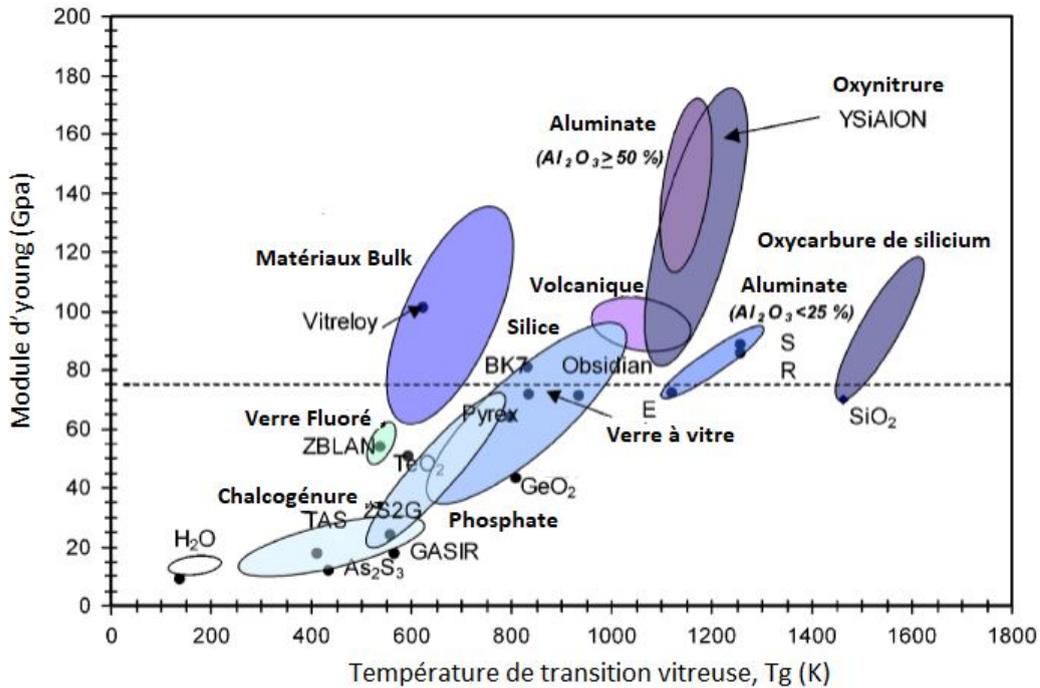


FIGURE 3.5 – Modules d'Young à 293K en fonction des Tg pour les verres inorganiques [14].

La lecture de ce graphe montre la relation claire entre les valeurs de Tg et celles des modules d'Young. Si on considère les verres de phosphates, on obtient des valeurs allant de 30 à 80 GPa pour des Tg comprises entre 550 et 800K. Ces valeurs sont d'une manière générale inférieures à celles des silicates, toutefois certains verres de phosphates possèdent des modules d'Young supérieurs à celui de SiO_2 (72GPa).

La mesure du module d'Young est primordiale pour la caractérisation du comportement élastique du verre. Les mesures élastiques reportées dans la figure 3.5 sont obtenues à l'aide de transducteurs piézoélectriques.

La relative faiblesse des verres de phosphates réside dans leurs faible durabilité chi-

mique et surtout dans leur sensibilité à l'eau. L'addition d'ions modificateurs comme les alcalino-terreux améliore significativement la durabilité chimique des verres et également leurs propriétés mécaniques, ce qui explique notre choix d'étude.

L'objectif de notre étude, est de révéler le lien entre les caractéristiques élastiques macroscopiques (E, ν) et les ordres à courtes et moyennes distances existant dans la plupart des verres.

Pour ce faire, les différents verres de métaphosphates, sous forme d'échantillons rectangulaires, ont été placés aussi librement que possible dans la RFDA sur le support et chauffés jusqu'à une température au-dessus de la T_g ($T_g+50^\circ\text{C}$) et par la suite refroidi jusqu'à température ambiante avec une vitesse de $5\text{K}/\text{min}$.

La figure 3.6 montre les résultats de l'évolution du module d'Young pour le groupe des verres de métaphosphates ainsi que le verre sodo-calcique en fonction de la température pendant le processus de refroidissement d'une température au-delà de la T_g .

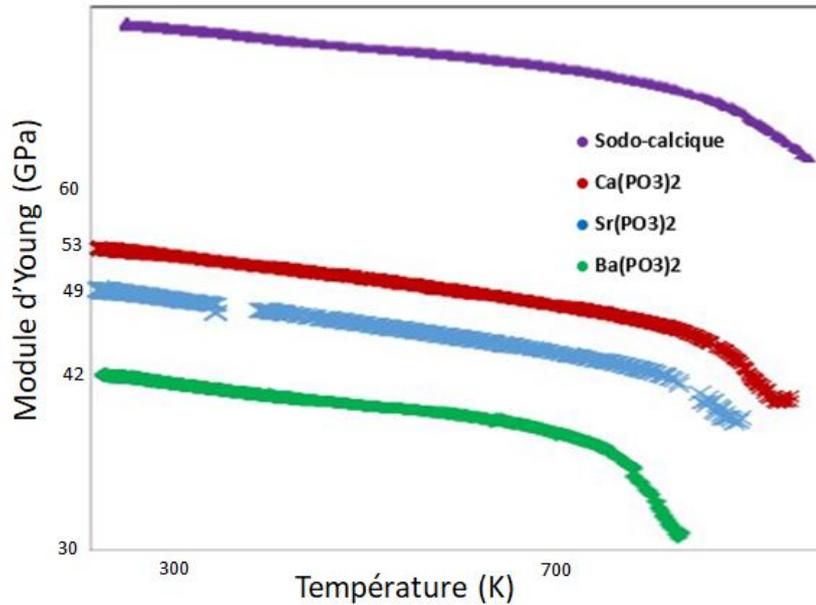


FIGURE 3.6 – Modules d'Young des verres de métaphosphates et du verre sodo-calcique (pris comme référence) en fonction de la température.

On constate, comme attendu, une diminution de la valeur des différents modules élastiques avec la température. Les modules d'Young ont des tendances similaires en fonction de la température et de la composition chimique. $Ca(PO_3)_2$ possède les plus hautes valeurs de modules élastiques et $Ba(PO_3)_2$ les plus faibles. D'un point de vue structural, la similitude est totale entre ces verres de métaphosphates caractérisés par un rapport atomique $\frac{O}{P}=3$ et des tétraèdres $[PO_4]$ de type Q^2 , ce qui implique une structure moléculaire linéaire de type chaîne simple. Toutefois, la seule différence entre les verres est constituée par les cations qui assurent la dépolymérisation du réseau, or ces derniers diffèrent par leurs intensités de champ et donc la taille de leurs rayons ioniques qui s'avère être, dans notre cas, le paramètre essentiel pour expliquer l'écart des modules d'Young et par conséquent des T_g [60].

Les travaux de Rocherullé [15] ont montré qu'il existait une relation linéaire entre le module d'Young et le produit de deux grandeurs associés à chaque oxyde constituant du verre, à savoir, la densité d'énergie de liaison et le facteur de compacité. Les résultats en valeurs numériques des deux grandeurs pour les différents verres d'étude sont représentés dans le tableau 3.7.

FIGURE 3.7 – Densités d'énergie de liaisons et facteurs de compacité des différents oxydes constituants les verres étudiés [15]

Oxyde	G_i (kJ.cm ⁻¹)	V_i
CaO	62,46	0,55
SrO	45,57	0,50
BaO	37,29	0,48

Si on regarde la variation du module d'Young à température ambiante ainsi que l'évolution du produit des deux grandeurs pour les trois types de verre de métaphosphates, on constate une similitude dans leurs évolutions en fonction du verre d'étude comme le montre la figure 3.8.

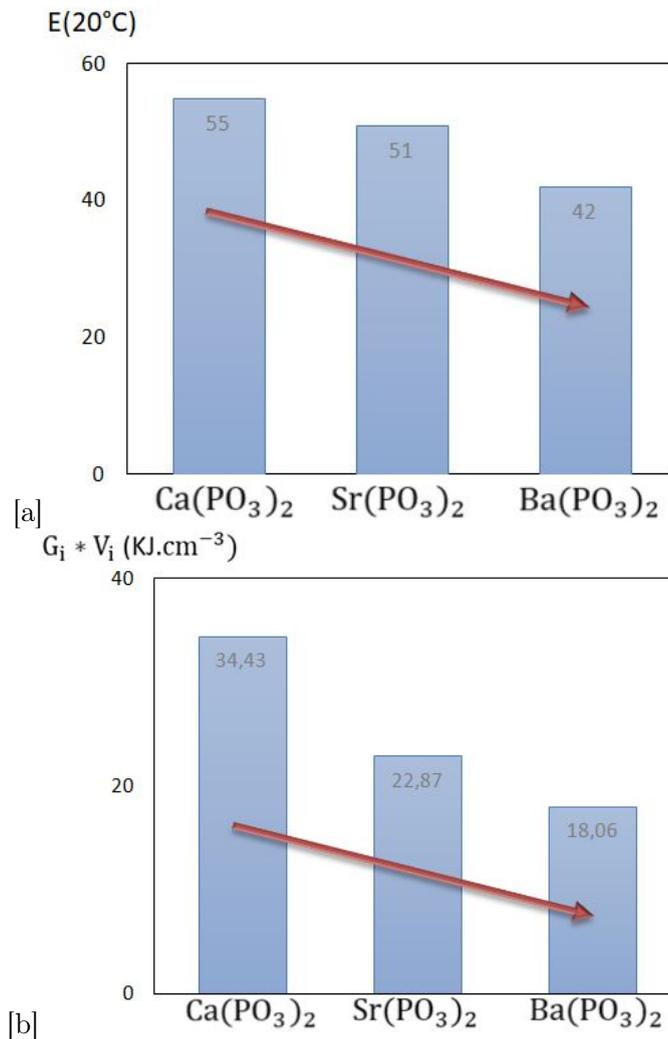


FIGURE 3.8 – [a] Évolution du module d'Young à 20°C pour les trois verres de métaphosphates étudiés, [b] Évolution du produit de la densité d'énergie de liaison et de le facteur de compacité associés à chaque oxyde constituant du verre.

Plusieurs travaux ont mis en évidence la dépendance du module d'Young à la variation de la température lors du chauffage ou du refroidissement. Le phénomène de la décroissance du module élastique dans le cas des verres de métaphosphates peut être expliqué principalement par les mouvements et les réarrangements des unités structurales du matériau au cours d'un traitement thermique. La figure 3.9 représente les résultats de la variation du module d'Young du verre de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ au cours d'un refroidissement à partir d'une température supérieure à la température de transition vitreuse au moyen de deux techniques expérimentales.

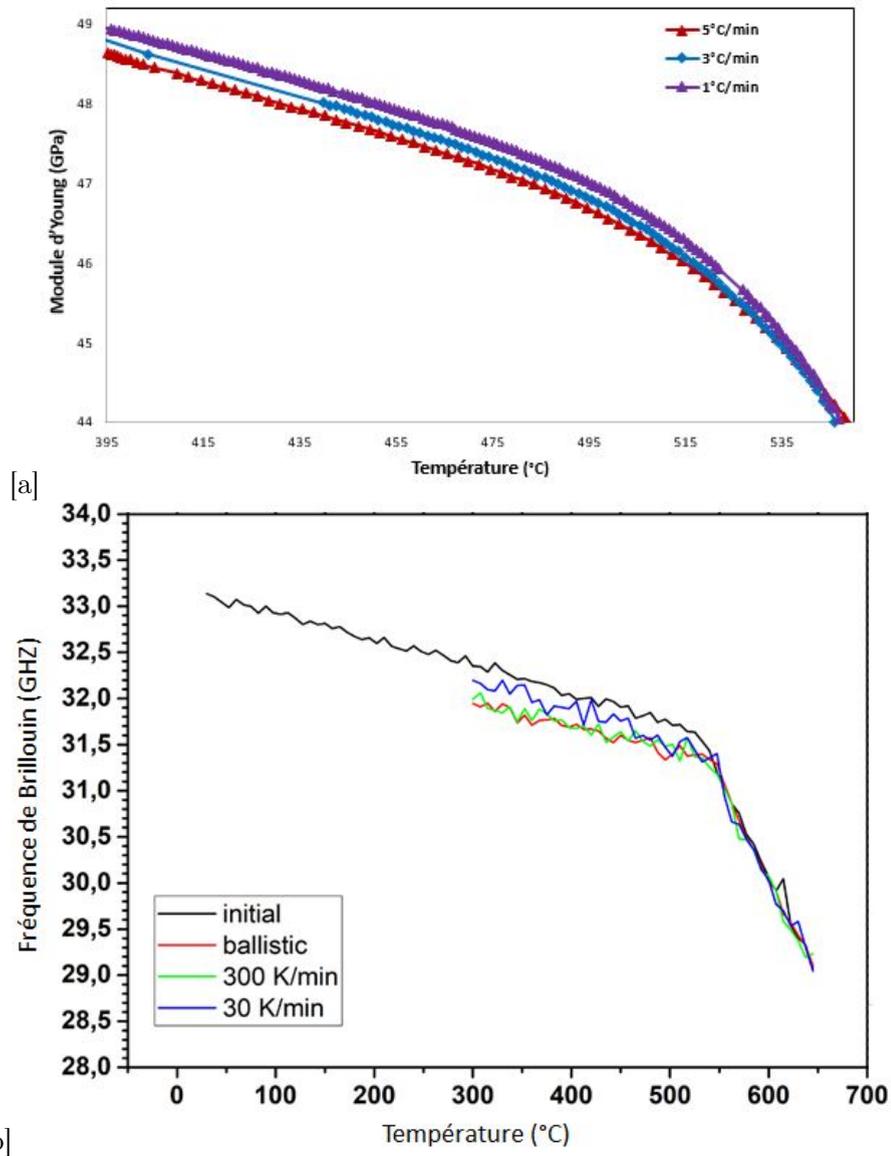


FIGURE 3.9 – L’impact de la vitesse de refroidissement du verre $Ca(PO_3)_2$ sur le module d’Young à travers deux techniques (a) : la RFDA et (b) : la spectroscopie de Brillouin (Dominique de Ligny-Erlangen)

Les deux techniques d’analyse, avec une large gamme de fréquences dans les deux cas de la RFDA et de Brillouin, montrent un parfait accord quant à l’influence de la vitesse de refroidissement sur la variation du module élastique. De ce fait, on peut noter que plus la vitesse de chauffage ou de refroidissement est basse, plus le module d’Young est important. Le même comportement du module d’Young en fonction de la vitesse de refroidissement a été retrouvé dans le cas des verres de métaphosphates ainsi que pour le verre $NaCa(PO_3)_3$.

Le comportement viscoélastique des verres peut être également suivi en terme de friction interne. Les fréquences de résonance et la friction interne, caractérisant l’énergie dissipée due aux frottements au sein du matériau, mesurées suite à une excitation par impulsion, sont illustrés dans la figure 3.10. Tout comme la décroissance des fréquences de résonance

avec la température, un important changement dans la friction interne peut être constaté à environ 809 K dans le cas du verre de $Ca(PO_3)_2$ et à une plus faible température de 724 K pour le verre de $Ba(PO_3)_2$. Cette température peut être assimilée au point de transition vitreuse déterminé à partir de la variation des fréquences de résonance.

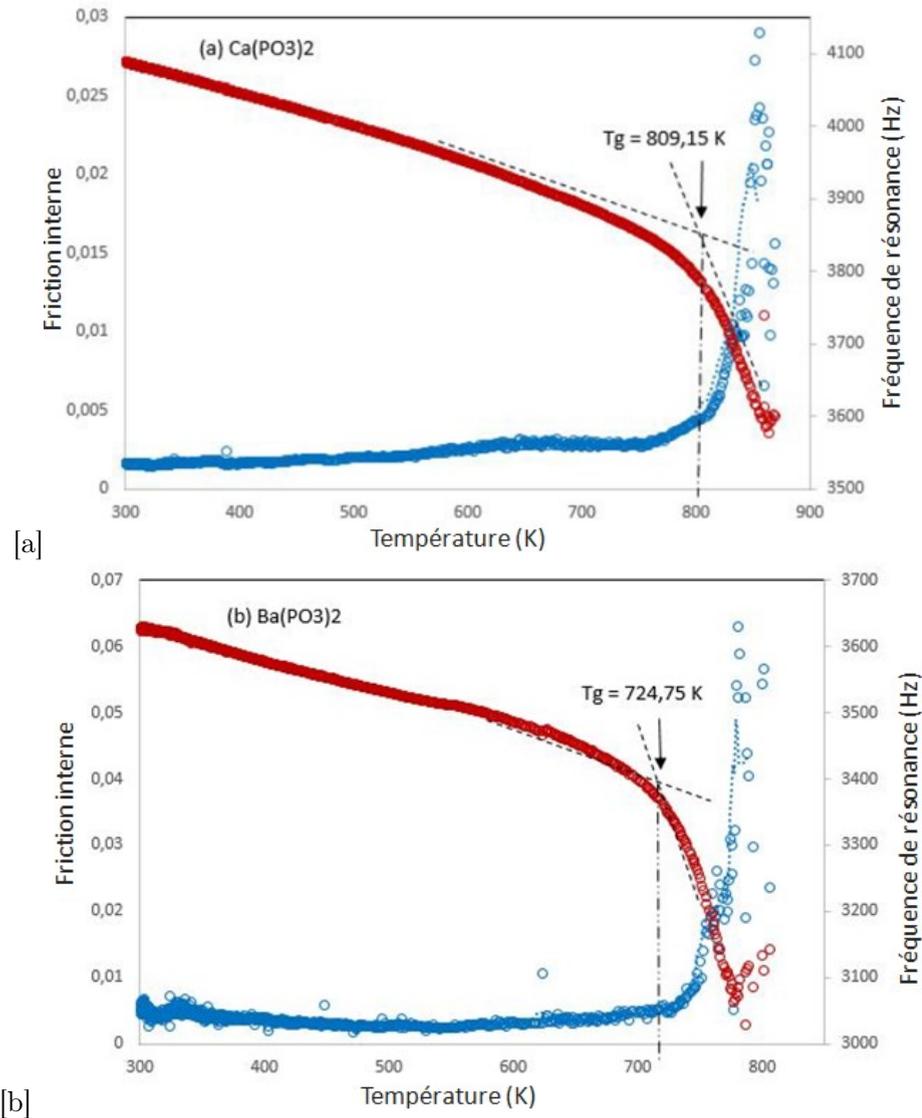


FIGURE 3.10 – Variation des fréquences de résonance et la friction interne en fonction de la température au cours d'un refroidissement des deux verres de métaphosphates : (a) : le verre de $Ca(PO_3)_2$ et (b) : le verre de $Ba(PO_3)_2$. Les cercles rouges et bleus indiquent respectivement le module de Young et la friction interne.

La variation du module d'Young du verre de $Ca(PO_3)_2$ ressemble à celle du verre $Ba(PO_3)_2$. Néanmoins, les données relatives à la friction interne fluctuent de manière beaucoup plus significative que les données relatives au module. En effet, les fluctuations de la friction interne du verre de $Ba(PO_3)_2$ sont nettement plus faibles que celle du verre de $Ca(PO_3)_2$, comme le montrent les deux figures (3.10 (a) et (b)). La transition entre

l'augmentation lente et linéaire et l'augmentation rapide de la friction interne est beaucoup plus brutale avec le $Ba(PO_3)_2$ que celle du verre de $Ca(PO_3)_2$, et la transition se produit exactement à la T_g , comme l'indique les lignes pointillées verticales dans les deux figures (3.10 (a) et (b)).

Ces observations ouvrent de nouvelles voies d'investigation des fluctuations de la friction interne des verres de phosphates en fonction du temps.

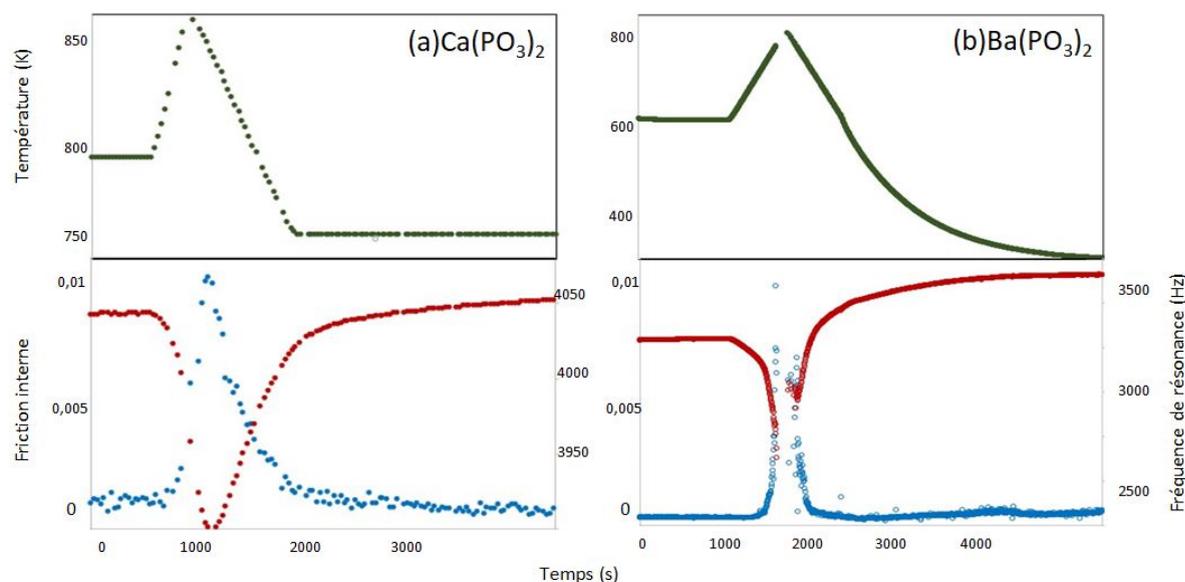


FIGURE 3.11 – Variation des fréquences de résonance et de la friction interne en fonction du temps et au cours d'un cycle chauffe-refroidissement des deux verres de métaphosphates : (a) : verre de $Ca(PO_3)_2$ et (b) : verre de $Ba(PO_3)_2$

La figure 3.11 représente les mesures de frottement intérieur Q^{-1} , effectuées en vibration sur les verres à des fréquences de l'ordre de 10 kHz via la TEI, en fonction du temps au cours d'un cycle de chauffe-refroidissement. Ces essais ont montré l'existence, au cours de la relaxation, d'un pic de friction interne autour de la transition vitreuse.

Les caractéristiques de ces pics et de leurs évolutions en fonction de la température ont été établies. Le modèle de Maxwell-généralisé a été utilisé pour décrire toutes les données expérimentales spécifiquement la friction interne et dans le but d'extraire le plus d'informations en utilisant la relation d'ajustement 1.13. Par conséquent, un jeu de paramètres a été caractérisé et listé dans le tableau 3.3 :

TABLE 3.3 – Les paramètres de la friction interne de l'équation 1.13 du verre $Ca(PO_3)_2$.

$-\log_{10}\tau_0$	7,1	5,7	7	9,6
poids ρ_i	0,0005	0,086	0,001	0,9125
$T_i(K)$	280	500	640	800

Avec T_i est la température du i -ème pic de friction interne. La modélisation des courbes de friction interne (figure 3.12) a montré un décalage des pics de friction interne vers les

plus hautes températures d'un mode vers un autre de fréquence plus élevée. On voit donc l'intérêt de suivre les différents modes de vibration avec la RFDA. En d'autres termes, on constate que si la pulsation ω de la sollicitation augmente, le pic de friction interne se déplace vers les hautes températures pour maintenir la condition de l'équation :

$$\omega\tau_\alpha \approx 1 \quad (3.11)$$

Avec τ_α est la température de la relaxation α , qui s'illustre à T_g .

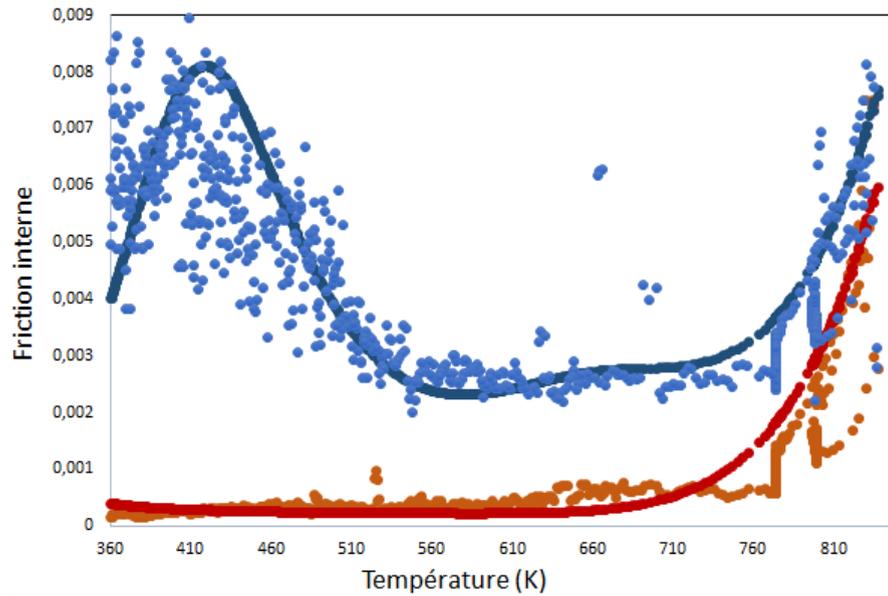


FIGURE 3.12 – Courbes de la friction interne et leur ajustement par le modèle de Maxwell généralisé des deux premiers modes de vibrations du verre de $Ca(PO_3)_2$ en fonction de la température. Les courbes rouges représentent le premier mode de flexion et les courbes bleues modélisent le deuxième mode de torsion

À travers cette modélisation, on a pu identifier trois pics de friction interne pour chaque mode spécifique de vibration (figure 3.12). Les premiers pics de frottement pour chaque mode de vibration à des basses températures (à $T=410K$ pour le premier mode, $T=460K$ et $T=500K$ successivement pour le deuxième et le troisième mode), se caractérisent par des pertes mécaniques faibles. Il existe des relaxations secondaires correspondant à des mouvements locaux rapides, se produisant à des températures telles que leurs temps de relaxation soient égaux à la période de la sollicitation mécanique. Parmi les relaxations secondaires les plus observables au-dessous de la T_g , se trouve être la relaxation β . Cette relaxation correspond à des mouvements des tétraèdres, de quelques unités constitutives, qui basculent localement entre des positions voisines, sans entraîner de déplacements de matière. Il y a ainsi un changement local de conformation du réseau.

3.4.2 Addition de sodium au métaphosphate de calcium

La contribution des divers constituants atomiques à la structure des verres, et les propriétés physiques qui en résultent, continue d'être un domaine de grand intérêt. La variation de la structure du verre accompagnée par une modification des propriétés physiques et mécaniques du verre due à l'ajout des modificateurs du réseau a été évaluée à travers le TEI. La réponse mécanique en termes de friction interne et de module d'Young du verre, suite à une excitation, a été analysée en la comparant avec le verre de métaphosphate de composition la plus proche.

La friction interne du phosphate mixte Na-Ca a été interprété sur la base des différentes explications proposées pour l'effet alcalin alcalino-terreux mixte. Une corrélation directe a été trouvée entre les pics de perte mécanique dus à la mobilité des ions alcalin-alcalino-terreux provoqués par la sollicitation et les différents phénomènes de relaxation. Ces pics apparaissent lorsque les oxydes modificateurs sont mélangés et une interaction entre les ions dissemblables sera créée de sorte qu'un dipôle électrique se forme. L'introduction du sodium dans le verre de métaphosphate dans notre étude a pour but d'établir des corrélations entre la composition, la structure et les propriétés résultantes du verre.

Pour ce faire, on a choisi d'investiguer le verre $NaCa(PO_3)_3$ et de comparer son comportement à celui du verre $Ca(PO_3)_2$ afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'un deuxième oxyde. Une série de verres de composition $NaCa(PO_3)_3$ a donc été préparé selon la méthodologie décrite au paragraphe 2.3.

Les analyses faites sur les deux types de verres de métaphosphates sans et avec du sodium, ont montré une large différence dans les réponses mécaniques des deux verres. En effet, lors de l'ajout du sodium, le module d'Young du verre de $Ca(PO_3)_2$ s'affaiblit ($E_{T_{amb}Ca(PO_3)_2} = 55$ GPa pour $E_{T_{amb}NaCa(PO_3)_3} = 51$ GPa) (Figure 3.13).

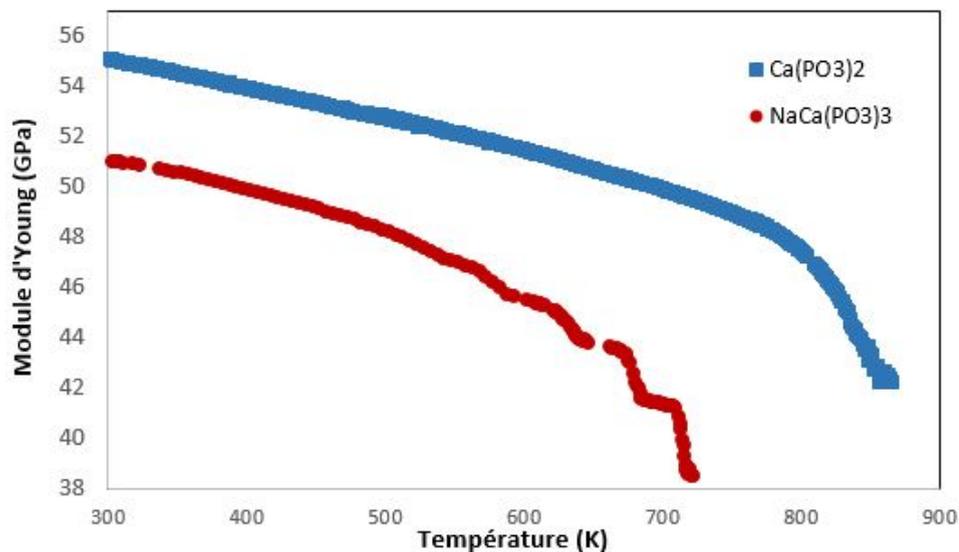


FIGURE 3.13 – Effet de l'ajout de sodium sur la variation du module d'Young en fonction de la température.

On remarque également que la température T_{l-RFDA} , qui représente la température limite d'acquisition avant déformation de l'échantillon sur la RFDA, du verre avec sodium, est plus petite que celle du verre de $Ca(PO_3)_2$. Ainsi, on abouti au fait que la présence d'ions alcalino-terreux renforce le réseau du verre dans le cas de verre $Ca(PO_3)_2$. La rigidité d'une telle structure dépendrait des forces de champ cationiques.

La caractérisation des réponses viscoélastiques du verre $NaCa(PO_3)_3$ a révélé un accord entre les chutes en modules et les pics de friction interne (Figure 3.14).

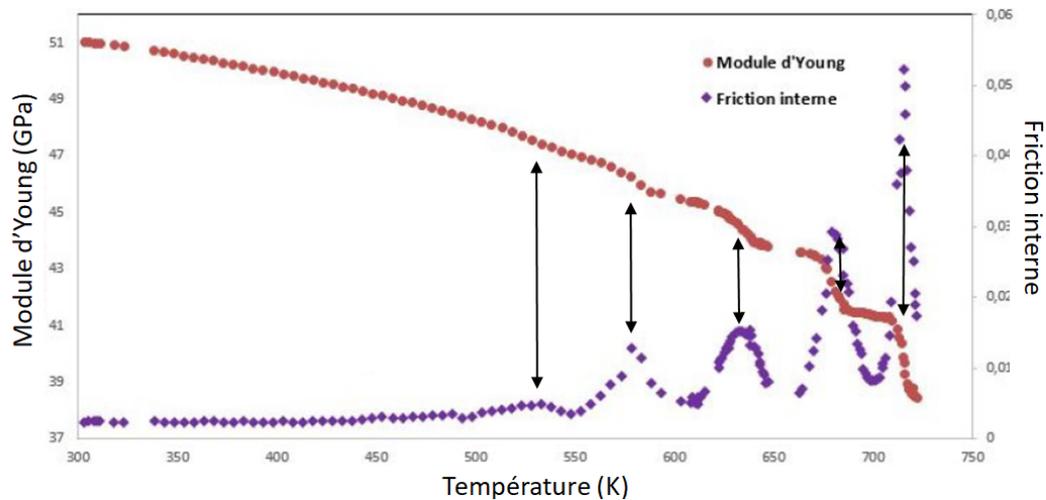


FIGURE 3.14 – La friction interne à 20kHz du verre mixte de métaphosphate Na-Ca.

Dans l'étude exploratoire que l'on propose, la question fondamentale est de vérifier si les frictions internes trouvées à l'aide de la TEI sont des vraies pertes mécaniques décrivant la dissipation énergétique structurale du verre ou si elles sont des bruits détectés au cours de la mesure. Pour cela, nous avons comparé l'évolution de la friction interne déterminée directement par RFDA avec la variation de la fréquence de résonance en fonction de la température de l'échantillon df^2/dT .

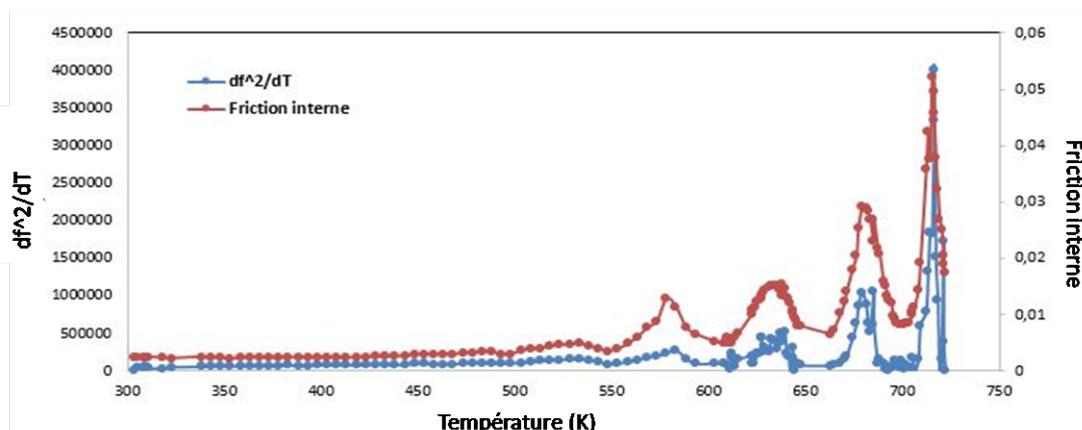


FIGURE 3.15 – Distinction des pics de friction interne et du bruit de mesure.

À partir de la courbe 3.15, on peut remarquer que les différents pics de friction interne

détectés avec les deux méthodes se confondent, ce qui prouve que les pics de pertes trouvés représentent réellement les pertes mécaniques au sein du matériau.

Il est intéressant de remarquer dans la courbe de frottement interne (figure 3.14) du verre mixte métaphosphate Ca-Na la présence de cinq pics de relaxation entre 500K et 750K à une fréquence de 20kHz.

Il a été démontré dans la littérature [61] [62], que l'adjonction d'oxydes modificateurs de réseau type Na_2O et CaO dans les verres d'oxydes (verres de phosphates en particulier) fait apparaître un pic de frottement interne à une température comprise entre 370K et 550K et lié à la diffusion sous contrainte d'ions alcalins. Toutefois, plusieurs auteurs ont montré que le pic de friction interne à cette température serait dû à la présence simultanée d'ions alcalins, d'atomes d'oxygène non pontants et de groupement hydroxyles OH provenant de l'eau [62]. En effet, lors de l'élaboration des verres de phosphates, il se peut que des molécules d'eau se retrouvent piégées dans le réseau $[PO_4]$. L'eau dissoute dans le verre de phosphate n'existe que sous la forme de groupements P-OH libres. Cependant, en présence d'atomes d'oxygène non pontants, il s'établit entre eux et les groupement OH des liaisons hydrogène. Ce premier pic, apparu à la basse température, affiche une intensité assez faible par rapport aux autres pics de friction interne, ce qui montre la faible teneur en eau de notre verre de phosphate [62].

Deux pics plus larges ont été identifiés respectivement à $T=630K$ et $T=640K$. À des températures intermédiaires, la nature des pics de perte mécanique est jusqu'à présent un sujet de débat. Selon nous, ces pics se classifient comme des pics mixtes alcalin-alcalino-terreux qui s'attribuent à des interactions entre les oxydes de sodium et de calcium. Un quatrième pic de frottement interne plus intense a été observé vers la $T_g = 693K$, qui doit être associé à des mouvements importants des divers atomes constituant le verre. C'est une manifestation de la relaxation α mettant en oeuvre la quasi-totalité de la structure vitreuse. Le dernier pic est attribué à une forte perte viscoélastique ce qui explique sa forte dissipation mécanique.

En conclusion, dans le cas des verres contenant des quantités équimolaires d'alcalins et d'alcalino-terreux, chaque processus de relaxation est distingué par un pic de frottement interne qui reconduit à une chute importante de fréquence de résonance mesurée.

Les énergies d'activations des relaxations mécaniques présentées au sein du verre suite à une sollicitation mécanique, se calcule à partir de l'évaluation de l'écart énergétique entre deux modes vibratoires successifs (équation (1.15)).

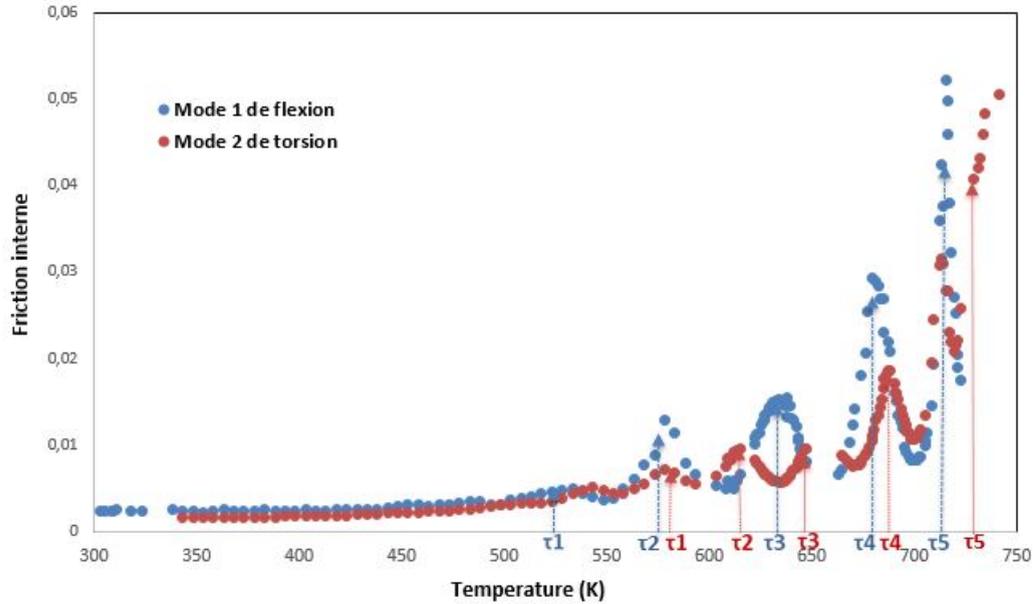


FIGURE 3.16 – Calcul des énergies d’activation à partir du déphasage des temps de relaxations des deux modes de vibration.

Les résultats de la caractérisation des différents temps de relaxation ainsi que les énergies d’activations des différentes relaxations déterminés à l’aide du modèle de Maxwell généralisé ont été regroupés dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Résultats analytiques de Maxwell généralisé du verre $NaCa(PO_3)_3$

Pic de friction interne	$1000/RT_{ij}$ ($\pm 0,02$) (mol/kJ)	$\ln(\tau_{ij})$ ($\pm 0,03$)	τ_{0i} ($\pm 0,25$) (s)	E_{A_i} ($\pm 0,25$) (kJ/mol)
τ_1 -Mode1 de Flexion	0,23	-11,52	14,51	12,99
τ_1 -Mode2 de Torsion	0,20	-11,83		
τ_2 -Mode1 de Flexion	0,21	-11,51	16,70	24,97
τ_2 -Mode2 de Torsion	0,19	-11,82		
τ_3 -Mode1 de Flexion	0,19	-11,49	27,50	84,43
τ_3 -Mode2 de Torsion	0,18	-11,81		
τ_4 -Mode1 de Flexion	0,18	-11,46	35,96	138,72
τ_4 -Mode2 de Torsion	0,17	-11,78		
τ_5 -Mode1 de Flexion	0,17	-11,44	44,07	194,01
τ_5 -Mode2 de Torsion	0,16	-11,76		

dont T_{ij} et τ_{ij} représentent respectivement la température du pic de friction interne ainsi que la valeur du temps de relaxation du i -ème temps de relaxation du j -ème mode de vibration, τ_{0i} et E_{A_i} sont respectivement le temps de relaxation initiale et l’énergie d’activation de la i -ème harmonique. On rappelle qu’un pic de friction interne est observé quand le temps de relaxation est égal à l’inverse de la fréquence. On a un pic de friction interne

à deux fréquences de résonance différentes, ce qui correspond à un temps de relaxation à deux températures différentes.

D'après l'étude menée sur les verres de métaphosphates alcalino-terreux et sur le $NaCa(PO_3)_3$, nous avons remarqué que la friction interne présente considérablement en dessous de la température de transition vitreuse, peut avoir un impact sur les fréquences mesurées, les modules élastiques calculés, ainsi que sur la température de transition vitreuse estimée. Dans le prochain chapitre, nous montrons comment nous pouvons savoir si la fréquence mesurée dans le cas des verres de métaphosphates est significativement réduite par la friction interne, et comment nous pouvons estimer la nouvelle fréquence naturelle afin de calculer les modules élastiques corrects, uniquement à partir des données fournies par la RFDA : la fréquence mesurée et la friction interne.

3.5 Discussion

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de porter l'attention sur la validité de l'application de la TEI pour étudier la relaxation structurale dans le verre. Il a été démontré que la dépendance du module d'Young peut être utilisé pour étudier le phénomène de transition vitreuse ainsi que la relaxation des verres de métaphosphates. De plus, les différentes relaxations du matériau peuvent être identifiées et analysées à partir des données de la friction interne, en fonction de la température. Sur la base des études théoriques et expérimentales, les constatations suivantes ont été révélées :

(1) Dans le cas des verres simple de métaphosphates de calcium, de barium et de strontium, on a trouvé une évolution similaire du module d'Young avec la température accompagnée par une chute drastique au niveau de la transition vitreuse.

(2) L'étude de l'évaluation de l'énergie d'activation apparente à travers la théorie de la cinétique de transition vitreuse et de la relaxation structurale, développée par Moynihan et Kissinger via la dépendance de la vitesse de chauffage à la température de transition vitreuse, a montré un accord des deux méthodes de calcul de l'énergie d'activation pour toute la famille de verre de phosphate. Le verre de $Ca(PO_3)_2$ présente une énergie d'activation apparente la plus élevée tandis que celle du verre de $Ba(PO_3)_2$, possède la moins élevée des énergies d'activation. On peut lier cette haute énergie d'activation du verre de $Ca(PO_3)_2$, à son faible ordre à longue distance, ce qui impose de fournir plus d'énergie pour déclencher une transition de phase.

(3) Les données relatives à la friction interne évoluent de manière très significative d'un verre à un autre et en fonction du traitement thermique appliqué, ce qui justifie notre intérêt à le modéliser avec des techniques analytiques afin d'extraire le plus d'informations. La modélisation des frottements internes du matériaux, a montré la présence des pics de frottement à des températures marquantes. Ces pics de friction interne se déplacent vers les hautes températures d'un mode de vibration vers le suivant avec la fréquence. Dans le cas d'un verre de métaphosphate simple, trois pics de friction interne ont été identifiés pour chaque mode de vibration. Un premier pic à basse température représentant la relaxation secondaire β avec une énergie d'activation la plus faible. Un deuxième pic de friction interne dans la zone de transition vitreuse avec une énergie d'activation plus

élevée que celle trouvée à plus basse température. Un énorme pic vers les plus hautes températures est aussi détecté qui correspond à la relaxation globale du réseau atomique. Dans le cas d'un verre de phosphate alcalin-alcalino-terreux, ou en d'autres termes, lors de l'ajout d'un alcalin (sodium) dans la composition précédente de verre de métaphosphate alcalino-terreux, nous avons constaté une différence dans les réponses mécaniques. Une température de limite T_{l-RFDA} du verre de phosphate avec sodium moins importante que celle sans sodium, par conséquent, une faible température de transition vitreuse. Ceci peut être expliqué par la basse rigidité de la structure qui s'expliquerait par les faibles liaisons transversales électrostatiques P-O. Ce type de verre mixte de $NaCa(PO_3)_3$ présente divers phénomènes de relaxation mécanique identifiés par la mesure des frottements internes du matériau.

(4) La friction interne du phosphate mixte Na-Ca a été interprété sur la base des différentes explications proposées pour l'effet alcalin alcalino-terreux mixte. Une corrélation directe a été proposée entre les pics de perte mécanique dus à la mobilité des ions alcalin-alcalino-terreux provoqués par la sollicitation et les différents phénomènes de relaxation. Chaque pic de frottement interne est accompagné par une chute apparente du module d'Young.

CHAPITRE 4

Modélisation viscoélastique des mesures de la RFDA
appliquée aux verres d'oxydes

Contents

4.1 Introduction	90
4.2 Analyse numérique des mesures de la RFDA	90
4.2.1 Détermination de la fréquence naturelle à partir de la RFDA	91
4.3 Verre sodocalcique	94
4.4 Verres de métaphosphates	98
4.5 Discussion	101

4.1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre 3, les modules élastiques sont calculés dans la plupart des études en supposant que les fréquences ne sont pas affectées par un éventuel effet de friction interne. Cependant, ce calcul est incorrect dès que les fréquences sont trop abaissées par la friction interne. D’après nos expériences sur la RFDA, nous avons constaté que certains échantillons de verre, particulièrement les verres de métaphosphates présentent des pics de friction interne multiples en fonction de la température avec une légère diminution de la fréquence (f_r) associée à cette friction interne (c’est-à-dire que les df_r/dT présentent des pics aux mêmes températures que les pics de friction interne). Notre problématique est de savoir si la fréquence de résonance mesurée est amortie ou proche de la fréquence naturelle et par la suite, de la recalculer dans le cas où la fréquence déterminée par la RFDA est plutôt amortie. D’autre part, ce chapitre sera consacré aux différentes analyses de caractérisations d’une variété particulière de verres, de comportements différents, à hautes températures à travers un modèle viscoélastique basé sur les résultats expérimentaux de la RFDA. Dans le cas du verre sodocalcique, la friction interne n’induit pas de chutes de fréquences significatives au-dessous de la T_g . Alors que dans le cas des verres de phosphates, de multiples pics de friction interne induisent de multiples chutes de fréquences.

4.2 Analyse numérique des mesures de la RFDA

Considérons un modèle de Maxwell généralisé permettant de décrire le comportement viscoélastique d’un verre. Pour un module d’Young et un jeu de temps de relaxation donnés τ_j (figure 4.2), on souhaite déterminer la progression en fonction de la température de ω_{di} et α_i en utilisant l’équation 4.1 :

$$E_L(s) = \sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j s}{1 + \tau_j s} \quad (4.1)$$

avec τ_j ($\tau_j \geq 0$) le temps de relaxation, ρ_j le paramètre qui décrit le poids du j -ème processus de relaxation tel que $\sum_{j=1}^N (\rho_j) = 1$, s est le variable de Laplace et E_L représente la transformation de Laplace-Carson de $\frac{E_R(t)}{E}$ (équation 4.2).

E_R , le module de relaxation en traction est défini comme :

$$E_R(t) = E \sum_{j=1}^N \rho_j \exp\left[-\frac{t}{\tau_j}\right] \quad (4.2)$$

Pour simuler les différents pics de friction interne observés dans le cas des verres d'oxydes alcalins, les ρ_j et les paramètres de l'équation (4.1), ont été défini comme suit : $\rho_1=0,1$, $\rho_2= 0,2$ et $\rho_3= 0,7$. Pour que les graphiques soient plus lisibles surtout au niveau des relaxations β et γ les constantes ρ_1 et ρ_2 sont choisis 10 fois plus grandes que leurs valeurs identifiées dans la littérature. Les paramètres de la dépendance en température sur les τ_j ont été bien choisis afin de reproduire de manière adéquate les différentes relaxations (α , β et γ).

4.2.1 Détermination de la fréquence naturelle à partir de la RFDA

La fréquence naturelle peut être calculé à partir de cette équation :

$$\omega_i = \sqrt{\frac{-(s_i)^2}{E_L(s_i)}} \quad \text{Avec :} \quad \text{Re}(s_i) = -\alpha_i, \quad \text{Im}(s_i) = \pm\omega_{di} \quad (4.3)$$

Mais pour le faire, il faut chercher tout d'abord E_L où plus précisément les τ_j et les ρ_j . La friction interne est exprimée en fonction de α_i et ω_i comme suit :

$$Q^{-1} = \frac{2\alpha_i}{\omega_i} \quad (4.4)$$

Puisque la fréquence naturelle ω_i n'est pas connue, il faut admettre l'hypothèse que :

$$Q^{-1} \simeq \frac{2\alpha_i}{\omega_{di}} \quad (4.5)$$

Généralement, le Q^{-1} est considéré comme équivalent à :

$$Q^{-1} \simeq \frac{E''(\omega_i)}{E'(\omega_i)} \quad (4.6)$$

Avec E'' est le module de perte et E' est le module de stockage, qui s'expriment en fonction du modèle de Maxwell généralisée comme suit :

$$E'(\omega_i) = E \sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j^2 \omega_j^2}{1 + \tau_j^2 \omega_i^2}, \quad E''(\omega_i) = E \sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j \omega_j}{1 + \tau_j^2 \omega_i^2} \quad (4.7)$$

Comme la fréquence naturelle ω_i est inconnue, nous nous basons donc sur l'hypothèse que :

$$\frac{2\alpha_i}{\omega_{di}} \simeq \frac{E''(\omega_{di})}{E'(\omega_{di})} \simeq \frac{\sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j \omega_{di}}{1 + \tau_j^2 \omega_{di}^2}}{\sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j^2 \omega_{di}^2}{1 + \tau_j^2 \omega_{di}^2}} \quad (4.8)$$

Par la suite, numériquement on peut tester les différentes approches retenues dans cette étude. Nous avons représenté dans la figure ci-dessous (figure 4.1) : l'évolution de $Q^{-1} = \frac{2\alpha_i}{\omega_i}$ comparée à celle de $Q^{-1} = \frac{2\alpha_i}{\omega_{di}}$, également la variation de $\frac{E''(\omega_i)}{E'(\omega_i)}$ comparée à celle de $\frac{E''(\omega_{di})}{E'(\omega_{di})}$

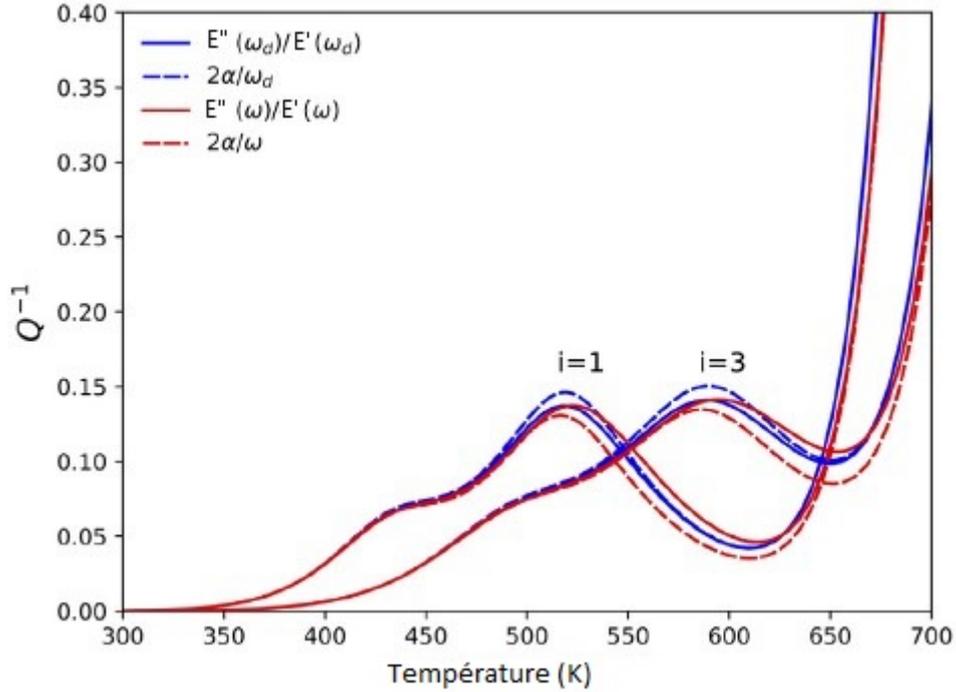


FIGURE 4.1 – Comparaison de la friction interne exacte $Q^{-1} = \frac{2\alpha_i}{\omega_i}$ en approchée $Q^{-1} = \frac{E''(\omega_{di})}{E'(\omega_{di})}$ et $\frac{E''(\omega_i)}{E'(\omega_i)}$ comparé à $\frac{E''(\omega_{di})}{E'(\omega_{di})}$ pour les deux modes de vibration 1 et 3.

D'après ce graphique, nous voyons que les deux courbes représentant $\frac{E''(\omega_{di})}{E'(\omega_{di})}$ et $\frac{2\alpha_i}{\omega_{di}}$ sont bien en phase, la température des pics extremum est identique pour les deux, même si la grandeur de $\frac{2\alpha_i}{\omega_{di}}$ est légèrement surestimée. Par conséquent, nous prouvons que l'hypothèse de l'équation (4.8) est une bonne approximation. Alors que celle de l'équation (4.6) est plus éloignée de la réalité. Suite à cette étude, nous pouvons maintenant ajuster le Q^{-1} à partir de l'hypothèse (4.8) calculée avec la fréquence amortie pour déterminer les valeurs de τ_j et ρ_j . Par la suite, ces paramètres seront injectés dans l'équation (4.3) pour trouver finalement la fréquence naturelle ω_i .

On utilise par simplicité la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli, et on choisit un module d'Young à 0K et une dimension de poutre telle que, les pulsations de résonance en flexion soient : $\omega_1 = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ à 0K ($\omega_2 = 2,7565 \text{ rad.s}^{-1}$ et $\omega_3 = 5,4039 \text{ rad.s}^{-1}$).

On choisit que l'évolution en température des temps de relaxation, suit une décroissance d'Arrhenius. En effet, la loi de VFT n'a pas été adopté car elle diverge (donne un temps de relaxation infinie à une température non-nulle). Quant à l'évolution du module d'Young en fonction de la température, cette dépendance a été choisie afin de reproduire le comportement caractéristique des verres inorganiques au cours de la chauffe avec une chute rapide au-delà de T_g .

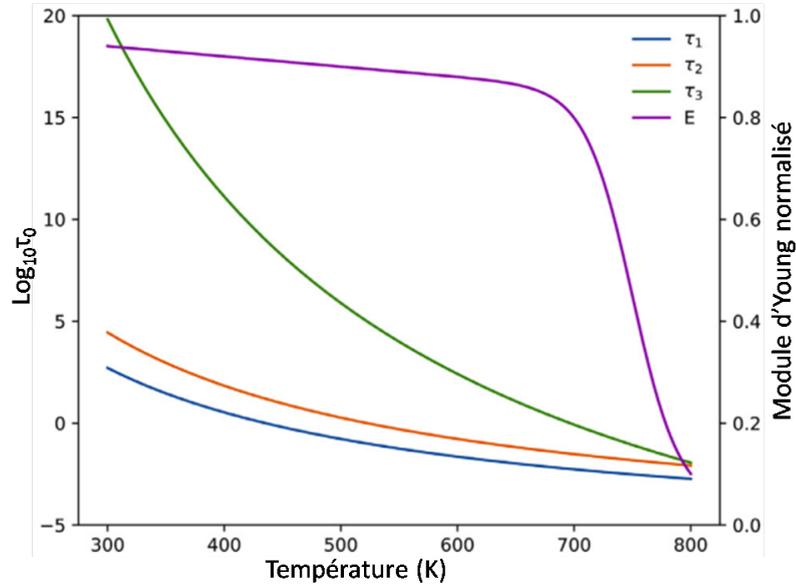


FIGURE 4.2 – Évolution à droite du module d'Young (normalisé avec sa valeur à 0K) et du temps de relaxation à gauche employés pour la simulation

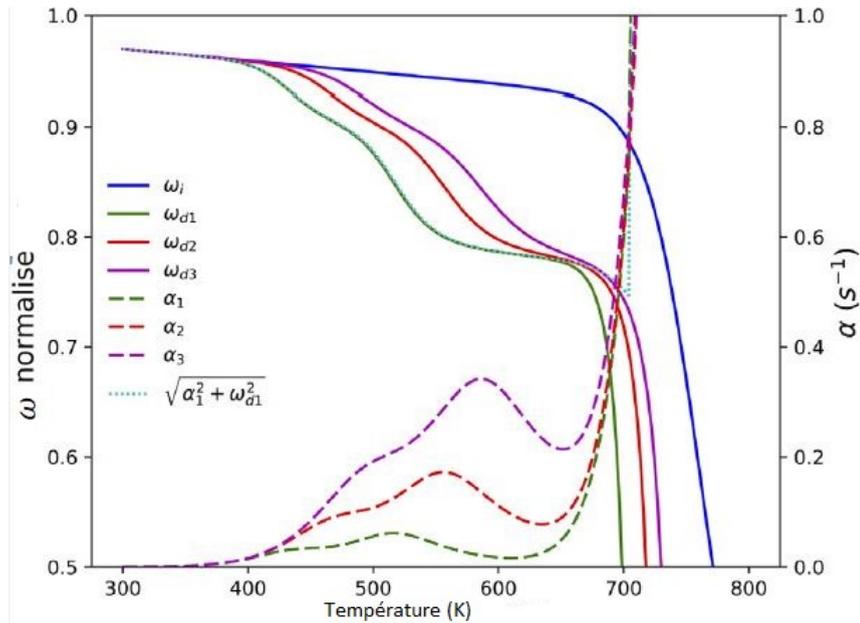


FIGURE 4.3 – Axe à gauche : les fréquences naturelles ω_i normalisées avec ses valeurs à 0K et les fréquences amorties ω_{di} de la i -ème mode de flexion. Les trois modes de flexion ont la même fréquence naturelle normalisée. Les courbes pointillées correspondent à α (courbes croissantes)

À partir du graphe 4.3, nous remarquons que ω_i et \sqrt{E} ont une tendance similaire. α_i montre schématiquement la présence de 3 pics à des températures où $\tau_j=1/\omega_i$ (les pics sont

convolués). La position des pics se déplace d'un mode de vibration à un autre en augmentant la température. À partir de ce décalage on peut estimer les énergies d'activations pour chaque temps de relaxation comme nous l'avons discuté précédemment.

En revanche, les ω_{di} subissent une baisse significative à chaque fois qu'un pic de friction interne se produit. Les chutes ne se produisent pas à la même température pour chaque mode, car chaque mode réagit avec sa propre fréquence : les égalités $1/\tau_j = \omega_i$ ne sont pas atteintes aux mêmes températures.

Une petite vérification peut également être mise en place dans notre investigation, en exploitant l'équation (4.2) pour $N=1$ que l'on remplace dans l'équation (4.1), nous trouvons alors la relation connue du modèle de Maxwell :

$$\omega_i = \sqrt{\alpha_i^2 + \omega_{di}^2} \quad (4.9)$$

Nous souhaitons savoir si cette relation peut être appliquée même en présence de plusieurs pics de friction interne. En traçant, les différentes réponses de ω_1 , calculé à partir de l'équation simple de Maxwell en utilisant la α_1 et ω_{d1} , on les a comparé avec la valeur attendue ω_1 . On note que cette relation ne fonctionne pas.

Par conséquent, nous pouvons déduire que la RFDA nous permet de déterminer les α_i et les ω_{di} et rien d'autre. En effet, en utilisant cette équation : $\omega_i = 2\pi f_i = K_i^2 \sqrt{E}$, avec K_i est la i -ème solution de l'équation $\cos K_i \cosh K_i = 1$, nous aurions obtenu 3 "modules d'Young" différents, un par mode mesuré, ce qui n'est pas correcte. Donc, c'est la première manière de s'apercevoir que les fréquences mesurées sont affectées de manière non négligeable par la friction interne. La question est donc : comment peut-on estimer le "vrai " module d'Young d'après la ou les fréquences mesurées ?

4.3 Verre sodocalcique

Ce verre a la particularité d'avoir peu de fluctuation de fréquences mesurées par RFDA. La géométrie du verre choisi était rectangulaire de dimension : $75,32 \pm 0,02 \times 20,24 \pm 0,02 \times 2,88 \pm 0,02 \text{ mm}^3$, avec une masse volumique à température ambiante égale à $2,50 \pm 0,01 \text{ g. cm}^3$.

Comme le montre la figure 4.4, les fils de support en PtRh ont été placés aux nœuds du premier mode de flexion afin d'obtenir les 5 premières fréquences de résonance, dont 3 correspondent à la flexion et 2 à la torsion.

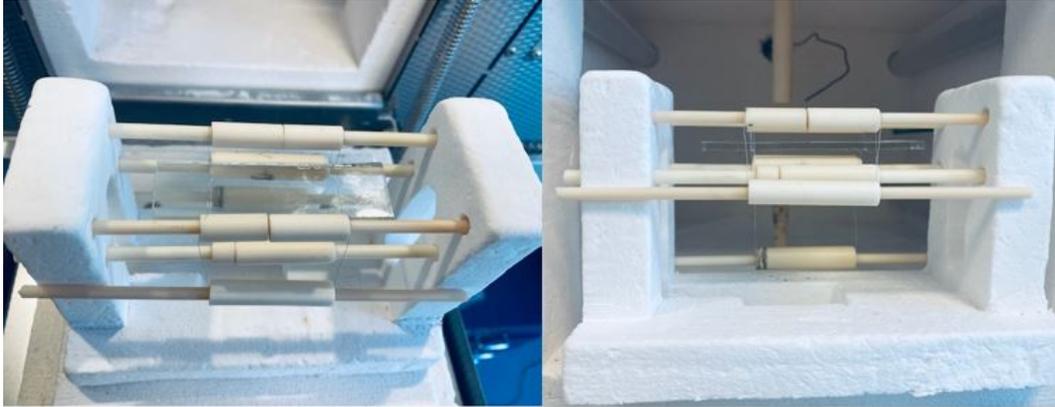


FIGURE 4.4 – Les deux vues de la configuration expérimentale des verres sodocalciques pour les mesures par la technique d'excitation par impulsion

Les modules élastiques ont été mesurées par échographie ultrasonore, de manière à prédire les fréquences mesurées en RFDA, en utilisant la méthode des éléments finis. À travers cette technique nous avons réussi à caractériser à température ambiante une valeur du module d'Young égale à $E = 71,5 \pm 0,5$ GPa, un coefficient de Poisson de valeur $0,21 \pm 0,01$ et un module de cisaillement $= 29,5 \pm 0,5$ GPa.

Une étude par éléments finis donc a été menée au moyen d'une simulation numérique 3D avec des éléments cubiques de tailles identiques à 8 noeuds avec une totalité de 486416 noeuds. Comme résultats, nous avons pu calculer les fréquences de résonance, les coefficients : γ_i (γ_{Ei} pour le mode en flexion où $\omega_i = \gamma_{Ei} \sqrt{E}$ et $\gamma_{\mu i}$ pour le mode en torsion où $\omega_i = \gamma_{\mu i} \sqrt{\mu}$) et le module d'Young correspondant qui sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

TABLE 4.1 – Les 5 premiers modes de vibration du verre sodocalcique à température ambiante, avec leurs fréquences expérimentales, les fréquences calculées par éléments finis FEA, γ_i calculer à partir de FEA pour chaque modes et le module d'Young déduit à partir des fréquences expérimentales de flexion et le correspondant module de cisaillement μ . Les γ_i sont calculés à partir des éléments finis, les modules d'après ces γ_i et les fréquences mesurées.

Mode	i	f exp (± 1 Hz)	f FEA (Hz)	$\gamma_i(\text{s} \cdot \sqrt{\text{GPa}})^{-1}$	E ou μ ($\pm 0,1$ GPa)
Flexion	1	2799	2795	330	71,9
Torsion	1	6243	6220	1153	29,3
Flexion	2	7681	7653	905	72,2
Torsion	2	12907	12830	2378	29,6
Flexion	3	14921	14839	1755	72,4

Un petit écart du module d'Young a été remarqué d'un mode de vibration à un autre, ce qui peut être simplement lié à l'incertitude de la taille de l'échantillon. La variation des fréquences mesurées en fonction de la température est présentée dans le graphe ci-dessous.

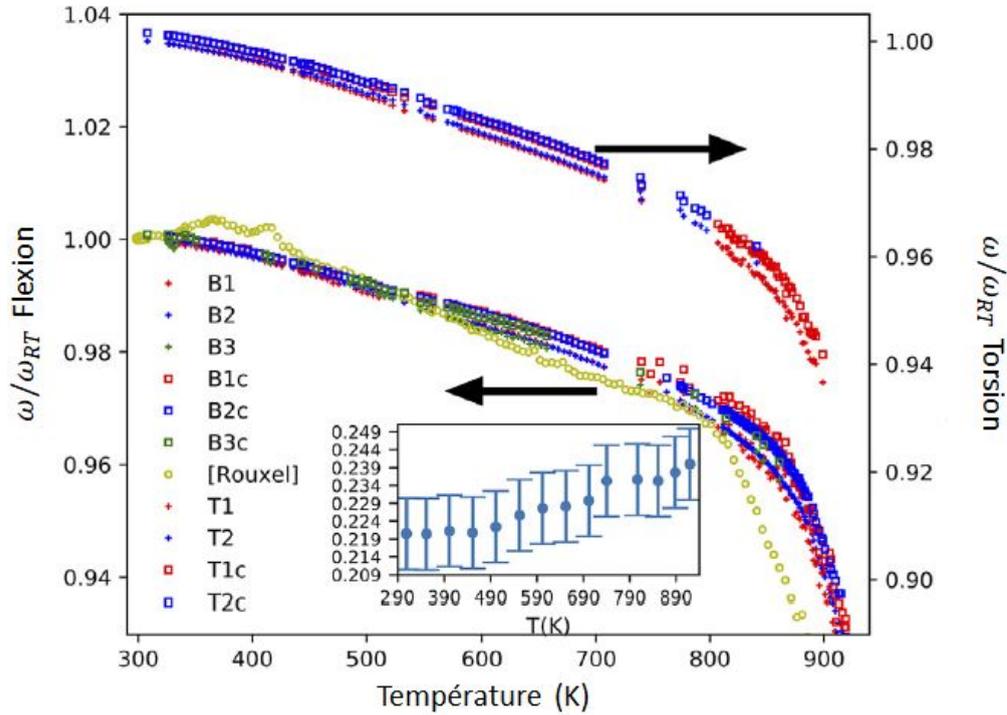


FIGURE 4.5 – Évolution de la pulsation (normalisée par les pulsations à température ambiante) en fonction de la température des deux modes de vibration : Flexion et torsion : B_i pour le i ème mode de flexion (courbes du bas), T_i pour le i ème mode de torsion (courbes du haut), B_{ic} et T_{ic} sont les fréquences calculées non-amorties et normalisées respectivement pour les modes de flexion et de torsion. La variation du coefficient de Poisson, calculée à partir du premier mode de flexion et de torsion, est insérée dans la figure. La racine carrée du module d'Young normalisé mesuré par Rouxel et Sangleboeuf [16] est également présentée : mesures par ultrasons, avec une configuration en mode barre-longue, à 300 kHz, sous atmosphère d'azote .

D'après ce graphe, on remarque que l'évolution des fréquences normalisées est identique pour les deux modes de vibration. En effet, la température de chute des fréquences est identique pour chaque mode (au dessus de 800K). La baisse de fréquence correspond dans le cas des verres sodocalcique à une diminution du module élastique comme montré par la courbe de Rouxel [16].

La différence entre les deux courbes de fréquences de flexion et de torsion est attribuée à la dissimilarité de la dépendance en température du module d'Young et du module de cisaillement. En effet, cette différence est due à une augmentation grossièrement linéaire du coefficient de Poisson de 0,015 entre 300 et 920 K.

Dans le cas des verres sodocalcique, la correction de la fréquence amortie en fréquence naturelle n'est pas essentielle puisque toutes les fréquences de résonance fournissent quasiment le même module d'Young à chaque température. Néanmoins, il nous a semblé essentiel de tester la capacité de notre modèle viscoélastique (décrit en détail dans la section 4.2.1) à prédire la fréquence naturelle à partir de la fréquence amortie afin d'évaluer si il ne

surestime pas la correction nécessaire.

Les mesures de α sont présentées dans la figure 4.6.

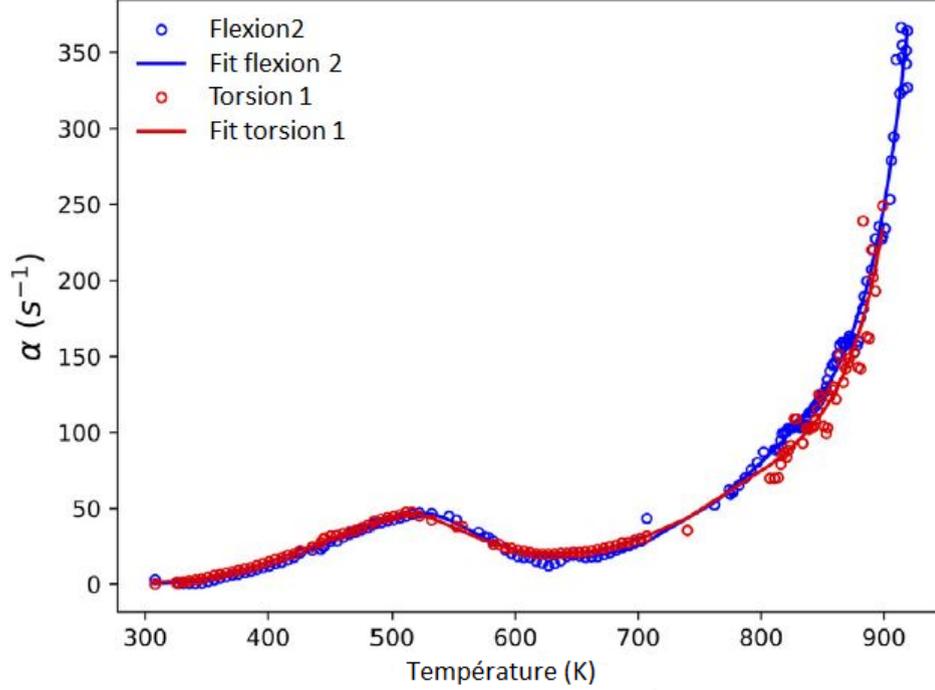


FIGURE 4.6 – Évolution de la variation de α en fonction de la température du verre sodocalcique pour le deuxième mode de flexion et le premier mode de torsion.

Nous avons choisi de représenter ces deux modes de vibration, puisque leurs mesures étaient les meilleures en terme de bruits et d'amplitudes. En se basant sur le modèle viscoélastique de Wiechert, avec $N = 4$ termes dans le modèle, nous avons pu ajuster le α mesuré à l'aide de cette équation :

$$\alpha(T) = \frac{\omega_d(T)}{2} \frac{\sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j(T) \omega_d(T)}{1 + \tau_j(T)^2 \omega_d(T)^2}}{\sum_{j=1}^N \rho_j \frac{\tau_j(T)^2 \omega_d(T)^2}{1 + \tau_j(T)^2 \omega_d(T)^2}} \quad (4.10)$$

Dont l'expression du temps de relaxation est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\tau_j(T) = \tau_{j0} \exp\left(\frac{E_{0j}}{RT}\right) \quad (4.11)$$

Les mesures de α des deux modes ont été ajustés avec les mêmes paramètres regroupés dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Les paramètres d’ajustement de α pour le verre sodocalcique.

j	$E_a(KJ/mol)$	$-\log_{10}(\tau_0)$	ρ
1	58	10,4	0,003
2	34	8,5	0,002
3	68	8,8	0,008
4	203	14,3	0,987

Grâce à ces paramètres, nous avons réussi à déterminer la relaxance E_L et s_i à chaque température permettant d’identifier la fréquence non amortie ω_i à partir de l’équation (1.12) pour chaque mode et de calculer par la suite les modules élastiques correspondants. Comme le montre la figure (4.5), dans le cas du verre sodo-calcique, la correction est minimale. Ceci illustre donc que notre modèle ne surestime pas la correction nécessaire des pulsations amorties.

4.4 Verres de métaphosphates

Nous entamons dans cette partie le comportement d’un verre de métaphosphate suite à une excitation par impulsion qui va être modélisé ensuite avec notre modèle viscoélastique afin de corriger les résultats expérimentaux : déduire les fréquences naturelles d’après les fréquences mesurées.

Le type de verre choisi est le verre $NaCa(PO_3)_3$. Ce verre a été passé à la RFDA avec une géométrie rectangulaire spécifique de dimension : $35,74 \pm 0,02 \times 13,91 \pm 0,02 \times 4,96 \pm 0,02 \text{ mm}^3$, et une masse volumique à température ambiante égale à $2,60 \pm 0,01 \text{ g. cm}^3$. Le verre a subi un traitement thermique classique : chauffe-refroidissement à une vitesse de 5K/min durant lequel on a mesuré les deux premières fréquences de flexion et de torsion à des fréquences de résonance respectives de : 16653 Hz et 23836 Hz à température ambiante. Le reste des fréquences détectées avaient un signal trop faible.

Dans la suite de notre analyse, nous sommes concentré seulement sur les fréquences de torsion puisque les fréquences des deux modes avaient la même allure en fonction de la température. Sur la figure (4.7), les résultats de cette mesure sont représentés.

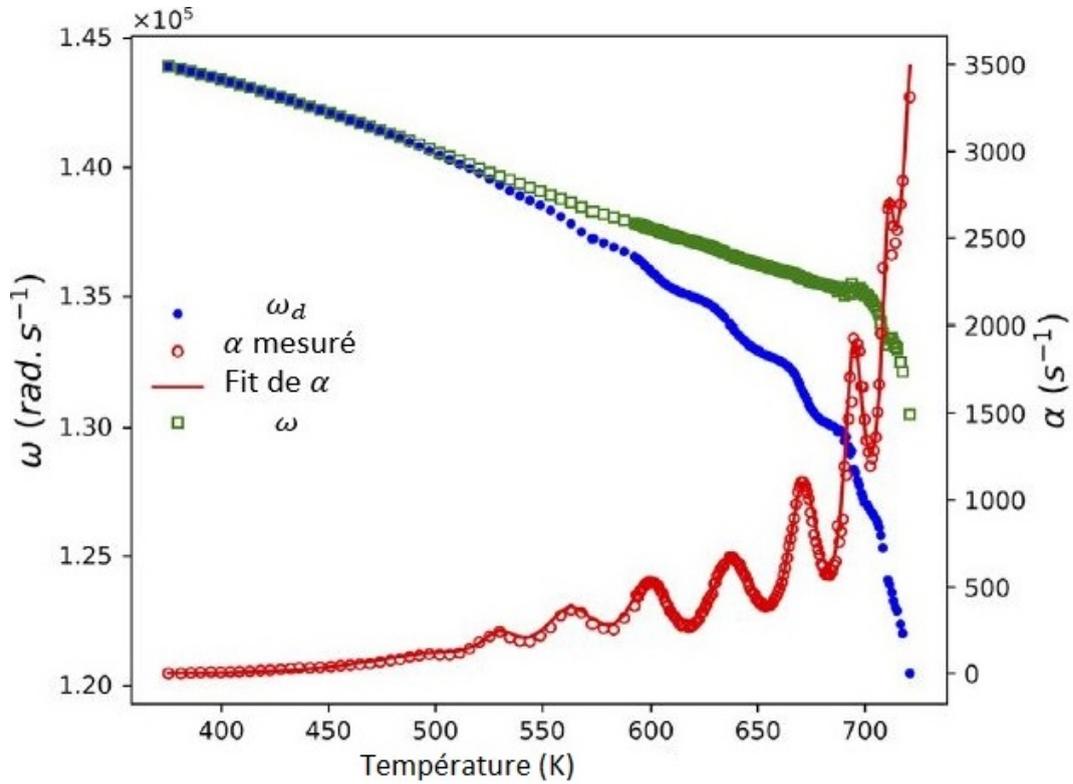


FIGURE 4.7 – Évolution de la pulsation mesurée (ω_d), de la pulsation non-amortie (ω) et du α mesuré et ajusté en fonction de la température pour le premier mode de torsion du verre $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$.

Comme on peut le remarquer, l'évolution de la fréquences mesurée révèle la présence d'oscillations qui apparaissent au moment de la manifestation d'un pic de friction interne. Dans le cas du verre de $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$, on peut identifier numériquement la présence de 9 pics de friction interne entre 475K et 750K. Cependant, dans la partie 3.4.2, on a dévoilé expérimentalement la présence que de 5 pics de friction interne, ce qui prouve l'intérêt de la modélisation numérique. L'origine physique de ces pics est attribuée aux mobilités des ions hydroxydes et à leurs interactions avec Na^+ et Ca^{2+} également lié aux mécanismes de relaxation mécanique. Cependant, avec cette fréquence amortie, nous ne pouvons ni identifier la température de transition vitreuse ni calculer le module d'Young. C'est pourquoi, nous allons utiliser notre méthode pour calculer la fréquence non amortie. Admettant que le modèle viscoélastique associé à ce verre est un modèle de Wiechert avec $N = 9$ cellules correspondant à 9 pics, nous ajustons dans ce cas le α mesuré a travers l'équation (4.8). Pour trouver le meilleur ajustement possible des données expérimentales, nous avons utilisé les paramètres identifiés dans le tableau 4.3.

TABLE 4.3 – Les paramètres d'ajustement de α pour le verre $NaCa(PO_3)_3$.

j	$E_a(kJ/mol)$	$-\log_{10}(\tau_0)$	ρ
1	66	12	0,003
2	330	38	0,004
3	235	27	0,010
4	330	34	0,014
5	343	33	0,018
6	586	51	0,028
7	1047	84	0,041
8	1737	133	0,031
9	323	27	0,851

Quelques paramètres indiquent clairement que la loi d'Arrhenius n'est pas la meilleure pour ajuster les données, ce qui apparaît dans certaines valeur de τ_0 qui n'ont pas de sens physique, mais une fois encore la VFT divergerait. À travers le modèle de Wiechert, nous avons pu ajuster les données expérimentales afin de déterminer les différentes énergies d'activation de chaque pic de friction interne (figure 4.8).

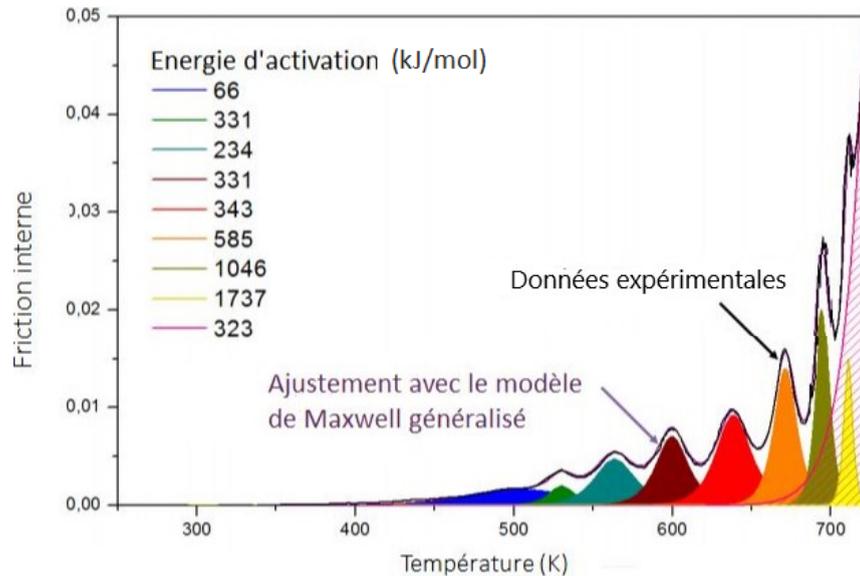


FIGURE 4.8 – Identification des énergies d'activations à partir des résultats de la RFDA.

Une fois tous les paramètres identifiés, la fréquence non-amortie est déterminée en utilisant l'équation (4.3). La figure (4.7) montre plus en détails les résultats. Il est intéressant de remarquer que toutes les petites chutes de la fréquence amortie ont disparu dans le cas de la fréquence non amortie calculée. Cette observation est bien celle attendue. Cependant, à une température égale à 685K une forte chute de la fréquence naturelle a lieu et n'a pas été éliminée par notre correction. L'explication simple, est que ce pic est la transition vitreuse de notre verre qui devrait se situer autour de 670-700K.

On peut aussi faire l'hypothèse que la fréquence amortie (mesurée) donne le module de

stockage : $\omega_{di} = \gamma_i^2(\sqrt{G'(\omega_{di})})$. En partant de l'équation (4.7) et rappelant que la fréquence de départ est une fréquence de torsion, nous remplaçons ainsi tous les termes liés au module d'Young par les termes relié au module de cisaillement : E par μ , E_R par G, E' par G' , E'' par G'' . On obtient alors l'équation du module de cisaillement :

$$\mu(T) = [\gamma^2 \sum_{i=1}^9 \rho_j \frac{\tau_j(T)^2}{1 + \omega_d(T)^2 \tau_j(T)^2}]^{-1} \quad (4.12)$$

Cette équation, dont les termes sont tous connus, trouvée soit à partir des résultats expérimentaux soit par ajustement, nous offrons une deuxième manière de détermination des modules à coté de celle de l'équation (4.3).

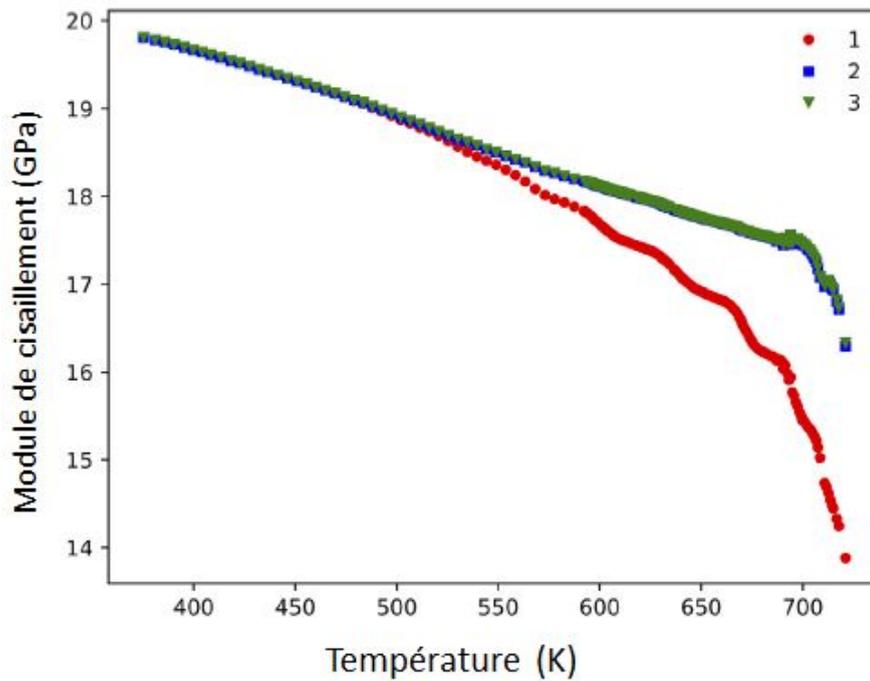


FIGURE 4.9 – Évolution du module d'élasticité en cisaillement : (1) : fourni directement à partir de la RFDA (2) : en appliquant $\omega = \gamma \sqrt{\mu}$ avec ω la pulsation naturelle calculée, (3) : admettant que $\omega_d = \gamma \sqrt{G'(\omega_d)}$ avec G' est l'équivalent de E' en cisaillement.

Comme le montre la Figure 4.9, ces deux méthodes (équations (4.12) et (4.3)) sont très similaires, et on peut utiliser toutes les deux pour trouver le module d'élasticité.

4.5 Discussion

Les fréquences mesurées par RFDA sont de l'ordre du kHz, ce qui correspond à des temps caractéristiques de l'ordre de 1ms, bien inférieurs au temps de relaxation d'un verre autour de sa transition vitreuse, autour d'une centaine de secondes.

De ce fait, nous pouvons penser que la RFDA est une technique appropriée pour les mesures des modules élastiques de la plupart des verres oxydés à des températures au-

tour et au delà de la transition vitreuse, car elle n'est pas significativement affectée par les pertes mécaniques. Néanmoins, à des températures faibles, la friction interne dans de multiples verres d'oxydes est assez importante du fait des relaxations β et γ , ce qui augmente la différence entre les fréquences non amorties et amorties. Dans notre cas, l'effet de la relaxation à faible température se manifeste par une petite chute de la fréquence mesurée, survenant lorsque la friction interne associée à cette relaxation atteint son maximum. Ces pics de friction interne peuvent être réellement détectable qu'à des conditions de mesure de hautes qualités. Expérimentalement, beaucoup de données doivent être prises en considération afin d'assurer une bonne qualité des résultats. La mesure simultanée de multiples fréquences, de multiples modes de déformation, avec de bonnes intensités et une bonne modélisation de la friction interne n'est pas une tâche très évidente, plutôt empirique, dépendant ainsi de la géométrie et de la composition de l'échantillon, de l'endroit où l'échantillon est impacté et de la position choisie pour les fils. En effet, le rôle des fils et de la position du point d'impact de l'échantillon sur l'amplitude du signal, pour tous les modes où les fils ne sont pas à leurs nœuds de vibration, ou lorsque l'échantillon n'est pas frappé à leur anti-nœud, n'est pas clairement défini ni étudié.

La géométrie d'échantillon pour le verre sodocalcique a été sélectionnée après divers tests sur 21 géométries d'échantillon, car elle représentait le plus grand nombre de modes avec des signaux de bonne qualité. Pour le verre phosphaté, nous ne sommes pas parvenus à avoir de beaux signaux sur de nombreux modes.

Précédemment, nous avons mis l'accent sur le calcul des propriétés viscoélastiques des verres à partir des mesures de la friction interne suite à une excitation mécanique par la RFDA. Cependant, dans notre cas, les mesures de temps de relaxation, mentionnés dans le tableau (4.2), ne correspondent pas vraiment à la viscosité d'équilibre attendue du verre sodocalcique.

En effet, la contribution majeure de la viscosité, ($\eta = \eta_0 \exp E_a/RT$), avec $\eta_0 = 2.91 \times 10^{-24}$ Pa.s et $E_a = 571$ kJ/mol [63] produirait un pic d'amortissement au-delà de la température de la transition vitreuse (état d'équilibre). La viscosité ne pourrait se mesurer qu'à partir de la friction interne bien au-delà de la T_g , à une température où il n'est plus accessible.

Wang et al. [54] ont réussi à déterminer la viscosité des verres borosilicatés et de chalcogénures à partir de la friction interne. Cependant, dans leurs cas ils n'ont caractérisé qu'un seul pic de friction interne sur toute la plage de température étudiée. Ce qui nous laisse penser que la présence des relaxations β et γ empêche la détermination de la viscosité à partir de la friction interne.

Le phénomène de la transition vitreuse peut être suivi en fonction de l'évolution du module d'Young. Cependant, dans le cas de la RFDA la forte diminution du module marquant la T_g se produit à $T > 850$ K, alors que les mesures ultrasoniques effectuées sur le même verre à des fréquences de l'ordre de 300kHz, produites par Rouxel et Sangleboeuf [16], indiquent une forte diminution à $T \simeq 820$ K. Toutefois, à des températures inférieures à T_g , les mesures se confondent.

Sur la figure 4.6, on a ajusté l'amortissement avec 4 pics, alors qu'il ne semble n'y en avoir que 2 : ce sont des pics convolués. Dans le cas du verre $(NaCa(PO_3)_3)$, les pics

de friction interne sont tous bien déconvolués (avec $N=9$ cellules pour 9 pics). Le fait d'avoir des situations où la totalité des pics de friction interne n'est pas convoluée, n'est absolument pas inhabituel, et cela dépend uniquement, pour une composition donnée du verre, de sa géométrie. En effet, c'est la géométrie qui définit les fréquences de résonances de l'échantillon et ce sont les fréquences qui vont faire que les pics seront convolués ou pas. Deux processus de relaxation avec différents τ_{0i} et E_{ai} (équation (4.3)) produiront des pics que lorsqu'ils possèdent un temps de relaxation très proche de l'inverse de la pulsation naturelle de l'échantillon.

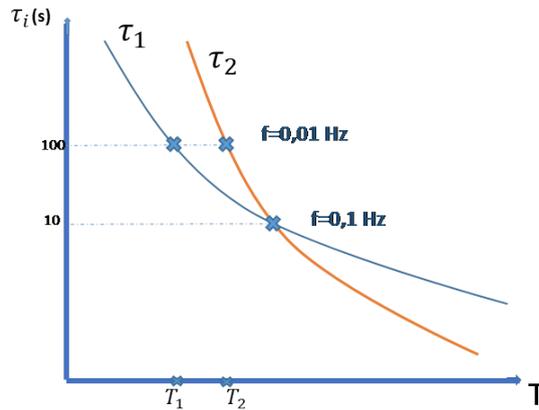


FIGURE 4.10 – Représentation d'une évolution de deux temps de relaxation en fonction de la température.

Dans la figure 4.10, on a pris l'exemple d'une fréquence de résonance de 0,01 pour laquelle on trouve deux-temps de relaxations égales à 100s et qui correspondent à deux températures différentes et dans ce cas tous les pics seront déconvolués. Pour une fréquence de 0,1 Hz, un seul temps de friction interne seront convolués.

La sensibilité des propriétés mécaniques à la température et à la vitesse de chauffe/refroidissement n'est pas prise en compte dans la méthode de correction de pulsation amortie que nous proposons. Pourtant, sous la transition vitreuse, le verre est dans un état hors équilibre, donc son module élastique et le temps caractéristique de relaxation dépendent considérablement de la vitesse de chauffe ou de refroidissement. Bien entendu, tous les résultats présentés dans notre analyse sont en réalité dépendants de l'histoire thermique. Mais, ce que nous voulons souligner, c'est que la technique pour éliminer l'effet de la friction interne ne nécessite pas de prendre en compte cette dépendance pour fonctionner correctement.

En contrepartie, nous ne sommes pas sur de pouvoir extraire des paramètres physiquement fiables de l'ajustement utilisé avec notre modèle. C'est pourquoi, nous aurions besoin d'utiliser des paramètres d'ajustement différents pour chaque vitesse de chauffage ou de refroidissement. Tout ce dont nous avons réellement besoin pour appliquer notre méthodologie, est un modèle viscoélastique qui reproduit la friction interne à une vitesse de chauffage ou de refroidissement donnée, même s'il ne restitue pas toute la physique sous-jacente. En d'autres termes, tous les paramètres d'ajustement trouvés ici ne doivent

sans doute être considérés que comme des paramètres d'ajustement et rien d'autre.

De même, si notre étude montre que les fréquences mesurées ne permettent pas toujours de déterminer un module élastique, elle montre également qu'elles permettent de déterminer les modules de stockage aux fréquences amorties. Par conséquent, la RFDA est également une méthode permettant de déterminer les modules de perte et de stockage à des fréquences relativement élevées, par rapport à la DMA (des fréquences de résonances de l'ordre de 0,1-100Hz), et constitue une méthode complémentaire à la DMA ou encore à la technique de Brillouin.

CHAPITRE 5

Modèle de TNM pour l'ajustement et la prédiction du comportement en relaxation des verres par RFDA

Contents

5.1	Introduction	106
5.2	Variation des paramètres de TNM	107
5.3	Procédure expérimentale : Recherche de profils de vieillissement adéquat	110
5.4	Application du modèle de TNM sur le verre sodo-calcique	112
5.4.1	Détermination expérimentale de Δh^*	112
5.4.2	Paramètres de TNM du verre Sodo-calcique	114
5.4.3	Prédiction de l'évolution du module d'Young via le modèle de TNM	118
5.4.4	Prédiction des réponses mécaniques de RFDA via le modèle de TNM	119
5.5	Application du modèle de TNM sur le verre de $Ca(PO_3)_2$	122
5.6	Application du modèle de TNM après l'ajout de sodium à la composition du verre $Ca(PO_3)_2$	126
5.7	Limitation du modèle de TNM	128
5.8	Discussions	131

5.1 Introduction

Le comportement lors de la relaxation structurale des matériaux amorphes est plus souvent analysé via des modèles phénoménologiques, étant donné que leur flexibilité permet une représentation appropriée des caractéristiques de relaxation les plus fondamentales de non-linéarité, non-exponentialité, et de simplicité/complexité thermorhéologique.

En effet, il est bien établi que la relaxation dans la région de transition vitreuse ou dans le domaine vitreux est non-linéaire et non-exponentielle. La non-exponentialité est illustré par l'effet mémoire du matériau dans lequel sa relaxation dépendra de son histoire thermique à partir d'un certain état initial. Cette approche a été discutée en profondeur par Goldstein et est illustrée par les études expérimentales de Ritland [34] sur le verre borosilicaté. En ce qui concerne la non-linéarité, ce caractère est indiqué par l'asymétrie de la relaxation suite à des écarts par rapport à l'équilibre [64].

Le modèle de TNM "Tool Narayanaswamy Moynihan" est l'un des modèles multiparamétriques qui tient en compte ces deux effets caractéristiques de la relaxation structurale. Ce modèle a prouvé une efficacité importante à décrire la relaxation des matériaux pour beaucoup de conditions. Le présent modèle s'adapte bien aux résultats expérimentaux obtenus en suivant l'évolution des propriétés du matériau après un changement graduel de la température. De plus, il permet de prédire les propriétés physiques du verre soumis à des histoires température-temps arbitraires et complexes. Il pourrait être également utile dans la mise au point de procédure de traitement thermique, particulièrement le recuit [65].

L'objectif de cette étude est de démontrer comment le modèle de TNM peut être utilisé pour modéliser la relaxation structurale des différents verres de métaphosphates et du verre sodo-calcique. Étant donné que ce modèle prend en compte la structure du

système, cette approche met en évidence la corrélation entre la réponse mécanique, la relaxation structurale et la transition vitreuse.

5.2 Variation des paramètres de TNM

Au cours de notre étude, nous allons déterminer la relation entre la caractérisation multiparamétrique du modèle de TNM avec l'effet de mémoire et notamment associer le paramètre de non-linéarité x aux forces d'interactions intermoléculaires afin de décrire au mieux la structure hors-équilibre du verre.

Le modèle de TNM possède quatre paramètres indépendants :

- Le facteur pré-exponentiel τ_0 .
- Le paramètre de non-exponentialité β .
- L'énergie d'activation apparente de la relaxation structurale Δh^* .
- Le paramètre de non-linéarité x .

Afin d'étudier l'influence de chaque paramètre du modèle sur l'évolution du comportement physique du verre au cours d'une variation de température, nous avons choisis d'investiguer l'effet des paramètres de TNM sur la variation de la capacité calorifique C_p pour un cycle de refroidissement-chauffage. Les variations du paramètre de non-exponentialité β (équation 5.1), du paramètre de non-linéarité x (équation 5.2), de l'enthalpie d'activation Δh^* (équation 5.2), et du facteur pré-exponentiel τ_0 (équation 5.2) ont été étudiées.

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (5.1)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \exp\left[x \frac{\Delta h^*}{RT(t)} + (1-x) \frac{\Delta h^*}{RT_f(t)}\right] \quad (5.2)$$

Le modèle de TNM est au départ conçu pour faire le lien entre la capacité calorifique à pression constante C_p et la température fictive, puisque la T_f ne peut pas être déterminée facilement à travers la DSC. En rappelant que :

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (5.3)$$

On peut ainsi montrer en se basant sur les travaux de M.A Debolt [66], que :

$$C_p(T, T_f) = \frac{dT_f}{dT} \Delta C_p + C_{pg}(T) \quad (5.4)$$

Où C_{pg} est la capacité calorifique à l'état vitreux, $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pg}$ avec C_{pl} la capacité calorifique à l'état du liquide surfondu. Si on discrétise le temps dans cette équation, on trouve au pas de temps t_n :

$$C_p(t_n) = \frac{T_f(t_n) - T_f(t_{n-1})}{T(t_n) - T(t_{n-1})} (C_{pl}(T_n) - C_{pg}(T_n)) + C_{pg}(T_n) \quad (5.5)$$

Par la suite, connaissant C_p expérimentalement pour tout instant t , on peut déduire numériquement la température fictive et les paramètres du modèle de TNM.

La qualité de la modélisation et de la prédiction de l'évolution des propriétés d'un verre dépend de l'exactitude et de la précision de la détermination des paramètres de TNM. Le premier paramètre τ_0 représentant le temps caractéristique de la relaxation a été défini dans la partie 1.3.2.1. Le paramètre sans dimension β est une mesure directe de la non-exponentialité ou, de manière équivalente, de l'ampleur de la distribution des temps de relaxation [67]. Des valeurs faibles de β correspondent à une forte non-exponentialité. Les effets calculés numériquement par Python de β sur la capacité calorifique C_p , pendant un cycle de chauffage/refroidissement d'un verre de phosphate de silicium, sont représentés dans la figure 5.1. Les autres paramètres ont été fixés à $x=0,416$, $\Delta h^*=36,4 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ et $\ln(\tau)=-30,3$. Cette figure montre que les pics de C_p sont asymétriques avec un plateau commun à haute température. On constate également qu'avec l'augmentation de β , l'intensité du pic augmente, qui correspond à une C_p maximale, alors que sa température T_{limite} décroît.

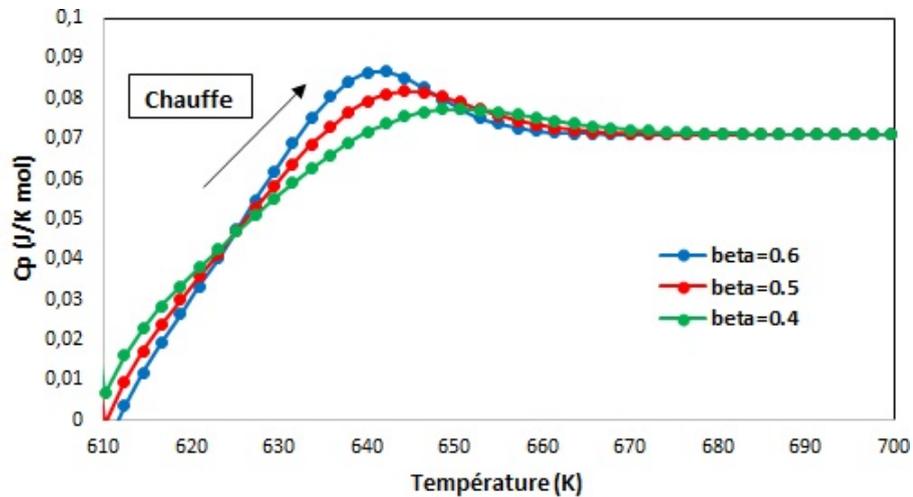


FIGURE 5.1 – Calcul de l'effet du paramètre de la non-exponentialité sur le développement des pics de la chaleur spécifique en fonction de la température au cours d'un refroidissement à partir d'une température au-delà de la T_g .

En ce qui concerne l'énergie d'activation apparente, l'effet de la variation de Δh^* sur l'évolution de la capacité calorifique est montré dans la figure 5.2. Le paramètre Δh^* peut être obtenu à partir de la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de refroidissement du verre (partie 5.4.1). Ce paramètre n'est pas considéré comme constant dans l'analyse de la relaxation structurale de chaque matériau. Cependant, afin d'étudier l'effet de Δh^* sur le comportement du matériau au cours d'un recuit, nous le considérons ici comme entièrement ajustable. Les paramètres β et x ont été fixés à 0,4 et 0,416 respectivement. On constate que l'augmentation de Δh^* induit un glissement de la réponse en chaleur spécifique vers les hautes températures, autrement dit T_g augmente. Nous notons aussi une évolution dans l'intensité du pic exothermique avec l'augmentation de Δh^* . À partir de nos simulations, on a trouvé que les paramètres Δh^* et x ont le même effet sur l'évolution de C_p . Ceci reflète vraisemblablement le fait que le produit $x\Delta h^*$ détermine la dépendance de τ par rapport à la température lorsque T_f est constante

(équation 1.20 du chapitre 1).

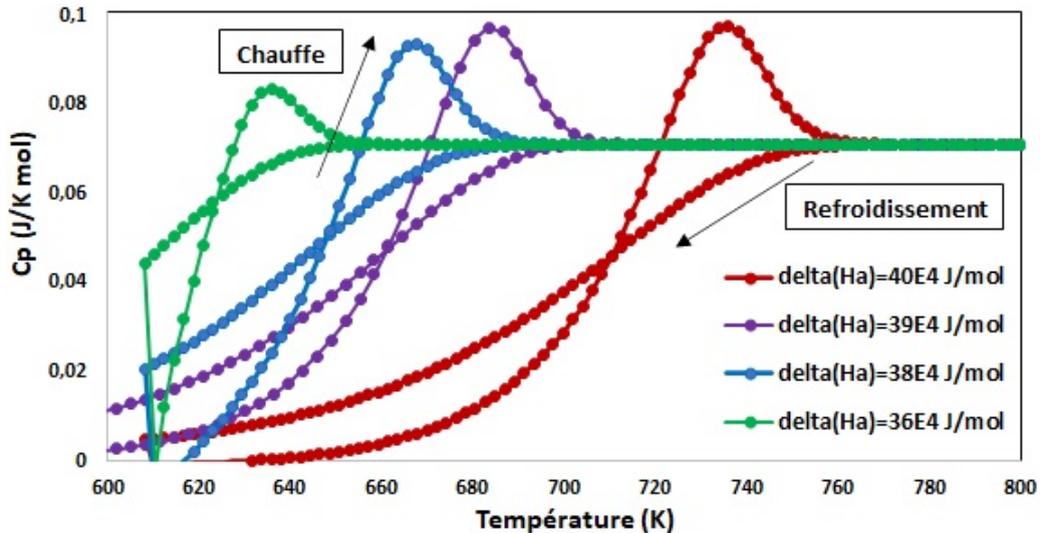


FIGURE 5.2 – Calcul de l'effet de l'énergie d'activation apparente Δh^* sur le développement des pics de la chaleur spécifique en fonction de la température.

L'évolution du paramètre pré-exponentiel τ_0 en fonction de la température, pour la même vitesse de chauffe/refroidissement, montre un comportement similaire à l'énergie d'activation apparente en terme de déplacement des pics de C_p vers les hautes température. L'augmentation de τ_0 n'influe pas ni sur la largeur, ni sur la hauteur du pic de C_p .

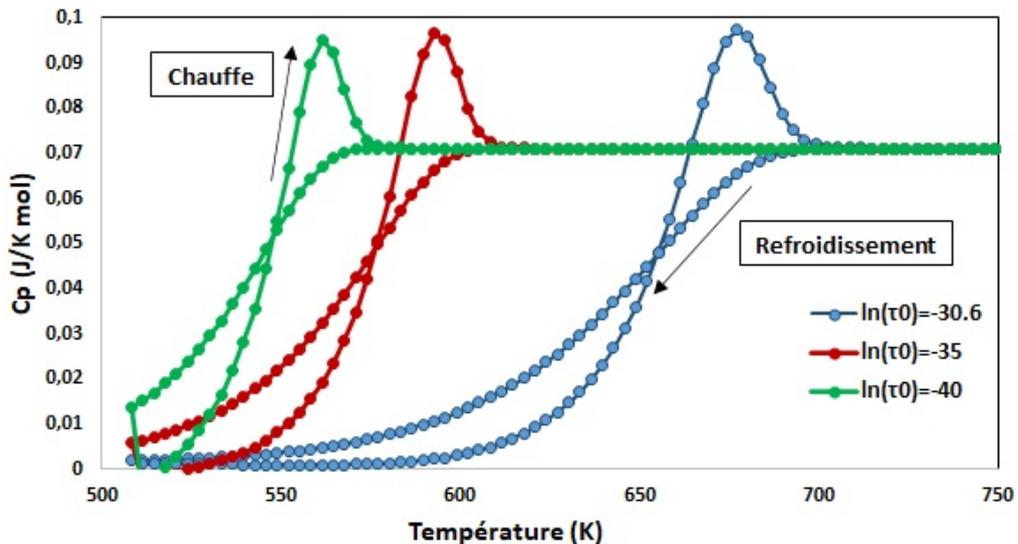


FIGURE 5.3 – Calcul de l'effet du facteur pré-exponentiel $\ln\tau_0$ sur le développement de la capacité thermique en fonction de la température à la même vitesse de chauffe/refroidissement.

Le même raisonnement concernant l'effet des paramètres de TNM sur une C_p peut également s'appliquer sur l'évolution des pics de la friction interne par exemple ou une

autre propriété physique du matériau en fonction de la température.

5.3 Procédure expérimentale : Recherche de profils de vieillissement adéquat

Les verres existent dans un état de non-équilibre, et la relaxation vers l'équilibre est communément désignée comme un vieillissement physique ou un recuit. Le vieillissement affecte un grand nombre de propriétés parmi lesquelles celles qui nous intéressaient à savoir le module d'Young, et la friction interne. L'accélération du vieillissement à proximité de la température de transition vitreuse T_g , et l'élimination des effets du vieillissement après un chauffage au-dessus de T_g montrent un lien étroit entre les phénomènes de vieillissement et le comportement viscoélastique qui est exacerbé dans la zone de transition vitreuse.

L'ajustement des courbes expérimentales par un modèle de TNM peut présenter quelques difficultés. Cela peut résider dans la corrélation relativement élevée des paramètres TNM dans le cas où tous les paramètres sont déterminés simultanément pendant l'ajustement de la courbe, diverses combinaisons de paramètres peuvent être trouvées, fournissant des ajustements de qualité égale [68]. Ce problème peut être résolu soit en déterminant au préalable certains paramètres TNM par d'autres méthodes, soit en trouvant le bon cycle thermique à mettre en place afin de trouver l'unique bon jeu de paramètre. Dans cette section, nous allons nous concentrer sur la recherche du profil thermique le plus adéquat pour notre problème.

Au début, nous avons choisi un profil thermique de vieillissement simple constitué d'un refroidissement à partir d'une température au-delà de T_g , puis d'un chauffage accompagné d'un maintien en température au-dessus de T_g suivi d'un refroidissement jusqu'à température inférieure à T_g le tout à une vitesse identique de 5K/min. Cependant, l'ajustement des données expérimentales de ce traitement thermique, n'a pas permis d'identifier le bon jeu de paramètres de TNM, et prédire avec précision le comportement viscoélastique du verre en fonction de la température (figure 5.4). Une évolution linéaire du module d'Young a été prédite ce qui montre que les paramètres déterminés ne sont pas corrects.

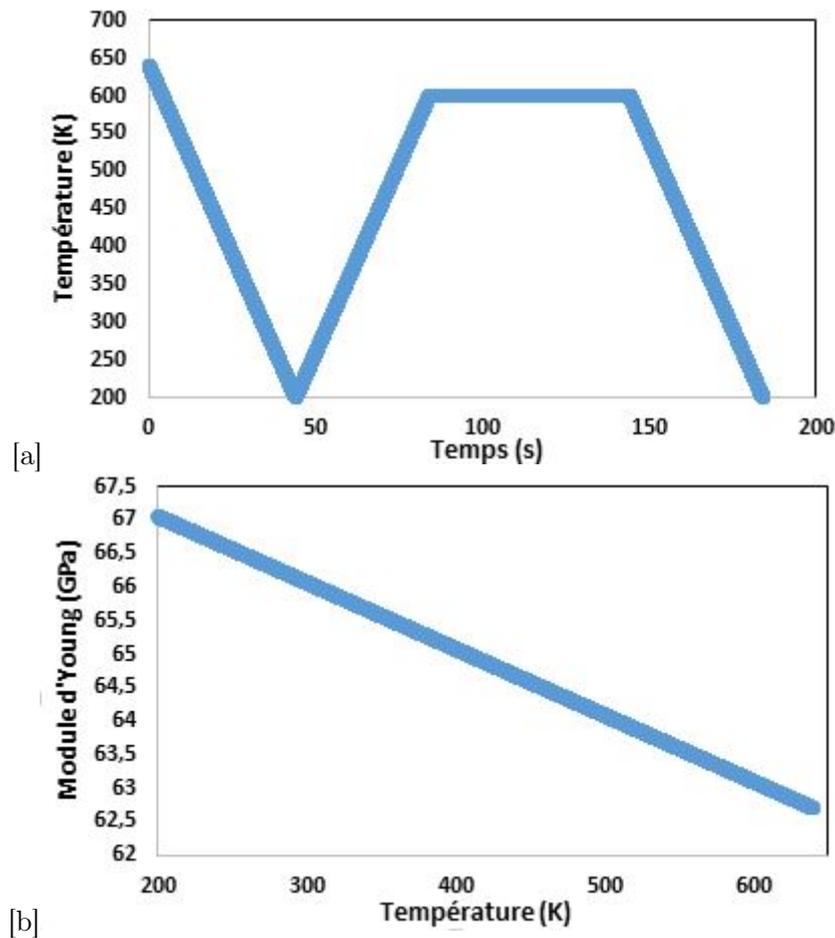


FIGURE 5.4 – Résultats d'ajustement des données expérimentales à travers le modèle de TNM du verre sodocalcique : (a) pour un profil thermique bien précis et (b) l'évolution du module d'Young prédit avec ce genre de traitement thermique appliqué.

On déduit qu'un simple profil thermique permet un ajustement avec une vaste combinaison de paramètres de TNM qui en conséquence, n'aboutissent pas à prédire correctement les propriétés viscoélastiques.

L'idée était de complexifier le traitement thermique tout en gardant la même vitesse de chauffe-refroidissement expérimentale et de choisir les bonnes températures de maintien. Pour ce faire, nous avons commencé par refroidir notre verre d'une température initiale $T' = T_g + 50^\circ\text{C}$ jusqu'à une température au-dessous de la T_g , suivi d'un chauffage jusqu'à $T_1 > T_g$ comme illustré dans la figure 5.5. Par la suite, un maintien à la même température T_1 pendant 3 heures a été mis en place, accompagné d'un deuxième chauffage vers la température initiale T' , suivi après d'un refroidissement jusqu'à $T_2 < T_g$. Finalement, un deuxième maintien à la même température T_2 pendant 3 heures accompagné d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. Tout le profil thermique a été élaboré à une même vitesse de 5K/min. T_1 et T_2 sont choisies comme des températures où les effets de relaxation sont significatifs et ni trop rapides, ni trop lents.

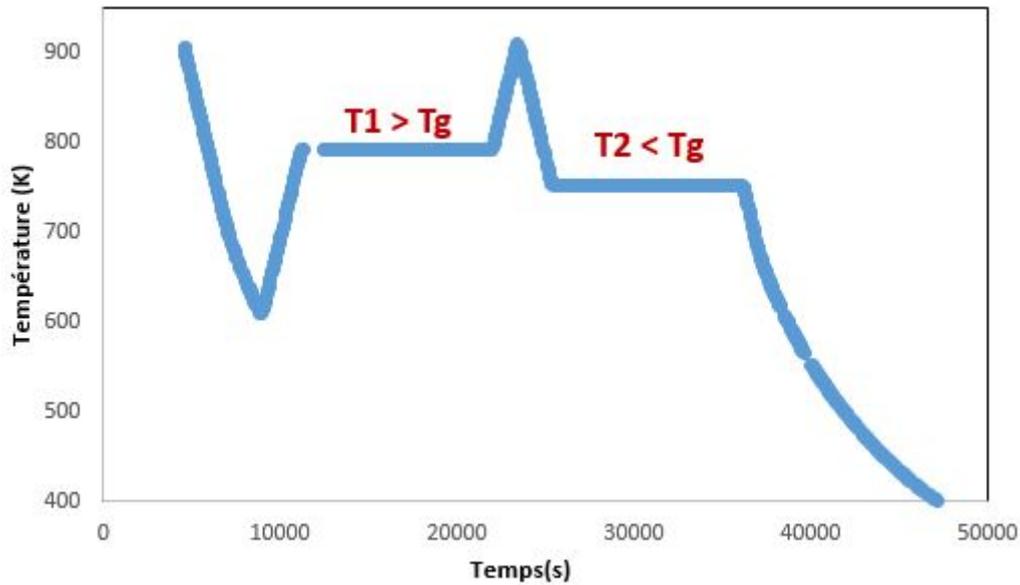


FIGURE 5.5 – Profil de recuit adopté dans la recherche des paramètres de TNM pour le verre sodo-calcique.

À travers ce profil thermique, nous sommes parvenus à identifier un unique jeu de paramètres de TNM pour chaque type de verre étudié qui nous a permis par la suite de prédire au mieux le module d'Young des verres de phosphates et leur friction interne pour tout types de traitement thermique. On peut donc approuver l'idée que plus le profil thermique est complexe, à condition d'avoir des paliers de T avec des évolutions significatives de E, plus la détermination des paramètres de TNM est pertinente.

5.4 Application du modèle de TNM sur le verre sodo-calcique

5.4.1 Détermination expérimentale de Δh^*

Une grande attention doit être accordée principalement à l'acquisition des données expérimentales ainsi qu'à leur ajustement avec le modèle de TNM afin d'obtenir des résultats corrects et physiquement significatifs. Une mauvaise détermination des paramètres de TNM ne permet pas de faire des prédictions sur l'évolution des propriétés du verres. À cet égard, la validation fournie par les méthodes indépendantes non ajustées est toujours nécessaire. En effet, on désigne par une méthode non ajustée, c'est toute méthode où on ne cherche pas à ajuster les données expérimentales afin de déterminer les paramètres du modèle mais, on cherche un paramètre à partir d'une courbe (par exemple le décalage de T_g en fonction de la vitesse de refroidissement du matériau pour la détermination de Δh^*).

En dehors de cette utilisation évidente, les résultats des méthodes de non-ajustement peuvent également servir comme paramètres d'entrée dans l'algorithme d'ajustement des courbes. La première méthode non ajustée à commenter est l'évaluation de l'énergie d'activation apparente Δh^* à partir des cycles bien définis.

Plusieurs méthodes existent pour le calcul de l'enthalpie d'activation apparente. Parmi

ces approches, l'équation dérivée par Ritland reliant la vitesse de refroidissement et la température fictive pour les verres sans mémoire, est appliquée aux verres avec mémoire, c'est-à-dire qui exhibent un spectre de temps de relaxation [58]. Étant donné que le spectre des temps de relaxation (l'exposant β) est supposé indépendant de la température, il apparaît que la température fictive limite, T'_f , obtenue par intégration de la capacité thermique normalisée mesurée dans la région de transition pendant le chauffage est liée à la vitesse de refroidissement selon cette équation :

$$\frac{d \ln|q|}{d(1/T'_f)} = -\Delta h^*/R \quad (5.6)$$

dont, R est la valeur des gaz parfait, Δh^* est l'énergie d'activation pour les temps de relaxation contrôlant la relaxation structurale, à déterminer, quant à la valeur de T'_f est déterminée par l'équation 5.7 :

$$T'_f = T_{max} - \int_{T_{min}}^{T_{max}} \left(\frac{dT_f}{dT}\right) dT \quad (5.7)$$

Avec T_{max} et T_{min} sont respectivement les températures situées au-dessus et au-dessous de la température de transition vitreuse et la variation de la température fictive est calculé à l'aide du modèle de TNM.

Une deuxième méthode de recherche de l'énergie d'activation apparente indique dans certaines conditions une dépendance de la température de transition vitreuse T_g par rapport à la vitesse de chauffage où de refroidissement $|q|$ portée par la relation suivante :

$$\frac{d \ln|q|}{d(1/T_g)} = -\Delta h^*/R \quad (5.8)$$

Cette relation est basée sur le fait que l'augmentation de la vitesse de refroidissement ou de manière équivalente, du temps de relaxation moyen, à un effet identique sur la température de transition. Cette idée est la même que celle développée en détail dans le chapitre 3.3 pour la recherche de l'énergie d'activation apparente en transition vitreuse.

Les conditions nécessaires à la validité de cette relation résident dans le fait que la relaxation structurale puisse être décrite par une distribution des temps de relaxation indépendante de la température et que le verre soit refroidi à partir d'une température de départ bien supérieure à la région de transition, puis réchauffé à la même vitesse à partir d'une température bien inférieure à la région de transition [60]. Au cours de notre étude nous avons choisi la deuxième approche pour la détermination expérimentale de l'enthalpie d'activation apparente Δh^* de chaque matériau étudié. Une première étape avant de commencer le calcul numérique des paramètres de TNM, est d'évaluer expérimentalement la valeur de Δh^* pour après la comparer avec celle trouvée numériquement. Pour ce faire, nous avons établi le profil thermique illustré dans la figure 5.6 afin d'analyser la relation entre la vitesse de refroidissement du verre et la température de transition vitreuse.

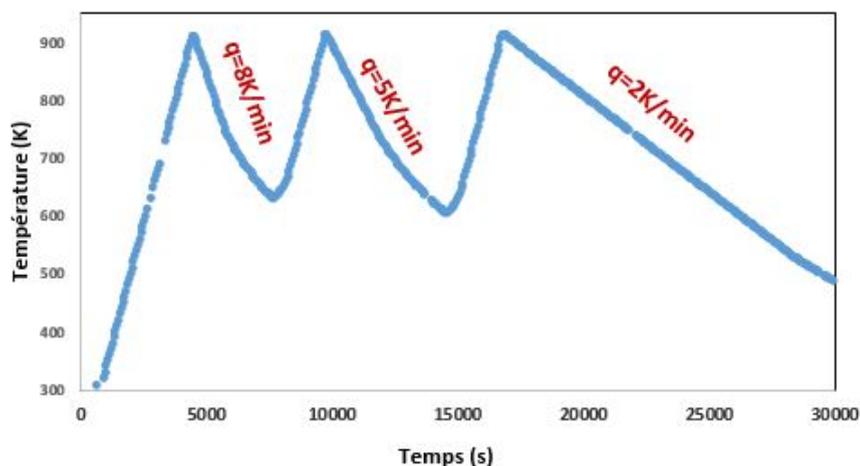


FIGURE 5.6 – Profil thermique adopté dans la recherche de l'enthalpie d'activation apparente Δh^* , cas du verre sodocalcique.

Comme indiqué, le verre a été refroidi à trois différentes vitesses à partir d'une température bien au-delà de la région de transition après qu'il ait été préalablement chauffé à une température beaucoup plus haute que la T_g . Dans le cas du verre sodocalcique, l'application de cette méthode a permis d'estimer une valeur de Δh^* de l'ordre de 900kJ/mol déduite à partir de la valeur de la pente du diagramme d'activation figure 5.7 :

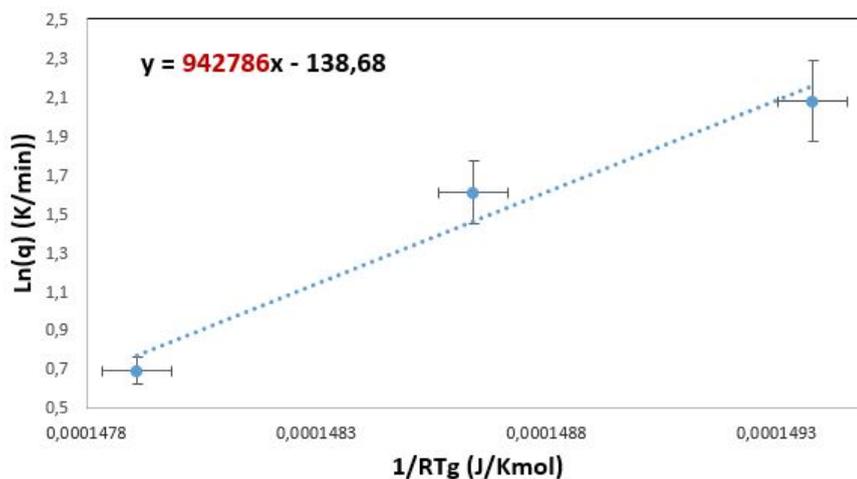


FIGURE 5.7 – Diagramme d'activation du verre sodocalcique. La pente représente l'énergie d'activation apparente Δh^* de la relaxation structurale.

Cette représentation graphique révèle la façon dont la diminution de la vitesse de refroidissement (ou de manière équivalente de τ_0) entraîne le déplacement de la distribution des temps de relaxation vers des températures plus élevées (i.e $1/RT_g$ bas).

5.4.2 Paramètres de TNM du verre Sodo-calcique

Dans cette section, la procédure d'ajustement des courbes, pour l'évaluation des paramètres TNM sera présentée. Dans un premier temps, afin de pouvoir confirmer la capacité

du modèle TNM à décrire les résultats expérimentaux pour les verres de métaphosphates, une analyse dite de référence sur le verre sodo-calcique a tout d'abord été élaborée.

Le paramètre déterminé expérimentalement Δh^* a été intégré dans l'algorithme du modèle de TNM pour générer un profil de module d'Young au cours d'une histoire thermique bien spécifique décrite précédemment dans la partie 5.3. Δh^* a été amené à varier dans une marge de 5% de la valeur expérimentale afin de prendre en compte l'erreur dans la détermination de T_g et la pente de la figure 5.7. Assumons par la suite qu'on peut évaluer une température fictive T_f associée au module d'Young à travers cette équation et connaissant la valeur du module au temps t_0 , on peut calculer $E(T_n)$ pour chaque étape de l'itération :

$$E(T_n) = E(T_{n-1}) + (T_f(t_n) - T_f(t_{n-1})) \left(\frac{dE_l(T)}{dT} - \frac{dE_g(T)}{dT} \right) + \frac{dE_g(T)}{dT} (T_n - T_{n-1}) \quad (5.9)$$

Avec $\frac{dE_l}{dT}$ est la pente du module d'Young dans le domaine de liquide surfondu, $\frac{dE_g}{dT}$ est la pente du module d'Young dans le domaine de l'état vitreux déduites expérimentalement.

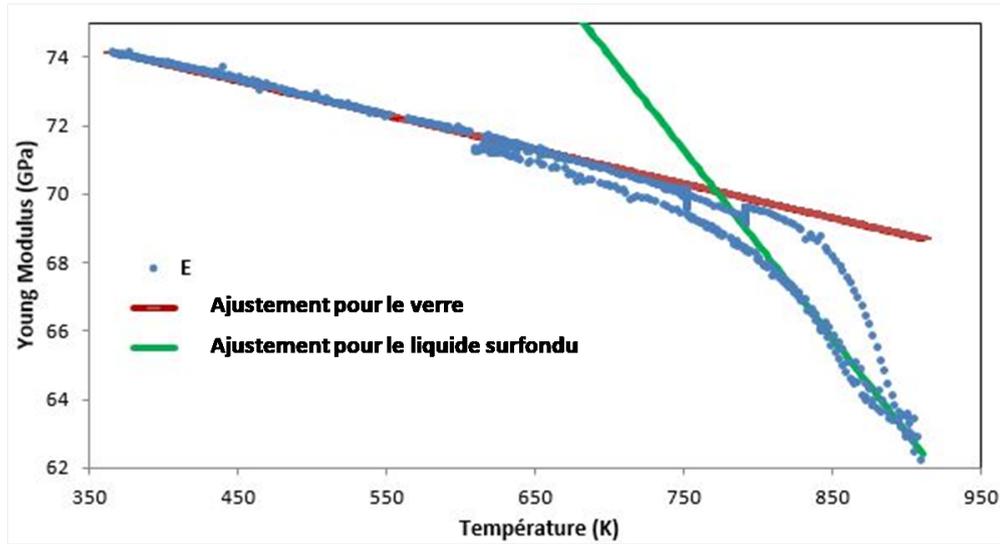


FIGURE 5.8 – Détermination des pentes du module d'Young expérimental dans le liquide surfondu et dans le verre en fonction de la température .

Connaissant maintenant l'estimation de Δh^* , les dimensions du verre, les modules d'Young expérimentaux en fonction de la température et le temps ainsi que les pentes du module en fonction de la température dans les deux zones du liquide surfondu et du verre respectivement, nous pouvons déterminer les quatre paramètres de TNM par ajustement de la courbe du modèle à la courbe de la RFDA. Une routine d'optimisation des paramètres x et β et $\ln\tau_0$ a été mise en place, afin d'obtenir le meilleur ajustement des données expérimentales pour le profil de température choisi.

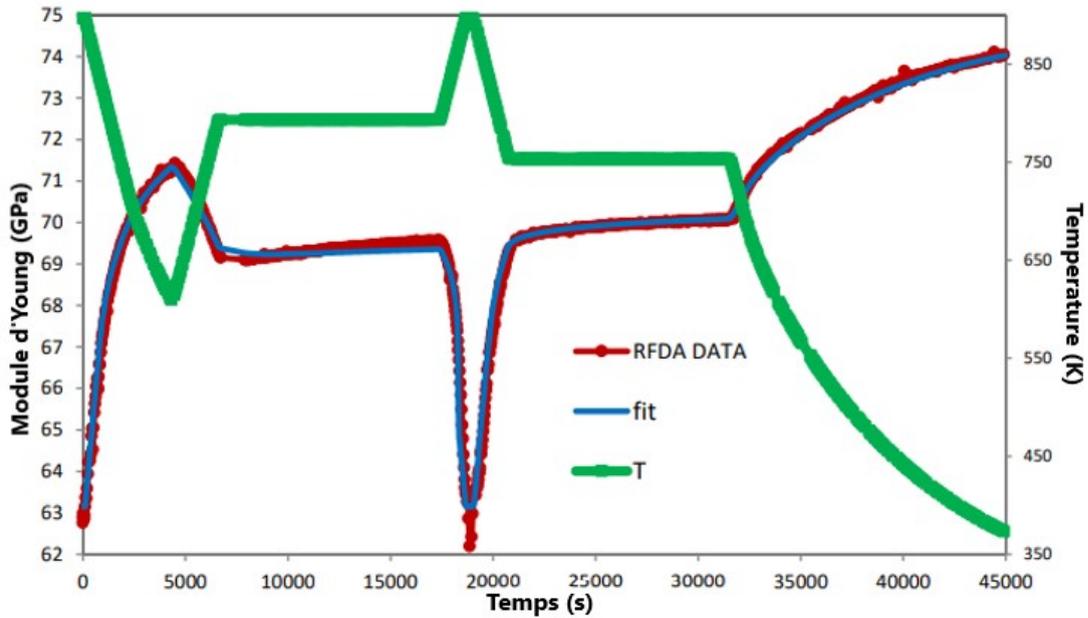


FIGURE 5.9 – Meilleur ajustement du module d'Young à partir du cycle de recuit spécifique effectué à une vitesse de 5K/min. La courbe verte représente le profil thermique appliqué, la courbe rouge désigne l'évolution du module d'Young déterminée expérimentalement via la RFDA et la courbe bleue représente l'ajustement de l'évolution du module d'Young déterminé à travers le modèle de TNM.

Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et le profil généré numériquement via le modèle de TNM.

Le tableau 5.1 regroupe les différents paramètres de TNM déduits, ainsi que les valeurs numériques des pentes de variation du module d'Young dans les deux zones du liquide surfondu ainsi que de l'état vitreux, déterminées par ajustement des courbes expérimentales.

TABLE 5.1 – Liste des paramètres caractérisant la fonction de relaxation

$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{liquide surfondu}}$ (GPa/K)	$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{verre}}$ (GPa/K)	Δh^* (kJ/mol)	x	β	$\log(\tau_0)$ (s)
-0,0099 ($\pm 0,0001$)	-0,0594 ($\pm 0,0067$)	991 (± 125)	0,06 ($\pm 0,01$)	0,68 ($\pm 0,03$)	-61 (± 7)

Comparons les résultats trouvés au cours de notre investigation avec ceux paramétrés à partir des histoires thermiques simples impliquant uniquement le refroidissement et le réchauffage publiés par [69] et [70] sur le verre sodocalcique, on obtient une large différence au niveau de la valeur des paramètres ce qui est bien présumé. En effet, dans le cadre de l'étude de la relaxation (vieillessement) et la récupération enthalpique (rajeunissement) dans les matériaux amorphes élaborée par Hodge [71], une énergie d'activation apparente a été identifiée de l'ordre de 615 kJ/mol, qui est largement inférieure à la valeur retrouvée

dans notre étude. Tout comme la valeur de non-linéarité x , vu que ces deux paramètres définissent bien les énergies d'activation au-dessus et au-dessous de la T_g . Toutefois, une valeur quasiment identique de la non-exponentialité β a été identifiée pour le verre sodocalcique avec tout les modèles phénoménologiques appliqués étant donné que les histoires thermiques mises à profil sont extrêmement différentes. À titre d'exemple, dans la littérature, avec le modèle de Adam-Gibbs Fulcher on trouve une valeur de $\beta = 0,63$ de même qu'avec le modèle de Tool et Kahr qui sont bien proches de la valeur trouvée dans notre cas $\beta = 0,68$. En revanche, nous considérons que la comparaison des données recueillies dans la littérature nécessite de nombreuses précautions. Tout d'abord, il est connu que la valeur des paramètres TNM dépend de la structure moléculaire des verres et de ses propriétés physiques. Deuxièmement, on sait également que la méthode d'ajustement directe utilisée pour extraire les données des courbes expérimentales peut conduire, pour un même matériau, à des valeurs différentes des paramètres de TNM. Par conséquent, afin de pouvoir comparer des résultats d'origines différentes et trouver une corrélation entre les valeurs des paramètres TNM et les structures des différentes familles de verre, il est primordial d'utiliser les mêmes méthodes expérimentales et de travailler sur des matériaux dont la structure est bien connue.

Il est très important maintenant de se concentrer à fournir une interprétation physique des paramètres de TNM que l'on a identifiés afin de mieux comprendre leur sens. Les quatre paramètres de TNM sont théoriquement caractéristiques du matériau. Néanmoins, il a été signalé que la corrélation entre les structures des verres et les valeurs des paramètres TNM n'est pas encore évidente. À cet égard, Hodge [71] a résumé une quantité importante de données recueillies sur des matériaux présentant des liaisons ioniques ou covalentes et sur des verres moléculaires plus simples dans le but de comprendre la signification physique des paramètres de TNM. Il a trouvé qu'il est possible d'établir une corrélation entre la valeur de x et la structure du matériau. Tous les résultats montrent que ce sont principalement les forces intermoléculaires qui existent entre les unités principales qui régissent cette corrélation, plus les forces intermoléculaires sont grandes, plus les valeurs x sont faibles [65]. En effet, si l'on revient à l'équation 5.2 du manuscrit, qui définit les temps de relaxation, une grande valeur de x diminue l'effet de la seconde exponentielle qui caractérise les effets de la structure sur la relaxation. Dans notre cas, une valeur de x égale à 0,06 très faible a été identifiée, preuve que les temps de relaxation dépendent plus fortement de la structure du verre que de la température. Le deuxième paramètre caractérisant la relaxation structurale est l'exposant d'étirement β qui reflète l'étendue de la distribution des temps de relaxation et il a été démontré qu'elle dépendait de la vitesse de refroidissement [72]. Dans cette étude, les vitesses de refroidissement ainsi que chauffage ont été maintenues constantes. La valeur élevée de ce paramètre $\beta = 0,68$ est liée à la forte mobilité segmentaire du réseau vitreux, pour lequel la distance entre les segments locaux est importante pendant la relaxation structurale à l'état vitreux [65]. En ce qui concerne l'énergie d'activation apparente Δh^* identifiée numériquement, sa valeur est trop importante pour être considérée comme de simples énergies d'activation des états de transition. En effet, l'énergie de liaison (SiO) est d'environ 800 kJ/mol. Par conséquent, une valeur de 991 kJ/mol, ne caractérise pas seulement l'énergie de rupture des liaisons Si-O, mais reflète le mouvement collaboratif de

tout l'environnement ainsi que les interactions des atomes constituant le réseau.

5.4.3 Prédiction de l'évolution du module d'Young via le modèle de TNM

L'évolution du module d'Young est un paramètre important pour décrire la relaxation des contraintes en température. Par ailleurs, les variations thermiques des matériaux viscoélastiques peuvent être décrites en termes de changements de module d'Young. En effet, une élévation de température du matériau, induit tout d'abord des mouvements locaux des atomes constituant le réseau vitreux et se manifestant physiquement par la brève diminution de la fréquence de résonance. Par la suite, en continuant l'augmentation de la température, un réarrangement structural se produit, caractérisant la transition vitreuse ou transition α , se manifestant physiquement par la chute drastique du module d'Young qui marque le passage à l'état de liquide surfondu.

L'objectif de cette partie est de prédire les réponses viscoélastiques du verre subissant une sollicitation mécanique au cours d'un traitement thermique de notre choix, par le biais de multiples simulations numériques sur Python en appliquant le modèle de TNM.

Dans la même démarche, nous avons procédé à la prédiction du module d'Young au cours d'un refroidissement à plusieurs vitesses. La figure 5.10, montre tous les résultats de prédiction du module à deux différentes vitesses de refroidissement comparées avec les résultats expérimentaux. Cette figure montre la qualité de la prédiction du module élastique via les paramètres TNM que nous avons identifiés.

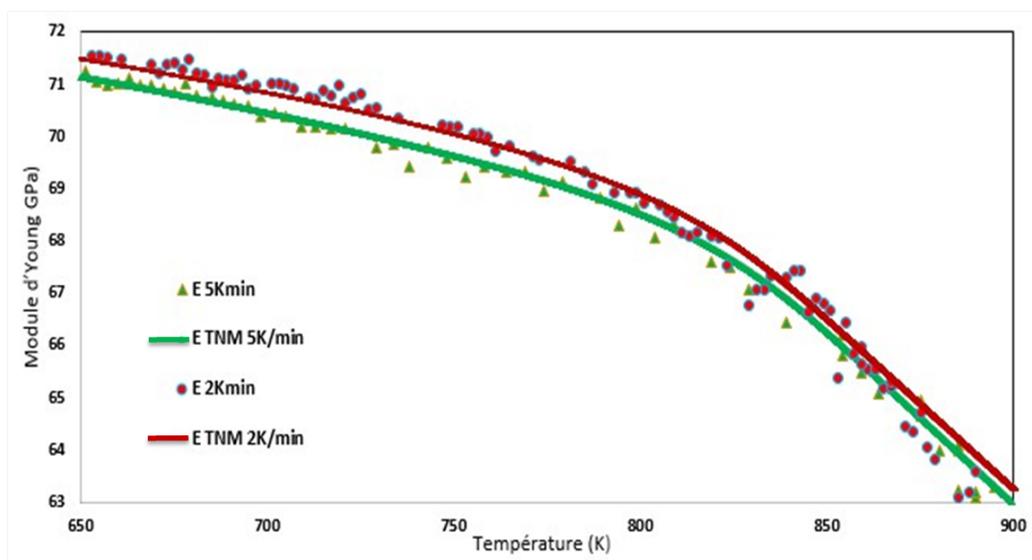


FIGURE 5.10 – Évolution du module d'Young au cours d'un refroidissement à 2k/min. La courbe rouge en cercles représente le module d'Young expérimental, la courbe rouge en trait plein représente le module prédit via le modèle de TNM. Les courbes vertes en triangles et en trait plein représentent respectivement l'évolution du module, expérimental et prédit.

On peut conclure que le modèle de TNM, montre une efficacité à prédire le module d'Young pour un profil quelconque dans le cas du verre sodocalcique.

Une fois le module d'Young prédit, l'évolution du temps de relaxation structurale et l'évolution de la température fictive peuvent être évaluées numériquement comme le montre la figure 5.11.

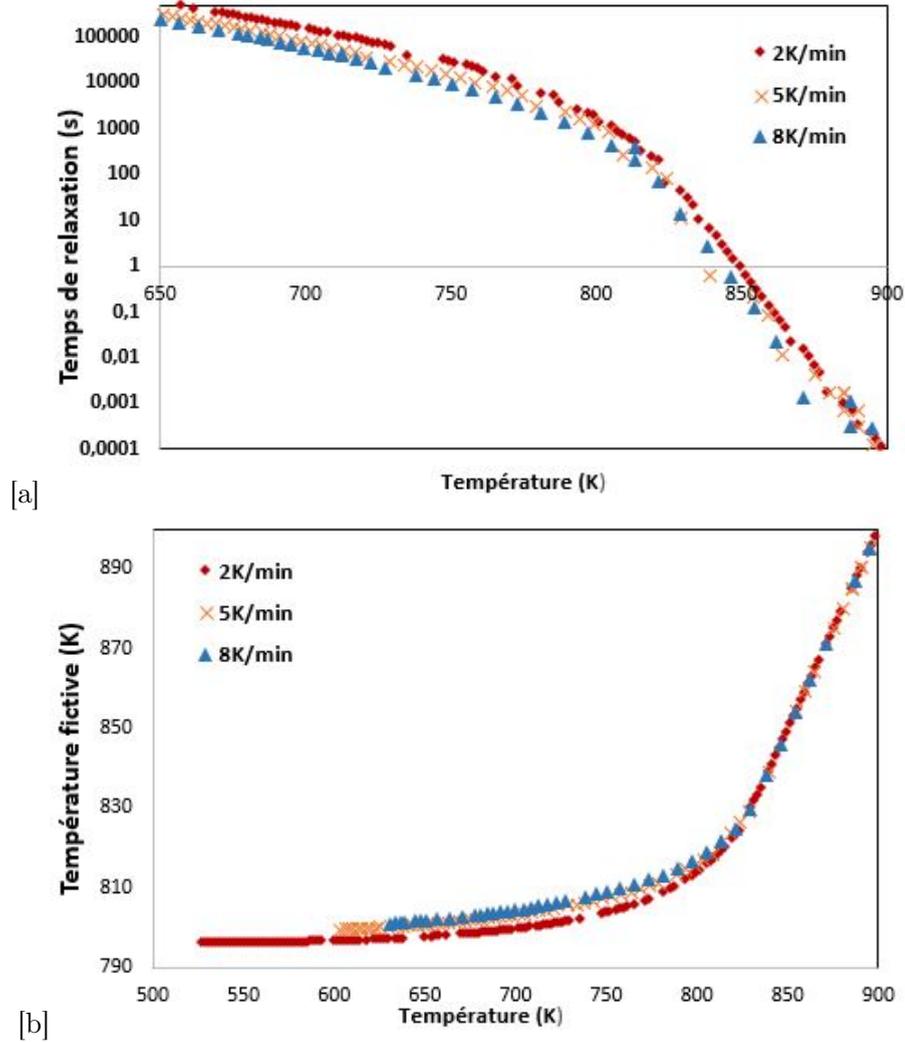


FIGURE 5.11 – (a) : Comparaison de la dynamique de relaxation en fonction des différentes vitesses de refroidissement et (b) : Évolution de la température fictive

5.4.4 Prédiction des réponses mécaniques de RFDA via le modèle de TNM

L'idée est qu'une fois que les paramètres de TNM sont déterminés pour un verre, le temps de relaxation structurale peut être identifié à partir de l'équation 5.2. Par la suite, le module d'Young peut être aussi déterminé ainsi que ses fréquences de résonances naturelles et ses pulsation naturelles ω_n .

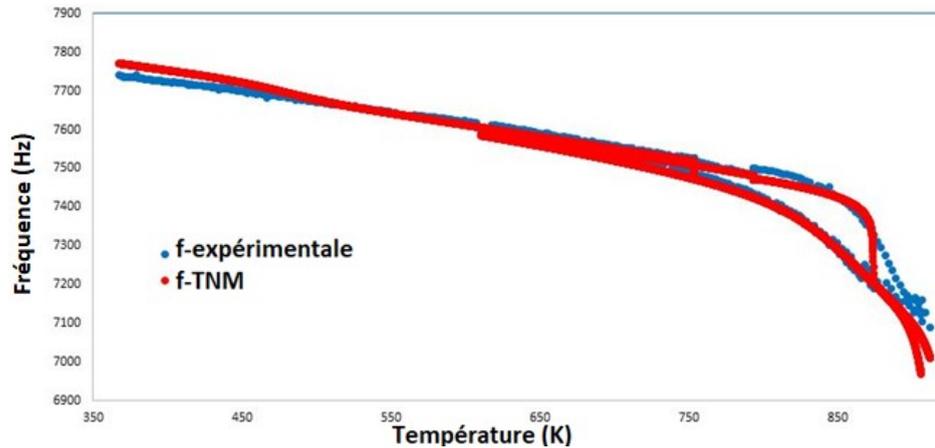


FIGURE 5.12 – Prédiction de l'évolution de la fréquence à travers le modèle de TNM. La courbe bleue représente l'évolution de la fréquence de résonance via la RFDA et la courbe rouge représente la fréquence de résonance prédite via le modèle de TNM.

Une fois les pulsations naturelles déterminées, les modules G' et G'' peut être déterminés (équation 1.14) en appliquant le modèle de Wiechert dans le but de prédire par la suite la friction interne du verre Q^{-1} .

En suite, les frictions internes de chaque harmonique connues, peuvent être modéliser (figure 5.13).

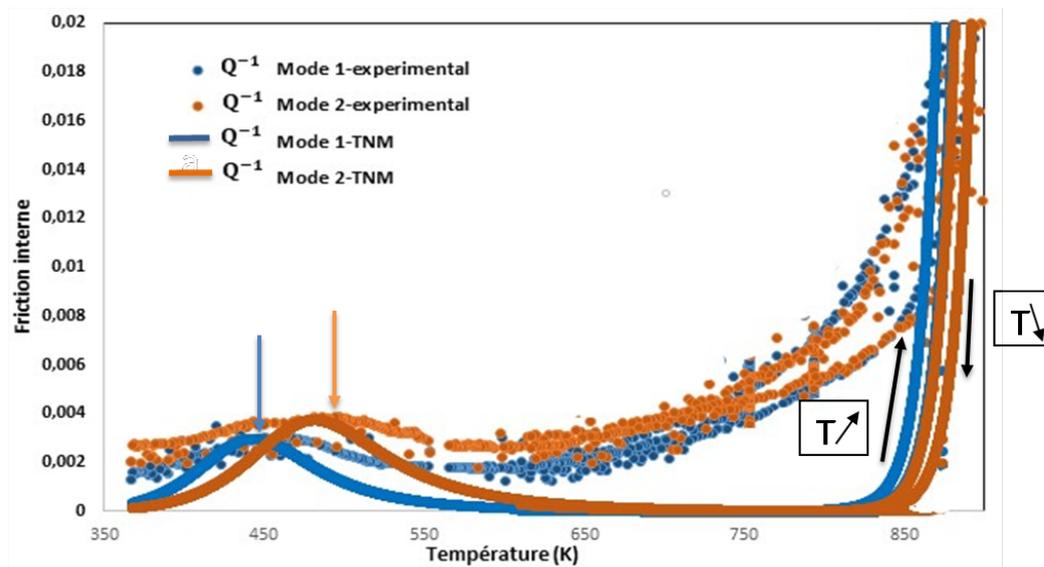


FIGURE 5.13 – Schématisation des réponses mécaniques en terme de friction interne à travers le modèle de TNM. Les ronds représentent les données expérimentales et les courbes en traits pleins représentent les frictions internes prédites des deux premiers modes de vibration.

La figure 5.13 illustre la modélisation des deux modes de vibration prédites à travers le modèle de TNM et montre ainsi la présence d'un premier pic de friction interne vers les

basses températures désignant la relaxation β pour chaque mode. Le dernier pic vers les plus hautes température désigne les pertes d'écoulement, qui est bien présent pour tout les modes. Pour le premier pic de friction interne, le modèle de TNM a bien réussi à prédire l'évolution de la friction interne du point de vue position et forme du pic de friction interne. En outre, le modèle a bien démontré la transition des pics de friction interne vers les plus hautes températures à des fréquences plus élevées.

Pour conclure, cette étude a mis la lumière sur l'importance et la puissance du modèle mathématique TNM à prédire plusieurs propriétés physiques issues de la technique d'excitation par impulsion. À partir d'une simple manipulation expérimentale, nous arrivons à identifier avec toute fiabilité les quatre paramètres du modèle. Cela favorise ainsi, l'opportunité à modéliser numériquement toutes les propriétés physiques du verre sodo-calcique en fonction du temps et de la température.

Afin de vérifier si nos paramètres de TNM permettaient de prédire d'autres propriétés que le module d'Young, nous avons essayé à prédire la dilatation du verre. L'équation utilisée pour la prédiction du coefficient de dilatation thermique est la suivante :

$$\alpha(t_n) = \frac{T_f(t_n) - T_f(t_{n-1})}{T(t_n) - T(t_{n-1})}(\alpha_l(T_n) - \alpha_g(T_n)) + \alpha_g(T_n) \quad (5.10)$$

Avec α_l et α_g sont respectivement les coefficients de dilatation du verres dans le deux domaines du liquide-surfondu et du domaine vitreux.

Ce sont les deux seuls paramètres injectés dans le modèle. Les autres sont ceux issus de l'ajustement des données de RFDA.

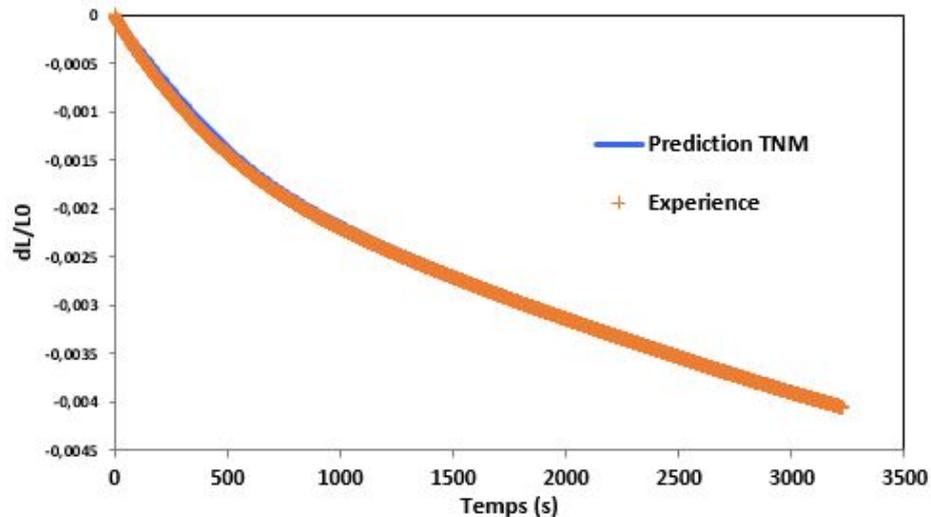


FIGURE 5.14 – Prédiction de la courbe de la dilatométrie via le modèle de TNM au cours d'un refroidissement d'une température au-delà de la T_g à 5K/min.

Cette figure montre une bonne prédiction des résultats d'évolution de la dilatométrie à travers les paramètres de TNM déterminés via l'évolution du module d'Young du même verre.

5.5 Application du modèle de TNM sur le verre de $Ca(PO_3)_2$

Ce verre de métaphosphate était le candidat idéal pour envisager une étude sur la capacité du modèle mathématique de TNM à modéliser et prédire les propriétés mécaniques du matériau sous l'effet d'un traitement thermo-mécanique. À travers cette initiation, nous avons réussi à distinguer le traitement thermique à adopter afin d'avoir le meilleur jeu de paramètres (figure 5.15). Les mêmes approches utilisées avec le verre sodo-calcique seront adaptées à la famille des verres de phosphates.

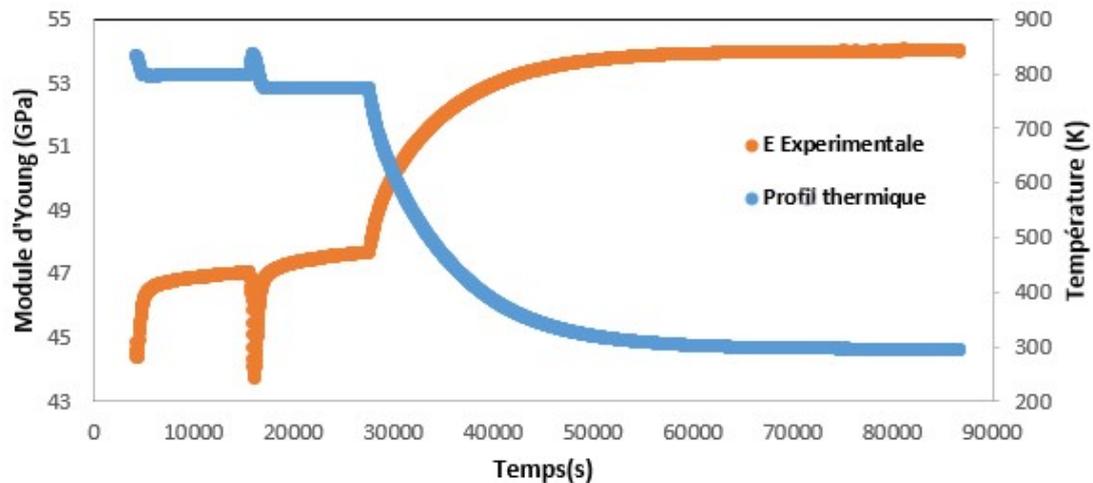


FIGURE 5.15 – Évolution temporelle du module d'Young via la RFDA au cours d'un traitement thermo-mécanique via la RFDA.

Dans le cas des verres de phosphates, l'ajustement du module d'Young en fonction du scénario thermique (figure 5.16) n'était pas trivial. Il était difficile de déterminer facilement une meilleure combinaison des quatre paramètres du modèle.

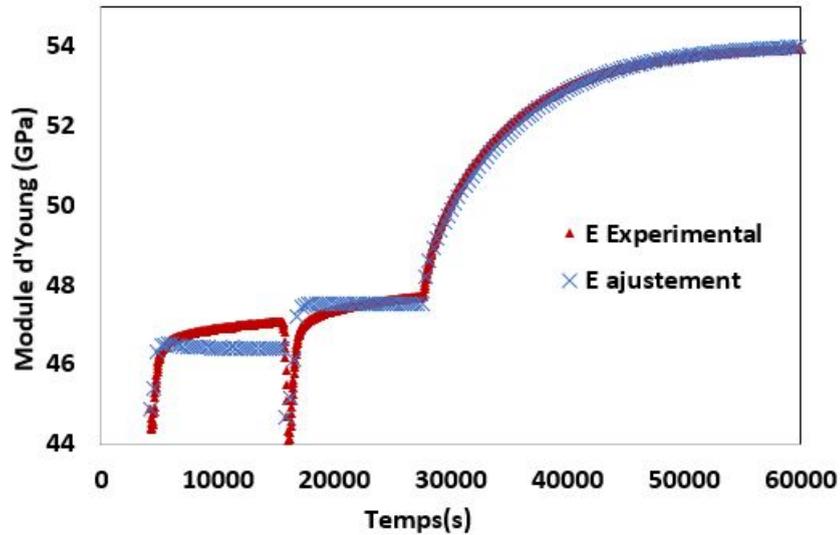


FIGURE 5.16 – Résultats du module d'Young du verre de $Ca(PO_3)_2$ déduit à travers le modèle de TNM. La courbe rouge représente l'évolution du module expérimentale via la RFDA, la courbe bleue représente l'ajustement de la courbe expérimentale permettant la détermination des quatre paramètres de TNM.

Suite à l'ajustement des données expérimentales dans le cas du verre $Ca(PO_3)_2$, les différents paramètres ont été identifiés comme suit :

TABLE 5.2 – Liste des paramètres caractérisant la fonction de relaxation dans le cas du verre $Ca(PO_3)_2$

$(\frac{dE}{dT})_{liquide\ sur\ fondu}$ (GPa/K)	$(\frac{dE}{dT})_{verre}$ (GPa/K)	Δh^* (KJ/mol)	x	β	$\log(\tau_0)$ (s)
-0,045 ($\pm 0,001$)	-0,013 ($\pm 0,002$)	825 (± 105)	0,44 ($\pm 0,01$)	0,79 ($\pm 0,03$)	-53 (± 6)

Dans le cas du verre $Ca(PO_3)_2$, une valeur si importante du paramètre de non-linéarité était vraiment inattendue, cette valeur de 0,44 traduit une dépendance égale entre les changements structuraux et la variation thermique à l'égard de la dynamique de relaxation. Angell [57] a relié la valeur élevée du caractère de non-linéarité à une marque d'une forte fragilité dans le verre, ce qui s'accorde avec notre idée principale de rajouter le sodium dans la composition du verre de métaphosphate afin de modifier leur fragilité.

L'identification des paramètres de TNM, nous a permis de prévoir l'évolution du module d'Young, comme le montre les courbes bleues de la figure 5.17, et de les valider. Un deuxième profil thermo-mécanique constitué d'un refroidissement du verre à partir d'une température au-dessus de la T_g accompagné par un recuit de deux heures aux alentours de la T_g et par la suite refroidit jusqu'à température ambiante, a été proposé dans le but de pré-estimer la variation du module au cours du temps.

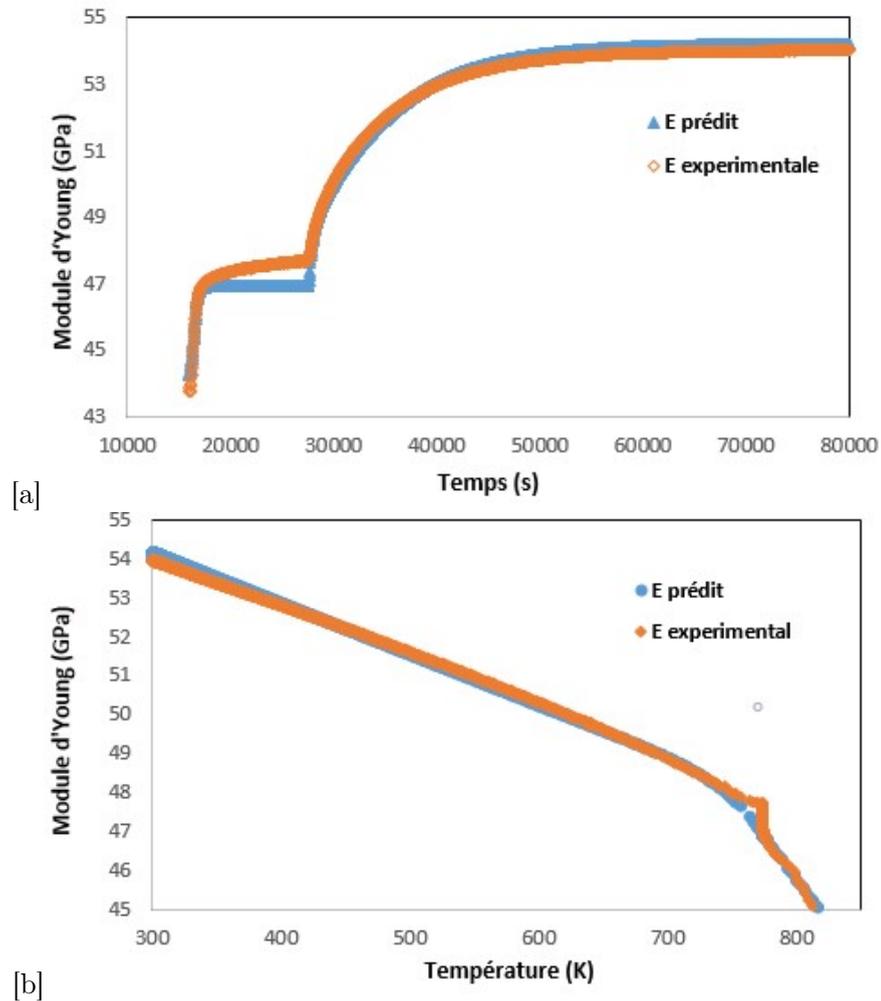


FIGURE 5.17 – Représentation des résultats de prédiction du module d'Young en fonction du temps (figure (a)) et en fonction de la température (figure (b)).

Ces résultats montrent que dans le cas du verre $Ca(PO_3)_2$ les isothermes sont mal prédits.

Notre curiosité scientifique et notre désir de fournir une base d'analyse des résultats viscoélastiques à travers le modèle de TNM sur les verres de phosphates, nous a amené à vouloir mieux modéliser les pertes mécaniques en terme de friction interne afin d'extraire au mieux des informations qui vont appuyer notre investigation dynamique. Pour se faire, nous avons commencé par modéliser les différentes fréquences de résonances du verre $Ca(PO_3)_2$. Cette modélisation a révélé une limitation du modèle de TNM à décrire avec précision la réponse en terme de fréquences propres dans la zone de transition vitreuse (figure 5.18). Ce point met en évidence la limitation du modèle à prédire efficacement l'évolution des propriétés physiques lors d'un traitement thermique si compliqué et avec beaucoup de détail (différents paliers de maintien en température et des cycles de chauffage-refroidissement) dans la zone de transition vitreuse.

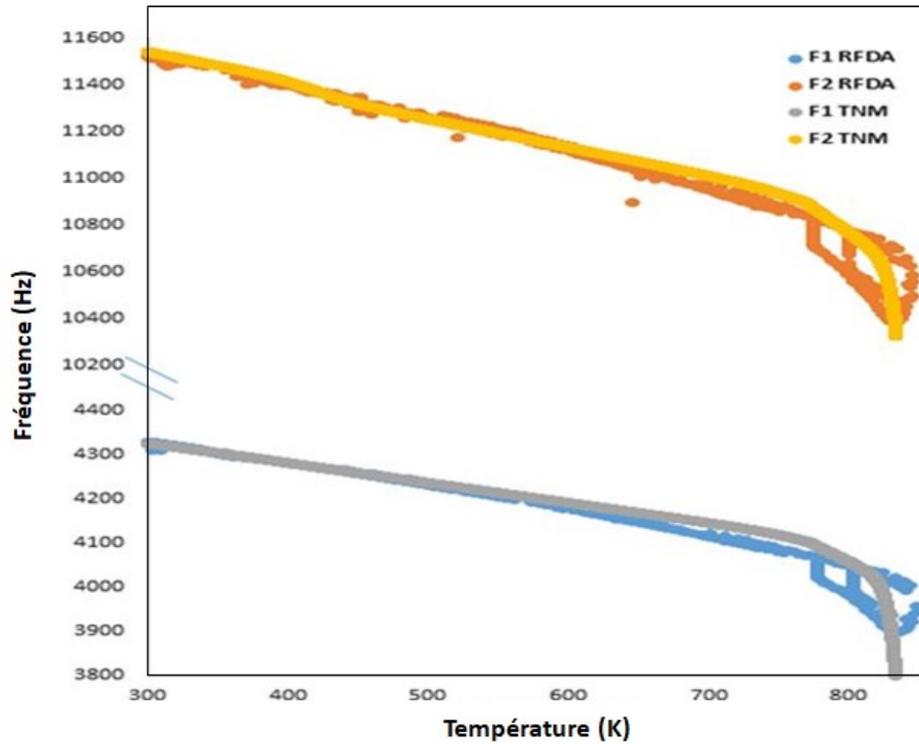


FIGURE 5.18 – Les deux premières fréquences de résonance expérimentales et prédites avec le modèle de TNM.

Comme le montre la figure 5.19, le verre $Ca(PO_3)_2$ a mis en évidence l'apparition d'un premier pic de friction interne pour le deuxième mode de vibration qui est complètement absent pour le premier mode. Le modèle de TNM a prédit qualitativement cette évolution. On peut conclure, que dans le cas du verre $Ca(PO_3)_2$, et même malgré la limitation du modèle à prédire les modules élastiques autour de la transition vitreuse surtout dans le cas des cycles thermiques un peu complexes, il a été démontré que le modèle reproduit qualitativement la totalité des résultats expérimentaux.

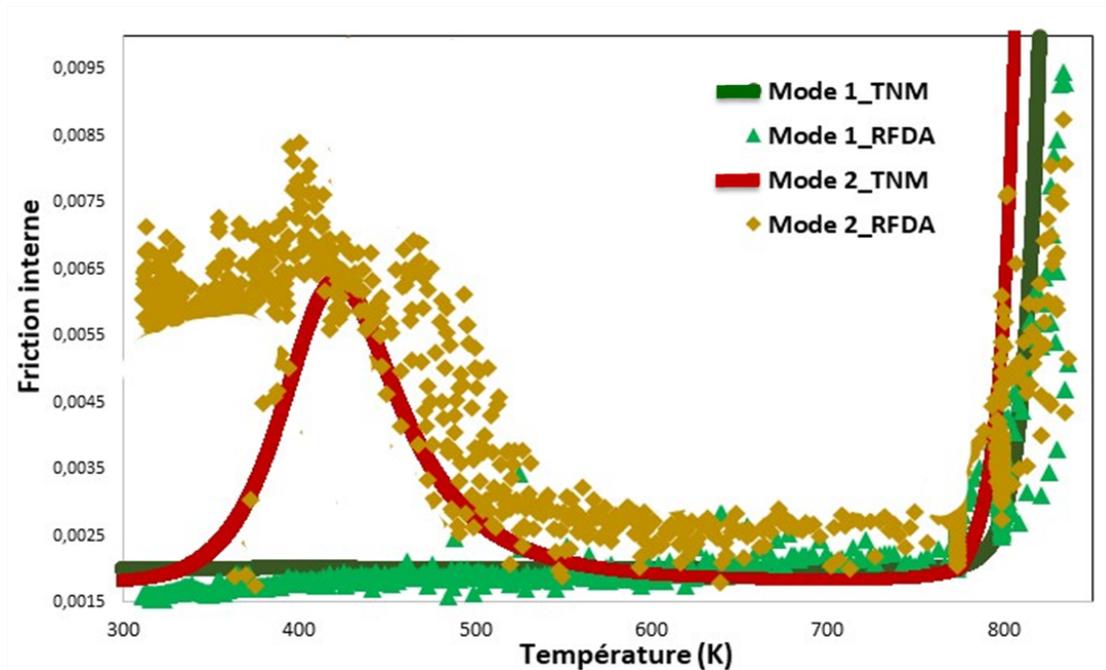


FIGURE 5.19 – Prédiction de l'évolution de la friction interne du verre $Ca(PO_3)_2$ suite à un traitement thermo-mécanique à travers le modèle de TNM.

5.6 Application du modèle de TNM après l'ajout de sodium à la composition du verre $Ca(PO_3)_2$

Après avoir mis en évidence, dans la partie précédente, l'aptitude du modèle de TNM à ajuster et prédire une majorité des propriétés mécaniques du verre $Ca(PO_3)_2$ ainsi que ses limitations, cette partie est consacré à analyser de l'effet de l'ajout de sodium à la composition de base du verre $Ca(PO_3)_2$ à travers le modèle de TNM afin d'essayer d'analyser les variations de comportement avec la nouvelle structure composée à présent de deux ions modificateurs.

Pour ce faire, les mêmes étapes de détermination des quatre paramètres évoquées avec les différents verres étudiés précédemment sont ainsi adoptées pour le verre $NaCa(PO_3)_3$. À travers l'ajustement des données expérimentales, on a pu extraire les quatre paramètres du modèle ainsi que les deux évolutions du module d'Young dans la zone du liquide surfondu ainsi qu'à l'état vitreux et sont représentés dans le tableau 5.3.

TABLE 5.3 – Liste des paramètres caractérisant la fonction de relaxation du verre $NaCa(PO_3)_3$

$(\frac{dE}{dT})_{liquide\ surfondu}$ (GPa/K)	$(\frac{dE}{dT})_{verre}$ (GPa/K)	Δh^* (KJ/mol)	x	β	$\log(\tau_0)$ (s)
-0,059 ($\pm 0,002$)	-0,018 ($\pm 0,001$)	239 (± 120)	0,15 ($\pm 0,05$)	0,63 ($\pm 0,01$)	-57 (± 3)

Comparons les paramètres trouvés dans le cas du verre $NaCa(PO_3)_3$ avec ceux du verre $Ca(PO_3)_2$ représentés dans le tableau 5.2. Ces résultats illustrent un écart important surtout au niveau des paramètres de non-linéarité x et de l'enthalpie d'activation apparente Δh^* . Le changement de la structure du verre suite à l'ajout des ions modificateurs sodium a été révélé par la décroissance drastique du produit des deux paramètres x et Δh^* qui détermine la dépendance de la cinétique du temps caractéristique de relaxation à la température pour une température fictive constante. On peut déduire ainsi, que la présence de sodium dans la structure du verre de phosphate entraîne une mise en mouvement beaucoup plus difficile des tétraèdres de PO_4 , afin de favoriser la relaxation moléculaire du verre, ainsi une diminution des forces intermoléculaires ce qui affaiblit les effets coopératifs entre les unités moléculaires et par conséquent le produit $x \Delta h^*$ sera plus faible. D'autre part, d'un point de vue physique, la présence de sodium comme un deuxième ion modificateur dans le réseau de verre de métaphosphate influence les propriétés thermo-mécaniques du matériau (stabilité thermique...). Une diminution du module d'Young ainsi que de la température de transition vitreuse ont été aussi détectés.

Ce jeu de paramètres a prouvé une efficacité intéressante aussi bien dans la prédiction du module d'Young du verre de $NaCa(PO_3)_3$, que dans la caractérisation des pics de friction interne. Toutefois, les résultats expérimentaux en terme de friction interne n'étaient pas si pertinents, avec un profil thermique comportant assez d'isothermes, à cause du bruit détecté au cours des mesures ce qui nous a empêché d'identifier clairement les différents pics de friction interne. Néanmoins, le modèle de TNM a réussi à modéliser parfaitement le comportement du verre et a bien identifié les différents pics de friction interne des différents modes de vibration.

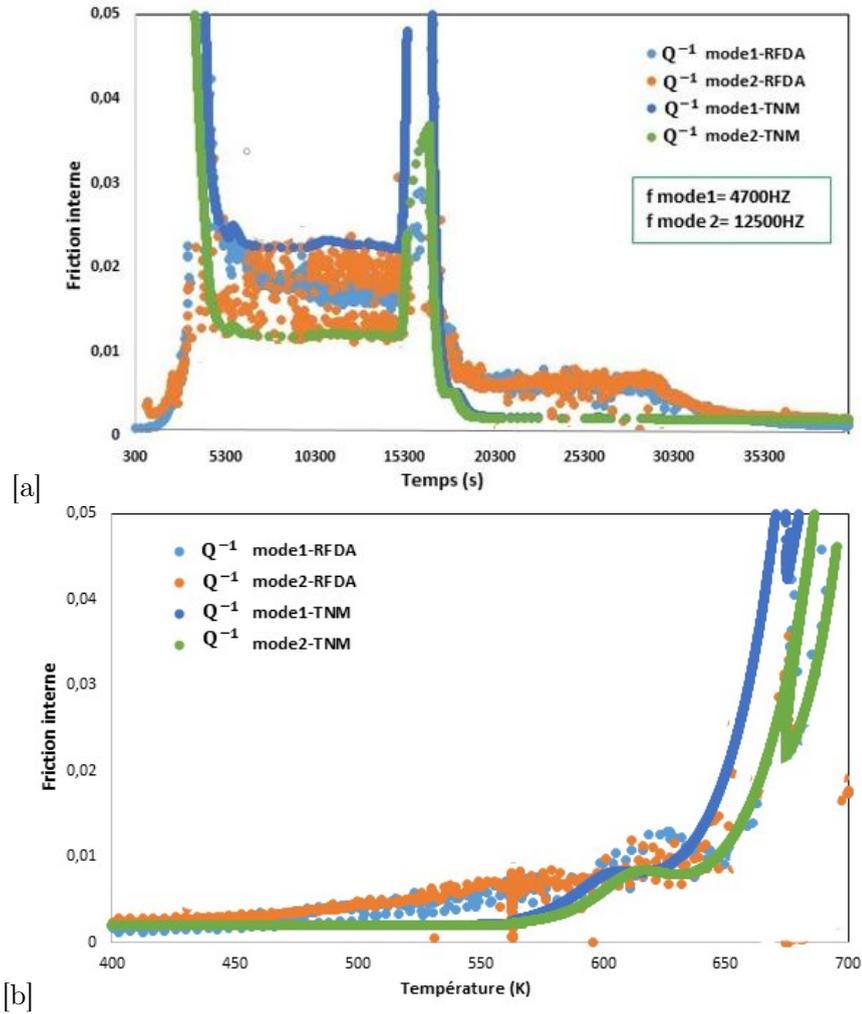


FIGURE 5.20 – Représentation des résultats de prédiction du module d'Young : [a] en fonction du temps et [b] en fonction de la température.

Ces figures illustrent la présence d'un pic de friction interne pour chaque mode de vibration vers la transition vitreuse ($Tg_{NaCa(PO_3)_3} = 623K$), la présence de ces pics dans cette zone est liée à la relaxation du réseau vitreux. On note également, le décalage de ces pics vers les plus hautes températures avec l'élévation de la fréquence de résonance.

L'absence des 9 pics de friction interne qu'on a trouvée précédemment dans la partie 4.4 avec le verre $NaCa(PO_3)_3$ ainsi que la différente valeur de Tg, peuvent-être expliquées par le fait que le traitement thermique appliqué avec le modèle de TNM est différent et que la présence de ces 9 pics de friction interne ne s'est manifestée que lors d'un cycle de chauffe-refroidissement.

5.7 Limitation du modèle de TNM

Au cours de notre étude, nous avons appliqué la méthodologie de TNM aux verres de phosphates dans le but d'analyser le phénomène de relaxation structurale par des analyses de module d'Young et de friction interne en se basant sur les mesures de la technique

d'excitation par impulsion.

Au cours de notre analyse, nous avons remarqué une forte corrélation entre le paramètre de non-linéarité x et l'énergie d'activation apparente Δh^* . Hodge durant son étude sur la non-linéarité du phénomène de relaxation [17] sur 30 verres organiques et inorganiques, a révélé que les paramètres de TNM, y compris β , Δh^* et x ne semblent pas être totalement indépendants voir figure 5.21.

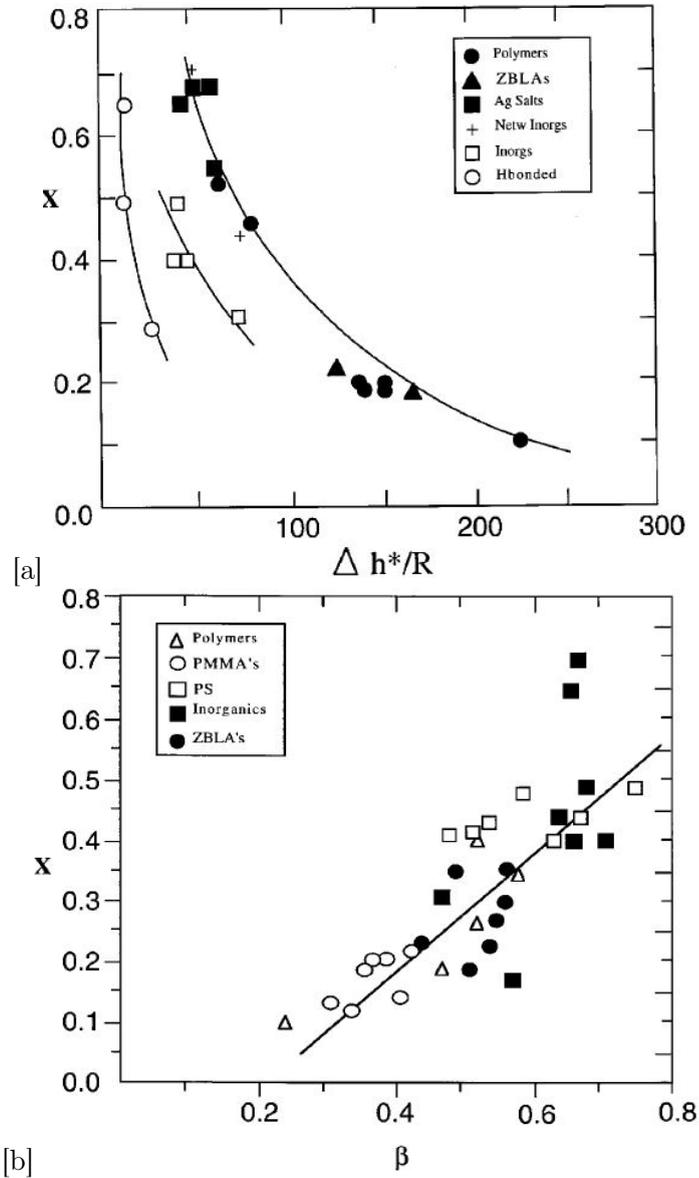


FIGURE 5.21 – Représentations graphiques de la dépendance des paramètres de TNM : x en fonction de Δh^* (figure (a)) et de x en fonction de β (figure (b)). [17]

Ces corrélations sont en quelque sorte attendues, tout simplement parce que l'identification de plus de deux paramètres à travers une méthode d'ajustement va forcément créer une sorte de dépendance entre les différents variables. En effet, quand on ajuste des données expérimentales, on cherche le minimum d'une fonction objective appelée "Fitness

function". Plus le modèle d'ajustement possède des variables, plus cette fonction objectif aura de minimum locaux dans l'espace des solutions.

Le paramètre de TNM ayant le plus grand impact sur la cinétique de relaxation est l'énergie d'activation apparente de la relaxation structurale. Pour cette raison, ce paramètre a été généralement évalué en premier. En raison de son importance pour tous les calculs et évaluations ultérieurs, il était primordiale de vérifier les résultats d'ajustement de la courbe par l'une des méthodes non ajustées (ou vice versa). Pour cette raison, nous avons alterné avec la méthode de Kissinger [73] afin de mieux évaluer l'énergie d'activation apparente de la relaxation enthalpique Δh^* à partir de la dépendance de la T_g à la vitesse de refroidissement.

Cependant, afin de contourner ce problème de corrélation des paramètres et de confirmer leur exactitude, il est nécessaire de fournir d'autres méthodes d'ajustement indirectes. Une procédure expérimentale a été proposée par Kahr [74] qui permet une évaluation directe de x indépendamment du choix de la distribution des temps de relaxation τ . Cette procédure consiste à soumettre le matériau à une série de cycles thermiques bien définis en trois étapes impliquant un refroidissement, un recuit isotherme et un réchauffage ultérieur et englobant la région de transition du verre. Le paramètre de non-linéarité x est déterminé ici à partir du décalage de la température correspondante au maximum du pic exothermique identifié par T_p avec l'excès d'enthalpie pendant les cycles de recuit de la manière suivante :

$$x^{-1} - 1 = \Delta C_p \left(\frac{\partial T_p}{\partial \delta_H} \right)_q \quad (5.11)$$

Avec δ_H est l'enthalpie excédentaire.

Comme c'est le déplacement de cette température de pic en fonction de ces variables expérimentales qui est utilisé pour évaluer x , la procédure a été appelée la méthode du "décalage de pic" [68]. Cependant, la détermination de l'enthalpie excédentaire présente des difficultés significatives puisque son évaluation est basée sur la soustraction de l'aire sous la courbe mesurée et l'aire de la courbe de référence avec un temps de recuit nul. Afin de réduire l'impact d'une éventuelle mesure inexacte de la courbe de référence, des temps de recuit très élevés sont appliqués, de sorte que les sauts de relaxation résultants sont importants, rendant l'aire sous la courbe de référence négligeable en comparaison. Le principe extrêmement lent de la méthode de "décalage de pic" (afin de maximiser la reproductibilité des mesures) peut être un problème sérieux pour certains matériaux thermiquement instables ou ceux qui sont sensibles à la dégradation thermique. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de ne pas appliquer la méthode du "décalage de pic" dans notre cas.

Une méthode comparative introduite par Svoboda et Malek [68] s'appuie sur le contrôle des paramètres de la méthode TNM par le traitement de tous les ensembles de données possibles calculés théoriquement avec différents profils de courbe de relaxation. Cela ouvre de l'opportunité à appliquer les équations TNM même à des données expérimentales extrêmement bruitées.

5.8 Discussions

Le travail présenté dans ce chapitre, examine la validité du modèle de TNM pour l'ajustement et la prédiction du comportement en relaxation des différents verres. Il a été démontré que le modèle de TNM, basé sur les réponses de la RFDA en terme de module d'Young et de friction interne, fournit une interprétation physique appropriée à partir de ses quatre paramètres.

Dans le cas du verre sodo-calcique, l'identification des quatre paramètres de TNM a été faite à travers la méthode d'ajustement directe de l'évolution expérimentale du module d'Young via la RFDA, au cours d'un traitement thermo-mécanique bien précis. Une fois que les paramètres caractéristiques du matériau sont identifiés, une recherche de corrélation entre ces paramètres et les changements structuraux au sein du matériau a été mise place. Dans le cas du verre sodo-calcique, la faible valeur de x ainsi que la forte valeur de β , indiquent respectivement la plus forte dépendance des temps de relaxation à la structure du verre qu'aux changements de la température et la forte mobilité segmentaire du réseau vitreux monodimensionnel, pour lequel la distance entre les segments locaux est importante pendant la relaxation structurale à l'état vitreux. Toutefois, une concordance entre la valeur de l'énergie d'activation apparente Δh^* trouvé expérimentalement, à partir de la dépendance de la vitesse de refroidissement à la température de transition vitreuse, avec celle identifiée par ajustement du module d'Young lors d'un cycle thermique donné par le modèle de TNM.

Le deuxième objectif après l'ajustement des propriétés viscoélastiques expérimentales par le biais du modèle de TNM était notamment de les prédire. Nous avons montré l'efficacité du modèle à prédire le module d'Young pour un traitement thermique quelconque pour le verre sodo-calcique, ainsi l'estimation des frictions internes. Le modèle s'est présenté une bonne modélisation de tous les pics de friction interne du verre pour les différentes transitions et pour les différentes pulsations.

Le modèle de TNM a été aussi appliqué au verre $Ca(PO_3)_2$ ainsi qu'au verre de phosphate composé de deux ions modificateurs de calcium et de sodium. Avec les verres de métaphosphates, nous avons remarqué que le modèle de TNM présente certaines divergences dans la description des résultats expérimentaux de RFDA autour de la région de transition vitreuse. Une raison possible de ces difficultés provient du fait de traiter la non-linéarité à travers l'expression reliant les temps de relaxation instantanés à la température et à la structure du verre (équation 5.2). En effet, la valeur de non-linéarité x trouvé dans le cas de $Ca(PO_3)_2$ de 0,44 très proche de 0,5 accuse la forte corrélation entre l'effet des changements structuraux avec l'effet de la température dans la zone de transition vitreuse, ce qui empêche le modèle d'estimer correctement le vrai comportement des propriétés viscoélastiques dans cette zone précise.

CHAPITRE 6

Conclusion et perspectives

Conclusion

Nous voici arrivés au terme de ce manuscrit. C'est le temps de conclure ces travaux de thèse en effectuant un récapitulatif des principaux résultats obtenus au regard de la problématique fixée.

Pour rappel, le cadre initial de ce projet de recherche supposait l'étude, au sens large du terme, de la rhéologie des verres de phosphates, hors équilibre thermodynamique, par le biais d'une méthode de mesure dynamique des propriétés viscoélastiques, la RFDA, dans le but d'analyser l'évolution de ces propriétés dans le domaine de transition vitreuse en temps et en température. Tout au long de ce manuscrit, nous nous sommes appliqués à analyser les différents mécanismes mis en jeu, leurs cinétiques, leurs caractéristiques en terme d'énergie d'activation et l'impact de leurs évolutions sur le comportement macroscopique du verre. Pour ce faire, plusieurs campagnes d'excitation par impulsion, à des températures élevées, ont été réalisées en laboratoire sur des verres de métaphosphates, accompagnées par une modélisation viscoélastique, afin d'étudier leurs comportements viscoélastiques et de caractériser leur relaxation structurale dans la région de transition vitreuse.

La transition vitreuse des verres de métaphosphates a été révélée au moyen des mesures non-destructives de la TEI. Dans les mesures en fonction de la température, l'identification de la région de transition vitreuse à partir de l'évolution du module d'Young a dévoilé la forte fragilité du verre de métaphosphate de calcium par rapport aux autres membres de la famille des verres de phosphates alcalino-terreux. La dépendance de la variation du module d'Young à la vitesse de refroidissement a permis la caractérisation de la relaxation structurale des verres. L'énergie d'activation apparente de la transition vitreuse, des différents verres de métaphosphates, a été déterminée à partir de la dépendance de la vitesse de chauffage à la température de transition vitreuse. Ces mesures ont montré un écart énergétique entre les trois verres de métaphosphates : $Ca(PO_3)_2$, $Ba(PO_3)_2$ et $Sr(PO_3)_2$. La forte énergie d'activation apparente de transition du verre de $Ca(PO_3)_2$ comparée avec celle du verre de $Ba(PO_3)_2$ dévoile son faible ordre à longue distance.

Pour décrire la relaxation mécanique α et β dans les matériaux vitreux, un modèle viscoélastique a été établi sur la base des données relatives à la friction interne. La modélisation des frottements internes des verres d'étude, a montré la présence des pics de frottements à des températures marquantes, qui se déplacent vers les hautes températures avec l'élévation de la fréquence de résonance. Trois pics de friction interne ont été distingués dans le cas des verres simples de métaphosphates qui représentent chacun une relaxation structurale. Toutefois, une modélisation des frottements internes du phosphate mixte $Na - Ca$ a été également interprété sur la base des effets alcalin-alcalino-terreux mixte dans le but de trouver une relation entre les différents pics distingués, la relaxation structurale et la nature de l'ion modificateur.

Généralement, la fréquence de résonance du premier mode de vibration de l'échantillon et son amortissement sont analysés pour en déduire respectivement un module élastique et la friction interne. Nous avons pu montrer que la technique RFDA ne permet pas réellement la mesure des modules élastiques, ou seulement dans des conditions très restrictives. Les fréquences de résonance permettent la mesure d'un premier module viscoélastique "module

de stockage" et, combiné à la friction interne correspondante, la mesure d'un second module viscoélastique "module de perte". Nous avons montré comment on peut calculer ces modules et, à la fin, en déduire le module élastique. Par l'analyse de toutes les fréquences de résonances de tous les modes de vibrations mesurés, nous avons pu montrer également comment nous pouvons extraire individuellement les énergies d'activation des processus de relaxation d'un matériau vitreux.

Finalement, le modèle TNM a été appliqué dans notre travail afin de décrire les résultats de la technique d'excitation par impulsions TEI. Le modèle a prouvé sa capacité à déterminer les caractéristiques des propriétés élastiques mesurées par la fréquence de résonance et l'analyseur de friction interne (RFDA) dans la région de la transition vitreuse d'un verre de silice sodo-calcique et des verres de phosphates. En outre, grâce au modèle de TNM, nous avons pu reproduire les courbes expérimentales du module expérimental afin de déterminer les quatre paramètres caractéristiques du modèle employés ultérieurement dans la prédiction de l'évolution des propriétés viscoélastiques pour une grande variété de verre organiques et pour différentes conditions expérimentales et scénarios thermiques. L'objectif final de notre travail, était de prouver que les paramètres trouvés pour chaque type de verre à partir des changements du module d'Young suivant un profil thermique complexe via la RFDA, s'ajustent notamment aux différentes mesures expérimentales pour le même verre comme la DSC et la dilatométrie.

Dans l'ensemble, cette thèse fournit de nouveaux éléments et une nouvelle compréhension de la transition vitreuse et de la relaxation. Les méthodes utilisées et les nouvelles découvertes devraient non seulement profiter aux communautés industrielles mais aussi promouvoir la compréhension de l'état vitreux.

Perspectives

Les travaux réalisés lors de cette thèse ont également pu tracer des axes d'études futures.

Dans le chapitre 5, il a été constaté que le modèle de TNM fait état de certaines difficultés à décrire les résultats viscoélastiques de la RFDA autour de la T_g dans le cas des verres de métaphosphates. Cela soulève la question de savoir si les paramètres de TNM identifiés pour ces types de verres à travers simplement des méthodes d'ajustement directes des courbes expérimentales sont suffisantes ou bien il faut que ces paramètres doivent être confirmés par d'autres méthodes alternatives. Le modèle de Adam-Gibbs (AG) peut être un bon candidat pour l'évaluation des deux paramètres de non-linéarité x et celui de la non-exponentialité β pour les différents verres.

On a proposé en juillet 2020, l'idée d'un projet IR-RMN avec l'équipe de CEMHTI Orléans sous l'assistance de Monsieur Frank fayon pour une étude en spectroscopie de RMN ^{23}Na , ^{31}P à haut champ magnétique en chauffage laser pour des températures $> 250^\circ\text{C}$, dans le but de caractériser la mobilité des ions de sodium et de phosphate et mettre en lumière les changements structuraux au niveau de la transition vitreuse. Pour ce faire, nous avons décidé d'étudier les deux compositions de phosphates avec et sans sodium : le $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$ qui ont révélé un comportement mécanique assez intéressant avec les analyses thermo-mécaniques. D'autres compositions vitreuses ont été également préparées pour ce projet, avec des rapport Na/Ca différents tout en gardant un rapport $\text{O}/\text{P}=3$. Il s'agit de $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{PO}_3)_5$ et $\text{NaCa}_3(\text{PO}_3)_7$.

Ce projet a pour but d'investiguer l'impact de la présence du sodium en différentes quantités sur la mobilité de molécules dans ces systèmes ainsi que sur la structure vitreuse. À partir de cette analyse on envisage de trouver une lecture structurale des différents phénomènes révélés mécaniquement. Le confinement et la fermeture des établissements à cause de la pandémie, ont forcé l'interruption de ces travaux expérimentaux en laboratoire. Néanmoins, l'intérêt d'une telle étude demeure.

- [1] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851, oct 1932.
- [2] HA Sheybany. De la structure des verres aluminosilicates mixtes. *Verres et Refractaires*, 2 :127–145, 1948.
- [3] L. Shartsis, S. Spinner, and W. Capps. Density, expansivity, and viscosity of molten alkali silicates. *Journal of the American Ceramic Society*, 35(6) :155–160, jun 1952.
- [4] Horst Scholze. *Le Verre : Nature, structure et propriétés*. institut du Verre, 1980.
- [5] Pierre Mezeix. *Verres et vitrocéramiques du système BaO – TiO/SiO : élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécano-électrique*. PhD thesis, Université Rennes, 2017.
- [6] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *American Association for the Advancement of Science (AAAS)*, 1995.
- [7] J. Perez and P.F. Gobin. Phénomène de relaxation et frottement intérieur dans les solides vitreux. *Revue de Physique Appliquée*, 12(5) :819–836, 1977.
- [8] E. Rindone, Delbert, E. Day, et Guy. Properties of soda aluminosilicate glasses : II, internal friction. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(10) :496–504, oct 1962.
- [9] Ren-Guan Duan, Gert Roebben, and Omer Van der Biest. Glass microstructure evaluations using high temperature mechanical spectroscopy measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(1) :138–145, feb 2003.
- [10] Richard K Brow. Review : the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264 :1–28, mar 2000.
- [11] Kristin Griebenow, Caio Barca Bragatto, Efstratios I. Kamitsos, and Lothar Wondraczek. Mixed-modifier effect in alkaline earth metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481 :447–456, feb 2018.

-
- [12] Jerzy Zarzycki. *Les Verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [13] Pilkington. Vue générale de la float line. 2016.
- [14] Tanguy Rouxel. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(10) :3019–3039, oct 2007.
- [15] Jean Rocherulle, Claude Ecolivet, Marcel Poulain, Patrick Verdier, and Yves Laurent. Elastic moduli of oxynitride glasses : Extension of makishima and mackenzie's theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 108(2) :187–193, 1989.
- [16] Tanguy Rouxel and Jean Christophe Sanglebœuf. The brittle to ductile transition in a soda–lime–silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271(3) :224–235, jul 2000.
- [17] I.M Hodge. Adam-gibbs formulation of non-linear enthalpy relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133 :435–441, jun 1991.
- [18] Alfred Ernout. L'histoire naturelle de pline. *Bulletin de l'Association Guillaume Budé*, 1(1) :82–88, 1951.
- [19] P. Wange J. Vogel and P. Hartmann. *Glass technol. Ber.* 70,p.23, 1997.
- [20] C.S. Ray P. Hrma D.E. Day, Z. Wu. *J. Non-Cryst. Solids* 241(1998)1, 1998.
- [21] B. C. Sales and L. A. Boatner. Lead-iron phosphate glass : A stable storage medium for high-level nuclear waste. *Science*, 226(4670) :45–48, oct 1984.
- [22] R. S. Chambers, Frank P. Gerstle, and S. L. Monroe. Viscoelastic effects in a phosphate glass-metal seal. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(6) :929–932, jun 1989.
- [23] D.E. Day Y.B.Peng. *Glass technol.* 1991.
- [24] N. Rieder E.Kordes. *Glastec. Ber.* 41, 1968.
- [25] Alfred R. Cooper. Topological considerations of triangularly connected networks. In *Borate Glasses*, pages 167–181. Springer US, 1978.
- [26] G.N. Greaves. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3) :203–217, may 1985.
- [27] John R Van Wazer and Clayton F Callis. Metal complexing by phosphates. *Chemical Reviews*, 58(6) :1011–1046, 1958.
- [28] AR Grimmer. Solid state ^{31}P NMR of inorganic phosphates. *Journal de Chimie Physique*, 89 :413–421, 1992.
- [29] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r-1 summation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17) :8254–8282, may 1999.
- [30] I. et Douglas R. W. Mohyuddin. *Phys. Chem. glass* 1(1960) 71.
-

-
- [31] P. 2000 Djoharian. Material design in physical modeling sound synthesis. *Applied Signal Processing*.
- [32] N.W. 1989 Tschoegl. The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior. *Berlin : Springer-Verlag*.
- [33] Maggy Dutreilh-Colas, Aurélien Canizares, Annie Blin, Sandra Ory, and Patrick Simon. In situ raman diagnostic of structural relaxation times of silica glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(7) :2087–2091, mar 2011.
- [34] H. N. Ritland. Limitations of the fictive temperature concept. *Journal of the American Ceramic Society*, 39(12) :403–406, dec 1956.
- [35] A. Q. Tool and C. G. Eichlin. *J. Am. Ceramic Soc* 14, 276, 1931.
- [36] A.Q. Tool. Viscosity and the extraordinary heat effects in glass. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 37(2) :73, aug 1946.
- [37] Delbert E. Day. Mixed alkali glasses their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21(3) :343–372, aug 1976.
- [38] Béla Lengyel. Über die elektrische leitfähigkeit des glases i. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 203O(1) :93–112, may 1954.
- [39] ISO. *Methods of test for refractory products — Part 1 : Determination of dynamic Young’s modulus(MOE) by impulse excitation of vibration*. Geneva, Switzerland, 2005.
- [40] E.ASTM. *Annual Book of ASTM Standards*. Standard test method for dynamic Young’s modulus, shear modulus, and Poisson’s ratioby sonic resonance.
- [41] G. Pickett. Equations for computing elastic constants from flexural and torsional resonant frequencies of vibration of prisms and cylinders. 1945.
- [42] S. Spinner. A method for determining mechanical resonance frequencies and for calculation elastic moduli from these frequencies. *Proc. ASTM*, pp. 1221-1238, 1961.
- [43] Kevin Heritage, Clayton Frisby, and Alan Wolfenden. Impulse excitation technique for dynamic flexural measurements at moderate temperature. *Review of Scientific Instruments*, 59(6) :973–974, jun 1988.
- [44] G Roebben, B Basu, J Vleugels, J Van Humbeeck, and O Van der Biest. The innovative impulse excitation technique for high-temperature mechanical spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 310(1-2) :284–287, sep 2000.
- [45] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck, and O. Van der Biest. Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature. *Review of Scientific Instruments*, 68(12) :4511–4515, dec 1997.
-

-
- [46] Eva Gregorová, Willi Pabst, Petra Diblíková, and Vojtěch Nečina. Temperature dependence of damping in silica refractories measured via the impulse excitation technique. *Ceramics International*, 44(7) :8363–8373, may 2018.
- [47] G Roebben, B Basu, J Vleugels, and O Van der Biest. Transformation-induced damping behaviour of γ -TZP zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(3) :481–489, mar 2003.
- [48] Sven Bossuyt, Sixto Giménez, and Jan Schroers. Resonant vibration analysis for temperature dependence of elastic properties of bulk metallic glass. *Journal of Materials Research*, 22(2) :533–537, feb 2007.
- [49] M. Idriss, F. Célarié, Y. Yokoyama, F. Tessier, and T. Rouxel. Evolution of the elastic modulus of zr-cu-al BMGs during annealing treatment and crystallization : Role of zr/cu ratio. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 421 :35–40, aug 2015.
- [50] Leonardo Sant'Ana Gallo, Fabrice Célarié, Nathalie Audebrand, Ana Candida Martins Rodrigues, Edgar Dutra Zanotto, and Tanguy Rouxel. In situ crystallization and elastic properties of transparent MgO-al₂o₃-SiO₂ glass-ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(5) :2166–2175, feb 2017.
- [51] Ming Yang, Xiongjun Liu, Yuan Wu, Hui Wang, Jianbiao Wang, Haihui Ruan, and Zhaoping Lu. Elastic modulus change and its relation with glass-forming ability and plasticity in bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 161 :62–65, mar 2019.
- [52] A. Kursumovic and M. G. Scott. The use of young's modulus to monitor relaxation in metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 37(7) :620–622, oct 1980.
- [53] Weidong Liu, Haihui Ruan, and Liangchi Zhang. Revealing structural relaxation of optical glass through the temperature dependence of young's modulus. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(11) :3475–3482, aug 2014.
- [54] Jianbiao Wang, Haihui Ruan, Xu Wang, and Jianquan Wan. Investigating relaxation of glassy materials based on natural vibration of beam : A comparative study of borosilicate and chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500 :181–190, 2018.
- [55] Sondipon Adhikari. Eigenrelations for nonviscously damped systems. *AIAA Journal*, 2001.
- [56] Sondipon Adhikari. Dynamics of nonviscously damped linear systems. *Journal of Engineering Mechanics*, 2002.
- [57] C.A Angell. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991.
- [58] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Easteal, P. B. Elterman, R. P.
-

-
- Moeller, H. Sasabe, and J. A. Wilder. Structural relaxation in vitreous materials. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 279(1 The Glass Tra) :15–35, oct 1976.
- [59] Homer E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. 1957.
- [60] Cornelius T. Moynihan, Allan J. Easteal, James Wilder, and Joseph Tucker. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(26) :2673–2677, dec 1974.
- [61] V Martinez. *Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2004.
- [62] J. Phalippou, T. Woignier, and J. Zarzycki. Frottement interne des verres de borophosphates alcalins. *Le Journal de Physique Colloques*, 44(C9) :C9–165–C9–170, dec 1983.
- [63] C. Bernard, V. Keryvin, J.-C.Sangleboeuf, and T. Rouxel. Indentation creep of window glass around glass transition. *Mechanics of Materials*, 2010.
- [64] I. M. Hodge. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 6. adam-gibbs formulation of nonlinearity. *Macromolecules*, 20(11) :2897–2908, nov 1987.
- [65] Cecile Morris, Andy J Taylor, Imad A Farhat, and William MacNaughtan. Modeling of physical ageing in starch using the TNM equation. *Carbohydrate Research*, 346(9) :1122–1128, jul 2011.
- [66] Mary ann Debolt, Allan J. Easteal, P.B Macedo, and Cornelius T. Moynihan. Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(1-2) :16–21, jan 1976.
- [67] I. M. Hodge and Alan R. Berens. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 2. mathematical modeling. *Macromolecules*, 15(3) :762–770, may 1982.
- [68] Roman Svoboda and Jiří Málek. Description of enthalpy relaxation dynamics in terms of TNM model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 378 :186–195, oct 2013.
- [69] G.W. Scherer. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 ,504, 1984.
- [70] P.B. Macedo H. Sasabe, M.A. DeBolt and C.T. Moyniban. Proc. of the 11th Int. Congr. on Glass, Prague p.339, 1977.
- [71] I.M. Hodge. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 169(3) :211–266, apr 1994.
- [72] Wei Jiang, Chuanwei Zuo, Jinglei Hu, Qiang Gu, Wei Chen, and Gi Xue. Enthalpy relaxation near the glass transition of polystyrenes with controlled interchain proximity. *Macromolecules*, 41(14) :5356–5360, jun 2008.
-

- [73] Kaori Ito, Cornelius T. Moynihan, and C. Austen Angell. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. *Nature*, 398(6727) :492–495, apr 1999.
- [74] J. M. Hutchinson and M. Ruddy. Thermal cycling of glasses. II. experimental evaluation of the structure (or nonlinearity) parameter x . *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 26(11) :2341–2366, oct 1988.

Titre : Rhéologie des verres hors équilibre thermodynamique par méthode dynamique

Mots clés : Verre de phosphate, RFDA, viscoélasticité, équilibre thermodynamique, Relaxation, modèle de TNM

Résumé :

Ce travail de thèse est dédié à l'étude de la rhéologie des verres de phosphates hors équilibre thermodynamique. Une méthode de mesure dynamique de propriétés rhéologiques a été exploitée, la RFDA (Resonance Frequency and Damping Analysis), afin d'analyser le comportement des propriétés du verre dans le domaine de la transition vitreuse et au-delà en temps et en température. Ces analyses permettent d'identifier les différents mécanismes mis en jeu, leurs cinétiques et leurs caractéristiques et comment leurs évolutions impactent le comportement macroscopique du verre. L'étude du comportement viscoélastique des verres inorganiques s'appuie sur le modèle de Maxwell généralisé. Nous nous sommes également intéressés à l'application du modèle de TNM pour l'ajustement et la prédiction du comportement de relaxation des verres via la RFDA. Nous avons mis en lumière comment un modèle mathématique est capable de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques expérimentales et de prédire leurs évolutions pour une grande variété de conditions expérimentales.

Nous avons démontré que les paramètres, trouvés à partir des changements du module élastique, suivant un profil thermique complexe par le RFDA, s'ajustent notamment aux résultats expérimentaux de la DSC et de la dilatométrie et sont capables de les prédire.

Title : Rheology of glasses out of thermodynamic equilibrium by dynamic method

Keywords : Phosphate glass, RFDA, viscoelasticity, thermodynamic equilibrium, Relaxation, TNM model.

Abstract :

This thesis is devoted to the study of the rheology of phosphate glasses out of thermodynamic equilibrium. A method of dynamic measurement of rheological properties has been exploited, the RFDA (Resonance Frequency and Damping Analysis), in order to analyse the behavior of these properties in the region and above glass transition in time and temperature. These analyses allow to identify the different mechanisms involved, their kinetics and their characteristics and how their evolutions impact the macroscopic behavior of glass. The study of the viscoelastic behavior of inorganic glasses is based on the generalized Maxwell model. We have also investigated the application of the TNM model for the fitting and prediction of the relaxation behavior of glasses by RFDA. We have highlighted how a mathematical model is able to determine the changes in the experimental mechanical properties and to predict their evolutions for a wide variety of experimental conditions.

We have demonstrated that the parameters, found from the changes of the elastic modulus following a complex thermal profile by RFDA, fit notably the experimental results of DSC and Dilatometry and are able to predict them.