

Le verre : fragile ou ductile ?

Étienne Barthe⁽¹⁾ (etienne.barthe@espci.psl.eu), Thierry Deschamps⁽²⁾, Guillaume Kermouche⁽³⁾,
Christine Martinet⁽²⁾, Gergely Molnar⁽⁴⁾ et Anne Tanguy⁽⁴⁾

(1) Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (UMR7615 CNRS, ESPCI Paris, Université PSL, Sorbonne Université),
10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

(2) Institut Lumière Matière (UMR5306 CNRS et Université Lyon 1), 10 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex

(3) Centre SMS, Laboratoire Georges Friedel (UMR5307 CNRS et Mines de Saint-Étienne),
158 cours Fauriel, CS 62362, 42023 Saint-Étienne

(4) Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures, (UMR5259 CNRS et INSA de Lyon),
Campus LyonTech La Doua, 27 bis avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex

Les verres usuels, dits « silicatés », sont des matériaux irremplaçables car transparents, rigides et de faible cout. Mais ils ont un talon d'Achille : leur résistance mécanique, à tel point qu'ils sont l'archétype même du matériau fragile, qui reste élastique jusqu'à rupture. Cependant, à la fin des années 1940, on a observé avec étonnement que leur indentation à l'échelle du micromètre laisse une empreinte, trace incontestable d'une déformation plastique !

Réconcilier cette plasticité à l'échelle locale avec l'idée de rupture fragile reste une question ouverte, tant la description de l'écoulement plastique dans les amorphes est complexe. La conjonction de nouvelles techniques expérimentales et numériques a permis des progrès que nous décrivons ici.

Les termes en italiques suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire, p. 51.

Les verres usuels sont principalement composés d'un *réseau silicaté** (fig. 1a) et d'*ions modificateurs**. D'un point de vue technologique, ils offrent une conjonction remarquable de propriétés : optiquement transparents, ils sont aussi très rigides, tout particulièrement en comparaison des matières plastiques. Ajoutez à cela un faible cout de production — les matières premières sont facilement accessibles et les procédés de fabrication versatiles — et vous comprendrez que de larges domaines d'applications leur sont réservés. Indétrônables pour les vitres, pare-brise et plus récemment les écrans tactiles, ils restent d'emploi très fré-

quent comme renforts dans les composites, pour les panneaux textiles ou encore les laines d'isolation.

Cependant, comme chacun sait, les écrans de téléphone se cassent... Leur énergie de rupture étant très faible, en comparaison de celles des métaux ou des polymères, les verres silicatés sont même devenus l'archétype du *matériau fragile**, qui reste élastique jusqu'à rupture.

Quelques éléments importants invitent cependant à nuancer ce point de vue. D'une part, dès les années 1960, on a constaté que leur énergie de rupture, quoique faible, est encore dix fois supérieure à leur énergie de surface, ce qui suggère l'existence de mécanismes

de dissipation d'énergie additionnels, au-delà de la simple rupture des liaisons chimiques. D'autre part, des preuves expérimentales de *déformations plastiques** locales ont été apportées dès les années 1940 par indentation de verres silicatés. Pour mieux comprendre la rupture des silicates vitreux et le rôle des déformations plastiques localisées, il nous faut une description fine de la plasticité des verres.

On est alors confronté à trois défis, tant expérimentaux que conceptuels : 1) comment quantifier expérimentalement ces déformations plastiques, sachant qu'on ne peut les produire qu'à une échelle très locale ?

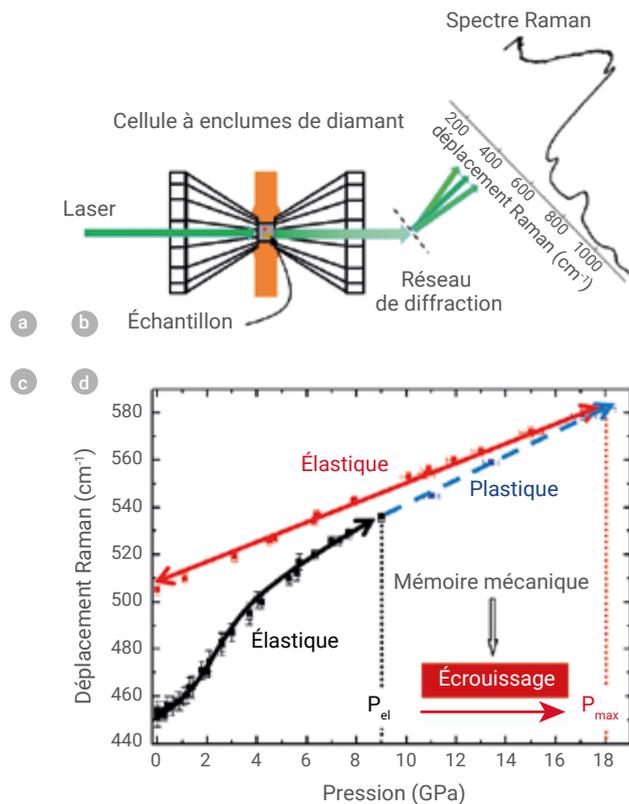
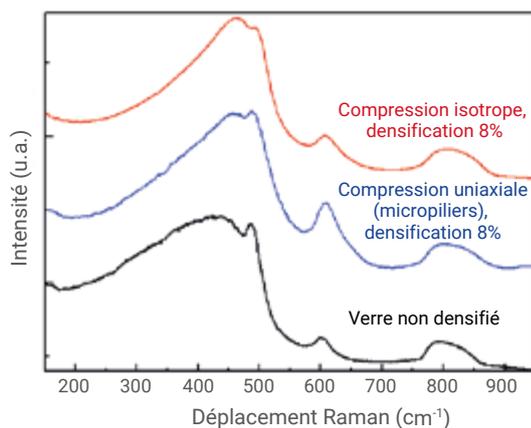
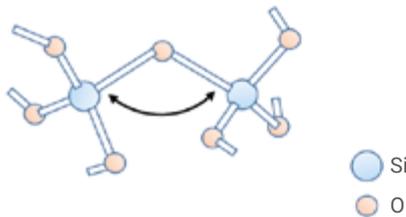
>>>

© Vanessa CUSIMANO/ILM/CNRS Photothèque



Cellule panoramique à enclumes de diamant et son boîtier de régulation de la pression. Ce dispositif permet d'étudier *in situ*, par spectrométrie Raman ou infrarouge ou par diffraction des rayons X, les propriétés de matériaux soumis à de très hautes pressions.

La liaison intertétraédre Si-O-Si et sa vibration



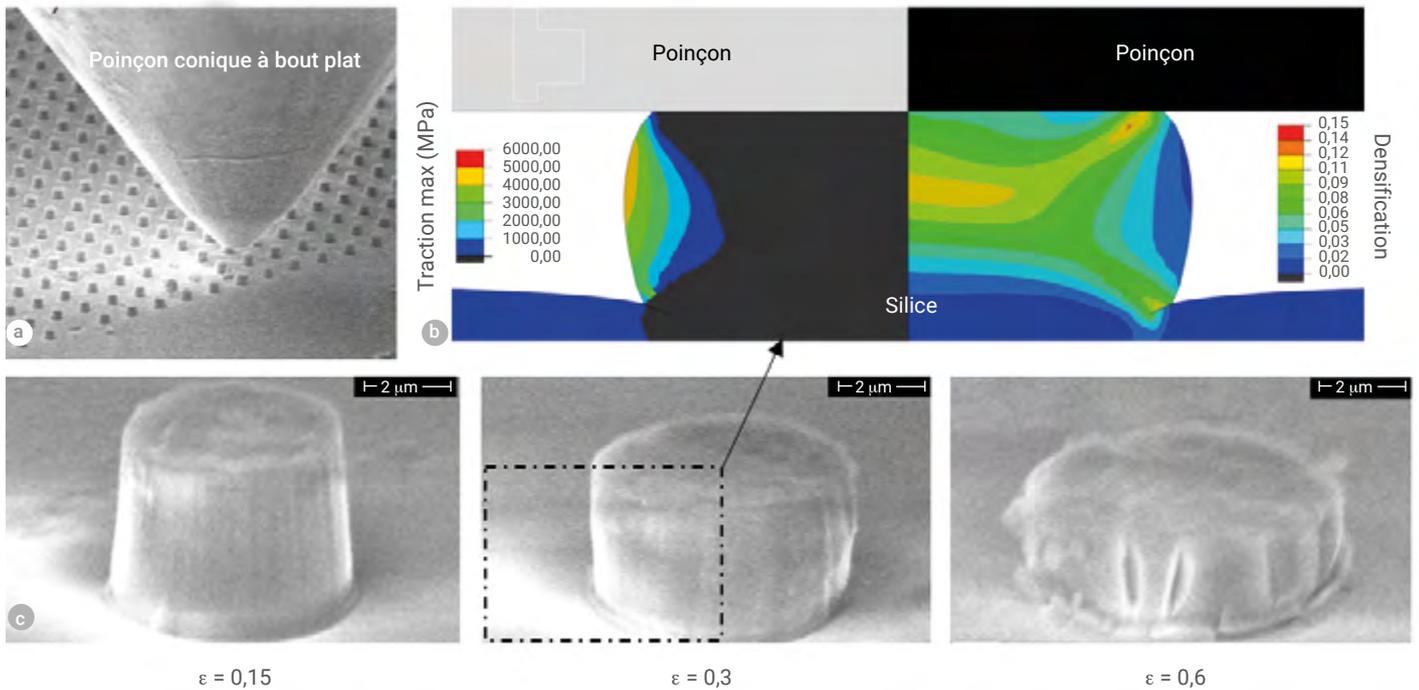
1. Structure, déformation et spectroscopie Raman des verres silicatés.

(a) La liaison Si-O-Si entre deux tétraédres SiO_4 est l'élément constitutif du *réseau silicaté*.

(b) Représentation schématique d'une expérience de diffusion Raman au cours d'un chargement hydrostatique en cellule à enclumes de diamant.

(c) Spectres Raman de verres de silice de même densité mais ayant subi des chargements différents, montrant l'effet de l'*écoulement plastique** sur la structure du réseau silicaté (voir pp. 48-49). La bande principale du spectre de la silice, entre 300 et 500 cm^{-1} , est associée à la vibration de la liaison Si-O-Si.

(d) Déplacement Raman de la bande principale de la silice lors d'un cycle de compression-décompression hydrostatique au-delà de la *contrainte seuil** P_{el} , révélant le phénomène d'*écrouissage** du verre.



2. Mise en évidence expérimentale du caractère plastique de la silice amorphe par des tests individuels de compression de micropiliers.

- (a) Vue *in situ*, dans un microscope à balayage, d'une forêt de micropiliers sous un poinçon de compression à bout plat.
- (b) Calcul numérique par la méthode des éléments finis de la déformation plastique d'un pilier de silice amorphe (à gauche, la distribution de contrainte calculée ; à droite, la distribution de densification).
- (c) Trois étapes de la compression, à des déformations ϵ croissantes, de piliers de diamètre d'environ 3 microns : l'élargissement progressif démontre sans ambiguïté l'écoulement plastique de ce matériau pourtant réputé fragile. Le modèle numérique (b) permet d'en bien rendre compte.

>>>

2) comment les décrire par les lois de la mécanique, à l'échelle du milieu continu ?

3) comment en appréhender les mécanismes à l'échelle atomique, pour éventuellement être en mesure de les anticiper ?

Nous allons proposer quelques pistes pour répondre à ces questions.

Très hautes pressions et spectroscopie vibrationnelle

La plasticité des verres silicatés est observée à des *contraintes seuil** élevées, aux alentours de cent mille atmosphères (10 GPa), et les déformations doivent être mesurées par des sondes locales, à l'échelle du micromètre. De façon remarquable, les avancées récentes dans le domaine des hautes pressions et de la *microspectroscopie** Raman ont permis de lever ces deux verrous. Les cellules à enclumes de diamant (CED, fig. 1b) ont été développées pour reproduire en laboratoire, pour des systèmes de petite dimension (au

maximum quelques centaines de microns), les conditions extrêmes du manteau terrestre. Conjuguées aux progrès de la microspectroscopie, les CED ont été très largement exploitées par les géologues pour l'étude des structures de minéraux en conditions extrêmes.

Nous avons transposé ces techniques et adopté un point de vue mécanique, en suivant les déformations sous haute pression. Dans la CED, l'échantillon baigne dans un fluide et les contraintes sont hydrostatiques. Or, les verres silicatés ont une structure assez ouverte (ce sont des liquides gelés) et la plasticité entraîne une contribution plus ou moins importante de déformation irréversible volumétrique, conduisant à des changements de structure locaux, à l'échelle du nanomètre, qui restent difficiles à détecter. Les expériences en CED permettent d'isoler cette densification de la déformation plastique en cisaillement à volume constant, caractéristique de la plasticité cristalline classique.

La spectroscopie Raman analyse la diffusion inélastique (avec changement de couleur) d'un faisceau monochromatique de lumière visible (un laser, fig. 1b). Le spectre Raman est donc formé d'un ensemble de bandes correspondant à des modes de vibration du réseau (fig. 1c), et renseigne ainsi sur la structure du réseau vitreux. Dans le cas du verre SiO₂, la bande principale (300-500 cm⁻¹), associée au mode de flexion de la liaison inter-tétraèdres Si-O-Si, est très sensible aux déformations induites lors de la compression et nous permet de suivre le comportement plastique.

La figure 1d représente le déplacement de cette bande Raman en fonction de la pression lors de cycles de compression/décompression. Si la pression maximale appliquée reste inférieure à 9 GPa, le déplacement est réversible lors de la décompression, indiquant une déformation élastique. Au-delà, un déplacement irréversible de la bande apparaît, signalant l'apparition notable de plasticité. Si le verre recouvré subit un nouveau cycle de compression, il faut

dépasser la pression maximale du cycle précédent pour ajouter un incrément de densification : on observe donc un écrouissage [1].

Bien sûr, on trouve un second seuil au-delà duquel la densification sature. Cette saturation se trouve vers 20 GPa dans le cas de la silice pure, pour une densification du matériau de l'ordre de 20%. Une telle loi d'écrouissage sous contrainte purement hydrostatique est un premier jalon posé en vue de l'établissement des lois de comportement nécessaires pour prédire numériquement les déformations plastiques des verres silicatés sous l'application d'un chargement donné. Elle est ainsi établie grâce aux relations entre déformations et signatures spectrales, que l'on peut aussi appliquer à l'analyse *ex situ* de déformations plastiques locales (voir plus loin « L'apport de la micromécanique »).

Par ailleurs, les spectres Raman peuvent être exploités pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu à l'échelle atomique lors de la déformation plastique. En confrontant ces résultats avec ceux d'autres techniques spectroscopiques (RMN et diffraction de rayons X principalement) et aussi de simulations par dynamique moléculaire (DM, voir p. 50), le scénario suivant semble se dégager : dans les verres de silice, la distribution des angles entre les tétraèdres s'affine sous pression et sa valeur moyenne diminue. Au-delà de la limite élastique, de nouvelles liaisons commencent également à se former par le biais d'un changement progressif de la coordinence du silicium (de 4 à 5). Lors de la décompression, certaines de ces nouvelles liaisons persistent lors du retour à la coordinence 4 du silicium, engendrant une nouvelle distribution d'anneaux de tétraèdres SiO_4 . Statistiquement, le verre densifié après retour à la pression atmosphérique présente des angles inter-tétraèdres plus petits et une proportion d'anneaux de petites tailles (à 3 et 4 tétraèdres) plus importante que dans le cas du verre non densifié. Dans le cas des verres usuels, dont le réseau silicaté est modifié par des ions alcalins tels que Na^+ ou Ca^{2+} , les simulations montrent comment la forte mobilité de ces derniers facilite la transformation de la structure sous contrainte [2]. La déformation plastique en est favorisée.

L'apport de la micromécanique

L'expérience précédente, en conditions hydrostatiques, est conceptuellement simple mais difficile à mettre en œuvre. À l'inverse, l'essai d'indentation — appliquer une pointe sur une surface — permet une mise en évidence facile de l'écoulement plastique dans les verres silicatés (par l'empreinte laissée). Mais même si l'on mesure aussi la courbe force-déplacement, cet essai est beaucoup plus complexe à interpréter. Contrairement au test en cellules à enclumes de diamant, les champs de déformation ne sont pas homogènes, et encore moins mesurables durant l'essai : les paramètres mécaniques (modules d'élasticité, dureté) nécessaires pour construire les lois de comportement sont donc difficiles à déduire de ces essais.

Or, l'écoulement plastique induit par indentation dépend non seulement de la pression hydrostatique, mais aussi de la contrainte de cisaillement. Il comprend à la fois une *densification** et un écoulement en cisaillement. Quelle part donner à chacun de ces deux mécanismes ? Pour les matériaux cristallins, seul l'écoulement plastique en cisaillement est significatif. Pour les silicates amorphes, on a longtemps pensé que le terme de « densification » l'emportait pour certains verres comme la silice pure amorphe, allant même jusqu'à interpréter la dureté de ce verre comme une mesure de sa résistance à la densification.

Un élément expérimental important a été apporté par l'étude par microscopie Raman de coupes transverses réalisées après indentation de silice amorphe. Les champs de déformation élastoplastiques ainsi déterminés ont été comparés aux résultats de calculs numériques s'appuyant sur les lois de comportement construites à partir des expériences antérieures (voir ci-dessus, p. 48) : il est alors apparu très nettement que les résultats ne peuvent être expliqués sans invoquer un rôle majeur de l'écoulement en cisaillement, y compris dans la silice amorphe [3].

Un second élément a été apporté par la compression de micropiliers (ou compression uniaxiale). La traditionnelle pointe d'indentation est ici

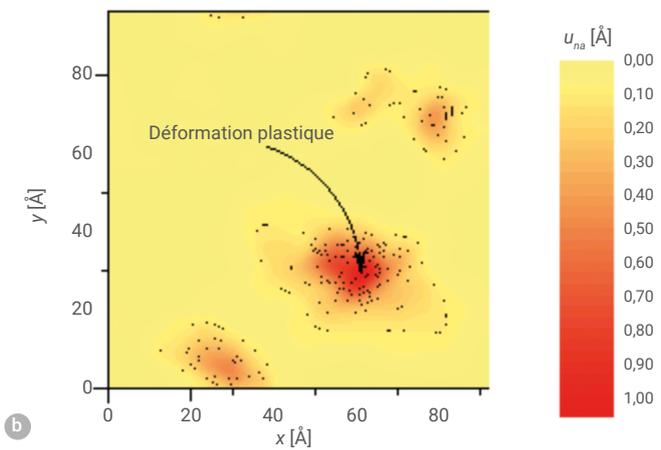
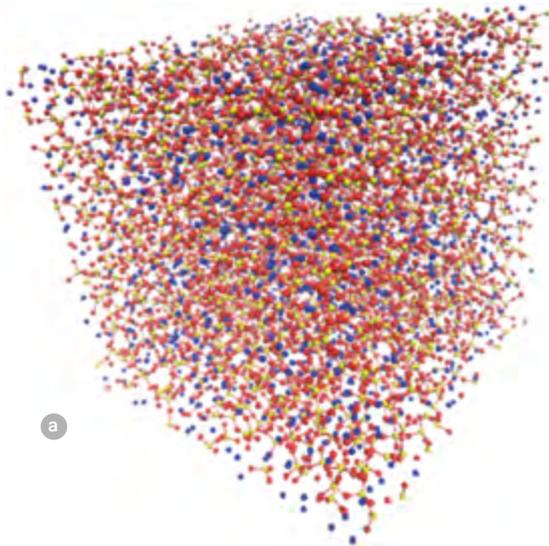
remplacée par un poinçon plat et les micropiliers, d'un diamètre de quelques microns, sont fabriqués par gravure ionique réactive ou par faisceaux d'ions (fig. 2a). De par sa géométrie simple, cet essai peut être interprété bien plus facilement qu'un essai d'indentation. Et si on le pratique dans un microscope électronique à balayage, on peut même suivre les déformations pendant l'essai. On observe ainsi directement les grandes déformations plastiques que peut subir la silice amorphe sans rompre (fig. 2c), ce qui ne laisse subsister aucune ambiguïté sur le rôle majeur de la plasticité dans ce matériau... aux échelles de l'ordre du micron.

“ Les résultats [des essais d'indentation] ne peuvent être expliqués sans invoquer un rôle majeur de l'écoulement en cisaillement, y compris dans la silice amorphe. ”

Cette visualisation *in situ* de la déformation du pilier permet d'ailleurs également de préciser la nature de la déformation plastique. L'accroissement significatif du diamètre du pilier traduit l'écoulement plastique, et la variation de volume reste faible : il y a donc peu d'effet de densification, en accord avec les prédictions des modèles numériques (fig. 2b). On confirme ainsi que si la densification des verres silicatés existe bel et bien, c'est d'abord l'écoulement en cisaillement qui pilote la réponse du matériau [3]. D'ailleurs, nous avons aussi pu mettre en évidence, par application de la spectroscopie Raman aux micropiliers, l'effet spécifique de l'écoulement plastique sur la structure de la silice [4] (courbe bleue de la figure 1c).

En fait, les expériences telles que la compression de piliers, qui permettent un chargement bien défini mais non trivial, ont été rendues possibles par les remarquables progrès des techniques de microfabrication et des essais micromécaniques. Grâce à ces progrès,

>>>



3. Simulation d'un verre par dynamique moléculaire.

(a) Structure d'un verre sodosilicaté montrant le réseau initial formé par les 73 368 atomes de silicium (jaune), oxygène (rouge) et sodium (bleu) dont l'évolution sera calculée après déformation de la boîte de simulation, permettant ainsi d'en établir la réponse plastique et de la caractériser finement.

(b) Visualisation selon un plan de coupe de l'hétérogénéité des déplacements atomiques u_{na} dans ce système, caractéristique de la déformation plastique dans les verres. La flèche courbe noire indique la position de la zone déformée plastiquement (d'après G. Molnar et al., *Phys. Rev. E* [2]).



- 1• D. Vandembroucq et al., "Density hardening plasticity and mechanical aging of silica glass under pressure: a Raman spectroscopic study", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** (2008) 485221.
- 2• G. Molnar, P. Ganster et A. Tanguy, "Effect of composition and pressure on the shear strength of sodium silicate glasses: An atomic scale simulation study", *Physical Review E* **95** (2017) 04300. G. Molnar, G. Kermouche et E. Barthel, "Plastic Response of amorphous silicates, from atomistic simulations to experiments – A general constitutive relation", *Mechanics of Materials* **114** (2017) 1.
- 3• E. Barthel et al., "Indentation cracking in silicate glasses is directed by shear flow, not by densification", *Acta Materialia* **194** (2020) 473.
- 4• C. Martinet et al., "Highlighting the impact of shear strain on the SiO₂ glass structure: From experiments to atomistic simulations", *J. Non-Crystalline Solids*, **533** (2020) 119898.
- 5• C. Goldenberg, A. Tanguy et J.-L. Barrat, "Particle displacements in the elastic deformation of amorphous materials: Local fluctuations vs. non-affine field", *Europhysics Letters* **80** (2007) 16003.
- 6• D. Rodney, A. Tanguy et D. Vandembroucq, "Modeling the mechanics of amorphous solids at different length scale and time scale", *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **19** (2011) 083001.
- 7• N. Shcheblanov et al., "Detailed Analysis of Plastic Shear in the Raman spectra of SiO₂ glass", *J. Non-Crystalline Solids* **428** (2015) 6-19

>>>

tout un champ de modes de chargement nouveaux est possible. Ils permettront d'affiner la description du comportement plastique des verres silicatés, par exemple en cisaillement pur. De plus, les observables spectroscopiques, même si elles enrichissent notre compréhension de la plasticité des verres silicatés, ne donnent qu'un reflet très partiel de la structure du matériau et de son évolution sous déformation. D'autres techniques sont donc nécessaires : par exemple, la mesure *in situ* de champs de déplacement et la corrélation d'images 3D offrent des perspectives intéressantes. En augmentant le nombre et la qualité des observables accessibles, elles permettraient d'affiner notre compréhension de la réponse plastique des verres.

Simuler numériquement la plasticité des verres

La dynamique moléculaire (DM) simule le comportement des matériaux à l'échelle atomique pour en prédire les propriétés en fonction de leur composition et de leur structure. Dans cette technique numérique, les atomes individuels sont considérés comme des masses concentrées (fig. 3a). Ils interagissent à travers des forces empiriques non linéaires assez sophistiquées, construites pour représenter la complexité des liaisons

interatomiques réelles. La dynamique de l'ensemble est calculée grâce à la résolution du principe fondamental de la dynamique classique (loi de Newton), agrémenté d'un couplage avec un thermostat (température imposée) ou un barostat (contraintes imposées).

Lorsque toutes les vibrations physiquement accessibles sont prises en compte (jusqu'à des fréquences d'une centaine de THz), la simulation dynamique se limite nécessairement, pour des raisons de puissance de calcul (nombre total d'opérations faisables dans un intervalle de temps accessible), à un intervalle de temps de quelques nanosecondes pour un million d'atomes, soit un échantillon de taille submicrométrique. Pour sonder la réponse mécanique, des déformations simples sont imposées à la boîte de simulation, tandis que les réponses en contraintes et déplacements peuvent être mesurées à toutes les échelles, jusqu'à l'échelle atomique [5].

Une difficulté inhérente aux structures atomiques amorphes est le peu de données disponibles sur l'architecture atomique réelle [6]. Par conséquent, des méthodes essentiellement statistiques sont utilisées. À l'inverse, l'absence d'ordre à longue distance permet d'obtenir des résultats représentatifs de la réponse continue dès les tailles d'échantillons submicrométriques.

Afin d'accéder à des échelles de temps plus grandes, on peut utiliser une version de la dynamique moléculaire dite « sans vitesse » : la statique moléculaire, ou mécanique moléculaire, qui consiste à rechercher une succession (athermique et quasi statique) de minima locaux d'énergie potentielle afin d'accéder à la succession des positions adoptées par l'échantillon, sans résoudre le détail de la dynamique temporelle. Pour décrire l'évolution du matériau en tenant compte de la température et de la vitesse de déformation, on peut construire des méthodes de DM accélérée consistant à ne retenir que les événements dominants. La prise en compte des vibrations de fréquence intermédiaire (de l'ordre du THz), qui jouent un rôle important dans les couplages thermomécaniques et les mécanismes de dissipation ou d'atténuation acoustique, peut être faite par le biais d'un réajustement des interactions effectives.

Dans son approche quasi statique, la dynamique moléculaire permet déjà de simuler la réponse plastique des silicates à des chargements mécaniques variés, ce qui étend les expériences micromécaniques à un espace de chargement bien plus vaste et alimente la construction des lois de comportement.

Elle permet également l'identification des réarrangements localisés, ce qui apporte une vision nouvelle des mécanismes de déformation (fig. 3b). Bien sûr, les résultats dépendent fortement des paramètres numériques du matériau modèle, et une représentation exacte des différents verres silicatés est loin d'être accessible à l'heure actuelle. La dynamique moléculaire nous permet néanmoins d'appréhender des tendances, en fonction par exemple de la présence d'ions modificateurs. Ainsi, dans la déformation plastique des verres sodosilicatés, elle montre une dépolymérisation du squelette de silice accompagnée d'une homogénéisation de la distribution spatiale des alcalins, en accord avec les observations spectroscopiques. Idéalement, on peut aussi envisager de prédire par la DM la réponse optique et donc, par exemple, les spectres Raman en fonction de la déformation plastique et du type de chargement : les premiers résultats [4] sont d'ailleurs prometteurs, le calcul ayant, sur ce sujet, anticipé les résultats expérimentaux de plusieurs années [7].

Conclusion

Les approches expérimentales récentes sont à même de quantifier, à l'échelle du micron, la déformation plastique des silicates amorphes. Elles permettent ainsi d'établir les lois de comportement nécessaires pour décrire les déformations plastiques à l'échelle du milieu continu, en fonction du type de chargement. Elles apportent aussi des signatures de l'évolution de la structure amorphe à travers les déformations irréversibles.

En parallèle, les simulations numériques par dynamique moléculaire sont capables de nous donner une vision complémentaire des phénomènes mis en jeu, tant à l'échelle du milieu continu qu'à l'échelle atomique. Quoiqu'encore limitées dans leur

représentation de silicates amorphes réels, ces méthodes apportent des résultats qui peuvent être confrontés avec profit aux données expérimentales.

Ces approches ont désormais vocation à être étendues à des compositions de verres plus complexes, pour mieux comprendre le rôle des ions modificateurs de réseau, par exemple, ou celui du bore, dont on connaît empiriquement l'importance dans le développement de formulations de verres résistants à la fissuration.

Enfin, pour décrire complètement le lien avec la rupture, il reste encore à comprendre les instabilités issues de ce comportement plastique – sans doute en combinant micromécanique, spectroscopie et modélisation par dynamique moléculaire. ■



Contrainte seuil

Dans les solides, la déformation plastique apparaît au-delà d'une contrainte minimale, dite contrainte seuil de plasticité.

Déformation plastique (ductilité)

Pour un solide, déformation irréversible – par opposition à la déformation élastique, qui est réversible.

Densification

Déformation plastique volumétrique, c'est-à-dire conduisant à une augmentation de densité sous l'effet d'une contrainte hydrostatique, par opposition à l'écoulement plastique.

Écoulement plastique

Déformation plastique par écoulement qui, à l'instar de l'écoulement liquide, se produit à densité constante, en réponse à une contrainte de cisaillement.

Écrouissage

Souvent, la contrainte seuil augmente avec la déformation plastique elle-même, comportement appelé écrouissage, qui se traduit de façon plus explicite par *strain hardening* en anglais.

Ions modificateurs de réseau

Les interconnexions du réseau silicaté sont partiellement rompues par la présence d'ions alcalins comme Na^+ ou Ca^{2+} , additifs indispensables à la constitution des verres usuels et qui en affectent fortement la structure et les propriétés.

Matériau fragile

Matériau qui reste élastique jusqu'à rupture – par opposition aux matériaux ductiles qui rompent en se déformant plastiquement. De nombreux métaux sont caractérisés par une rupture ductile.

Microspectroscopie

Méthode de mesure spectroscopique (ici la spectroscopie Raman) mise en œuvre à l'échelle locale, par exemple dans un microscope (échelle spatiale de l'ordre du micron).

Réseau silicaté

Les verres silicatés sont formés d'un réseau désordonné de silice SiO_2 , constitué de tétraèdres SiO_4 interconnectés par les atomes d'oxygène.