Propriétés mécaniques à basse température du sélénium vitreux

D. Caldemaison, C. Lemerrier, G. Saada

► To cite this version:

D. Caldemaison, C. Lemerrier, G. Saada. Propriétés mécaniques à basse température du sélénium vitreux. *Revue de Physique Appliquée*, 1978, 13 (5), pp.222-226. 10.1051/rphysap:01978001305022200 . jpa-00244444

HAL Id: jpa-00244444

<https://hal.science/jpa-00244444>

Submitted on 1 Jan 1978

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.

Classification
Physics Abstracts
46.30 J-62.20 F

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES A BASSE TEMPÉRATURE DU SÉLÉNIUM VITREUX

D. CALDEMAISON, C. LEMERCIER et G. SAADA

Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux,
avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

(Reçu le 24 octobre 1977, révisé le 1^{er} février 1978, accepté le 8 février 1978)

Résumé. — Cet article présente, d'une part une méthode de préparation d'échantillons massifs de sélénium amorphe et d'autre part une étude préliminaire des propriétés mécaniques de ce matériau en compression uniaxiale à une température inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement est de type visqueux. Il existe une déformation permanente. La déformation augmente la densité du matériau.

Abstract. — A method for the preparation of bulk samples of selenium is described. The results of a preliminary investigation of the mechanical properties of this material using uniaxial compression tests at low temperature ($T < 300$ K) are given : the material is viscous. A permanent strain accompanied by an increase in density can be obtained.

1. **Introduction.** — Bien que l'on ne dispose pas actuellement d'informations suffisantes sur la structure du sélénium vitreux, l'étude de ses propriétés mécaniques présente un réel intérêt. Il s'agit en effet d'un verre constitué d'un seul élément chimique, relativement facile à obtenir sous forme cristalline et sous forme d'échantillons amorphes dont le volume est de l'ordre de quelques cm^3 . Sa température de transition vitreuse est relativement basse, 31 °C d'après Eisenberg-Tobolsky [3]. On peut donc espérer, en étudiant simultanément des propriétés mécaniques et des propriétés de transport de matière, autodiffusion, obtenir des informations sur la nature de la transition vitreuse ainsi que sur la structure du verre.

Le présent travail avait pour but de préparer du sélénium amorphe sous forme d'éprouvettes macroscopiques, ayant des propriétés reproductibles, et que l'on puisse soumettre à des essais mécaniques classiques.

Dans ce qui suit nous indiquons au paragraphe 2 la méthode de préparation et de contrôle des échantillons. Le paragraphe 3 énumère un certain nombre de résultats d'essais mécaniques qui démontrent la possibilité et l'intérêt d'une étude systématique qui est en cours. Nous concluons au paragraphe 4.

2. **Préparation et contrôle des échantillons.** — La poudre de sélénium (pureté 99,999) est placée dans une éprouvette fermée, le gaz de remplissage étant de l'argon. L'éprouvette est portée à une température T_L , supérieure à la température de fusion du sélénium pendant quelques heures. Ce traitement a pour but d'homogénéiser le liquide et d'éviter la formation de bulles d'argon. Ensuite l'éprouvette est refroidie rapidement par trempe étagée, rapide au passage du point

de fusion T_f et de la température de début de recristallisation du verre T_p , plus lente au voisinage de la température de transition vitreuse T_g . Ce traitement a pour effet d'empêcher la cristallisation et de permettre une bonne relaxation des contraintes induites par les gradients de température dans l'échantillon. La présence d'argon permet d'éviter les bulles de sélénium gazeux, le fait que le sélénium ne soit jamais au contact de l'air ou du liquide de trempe permet d'éviter la contamination du verre et la germination de cristaux.

Les figures 1 et 2 présentent le dispositif de trempe et les courbes de variation de la température durant la trempe. Les résultats décrits ci-dessous sont obtenus sur des échantillons issus d'un matériau trempé depuis 400 °C jusqu'à 25 °C.

Les échantillons ont la forme de cylindres de 6 cm de long et 2 cm de diamètre. Ils sont enrobés dans des résines à bas point de polymérisation et découpés à l'aide d'une tronçonneuse refroidie énergiquement par jet d'eau pour éviter tout échauffement de l'échantillon. Ils sont ensuite polis mécaniquement sur pate diamantée. Il est possible d'obtenir de la sorte des parallélépipèdes rectangles dont les dimensions typiques sont $2 \times 4 \times 15$ mm. Les faces présentent un beau poli optique sans rayures. Les techniques de polissage ou de découpe chimique sont prohibées car elles provoquent une recristallisation en surface.

L'observation microscopique des surfaces en lumière polarisée ne met en évidence ni microbulles ni sphérolites. Aucune biréfringence n'a non plus été observée. Nous avons, à titre de contrôle, provoqué la formation de sphérolites par recuit de 2 h à 75 °C, puis révéle et dénombré ces sphérolites. La répartition des sphérolites est uniforme, leur nombre est petit, de l'ordre de

FIG. 1. — Dispositif de trempe.

[Quenching apparatus.]

10^6 cm^{-3} . Or, d'après Blet [1] le nombre de germes ne varie pas au cours de la recristallisation, ce qui permet de préciser que le volume du sélénium cristallisé représente au plus 10^{-6} du volume total. Aucune microcavité n'a été observée.

Les échantillons ont été contrôlés par diffusion des rayons X. L'absence de discontinuité sur la courbe de

FIG. 2. — Variation de la température ($^{\circ}\text{C}$) pendant la trempe. — — — Variation de la vitesse de trempe ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pendant cette même trempe. T_f : température de fusion ; T_p : température de recristallisation du verre ; T_g : température de transition vitreuse.

[— Temperature variation during quenching. — — — Temperature quenching rate. T_f : melting temperature ; T_g : glassy transition temperature ; T_p : temperature for spherulites nucleation.]

variation de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de Bragg (Fig. 3) montre qu'il s'agit d'un état amorphe [2].

FIG. 3. — Diagramme de diffraction aux rayons X (2). I_{eu} : intensité diffractée en unités électroniques, $K = (4 \pi \sin \theta / \lambda)$ en $\text{\AA}^{-1}$; θ angle de Bragg. En trait pointillé nous avons représenté la courbe de diffusion gazeuse.

[X rays diffraction diagram (2). I_{eu} is the diffracted intensity in electronic units, $K = (4 \pi \sin \theta / \lambda) \text{\AA}^{-1}$.]

Les mesures de vitesse de propagation des ultrasons (10 MHz) à température ambiante [4] ont donné $1\,840\text{ ms}^{-1}$ pour les ondes longitudinales et 935 ms^{-1} pour les ondes transversales la précision étant de 5×10^{-3} . Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à 1 MHz par Graham et Chang [5]. Dans l'hypothèse d'un matériau isotrope, cela conduit pour le module de Young adiabatique E_a et pour le coefficient de Poisson adiabatique ν_a aux valeurs :

$$E_a = 1,09 \times 10^4 \text{ MPa} \quad (1a)$$

$$\nu_a = 0,32. \quad (1b)$$

3. Essais mécaniques. — 3.1. GÉNÉRALITÉS. — Les éprouvettes ont été déformées en compression uniaxiale à température inférieure à 300 K. Les déformations observées sont toujours inférieures à 10^{-2} . Elles sont mesurées à l'aide de jauges collées à froid. Pour éviter tout échauffement au cours de la mesure, nous utilisons un pont de mesure alimenté en basse tension.

Les résultats obtenus sont encore incomplets mais indiquent que le sélénium vitreux peut être déformé mécaniquement, de manière irréversible à basse température ($T < 300\text{ K}$).

Dans ce qui suit nous exposons les résultats obtenus à température ambiante (293 K), puis donnons quelques indications sur la déformation à plus basse température jusqu'à 77 K.

Notons tout de suite que la rupture des échantillons est extrêmement brutale : l'échantillon est littéralement pulvérisé. Une étude systématique du phénomène de rupture est en cours. Dans la suite, les essais décrits ont été arrêtés pour des contraintes nettement inférieures à la contrainte de rupture ($\approx 120\text{ MPa}$ à 293 K).

S'agissant d'un matériau au comportement mécanique mal connu, nous nous sommes assurés de l'homogénéité de la déformation en collant des jauges sur toutes les faces de l'échantillon. Mis à part une flexion parasite au tout début de la déformation ($\varepsilon \lesssim 2 \times 10^{-4}$), la déformation est homogène. Pour tenir compte de cette flexion, nous avons défini la déformation comme moyenne des déformations sur deux faces parallèles. Dans tous les cas, nous avons mesuré simultanément la variation de section S de l'éprouvette et défini un coefficient de Poisson ν :

$$\nu = -\frac{1}{2} \frac{\Delta S/S}{\Delta l/l}. \quad (2)$$

Ce coefficient est resté pratiquement constant dans tous nos essais. Il a pour valeur $0,29 \pm 0,01$ et ne varie pas de manière sensible avec la température.

3.2 DÉFORMATION A 293 K. — 3.2.1 Déformation à vitesse constante. — La figure 4 montre un cycle caractéristique charge-décharge de l'éprouvette. La déformation n'est pas réversible. Il apparaît une déformation rémanente ε_r qui est de $2,3 \times 10^{-3}$, ce qui correspond à une variation relative de volume $\Delta V/V$ de

FIG. 4. — Cycle charge et décharge à vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon} = 0,33 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$ et à contrainte maximum appliquée de 60 MPa.

[Stress strain curve. The strain rate $\dot{\varepsilon} = 0,33 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$, the maximum stress σ_M is 60 MPa.]

l'ordre de 9×10^{-4} . La pente à l'origine (module de Young statique E_s) est égale à $0,7 \times 10^4 \text{ MPa}$. Ces résultats sont assez bien reproductibles d'un échantillon à l'autre.

Nous avons également étudié l'effet de cycles répétés sur un échantillon donné. Les résultats sont les suivants :

— Pour des cycles successifs sous faible contrainte, E_s ne varie pas sensiblement d'un cycle à l'autre. La déformation rémanente ε_r décroît assez fortement entre le premier et le second cycle puis reste stable.

Si, au contraire, l'échantillon est maintenu 24 heures à température ambiante sous charge nulle après chaque cycle, les cycles sont reproductibles.

— Pour des cycles à contrainte maximum σ_M croissante, on obtient le résultat représenté figure 5 : la courbe de charge n'est pas modifiée et la déformation rémanente augmente d'un cycle à l'autre. La variation de ε_r avec σ_M est représentée figure 6. Le tableau ci-dessous indique d'autre part comment varie le module statique avec la vitesse de déformation.

TABLEAU I

$10^5 \dot{\varepsilon} \text{ S}^{-1}$	0,265	0,53	2,65	5,3
$10^{-4} E_s \text{ MPa}$	0,7	0,74	0,84	0,88

D'autre part, la déformation résiduelle est une fonction décroissante de la vitesse de déformation.

3.2.2 Recouvrance. — Après décharge, la déformation résiduelle continue à varier comme l'indique la figure 7 et tend pour les temps très longs vers une valeur limitée ε_p . Pendant toute la recouvrance, le coefficient de Poisson reste constant : le sélénium vitreux peut donc présenter une déformation permanente ε_p de

FIG. 5. — Cycles charge et décharge à vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon} = 0,6 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ obtenus par différentes contraintes maximums. $\diamond \sigma_M = 60 \text{ MPa}$; $\triangle \sigma_M = 45 \text{ MPa}$; $\square \sigma_M = 30 \text{ MPa}$; $\circ \sigma_M = 15 \text{ MPa}$.

[Stress strain curve $\dot{\epsilon} = 0,6 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ $\diamond \sigma_M = 60 \text{ MPa}$; $\triangle \sigma_M = 45 \text{ MPa}$; $\square \sigma_M = 30 \text{ MPa}$; $\circ \sigma_M = 15 \text{ MPa}$.]

FIG. 6. — Variation de la déformation rémanente ϵ_r et de la déformation permanente ϵ_p avec la contrainte maximum appliquée au cours du cycle charge et décharge à vitesse de déformation identique.

[Variation of the remanent strain ϵ_r and the permanent strain ϵ_p versus the maximum applied stress σ_M .]

FIG. 7. — Etude de la recouvrance de la déformation rémanente ϵ_r obtenue après un cycle charge-décharge ($\dot{\epsilon} = 0,33 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$; $\sigma_M = 30 \text{ MPa}$; $T = 273 \text{ K}$).

[Recovery of the remanent strain ϵ_r . ($\dot{\epsilon} = 0,33 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$; $\sigma_M = 30 \text{ MPa}$; $T = 273 \text{ K}$).]

Après une variation rapide pendant la première heure, la cinétique de recouvrance peut s'écrire :

$$\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_p(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (3)$$

Où la constante de temps τ est de l'ordre de 30 min. à 293 K.

3.3 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — A 77 K la rupture se produit sans déformation notable. Entre 173 et 273 K, on obtient des cycles d'autant moins ouverts que la température est plus basse. Le module statique E_s est une fonction décroissant faiblement avec la température, de l'ordre de $0,3 \times 10^2 \text{ MPa K}^{-1}$.

4. Discussion. — Ce travail montre qu'il est possible de fabriquer des éprouvettes de sélénium vitreux en vue d'étudier leur comportement mécanique. Les résultats obtenus sont encore trop fragmentaires pour pouvoir en tirer des conclusions précises. Signalons toutefois les points suivants :

— Pour des températures inférieures de 130 K à la température de transition vitreuse, le sélénium présente un comportement viscoélastique et peut subir une déformation permanente.

— Cette déformation se fait avec une variation de volume, non négligeable. Cette variation de volume n'est pas liée à l'existence de cavités macroscopiques ($\approx 1 \mu$). Il n'est pas possible actuellement de préciser s'il s'agit de cavités microscopiques ($\approx 100 \text{ Å}$) ou de défauts de dimensions atomiques.

Une étude systématique de ces problèmes est en cours.

Remerciements. — Les auteurs remercient M^{me} Andonov et M^{lle} Terrasse qui leur ont permis de faire état de leurs résultats non publiés.

l'ordre de 3×10^{-4} et une variation de volume permanente de l'ordre de 10^{-4} .

Bibliographie

- [1] BLET, *J. Physique et le Radium*. Suppl. n° 2 22 (1961) 17 A.
 - [2] Résultats obtenus par ANDONOV (Laboratoire Physique du Solide, Orsay). Communication personnelle.
 - [3] EISENBERG, TOBOLSKY, *J. Polym. Sci.* **61** (1962) 483.
 - [4] Résultats obtenus par TERRASSE (laboratoire CEA Chatou), communication personnelle.
 - [5] GRAHAM, CHANG, *J. Appl. Phys.* **36** (10) (1965) 2983.
-