



**HAL**  
open science

# Comportement mécanique des verres sous choc produit par interaction laser-matière : une approche expérimentale et numérique multi-échelles

Corentin Dereure

► **To cite this version:**

Corentin Dereure. Comportement mécanique des verres sous choc produit par interaction laser-matière : une approche expérimentale et numérique multi-échelles. Matériaux. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S018 . tel-02281942

**HAL Id: tel-02281942**

**<https://theses.hal.science/tel-02281942>**

Submitted on 9 Sep 2019

**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  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : Science des matériaux

Par

**Corentin Dereure**

**Comportement mécanique des verres sous choc produit par interaction laser-matière : une approche expérimentale et numérique multi-échelles.**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 27 Mars 2019

Unité de recherche : Institut de Physique de Rennes - Département Mécanique et Verres (UMR 6251)  
UFR Science et Propriété de la Matière.

## Rapporteurs avant soutenance :

Thibaut De Rességuier DR CNRS, Institut Pprime, Poitiers-Futuroscope  
Matthieu Lancry Enseignant-Chercheur, Université Paris-Sud, Paris

## Composition du Jury :

Examineurs : Thibaut De Rességuier DR CNRS, Institut Pprime, Poitiers-Futuroscope  
Matthieu Lancry Enseignant-Chercheur, Université Paris-Sud, Paris  
Sophie Baton DR CNRS, LULI, Ecole Polytechnique, Palaiseau  
Jean-Luc Rullier Ingénieur de Recherche, CEA-CESTA, Le Barp  
Marina Servol Enseignante-Chercheuse, Université de Rennes 1, Rennes  
Didier Loison Maître de Conférence, Université de Rennes 1, Rennes  
Laurent Berthe DR CNRS, PIMM, ENSAM-ParisTech, Paris  
Dir. de thèse : Jean-Pierre Guin DR CNRS, Institut de Physique de Rennes, Rennes  
Co-dir. de thèse : Ibrahim Guven Assistant Professor, VCU, Richmond, Virginia, USA

## Invité(s)

Laurent Soulard Ingénieur de Recherche, CEA/DAM/DIF, Arpajon  
Frédéric Dau Enseignant-Chercheur, I2M, Arts et Métiers ParisTech, Bordeaux

*À mon grand-père, Michel Galtier, à qui j'aurais rêvé de pouvoir parler de ce travail.*

## Remerciements :

Qu'est-ce qu'une thèse ?

Dans cette section, je ne vais pas essayer de faire une discussion détaillée portant sur la nature de cette nébuleuse que l'on appelle « thèse ». Par contre, je vais m'efforcer de décrire tous les éléments qui ont constitué la mienne, en essayant de remercier au passage à leur juste valeur tous les gens qui m'ont aidé, de près de ou de loin, durant ces trois ans. Je ne pourrais malheureusement pas entrer dans les détails autant que je le voudrais, car sinon cette section ferait vingt pages. Mais d'abord, je voudrais remercier l'agence nationale de la recherche et le ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, qui ont cofinancé mes travaux. Sans eux, je n'en serais littéralement pas là.

Ma thèse, ça a d'abord été un travail dans un laboratoire, en l'occurrence le département mécanique et verre de l'institut de physique de Rennes (que l'on appellera IPR dans la suite). Et ce travail, je ne l'ai pas effectué tout seul, loin de là. C'est pourquoi je voudrais remercier en premier les deux personnes avec qui j'ai le plus travaillé durant cette période, à savoir Jean-Pierre Guin et Didier Loison. Jean-Pierre, en tant que directeur de thèse, a été confronté à tous les problèmes inhérents à la charge, comme par exemple le fait de m'accompagner en conférence. J'aimerais tout d'abord le remercier pour m'avoir ouvert les portes de l'IPR, car sans lui je n'en serais pas là aujourd'hui. De plus, sa grande connaissance du comportement des verres lui a permis d'apporter son point de vue éclairé à nos discussions, d'autant plus important en considérant le fait que votre serviteur n'y connaissait rien aux verres en arrivant à Rennes. Tout au long de cette période, notre collaboration a connu beaucoup de péripéties, entre les campagnes expérimentales à l'école polytechnique, le dépouillement et l'interprétation des spectres Raman et les échanges, parfois à rallonge, pour arriver à mettre de l'ordre dans tout cela. Et il faut rajouter sa casquette de porteur de l'ANR GLASS, qui a mené à une collaboration fructueuse avec d'autres équipes de recherche. Mais nous y reviendrons.

De son côté, Didier a eu la lourde tâche de m'encadrer. À mon arrivée, j'étais un néophyte qui avait à peine vu un laser de choc, et qui n'en avait jamais manipulé. C'est à ses côtés que j'ai pu apprendre le plus sur ce sujet, et il m'a guidé durant la conception de mes expériences de choc, leur réalisation (des fois jusqu'à trois heures du matin !), et leur dépouillement. Mais ce n'est pas tout, bien au contraire. Didier a aussi été là quotidiennement pour répondre à mes questions, quoi qu'il en pense, avec la même patience qui le caractérise. Il n'y a pas de moment où je ne pouvais pas compter sur lui pour cela. Il m'a également poussé à faire de l'enseignement, chose que j'ai beaucoup appréciée faire et que je referai avec joie dans le futur.

Mais l'équipe « choc » n'est pas seulement composée de Jean-Pierre et Didier. J'ai également eu le très grand plaisir de travailler avec Mariette Nivard, Jean-Christophe Sanglebœuf, qui ont été là tout au long de ces années, et que j'aimerais remercier profondément.

Comment aurait-on pu travailler sans Mariette ? Je n'ai pas la réponse. Elle pensait à tout, depuis les formalités administratives jusqu'aux détails les plus infimes des campagnes expérimentales. Son investissement dans ce travail a été incroyable, et ce fut toujours avec une bonne humeur contagieuse. Car Mariette n'était pas seulement une collègue efficace, c'était aussi un des composants essentiels du ciment qui a soudé l'équipe choc. Sa gentillesse, son entrain, son humour, sont autant de qualités qui ont largement contribué à l'ambiance de l'équipe, autant dans le milieu professionnel qu'en-dehors.

Quant à Jean-Christophe, j'aimerais le remercier pour plusieurs choses. Tout d'abord, pour avoir apporté ses (très grandes) qualités scientifiques à ce travail. Il était évidemment plus impliqué dans les thèses qu'il dirigeait lui-même que dans la mienne, mais ça ne l'a pas empêché d'ajouter régulièrement sa pierre à l'édifice par le biais de remarques d'une extrême pertinence. Et toujours faites avec ce ton si particulier, mélange subtil de sérieux et d'humour, qui lui est propre. Et j'aimerais également le remercier pour avoir, lui aussi, de par sa personnalité, contribué à la très bonne ambiance générale de l'équipe. On se souviendra de la canatruite, fusion de la truite et du canard (à ne pas confondre avec le truinaud, qui nage beaucoup mieux).

Le département mécanique et verres de l'IPR compte cependant bien d'autres personnes que j'aimerais remercier, que ce soit pour l'aide ponctuelle qu'ils m'ont apporté, pour leur soutien dans les moments difficiles ou pour les échanges que j'ai pu avoir avec eux. Yann, Fabrice, Patrick, Eric (cosinus !), Jean-Benoît, Romain, Vincent, Mickael, Julien, Antoine, Danièle, j'aimerais remercier chacun d'entre eux pour tout cela. La vie en thèse aurait été bien morne sans eux. Hervé, enfin, mérite un traitement particulier. Déjà parce que pendant un an il a eu le douteux privilège de partager son bureau avec moi, ce qui a dû mener à une overdose de chansons parodiées. Mais aussi parce qu'il a été d'une aide inestimable pour la mise en forme de mes échantillons. Qu'il s'agisse du tronçonnage ou du polissage, je n'aurais rien pu faire de tout cela sans lui, et il a été aussi d'un grand secours quand le banc d'évaporation a été endommagé par votre serviteur.

Mais dans l'IPR, il y a de nombreuses personnes qui ne font pas partie du département mécanique et verres. Parmi elles, j'aimerais remercier les remarquables personnes de l'administration, et plus particulièrement Céline, Magali, les deux Nathalie, Amandine, Bénédicte, et Valérie. Si je ne les ai pas croisées aussi souvent que les précédents, c'est un tort de ma part, car elles ont toujours été d'une grande aide quand je me suis tournée vers elles et toujours avec un grand sourire.

Ma thèse ne s'est cependant pas limitée à un travail de bureau au sein du laboratoire. Ça a aussi été des campagnes expérimentales, effectuées sur plusieurs installations, et tout d'abord des expériences de choc laser. Celles-ci ont été conduites sur l'installation ELFIE du LULI au cours de campagnes mémorables en 2016 et 2017, et j'aimerais profiter de l'occasion pour remercier tous les gens qui ont contribué au bon déroulement de ces campagnes. Je pense tout d'abord aux laseristes, à savoir Johanna et Doina, qui se sont occupées de régler le faisceau de façon à obtenir les conditions nécessaires à nos tirs. Mais il faut également mentionner l'équipe technique, (notamment l'inoubliable Edouard, en espérant que personne n'ait eu l'idée saugrenue de lui fournir le taser dont il rêve tant), sans qui rien n'aurait été prêt à temps. Mais surtout, et vous allez commencer à trouver que c'est une marotte chez moi, je voudrais les remercier pour leur gentillesse et leur bonne humeur. Si l'atmosphère de ces campagnes expérimentales était aussi agréable, c'est en grande partie grâce à eux, et ce même aux pires moments quand rien ne marchait comme prévu (les joies de l'expérimental).

Ma thèse a aussi impliqué des mesures de spectroscopie Raman, réalisées cette fois en interne à IPR. Et à cette occasion j'aimerais remercier Alain Moréac, l'ingénieur de recherche responsable de la plateforme de spectroscopie Raman à l'IPR. Alain m'a aidé à de très nombreuses reprises, que ce soit pour effectuer les mesures, mais aussi les traiter et les interpréter. Il s'est rendu disponible aussi souvent qu'il le pouvait au cours de ces trois ans, et ce fut un grand plaisir de travailler avec lui. Les longues et passionnantes discussions que nous avons eues sur les spectres mesurés m'ont été très profitables, et je voudrais le remercier profondément pour tout cela.

Un autre aspect important de ma thèse a été les collaborations. Elles furent nombreuses, et en premier lieu avec les membres du consortium de l'ANR GLASS. Je pense tout d'abord à Laurent Berthe, directeur de recherches à l'ENSAM, qui a été très présent tout au long de ce travail. Son amabilité, son sens de l'humour et son dynamisme ne cèdent qu'à ses connaissances en matière d'ondes de choc et d'impact laser, et ce fut un grand plaisir d'interagir avec lui. Il me faut également citer l'équipe du CEA/DAM/DIF, à savoir Laurent Soulard, Emilien Lescoute et Richard Renou. Laurent et Richard nous ont apporté, par le biais de simulations, un point de vue très intéressant sur le comportement de nos matériaux, qui nous a beaucoup aidés dans l'interprétation de nos propres résultats. De plus, je tiens à souligner la pédagogie dont ils ont fait preuve pour expliquer leurs simulations à nous autres expérimentateurs. Emilien quant à lui a été d'un secours inestimable sur les expériences de choc laser, apportant à la fois son savoir-faire et son matériel, sans lesquels tout ne serait resté qu'à l'état de rêve éveillé (en espérant qu'il me pardonne un jour d'avoir cassé son porte-manteau le jour où on s'est rencontrés). Enfin, je me dois d'évoquer l'équipe de l'I2M de Bordeaux, à savoir Frédéric Dau, Mohamed Jebahi et Moubarak Gado, qui ont travaillé sur d'autres simulations numériques également en lien avec ce projet. Notre collaboration n'a peut-être pas été aussi intense qu'avec le CEA, mais elle n'en a pas été moins passionnante. Et je tiens encore une fois à préciser que si toutes ces collaborations se sont aussi bien déroulées, c'est aussi grâce à la grande gentillesse de toutes les personnes que j'ai nommé.

À présent, et si vous le voulez bien, je vais rédiger un paragraphe dans la langue de Shakespeare. Ce n'est pas que l'idiome de notre pays me déplaît, mais je voudrais remercier des personnes qui ne le pratiquent que très succinctement, et il me tient à cœur qu'ils puissent lire cette partie sans avoir à en déchiffrer laborieusement chaque phrase.

And so, I would like to give special thanks to the whole team of Dr. Ibrahim Guven in the mechanical and nuclear engineering department of Virginia Commonwealth University. They welcomed me to work with them for five long but amazing months and immediately accepted me as one of them. First of all, Ibrahim himself deserves all my gratitude and much more, for he accepted to be the co-director of this PhD thesis, which is no small thing considering he lives on the other side of the pond. It is no small feat to be able to manage PhD students as well as he does, with a mix of patience, kindness and praise. I had a wonderful time working with him, and I do look forward to do so again, eventually, should the occasion occur.

The "Dr. Guven team" counted many other people. Forrest, Rachel, Logan, Kenan, Zack, Cullen and Abigail (who arrived during my stay there), they all deserve my deepest thanks for being so welcoming and nice. Especially, Forrest was the one who helped me to a considerable extent, as he implemented in the code all the different things I wanted to try. I remember long hours trying to debug this code, only to find out it was a missing semicolon. And last but not least, I would like to thank Riley, who wasn't in the team yet when I left, but after my departure from the US he took over the simulations to bring them to the maturity they had when we finally published our results.

Cet intermède anglais étant passé, il est temps de souligner qu'une thèse, au-delà d'une série d'expériences, de traitements et de présentations, c'est aussi une soutenance. Pour cette raison, il me semble indispensable d'accorder mes remerciements aux membres de mon jury, qui ont tous accepté de faire le déplacement jusqu'à Rennes, humble ville Bretonne. Tout d'abord, je voudrais remercier Thibaut de Rességuier et Mathieu Lancry, qui ont accepté la laborieuse mission de rapporter mon manuscrit (oui, celui que vous lisez à cet instant). Il me faut d'ailleurs signaler que Thibaut de Rességuier a été mon enseignant à l'ENSMA de Poitiers, et que c'est lui qui m'a initié aux ondes de choc dans les matériaux.

Il a également été dans mon jury de Master, et je trouve que c'est presque une évidence qu'il ait fait partie de mon jury de thèse. Ensuite, je remercie Sophie Bâton, qui a superbement présidé ce jury. Et enfin, je remercie Jean-Luc Rullier, Marina Servol, Laurent Berthe, Laurent Soulard et Frédéric Dau (j'ai déjà cité les trois derniers ailleurs, mais soyons fou). Merci à eux d'avoir pris le temps d'examiner ce travail, et pour les discussions que l'on a pu avoir pendant et après la soutenance. Ce fut un grand moment pour moi, et un pivot dans ma vie.

Pour finir, je voudrais évoquer un autre aspect de ma thèse. Car qu'on se le dise, aucune thèse n'est entièrement composée de moments d'allégresse, où tout marche parfaitement, où les résultats sont encore meilleurs qu'espérés, et où on publie ensuite dans des journaux prestigieux. Par moment, ça ne va pas, ça coince, et on a l'impression que l'univers tout entier souhaite notre échec. Dans ces moments, une des choses qui m'ont permis de tenir le coup fut le soutien de nombreuses personnes. Parmi elles, plusieurs sont déjà citées dans les présents remerciements, mais d'autres non, et en particulier mes proches. Je voudrais donc adresser d'immenses remerciements à ma famille, qui n'a eu de cesse de m'encourager à tout instant pendant ces trois années. Mes parents, mes grands-parents, mon beau-père, mon frère et ma sœur, mes cousins, oncles et tantes, je ne pourrais jamais assez les remercier pour cela. Mais je me dois de citer aussi mes amis, grâce auxquels j'ai pu vivre des moments de détente, et même avoir des discussions très intéressantes qui m'ont fait parfois voir mon travail sous un autre angle. Je ne pourrais jamais tous les citer sans en oublier, donc je ne vais pas m'essayer à l'exercice.

Mais il y en a sur lesquels je voudrais revenir en particulier. Car je n'ai pas été tout à fait honnête dans le début de cette partie consacrée aux remerciements. J'ai évoqué les chercheurs du département mécanique et verres, mais je n'en ai pas évoqué certains : les autres doctorants. Car il est toujours plus agréable de travailler quand on côtoie quotidiennement des gens aussi sympathiques et aimables. Nous avons vécu des moments de partage et de communauté dont je me souviendrai toute ma vie, et pour cela, je voudrais les remercier plus personnellement. Je commencerai par citer Gildas, Pierre, Marion 1, Marion 2 (oui, il fallait bien les différencier), Guillaume et Raveth, qui ont essuyé les plâtres en étant arrivé (et donc partis) avant moi. N'oublions pas non plus Nourchen, la dernière arrivée au moment où j'écris ces lignes, à qui je souhaite bonne chance tout en restant persuadé que la chance n'aura pas à s'en mêler. Je pense aussi à Theany, et à son éternel rire, ainsi qu'à Rodrigo, qui m'aura fait connaître quelques bons jeux vidéo. J'aimerais également évoquer Julien, avec qui j'ai parfois eu de longues discussions à but thérapeutiques, les soirs, au labo, quand tout le monde était parti et que mes nerfs lâchaient à force d'écrire. Mais surtout, et j'espère que les autres me pardonneront, il y en a sur lesquels j'aimerais m'épancher un peu plus.

Tout d'abord, je pense à Gwénolé, le seul autre thésard de Jean-Pierre durant ma thèse. C'est une des personnes les plus intelligentes que j'ai rencontrées, et je garde un très bon souvenir de nos échanges. Il m'a également beaucoup aidé dans une période où je manquais de temps pour polir mes échantillons, et il a accepté de partager cette tâche afin que tout soit prêt le moment venu.

Ensuite, je me dois de parler de Tanguy. Je me contenterai de dire que c'est une des personnes les plus incroyables que je connaisse, et que j'admire sa capacité à toujours aller de l'avant, quoi que lui réserve l'avenir. Je me dois de le remercier, profondément, pour son amitié et son soutien, mais aussi pour avoir été quelque part la source de nombreuses rencontres que j'ai faites à Rennes, au cours de soirées chez lui. Sans lui, tout aurait été bien plus fade.

Et enfin, je voudrais remercier Benjamin. De toutes les personnes que j'ai connues pendant ma thèse, Benjamin est celle qui aura dû me supporter le plus souvent, ayant partagé son bureau avec moi pendant trois ans. Trois ans pendant lesquels nous avons travaillé ensemble, discuté de choses aussi diverses qu'improbables et parfois sans se mettre d'accord (à tel point qu'on nous qualifiait parfois de « vieux couple »). Son amitié, née entre autres dans le partage de soirées à base de Heroes of Might and Magic

et de burgers sur fond de Kaamelott, ou de sessions de parodies de chansons, s'est révélée être une des choses les plus importantes de mon séjour à Rennes. Il a su plus que beaucoup comment me motiver, me soutenir, et même me bousculer quand j'en avais besoin. Pour tout cela et pour tant d'autres choses, et même si les mots écrits ne sont que de faibles choses devant les sentiments, je le remercie encore.

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**.

Introduction générale.....	6
Chapitre 1. Le verre de silice : structure et comportement. ....	10
Introduction. ....	10
I. Le Verre.....	10
1. Aperçu historique. ....	10
2. Définition.....	11
3. Le verre de silice. ....	12
II. La spectroscopie Raman : un moyen de sonder la structure de la silice.....	14
1. L'effet Raman. ....	14
2. Le spectromètre Raman. ....	15
3. Informations tirées d'un spectre Raman. ....	16
4. Analyse des variations d'une bande.....	17
5. Traitement d'un spectre. ....	18
6. Le spectre de la silice. ....	20
III. Comportement thermomécanique de la silice. ....	21
1. Effet de la pression. ....	21
a. Elasticité.....	21
b. Déformations permanentes - densification.....	23
i. principe.....	23
ii. Etude par spectroscopie Raman de la silice densifiée par compression hydrostatique. ....	25
c. Influence du cisaillement sur la structure.....	27
2. Effets thermiques sur la structure et la déformation permanente. ....	28
a. Compression à température élevée.....	28
b. Relaxation thermique de la silice densifiée. ....	29
c. Modification de l'histoire thermique. ....	30
d. Gravure par impulsion laser femtoseconde. ....	31
3. Mesure du taux de densification par spectroscopie Raman.....	34
a. Première méthode : la variation de position de la bande D2. ....	34
b. Deuxième méthode : la variation de position de la bande R. ....	35
c. Troisième méthode : l'intégration du spectre et le paramètre Raman.....	36
d. Comparaison des trois méthodes.....	38
IV. Endommagement quasi-statique.....	39
1. Contrainte à rupture.....	39
2. Ténacité.....	39
Synthèse. ....	40

Chapitre 2. Chocs et méthodes expérimentales.....	42
Introduction.....	42
I. Théorie des chocs.....	42
1. De l'onde sonique à l'onde de choc.....	42
2. Les équations de conservation ou équation de Rankine-Hugoniot.....	44
3. La courbe d'Hugoniot.....	45
4. Approximations sur la courbe d'Hugoniot.....	45
5. Transmission et réflexion d'une onde de choc à une interface.....	47
6. Détente et amortissement hydrodynamique.....	48
7. La rupture dynamique par écaillage.....	49
8. Le comportement élasto-plastique.....	50
II. La génération d'une onde de choc par impulsion laser dans un milieu solide.....	54
1. Impulsions courtes.....	54
2. Impulsions longues.....	54
3. Simulation numérique du chargement généré par l'interaction laser-matière.....	55
III. Le verre de silice sous choc.....	55
1. Courbe d'Hugoniot.....	55
2. Comportement élasto-plastique élastique.....	57
3. Changements de phase sous choc.....	57
4. Modifications structurales post-choc.....	58
5. Endommagement dynamique.....	60
a. Endommagement sous compression.....	60
b. Endommagement en détente.....	61
IV. Installations de choc laser.....	62
1. Le Générateur de Chocs Laser Transportable (GCLT).....	62
2. L'installation ELFIE du Laboratoire d'Utilisation des Lasers Intenses (LULI).....	62
V. Diagnostics in situ.....	63
1. Mesure de la célérité du choc (D) par visualisation transverse.....	63
2. Mesure de la vitesse matérielle (u) en face avant par Vélocimétrie.....	64
a. Le VISAR.....	65
b. La Vélocimétrie Hétérodyne (VH).....	67
VI. Vue globale du montage de choc.....	69
VII. Préparation d'échantillons.....	69
VIII. Diagnostics d'examen post-mortem.....	70
1. Microscopie optique.....	70
2. Micro-Tomographie aux rayons X.....	70

Synthèse. ....	71
Chapitre 3.  Domaine élastique. ....	73
Introduction. ....	73
I.  Protocole expérimental et traitement des résultats. ....	73
1.  Mesure de la vitesse matérielle à l'aide du VISAR. ....	73
2.  Détermination de la célérité des ondes de choc par visualisation transverse. ....	74
a.  observations des ondes. ....	75
b.  Protocole de détermination de la célérité des ondes de choc. ....	75
3.  Tracé des points de la courbe d'Hugoniot. ....	77
4.  Autres examens. ....	80
5.  Validation des résultats. ....	81
II.  Propagation des ondes élastiques dans la silice. ....	83
1.  Observation par visualisation transverse. ....	83
2.  Apport de la dynamique moléculaire. ....	85
3.  Influence de la célérité du son sur la polaire de choc. ....	87
Synthèse. ....	89
Chapitre 4.  Déformations permanentes. ....	91
Introduction. ....	91
I.  Mesures expérimentales sur le verre de silice choqué par impulsion laser. ....	91
1.  Dispositif expérimental. ....	92
2.  Le spectre de la silice affectée par choc laser. ....	93
3.  Homogénéité de la zone choquée. ....	94
4.  Etude des spectres dans la profondeur. ....	95
a.  Détermination du spectre mesuré sur la surface de l'échantillon. ....	95
b.  La bande R. ....	99
c.  La bande D1. ....	100
d.  La bande D2. ....	101
5.  Effet du cisaillement en bord de zone choquée. ....	103
II.  Taux de densification de la silice sous choc à partir du spectre Raman. ....	104
1.  Résultats issus des différentes méthodes. ....	105
2.  Discussion sur le choix de la méthode la plus adaptée. ....	106
3.  Taux de densification par dynamique moléculaire. ....	107
III.  Signature Raman de l'état choqué par impulsion laser. ....	110
1.  Influence de l'appareil de mesure. ....	110
2.  Effets du chemin thermomécanique sur la signature Raman du verre densifié. ....	111
3.  Microstructure : expériences vs. simulations. ....	114

IV.	Choc et phénomène de relaxation.....	116
1.	Evolution de la température lors du choc.....	116
2.	Temps de relaxation de la silice en température.....	119
3.	Temps caractéristique de diffusion thermique.....	120
a.	Calcul de la capacité calorifique à pression constante massique $c_p$ .....	121
b.	Calcul de la conductivité thermique $\kappa$ .....	122
4.	Analyse temporelle.....	122
5.	Lien avec la signature Raman.....	124
6.	Différences entre le régime femtoseconde et le régime picoseconde.....	125
7.	Changements de phases sous choc généré par impulsion laser.....	125
8.	Dynamique moléculaire : augmentation de température et cristallisation.....	126
	Synthèse.....	128
	Chapitre 5. Damage and peridynamic simulations.....	131
	Introduction.....	131
I.	Experimental study of damage.....	131
1.	Optical Microscopy : front and rear-face damage.....	131
2.	X-ray micro-computed tomography : intern damage.....	133
3.	Comparison with typical shock-induced damage.....	136
II.	Peridynamic Modelling.....	136
1.	Peridynamic formulation.....	136
2.	Damage in peridynamics.....	137
3.	Material definition and limitations.....	139
III.	First attempt of laser-induced shocks in Peridynamics : 3D simulations.....	139
1.	Peridynamic model.....	140
2.	Loading conditions.....	140
3.	Damage Results.....	141
IV.	Second attempt: 2D impact simulations.....	144
1.	Peridynamic model.....	144
2.	Loading conditions.....	145
3.	Damage results.....	148
V.	Discussion.....	152
1.	V-cracks initiation.....	152
2.	H-cracks initiation.....	153
3.	T-cracks initiation.....	154
4.	V and T-cracks propagation over time.....	154
5.	Damage mechanisms in literature.....	155

Summary. ....	158
Conclusion générale. ....	160
Perspectives. ....	161
Bibliographie. ....	163

## Introduction générale.

La caractérisation dynamique des matériaux est un domaine de plus en plus important de la recherche en mécanique. Il correspond à l'étude des matériaux dans des conditions de hautes pressions (de l'ordre de quelques à plusieurs centaines de Giga Pascals) et de hautes vitesses de déformations (de  $10^5$  à  $10^9$  s<sup>-1</sup>). Dans l'univers, de telles conditions apparaissent par exemple lors de l'explosion d'une supernova. De façon plus proche de nous, elles peuvent apparaître lors de la collision d'une cible par un projectile allant à plusieurs centaines, voire quelques milliers de mètres par seconde. On parle alors d'impact hypervélocé. Ce type d'études présente de nombreuses applications, notamment dans l'industrie aéronautique, aérospatiale, ou dans la défense.

Lorsqu'un engin spatial se retrouve en orbite autour de notre planète bleue, il doit composer avec les milliers de débris, issus de constructions humaines ou de météoroïdes, avec qui il partage cette orbite. En 2017, on estime à près de 18000 le nombre d'objets supérieurs à 10 cm tournant autour de la terre, et à plus de 500000 ceux dont la taille est comprise entre 1 cm et 10 cm. Ces débris, se déplaçant à des vitesses de près de 10 kilomètres par seconde, peuvent provoquer d'importants dégâts à l'impact, et endommager les équipements embarqués. Le blindage employé doit donc permettre de protéger au mieux lesdits équipements. Mais les êtres humains sont parfois à l'origine de tels impacts, et doivent en subir les conséquences. En effet, un autre exemple concerne les débris formés après un tir du laser mégajoule (LMJ) sur une cible. Dans cette situation, ces débris sont projetés à des vitesses atteignant là encore plusieurs kilomètres par seconde, et peuvent atteindre les optiques des nombreux appareils permettant des diagnostics *in situ*. Si ces éléments optiques, généralement délicats et coûteux ne sont pas protégés, ils pourraient être endommagés, entraînant des surcoûts dus à leur réparation ou leur remplacement. Il est alors nécessaire de les protéger, en utilisant des lames de verre censées être impactées à leur place. Dans ces deux cas il est essentiel de concevoir des systèmes servant à protéger efficacement les équipements installés. Tout le défi repose alors sur la bonne connaissance du comportement des matériaux dans ces situations pour par exemple éviter que les débris des protections ne deviennent à leur tour des projectiles dangereux.

Ces deux exemples montrent l'intérêt de la caractérisation du comportement dynamique des matériaux solides. D'une façon générale, lorsqu'un objet est susceptible d'être soumis, lors de son utilisation, à un chargement dynamique mettant en jeu de hautes vitesses de déformations, il faut connaître son comportement sous ce type de sollicitation. Qu'il s'agisse des applications dans l'industrie ou dans la défense, l'enjeu de telles études est de permettre la conception de meilleures protections et à moindre coût. C'est la raison pour laquelle l'étude des matériaux sous "choc" s'est largement développée durant les dernières décennies. Plusieurs techniques de laboratoire ont ainsi été mises au point pour générer artificiellement ces mêmes conditions de chargement. On peut citer les barres d'Hopkinson, l'utilisation d'explosifs, de canons ou des lasers de puissance. Ces différentes méthodes se différencient par l'amplitude du chargement généré, ainsi que par sa durée, mais ont pour point commun d'être expérimentales. Or, ne serait-il pas mieux pouvoir prédire le comportement d'une pièce en minimisant les coûts expérimentaux ? C'est dans cet objectif que se développent des modèles numériques de plus en plus performants, dont l'objectif est de simuler le comportement du matériau. De tels modèles ne permettent pas de remplacer intégralement l'emploi de moyens expérimentaux, mais ils peuvent s'y ajouter pour réduire le nombre d'expériences. Inversement, les résultats expérimentaux permettent également de vérifier la cohérence des résultats numériques. Ainsi, lors de l'étude du comportement dynamique d'un matériau, un dialogue constant doit être établi entre les deux.

Parmi les matériaux susceptibles d'être agressés par des sollicitations dynamiques, les verres occupent une place importante. Dans la vie de tous les jours, tout le monde a déjà vu une vitre fissurée ou brisée par un impact. En effet, les verres disposent de très nombreuses applications, étant massivement utilisés dans notre société actuelle (écrans, fenêtres, etc.). Ils sont notamment employés dans l'industrie aérospatiale (verrières, panneaux solaires) et sont également à la base d'éléments optiques utilisés aussi bien dans la recherche que l'industrie (lentilles, fibres optiques, etc). C'est dans ce contexte que se déroule ce travail de thèse. En effet, son objectif est de comprendre les mécanismes derrière les phénomènes observés sur le verre sollicité en dynamique, et ce en employant des

techniques permettant une comparaison efficace entre les résultats expérimentaux et numériques. Ce travail s'inscrit dans le projet ANR GLASS, dont le but est de faire progresser les outils servant à étudier le comportement sous choc des verres d'oxyde à base de silice, du cluster atomique jusqu'à la structure complète.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes limités aux verres d'oxydes, et plus particulièrement au verre de silice, celui-ci étant à la base de la majorité de ces verres d'oxyde. Il est considéré de ce point de vue comme un matériau "modèle", et a ainsi fait l'objet de nombreuses études depuis les années 1950. Ces travaux furent menés dans des conditions de chargement tant quasi-statiques (par exemple sous indentation ou sous compression par cellule à enclume de diamant) et dynamiques (avec les moyens décrits plus haut). En conditions quasi-statiques, ces études portent essentiellement sur deux aspects : la densification et la rupture. Les travaux menés sous choc sont bien moins nombreux, mais ont tout de même permis d'obtenir des premiers résultats pour connaître une partie de l'équation d'état de la silice dans la gamme de vitesses de déformations énoncée précédemment. Ces résultats portent essentiellement sur l'évolution de certaines variables thermodynamique au cours du chargement et sur les types de rupture engendrés par la sollicitation. Cependant, dans la plupart de ces travaux, les échantillons de silice sont pulvérisés lors de l'expérience, limitant beaucoup les études post-choc. Il est alors difficile de connaître les modifications structurales générées par le choc, ou de savoir comment l'endommagement s'est formé et s'est propagé. Cette thèse se propose de d'apporter des éléments de réponse à ces questions.

Pour explorer le comportement de la silice sous choc, nous avons ainsi adopté une approche expérimentale, en soumettant le verre à des chocs générés par impulsion laser lors de campagnes instrumentées. Les impulsions lasers ont été choisies car elles permettent de générer les mêmes conditions de chargement que les impacts hypervéloces [1], [2], pouvant même atteindre des niveaux de pression et de taux de déformation supérieurs à ceux des impacts réalisables en laboratoires. De plus, dans le cas particulier des matériaux fragiles, l'utilisation des impulsions lasers présente l'avantage ne pas pulvériser les échantillons après l'expérience. Cela permet de les récupérer afin de réaliser des analyses ex-situ non-destructives (spectroscopie Raman, micro-tomographie aux rayons X), dans le but d'observer les effets du chargement sur le matériau en termes de changements structuraux et d'endommagement. Les outils numériques employés dans le cadre du projet ANR permettent de modéliser le comportement de l'échelle atomique (par dynamique moléculaire) jusqu'à l'échelle macroscopique (par peridynamic). Parmi ces techniques de modélisation, seule la peridynamic, dont l'utilisation est permise grâce à une codirection avec la Virginia Commonwealth University, a été utilisée dans le cadre de cette thèse. Les autres ont en effet été mis en œuvre par d'autres équipes (au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives à la Direction des Applications Militaires ) en restant dans un esprit de dialogue continu entre les membres du consortium du projet. Ainsi, même si les détails des simulations de dynamique moléculaire ne seront pas donnés ici, nous comparerons les résultats expérimentaux à ceux offerts par cette technique à plusieurs occasions au cours du présent manuscrit.

Notre approche expérimentale s'effectuera en augmentant progressivement la pression appliquée lors du choc, permettant d'articuler ce mémoire en cinq chapitres.

**Chapitre I :** Ce premier chapitre est dédié, à travers une étude bibliographique, à la présentation du matériau ainsi que celle de ses principales caractéristiques. En particulier, y sont présentés la spectroscopie Raman, qui sera fortement utilisée par la suite, ainsi que le comportement thermomécanique de la silice.

**Chapitre II :** Dans ce second chapitre nous présentons les bases de la mécanique des chocs, ainsi que les moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de cette thèse. En particulier, les installations laser ainsi que les appareils de mesure employés y sont détaillés, ainsi que les outils d'observation post-mortem.

**Chapitre III :** Le troisième chapitre est consacré à l'étude du domaine élastique par choc laser, en employant les techniques de mesures *in situ* décrites lors du chapitre précédent. L'objectif de ce

chapitre est également de montrer qu'un dialogue peut être mis en place entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation obtenus par dynamique moléculaire, à travers une comparaison entre expérience et simulation.

**Chapitre IV :** Dans le quatrième chapitre nous étudions les modifications structurales subies par la silice lors de l'expérience de choc une fois l'échantillon récupéré. Pour cela, nous employons la spectroscopie Raman, qui permet de suivre l'évolution de la microstructure entre l'état initial et l'état choqué. Il y est mis en évidence l'importance de l'élévation de la température lors du choc. De plus, ces résultats expérimentaux sont là encore comparés aux résultats de simulation numérique par dynamique moléculaire.

**Chapitre V :** Ce cinquième et dernier chapitre est dédié à l'étude de l'endommagement des échantillons de silice à la suite du choc. Cette étude se fait par comparaison entre les observations post-mortem de l'échantillon lui-même et des résultats de simulation numérique par peridynamic, une méthode spécialisée dans la simulation d'endommagement. Ce chapitre est rédigé en anglais, car ce travail a été fait en collaboration avec la Virginia Commonwealth University.



# Chapitre 1. Le verre de silice : structure et comportement.

## Introduction.

Après un rapide historique sur les verres et leur synthèse, ce premier chapitre fait l'état de l'art de la structure du verre de silice, puis de ses modifications en fonction des sollicitations qu'il peut subir rendant compte de son comportement thermomécanique (élasticité, déformation permanente). Pour en étudier l'état structural, nous nous sommes tournés vers la spectroscopie Raman, dont le principe est d'abord présenté dans la deuxième partie avant de faire le lien entre le spectre Raman et la structure de la silice. Enfin, nous évoquerons les phénomènes d'endommagement, et plus précisément la rupture en traction ainsi que la résistance à la fissuration qui fait de lui un matériau théoriquement très résistant mais qui en pratique se rompt facilement.

## I. Le Verre.

### 1. Aperçu historique.

Le verre existait avant que l'homme n'apprenne à le produire. Il fut utilisé pour la première fois il y a 100 000 ans sous la forme d'obsidienne (verre naturel d'origine volcanique), qui était alors employé pour faire des outils, des armes ou des bijoux.

L'homme ne commença à le fabriquer que bien plus tard, pendant le V<sup>ème</sup> millénaire avant J.C., en Mésopotamie, en Syrie ou en Egypte. C'était alors sous la forme de glaçure (enduit vitrifiable que l'on déposait à la surface d'une céramique). Ces enduits étaient opaques, et colorés en vert ou en bleu. Le verre transparent n'apparaît que plus tard, grâce à l'utilisation pour la première fois de fours, qui permettent d'atteindre de plus hautes températures et donc d'avoir un meilleur affinage de la matière. Le verre est à cette époque encore un matériau rare et précieux. Vers 1500 avant J.C. apparaît l'émail, une substance vitreuse incolore que l'on teint et dont les verriers se servent pour appliquer des couleurs sur des poteries. Les premiers objets en verre à vocation utilitaire comme les bouteilles ou les gobelets apparaissent en Egypte à cette période.

La technique du soufflage du verre est attribuée aux babyloniens, au III<sup>ème</sup> siècle avant J.C. grâce à l'invention de la canne à souffler. Cet outil permet de fabriquer des verres plus facilement, et démocratise l'utilisation du verre comme récipient. Cette méthode se répand dans la Méditerranée (empire romain, Gaule, Phénicie, etc) avant de conquérir l'Europe entière. On trouve les premières vitres vers le premier siècle avant J.C., mais il s'agissait à l'époque encore de verre opaque car il était composé de soude.

Pendant le moyen âge, le verre sera principalement employé pour faire des vitraux. Le déclin des échanges avec l'Orient forcera les fabricants européens à apprendre empiriquement à utiliser du sable moins fin. Cela changea à l'approche du début de la renaissance. Venise domina le marché verrier en Europe à partir du XV<sup>ème</sup> siècle et pendant 200 ans. Au XVII<sup>ème</sup> siècle, sous l'impulsion de Colbert, la France prend la tête de l'industrie verrière européenne, avec notamment la fondation de Saint-Gobain et de la manufacture royale des glaces de miroirs. À la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, une révolution industrielle se fait grâce à la chimie.

Il faudra attendre le XX<sup>ème</sup> siècle pour que l'incroyable explosion de la production scientifique en lien avec le développement des procédés de synthèse de nouveaux verres et traitement thermique et chimique donne un nouveau souffle à l'utilisation des verres. Leurs propriétés mécaniques et optiques sont alors massivement étudiées et exploitées (écran tactiles, technologie de communication,...). Désormais, il s'agit des matériaux les plus courants dans la vie de tous les jours, même si les mécanismes responsables de leurs comportements ne sont pas encore bien connus voir controversés.

## 2. Définition.

Lors de la formation d'un matériau cristallin, quand la température passe en dessous de la température de fusion, le changement d'état liquide-solide s'accompagne d'un saut des paramètres thermodynamiques tels que le volume spécifique ou l'entropie. La cristallisation correspond à l'optimisation de l'arrangement des atomes pour minimiser le volume et ainsi diminuer le désordre atomique (diminution de l'entropie). Dans chacun de ces états, l'évolution des paramètres thermodynamiques est continue lorsque l'un de ces paramètres varie (comme la température).

L'état vitreux est obtenu en figeant un liquide par un refroidissement brutal appelé trempe. Pendant ce procédé, la vitesse de refroidissement ne permet pas la cristallisation. Quand la température devient inférieure à la température de fusion, le matériau se trouve dans un état liquide surfondu liquide en-dessous de son point de fusion. En poursuivant le refroidissement jusqu'à la zone de transition vitreuse  $T_g$ , la viscosité de ce liquide augmente très rapidement. Lorsque cette dernière atteint environ  $10^{12}$  Pa.s [3] il n'est plus possible pour la structure de s'ordonner pour atteindre l'équilibre thermodynamique du crystal. C'est ainsi que l'on obtient l'état vitreux. Contrairement à la cristallisation, l'évolution du volume et de l'entropie est continue au cours de la formation du verre. La solidification se traduit par une rupture de pente dans la variation du volume et de l'entropie en fonction de la température (figure 1). La définition du verre la plus convenable selon Zarzycki [4] est ainsi "matériau solide amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse" [3]–[5].

La température de transition vitreuse peut théoriquement être mesurée lors du changement de chaleur spécifique à pression constante  $c_p$  du verre lors d'un chauffage jusqu'à l'état liquide surfondu. Mais en réalité, la transition vitreuse est un processus hors-équilibre dépendant du temps, et ainsi lors du réchauffement d'un verre, la transition à l'état liquide prends un certain temps. Le changement de flux thermique qui permet de déterminer le passage à l'état liquide est ainsi retardé, ce qui fait que la température de transition vitreuse mesurée est trop élevée [6]. On introduit alors la notion de "température fictive", notée  $T_f$ , correspondant à l'intersection des lignes extrapolées de l'état vitreux et du liquide (comme indiqué sur la figure 1). D'après Le Parc *et al.* [7] la température fictive est la température pour laquelle la structure liquide s'est "figée" en passant la transition vitreuse lorsque la vitesse de refroidissement est devenue trop élevée. Cette température est dite fictive car elle n'est pas directement mesurable, mais elle peut être déterminée à posteriori. De plus, elle permet de prendre en compte l'histoire thermique du matériau. La structure peut se figer à différentes valeurs de température fictive en fonction de la température de départ et de la vitesse de refroidissement suivant le procédé de fabrication. Il est de plus possible de modifier la température fictive en chauffant le verre jusqu'à l'état liquide surfondu pour ensuite le refroidir à nouveau.

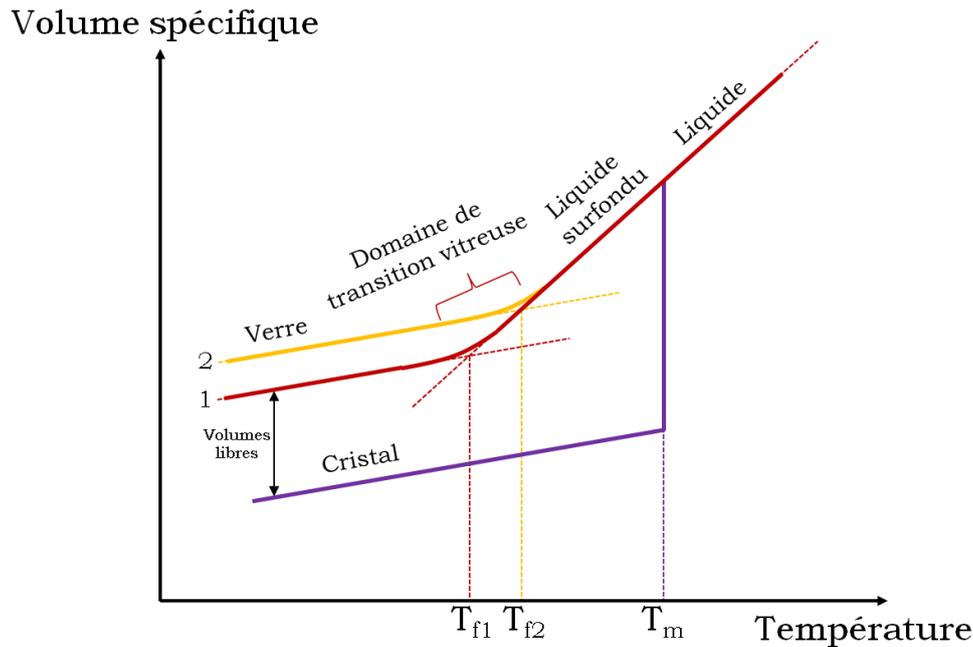


Figure 1. Variation du volume spécifique en fonction de la température lors de la formation d'un verre (courbes rouges et oranges) ou d'un cristal (courbe violette). Le refroidissement le plus rapide donne le verre de la courbe 2 (en orange), qui dispose d'une température fictive supérieure à celui issu d'un refroidissement plus lent (courbe 1, en rouge).

### 3. Le verre de silice.

Le verre de silice possède plusieurs appellations, il s'agit de l'oxyde de silicium (de formule  $\text{SiO}_2$ ) à l'état vitreux, également appelé silice vitreuse ou silice amorphe. On trouvera ainsi dans la littérature les formulations "fused silica", ou même "fused quartz", tous ces termes faisant référence au même matériau. Suivant le procédé de synthèse utilisé, le matériau peut contenir quelques groupes OH et des impuretés métalliques (de l'ordre de quelques unités à quelques centaines de ppm). Ces procédés sont détaillés dans la revue des propriétés de la silice écrite par Brückner *et al.* [8], où quatre types de silice sont distingués :

Type I : silice produite par la fusion électrique du quartz sous vide ou dans une atmosphère faite de gaz inerte. Cette silice contient peu de groupes OH, mais un nombre relativement élevé d'impuretés métalliques Na et Al. On retrouve dans ce type les silices commerciales Infrasil et IR-Vitreosil.

Type II : silice produite à partir de poudre de quartz cristallin fondue par une flamme. De par l'évaporation et l'absence de creuset, les impuretés métalliques sont rares, mais l'atmosphère hydrogène-oxygène cause un taux de groupements OH plus important que dans le type I. Ce type de silice comprend par exemple l'Herasil et l'Homosil.

Type III : silice synthétique, produite par hydrolyse de  $\text{SiCl}_4$ . Cette forme de silice n'a pratiquement aucune impureté métallique, mais contient un haut taux de groupements OH (de l'ordre de 1000 ppm) ainsi que du chlore (de l'ordre de 100 ppm). Ce type de silice comprend entre autres la suprasil et la spectrosil.

Type IV : également synthétique, cette silice est produite comme le type III à partir de  $\text{SiCl}_4$ , mais cette fois à l'aide d'un plasma sans vapeur d'eau. Cette silice contient peu de groupements OH (0,4 ppm) et environ 200 ppm de chlore. On y trouve par exemple la suprasil W ou la spectrosil WF.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé de la silice Spectrosil 2000, qui est donc de la silice de type III.

A pression et température ambiantes, la masse volumique de la silice est  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Son module d'Young est  $E = 72,2 \text{ GPa}$ , et son coefficient de Poisson de  $\nu = 0,17$  [9]. Sa température de transition vitreuse est  $1200^\circ\text{C}$  [3]. Elle rentre dans la composition de nombreux autres verres d'oxyde (le verre à vitre en contient environ 70 %). De ce fait, ses propriétés à la fois macroscopiques (propriétés mécaniques, densification) et microscopiques (structure atomique) sont bien connues et étudiées. Enfin, ce verre a aussi été étudié par dynamique moléculaire, ce qui constitue un point de départ pour les simulations effectuées au CEA dans le cadre du projet ANR GLASS.

Le caractère amorphe de la structure du verre de silice implique qu'elle n'a aucun ordre à longue distance (Long Range Order - LRO). Elle dispose cependant d'un ordre à courte distance (Short Range Order - SRO) et à moyenne distance (Mid Range Order - MRO) [10].

- Ordre à courte distance :

Il s'étend sur des distances allant de  $1 \text{ \AA}$  à  $5 \text{ \AA}$ , et concerne les unités structurales qui forment le verre. En effet, les verres d'oxydes sont organisés en cations entourés d'atomes d'oxygène qui forment un polyèdre autour d'eux [11], qui dans le cas de la silice sont des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par les atomes d'oxygène. Ainsi, chaque atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène, mais chaque atome d'oxygène est relié à deux atomes de silicium, formant des ponts siloxanes Si-O-Si. Du fait de leur organisation aléatoire, l'angle Si-O-Si entre deux tétraèdres n'est pas une constante. Sa valeur moyenne au repos à température et pression ambiante est de  $144^\circ$ , mais il peut varier de  $120^\circ$  à  $180^\circ$ [12].

- Ordre à moyenne distance :

Il s'étend de  $5 \text{ \AA}$  à  $20 \text{ \AA}$ , et concerne les motifs qui se répètent dans l'organisation des tétraèdres. Ainsi, ceux-ci sont assemblés en anneaux, dont la taille varie [13] : les plus petits font 3 tétraèdres, et les plus grands peuvent dépasser les 8 tétraèdres. L'organisation des tétraèdres est illustrée sur la figure 2. Cet arrangement atomique se répète aléatoirement du fait de la structure amorphe si bien qu'il n'y a pas de motif à longue distance.

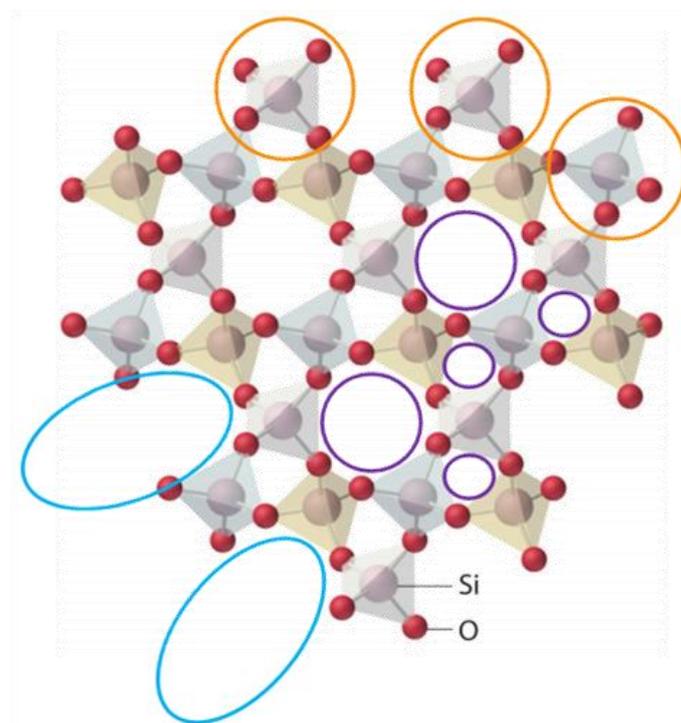


Figure 2. Organisation structurale des atomes d'oxygène (petites sphères rouges) et de silicium (grosses sphères au milieu des tétraèdres) constituant le verre de silice. Les tétraèdres (cercles oranges) sont organisés en anneaux plus ou moins grands (cercles violets et bleus).

Les anneaux de tétraèdres forment l'ensemble de la structure du verre de silice, et il a été calculé par dynamique moléculaire [14], [15] que les anneaux à 6 tétraèdres sont les plus nombreux, les anneaux plus grands et plus petits étant présents mais dans des proportions moindres (figure 3 a). La proportion exacte de chaque type d'anneau n'a pas été déterminée expérimentalement sur du verre massif, mais des mesures de microscopie optique en transmission [16] et de microscopie à force atomique [17] sur des films de silice ont observé des anneaux dans des proportions comparables aux résultats de dynamique moléculaire pour les anneaux à  $n \geq 4$  tétraèdres (figure 3 b). Cependant, aucun anneau à trois tétraèdres n'a été ainsi observé sur les films de silice vitreuse, et donc les proportions d'anneaux qui en sont déduites ne sont sans doute pas celles du matériau massif.

De plus, contrairement à une structure cristalline, une structure amorphe n'est pas optimisée pour minimiser le volume. Le volume en excès par rapport à l'état cristallin est appelé volume libre. Dans la silice, il est réparti à travers les vides interstitiels entre les anneaux de tétraèdres [18]. Sa proportion sur le volume totale est estimée à 27 % par Doremus *et al.* [19] en mesurant la différence entre le volume spécifique du verre de silice et celui de la coesite (une forme dense et cristalline de silice). Plus tard, Malavasi *et al.* [20] estiment une proportion de volumes libres comprise entre 36 % et 39 % par dynamique moléculaire.

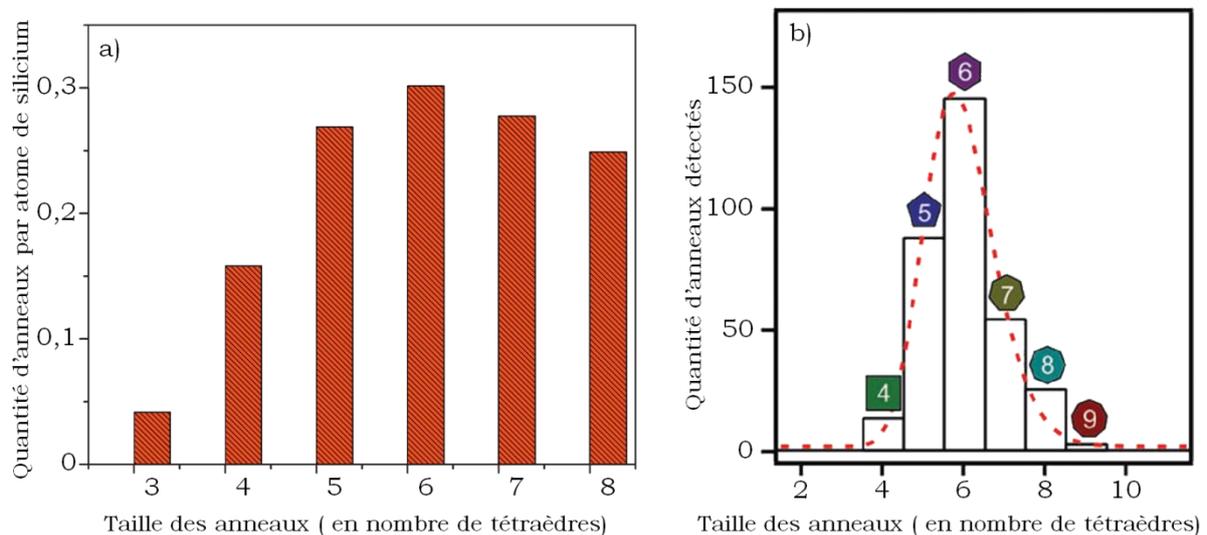


Figure 3. Proportions des anneaux de 3 à 8 tétraèdres. a) : résultats de dynamique moléculaire obtenus par Shchablanov *et al.* [15] ; b) : résultats obtenus par microscopie à force atomique sur un film de silice par Büchner *et al.* [17].

La microstructure (distances interatomique, angles inter-tétraédriques) de la silice peut être modifiée par l'application de sollicitations thermomécaniques macroscopique. Plusieurs techniques existent pour étudier ses modifications, parmi lesquelles la diffraction de rayons X [21] ou la spectroscopie Raman [12]. Notre choix s'est porté sur cette dernière, car elle permet d'avoir de nombreuses informations sur l'état structural du matériau tout en étant, dans le cas de la silice, non-destructive. La spectroscopie Raman est introduite dans la partie II, et ses applications à l'étude du verre sont présentées dans la partie III.

## II. La spectroscopie Raman : un moyen de sonder la structure de la silice.

### 1. L'effet Raman.

L'effet Raman a été mis en évidence en 1928 par C. V. Raman et K. S. Krishnan [22]. Il consiste en la diffusion inélastique de la lumière par un matériau du fait de l'organisation de ses atomes. L'analyse de la lumière diffusée permet d'avoir des informations sur la nature de ses atomes mais aussi sur leur organisation. Cet effet (représenté sur la figure 4) résulte de l'interaction d'un photon incident de fréquence  $\nu_i$  issu d'une source lumineuse avec une molécule du matériau étudié initialement au

niveau d'énergie  $E$  [23]. L'état  $E$  comporte plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle ( $v = 0, v = 1$ , etc). Lors de cette interaction la molécule passe alors au niveau d'énergie virtuel  $E'$  lorsque le photon lui apporte l'énergie  $h\nu_i$ , ( $h$  étant la constante de Planck). La molécule réémet ensuite un photon pour revenir à un niveau d'énergie stable. Il existe alors deux possibilités lors de cette réémission. La molécule excitée peut revenir à son niveau énergétique initial (état et niveau d'énergie vibrationnel) : c'est la diffusion Rayleigh. Mais elle peut aussi revenir à un état stable mais d'énergie vibrationnel différent de son niveau d'origine : c'est la diffusion Raman. Dans ce dernier cas on distingue alors également deux possibilités. Soit la molécule revient à un niveau supérieur à son niveau d'énergie initial (c'est l'émission Raman Stokes), soit elle à un niveau inférieur à son niveau d'énergie initial (c'est l'émission Raman anti-Stokes). On note  $h\nu_d$  la différence entre le niveau énergétique initial et le niveau énergétique final de la molécule.

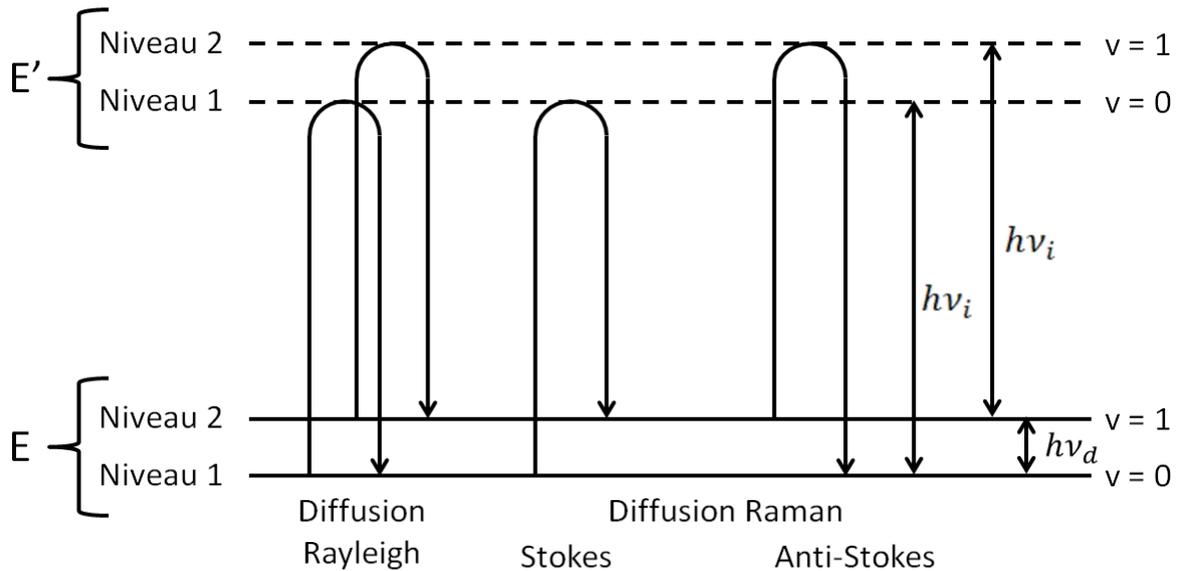


Figure 4. Schéma de la diffusion Rayleigh et de la diffusion Raman.

## 2. Le spectromètre Raman.

D'un point de vue pratique, la matière est excitée avec un laser focalisé sur la zone que l'on souhaite sonder (en surface pour les matériaux opaques ou dans le volume pour les matériaux transparents à la longueur d'onde du laser). La taille de la zone sondée dépend du matériel utilisé, mais elle est typiquement de l'ordre de un à quelques  $\mu\text{m}$ . La matière excitée va émettre les rayonnements Rayleigh et Raman en se désexcitant. Ce rayonnement passe à travers un filtre qui supprimera le rayonnement Rayleigh et la réflexion du laser, puis il est diffusé par un réseau dispersif et est ensuite capté par un détecteur. La qualité du signal reçu dépend de l'installation, de la durée d'exposition et du matériau étudié. Cette technique présente l'avantage d'être non destructive (sauf dans le cas où le matériau est photosensible) et permet d'obtenir des informations sur la nature et la structure moléculaire du matériau. Les spectres Raman ont été mesurés avec deux appareils différents : un cartographe InVia Renishaw Reflex de Renishaw et un LabRAM HR 800 de Horiba Scientific. Deux lasers d'excitations ont également été employés : un dont la longueur d'onde est 532 nm (sur les deux spectromètres) et un de 633 nm (sur le LABRAM HR 800 seulement). Ces appareils permettent entre autres de cartographier l'échantillon en terme d'évolution du spectre Raman, dans les trois dimensions de l'espace. Pour chacun d'eux un objectif x100 a été employé, ce qui permet d'avoir une zone sondée d'un  $\mu\text{m}$  de diamètre dans le plan de focalisation et d'un volume de quelques  $\mu\text{m}^3$ . Le réseau dispersif employé est de 1800 traits/mm sur le cartographe inVia Renishaw et de 600 traits/mm sur le LabRam HR800, combiné avec un miroir de respectivement 300 mm et 800 mm de distance focale. Le capteur CCD est employé pour chacun des deux appareils est de 1024x256 pixels, chaque pixel étant un carré de 26  $\mu\text{m}$  de côté.

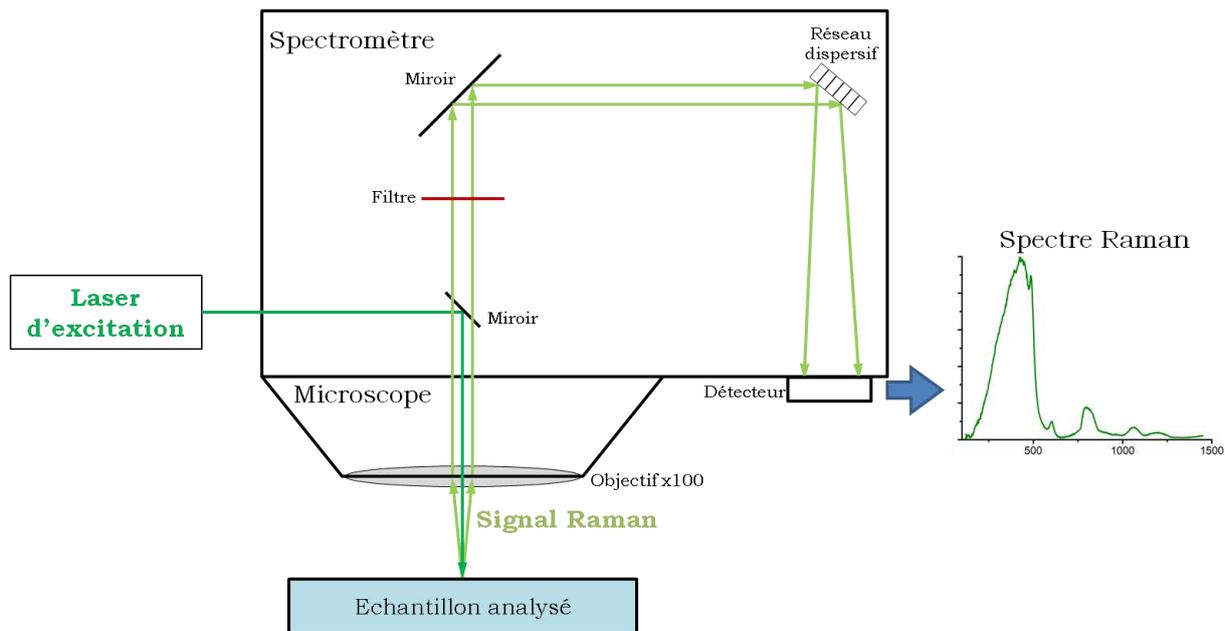


Figure 5. Illustration de l'acquisition du signal Raman sur la silice choquée.

### 3. Informations tirées d'un spectre Raman.

La spectroscopie Raman consiste à collecter les photons émis par la matière lors de son retour au niveau d'énergie  $E$ , de filtrer le spectre d'émission pour retirer la diffusion Rayleigh et analyser le spectre restant. La figure 6 présente les spectres Raman du quartz (en bleu) et de la silice (en rouge). Ces spectres sont composés de différentes raies ou bandes, correspondant à l'émission d'une énergie à une fréquence donnée dont les positions sont repérées par leur écart avec la fréquence de l'onde lumineuse incidente. Cette position est donnée en déplacement Raman et s'exprime en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la longueur d'onde incidente  $\lambda_i = c/\nu_i$  et de la longueur d'onde diffusée  $\lambda_d = c/\nu_d$ , avec  $c$  la célérité de la lumière.

$$\text{déplacement Raman} = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d}$$

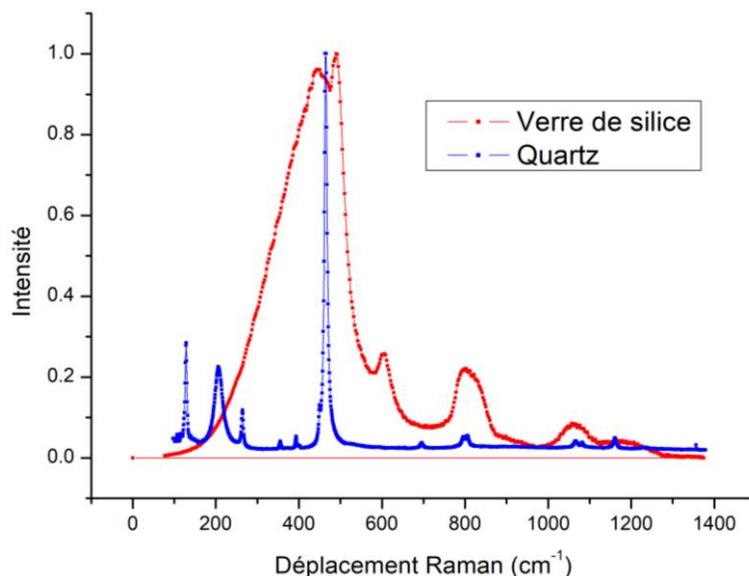


Figure 6. Spectres Raman normalisés de la silice (en rouge) et du quartz (en bleu) [24]–[26]. Les spectres sont normalisés par rapport à leur intensité maximale.

Pour simplifier le propos, on parlera uniquement de bande (une raie pouvant être considérée comme une bande étroite). Chaque bande est propre à un type de liaison ou à une structure atomique. Le désordre atomique des matériaux amorphes entraîne beaucoup de dispersion autour de configuration d'équilibre ce qui fait que leurs spectres sont composés principalement de bandes larges et non de raies plus fines (figure 6 - spectre de la silice par rapport au spectre du quartz). Dans le cas du spectre du quartz et celui de la silice, la signature Raman est issue des mêmes liaisons covalentes (ces deux matériaux sont formés de tétraèdres de  $\text{SiO}_2$ ). Le spectre de chaque structure constitue une carte d'identité du matériau vitreux qui présente tout de même des similarités avec celui de la variété allotropique cristalline (le quartz). Parmi ces similitudes, on trouve l'intensité très élevée du spectre entre  $400$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  et une bande autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Une bande d'un spectre Raman est représentée sur la figure 7. Pour chacune d'entre elles, plusieurs paramètres caractéristiques peuvent être extraits et analysés [27]:

- La position de la bande nous donne une information sur la structure chimique correspondante ainsi que sur son organisation à l'échelle locale (typiquement entre  $0,1$  et  $10\text{-}20 \text{ nm}$  selon le type de liaison chimique et le mode de vibration, ces distances correspondant à celles de l'ordre à courte et moyenne distance).
- La largeur de la bande donne des informations sur le désordre structural, c'est à dire sur la dispersion autour d'un état moyen de la configuration atomique qui produit cette émission dans le volume sondé. Pour cette dernière caractéristique on mesurera souvent la largeur à mi hauteur (Full Width Mid Height ou FWMH) ou la demi largeur à mi-hauteur (Half Width Mid Height ou HWMH).
- L'intensité de la bande permet d'avoir une indication sur la concentration de la configuration qui conduit à cette émission. Le suivi de l'intensité maximale d'une raie n'est généralement utilisé que lorsque celle-ci est fine [28].
- L'aire sous la bande peut aussi être analysée. L'intégrale sous la bande correspond à l'émission d'une structure en prenant en compte sa dispersion.

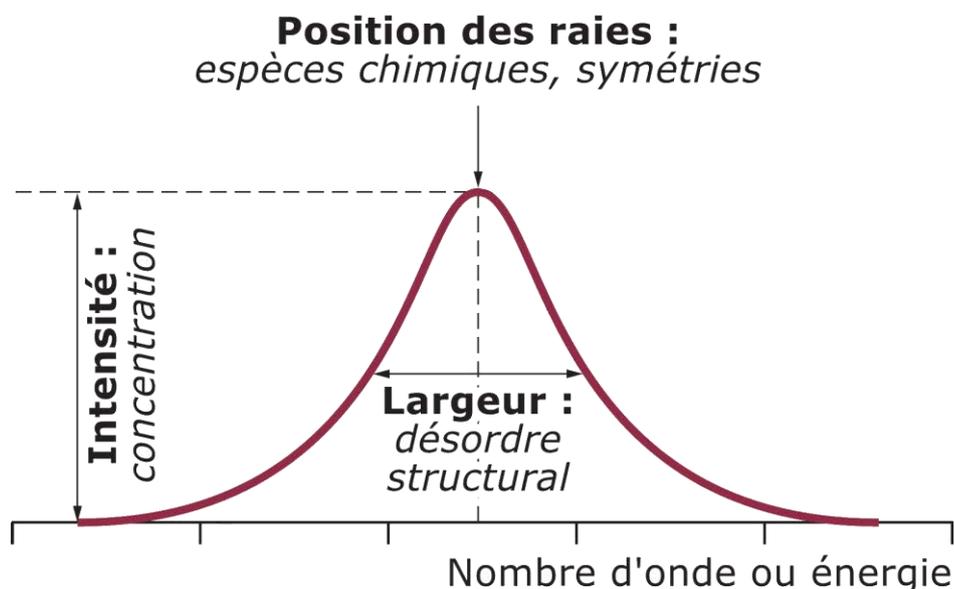


Figure 7. Informations pouvant être extraites d'une raie ou bande d'un spectre Raman [27].

#### 4. Analyse des variations d'une bande.

Lorsque la structure de la matière évolue (modifications des angles et des distances inter-atomiques) cela modifie son spectre Raman.

- Le décalage du pic d'une bande ou d'une raie est dû à une variation du paramètre moyen responsable de l'émission.
- La modification de la largeur d'une bande traduit une augmentation ou une diminution de la dispersion autour de la valeur moyenne du paramètre structural. Plus la bande s'élargit, plus le désordre augmente et réciproquement.
- Une augmentation (ou réduction) d'intensité est liée à une augmentation (ou baisse) de la concentration de la configuration d'atomes liée à la bande étudiée.

Il est possible de cartographier l'évolution des paramètres des spectres Raman dans une zone de matière discrétisée (une ligne, une surface, un volume) afin de détecter et de visualiser des modifications structurelles locales dans un échantillon : c'est l'imagerie Raman. Les spectres sont souvent mesurés sur des temps courts ce qui entraîne une baisse de leur résolution. Il est cependant possible de faire des études statistiques sur ces spectres et donc de voir l'évolution de la position, largeur ou intensité de plusieurs bandes dans la zone cartographiée. Ces études peuvent n'être que qualitatives du fait de la qualité des spectres, mais elles permettent d'avoir une bonne idée de la variation de l'état de la zone de matière par rapport à une configuration de référence.

### 5. Traitement d'un spectre.

L'une des corrections les plus communes effectuée sur un spectre brut consiste à en corriger la ligne de base. Cette dernière est souvent due soit au reste de la diffusion Rayleigh soit à la fluorescence du matériau (la fluorescence correspond à une émission de lumière à une certaine longueur d'onde par une substance irradiée à une autre longueur d'onde). Elle est généralement bien plus étalée que les raies/bandes mais il est parfois difficile de faire la distinction entre les deux. De plus, elle peut être d'une intensité très élevée par rapport à celles des bandes et par conséquent gêner l'analyse du spectre. Il est donc nécessaire de l'éliminer, généralement par des méthodes numériques [29]. La méthode la plus courante consiste à estimer la ligne de base par un polynôme qui minimise le critère des moindres-carrés sur un sous-ensemble de points du spectre, défini par l'utilisateur, considérés comme appartenant à cette ligne de base. Dans notre étude, cette ligne de base est interpolée par un polynôme de degrés trois construit à partir de points situés en-dehors des bandes étudiées (figure 8). L'interpolation par la méthode des moindres carrés est effectuée par les logiciels fournis avec les spectromètres : LabSpec 4.0 (développé par Horiba) et Wire 4.2 (développé par Renishaw).

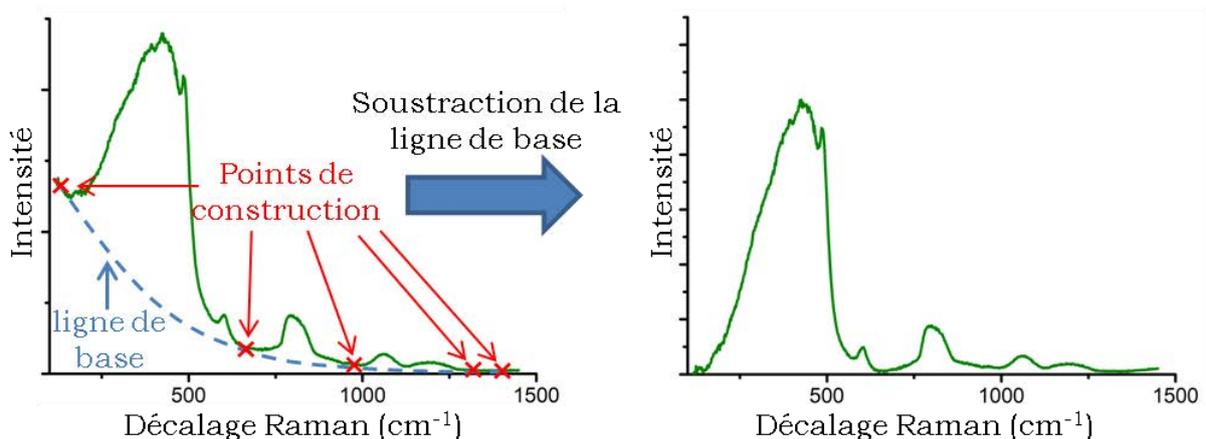


Figure 8. Effet de retrait de la ligne de base.

Ensuite il est nécessaire de normaliser le spectre, pour pouvoir comparer des spectres Raman enregistrés avec différents appareils de mesure et différents temps d'acquisition. Dans les spectres affichés sur la figure 6 le spectre est normalisé par rapport à son intensité maximale. Cependant cette technique n'est pas toujours adaptée car ce maximum peut être localisé sur le pic de la bande R ou

celui de la bande D1 en fonction des sollicitations, comme nous le verrons dans la partie III. À la place, nous normaliserons les spectres Raman par rapport à l'intégrale totale d'un spectre choisi comme référence une fois la ligne de base retirée [30], [31].

L'étude des différentes bandes se fait généralement par correspondance avec des courbes de type Lorentz, Gauss ou Gauss-Lorentz. Pour chaque bande, une ou plusieurs de ces courbes sont ajustées numériquement de façon à lui correspondre le mieux possible. Une courbe de Gauss-Lorentz est une combinaison d'une courbe de Gauss et d'une courbe de Lorentz, dont la proportion de chacune est ajustable (figure 9). Ainsi, les paramètres de ces courbes permettent d'obtenir les caractéristiques voulues de la bande ajustée (position, largeur à mi-hauteur et intensité).

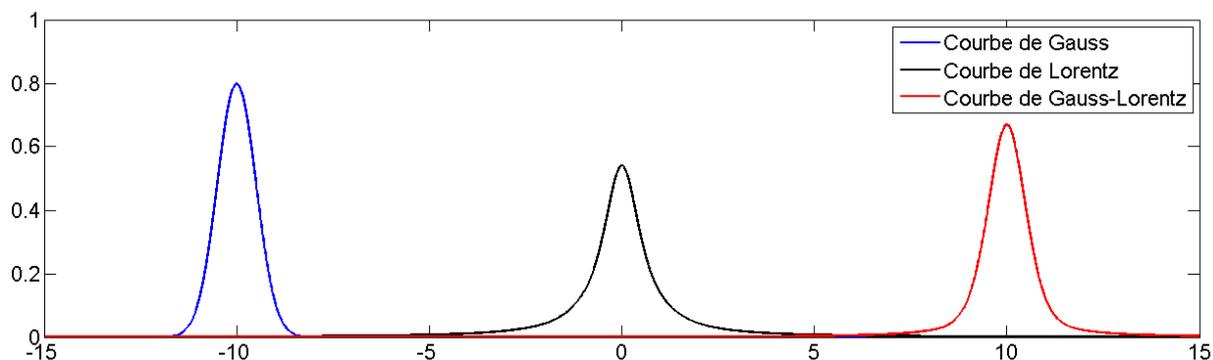


Figure 9. Courbes de Gauss, de Lorentz et de Gauss-Lorentz avec la même largeur à mi-hauteur. La courbe de Gauss-Lorentz est composée à 50 % d'une courbe de Gauss et à 50 % d'une courbe de Lorentz.

Un exemple d'une telle correspondance est donné dans la figure 10, où une bande du spectre Raman de la silice est isolée et approximée par une courbe de chaque type : en bleu une courbe de Lorentz, en rouge une courbe de Gauss, et en vert une courbe de Gauss-Lorentz. Pour cette dernière, la meilleure approximation est à 72 % composée d'une courbe de Gauss et à 28 % d'une courbe de Lorentz. La courbe de Gauss-Lorentz est celle qui approxime le mieux la bande réelle, et c'est donc généralement ce type de courbe que nous utiliserons dans le traitement de nos données.

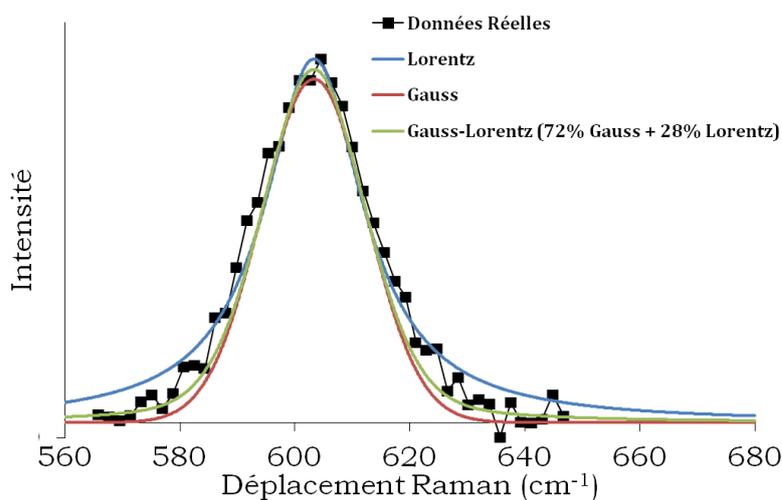


Figure 10. Correspondance de la bande D2 d'un spectre Raman de la silice (en noir) par une courbe de Lorentz (en bleu), une courbe de Gauss (en rouge) et une courbe de Gauss-Lorentz (en vert) composée à 72 % d'une courbe de Gauss et à 28 % d'une courbe de Lorentz.

## 6. Le spectre de la silice.

Le spectre Raman de la silice est représenté sur la figure 11 sur laquelle apparaissent les structures atomiques responsables des bandes observées. La bande dont le pic se situe autour de 430  $\text{cm}^{-1}$  est appelée bande principale et est notée R. Cette bande Raman fortement dissymétrique est attribuée aux variations d'étirement symétrique des liaisons Si-O dans les liaisons inter tétraèdres Si-O-Si [32], [33]. Le modèle de force centrale de Sen et Thorpe [34] a permis de relier ses variations à celles de l'angle inter-tétraédrique global, dont la distribution varie entre  $120^\circ$  et  $180^\circ$  avec une valeur moyenne de  $144^\circ$ . La position du pic de la bande R est liée à la valeur moyenne de l'angle [12], [34] tandis que la largeur de R est liée à sa distribution [33].

Les bandes situées autour de 500  $\text{cm}^{-1}$  et de 600  $\text{cm}^{-1}$  sont appelées respectivement D1 et D2 et sont qualifiées de "modes de respiration". D1 est associées aux anneaux composés de quatre tétraèdres et D2 à ceux de trois tétraèdres [13], [35]. L'intensité de ces bandes est ainsi liée à la concentration des anneaux correspondants au sein de la structure, tandis que leurs positions et leurs largeurs correspondent respectivement à la valeur moyenne de l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si dans ces anneaux et à sa distribution [12], [36].

McMillan *et al.* [32], [37], [38] associent la large bande à 800  $\text{cm}^{-1}$  au déplacement des atomes de silicium contre leurs cages tétraédrique d'atomes d'oxygène, mais sans déplacements des atomes d'oxygène eux-mêmes. Cela peut générer des déplacements symétriques de deux atomes de silicium par rapport à l'atome d'oxygène qui les relie. Enfin, les bandes à 1060  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations asymétriques de l'ensemble Si-O dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [32]. Ces trois bandes ne sont cependant que très rarement étudiées dans la littérature, nous ne décrivons donc pas leurs modifications.

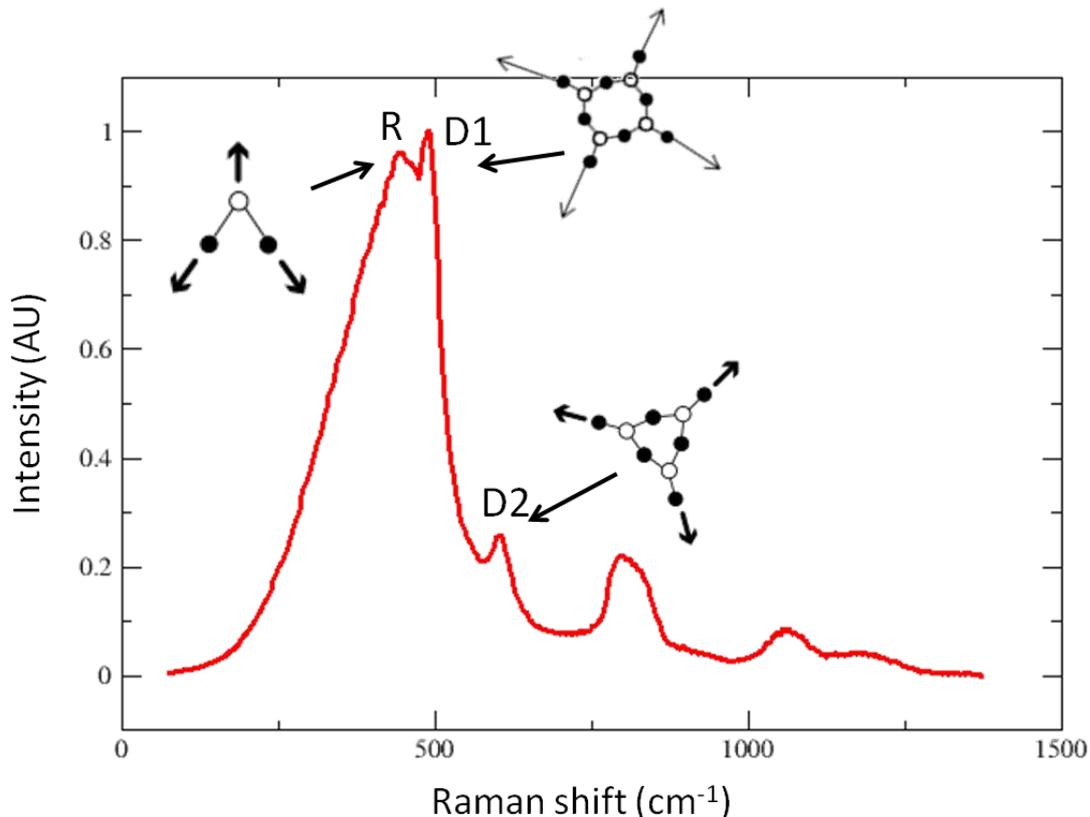


Figure 11. Spectre Raman de silice à pression atmosphérique et température ambiante sans ligne de base [26] représentant l'intensité d'émission Raman (normalisée par rapport à l'intensité maximale) en fonction du décalage Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Les principales bandes étudiées repérées R,

D1 et D2 sont respectivement associées à l'angle Si-O-Si global, aux anneaux à 4 tétraèdres et aux anneaux à trois tétraèdres.

Sen et Thorpe [34] ont établi un modèle liant la position de chaque bande à la valeur de l'angle inter-tétraédrique  $\theta$  de la configuration atomique associée. Cette relation est donnée par l'équation (1).

$$\omega = \left(\frac{2\alpha}{m_0}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

Où  $\omega$  est la position de la bande étudiée (en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\alpha$  la constante de la force de liaison Si-O, et  $m_0$  la masse d'un atome d'oxygène.  $m_0$  et  $\alpha$  sont considérées comme étant constantes entre la silice intacte et densifiée [12], on peut donc réécrire l'équation (1) de la façon suivante :

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\omega}{\omega_0} \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \quad (2)$$

Avec  $\omega_0$  la position de référence de la bande étudiée sur le spectre de la silice dans l'état initial,  $\theta_0$  la valeur initiale de l'angle inter-tétraédrique étudié,  $\omega$  la position de la bande étudiée sur le spectre de la silice contrainte et  $\theta$  l'angle inter-tétraédrique de la silice déformée. L'équation (2) présente l'avantage, en connaissant les valeurs de  $\omega_0$  et  $\theta_0$ , de ne pas nécessiter de connaître  $\alpha$ .

Si la bande R se décale vers les hauts nombres d'onde, l'angle inter-tétraédrique global moyen diminue, et inversement si elle se décale vers les nombres d'onde plus bas. Si elle s'élargit, cela traduit une augmentation de la dispersion de cet angle autour de la valeur moyenne. En ce qui concerne la bande D1, un décalage vers les hauts (ou bas) nombres d'onde indique une réduction de l'angle Si-O-Si des anneaux à quatre tétraèdres. De même, si elles s'élargit (ou s'affine) cela traduit une augmentation (ou réduction) de la dispersion autour de l'angle moyen. Enfin, si D1 s'intensifie (ou s'affaiblit), la concentration d'anneaux à quatre tétraèdres augmente (ou se réduit). De même pour D2 avec les anneaux à trois tétraèdres.

### III. Comportement thermomécanique de la silice.

La propagation d'un choc dans un matériau est une sollicitation pour laquelle il existe un couplage important entre les effets mécaniques (pression hydrostatique et cisaillement) et thermique. Au cours de cette expérience les vitesses de déformations étant élevées, il faut parfois prendre en compte les cinétiques des mécanismes responsable des modifications structurales. Cette partie résume de manière non exhaustive un certain nombre d'études faisant le lien de manière découplée entre sollicitation mécanique ou thermique, spectre Raman de la silice et modifications structurales.

#### 1. Effet de la pression.

##### a. Elasticité.

Pour la plupart des matériaux, le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  diminue lorsque la pression augmente selon la relation (3) :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (3)$$

Pour la silice, le coefficient de compressibilité commence par augmenter avec la pression dans un intervalle compris entre 0 et 2 à 4 GPa, cette limite variant selon les sources bibliographiques [39]–[42]. Au delà de ce domaine, le coefficient de compressibilité diminue avec la pression. Ces variations

atypiques en fonction de la pression peuvent être observées sur les mesures des paramètres d'élasticité tels que le module d'Young  $E$ , le module de compressibilité  $K$  et le module de cisaillement  $G$  du matériau représentées figure 12. Tous ces paramètres étant reliés entre eux par les relation (4) et (5) :

$$\chi_T = \frac{1}{K} \quad (4)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{9}{E} - \frac{3}{G} \quad (5)$$

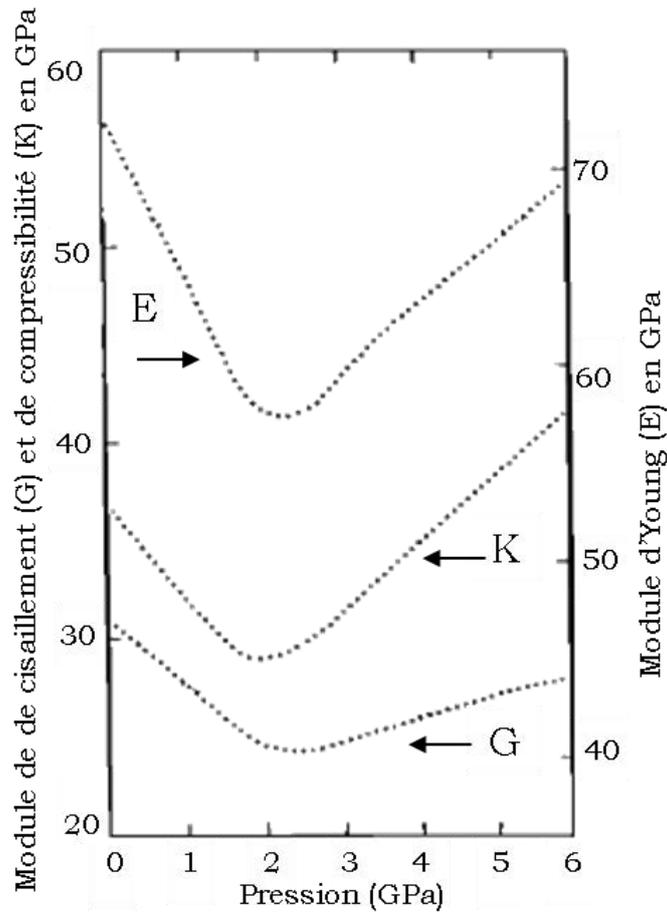


Figure 12. Evolution des modules de cisaillement, de compressibilité et d'élasticité en fonction de la pression [42].

Ce comportement entraîne une variation non monotone de la célérité des ondes élastiques transversales ( $C_T$ ) et longitudinales ( $C_L$ ) dans le matériau en fonction de la pression. Elles commencent par diminuer jusqu'à 4 GPa, seuil où la compressibilité se met à diminuer, puis augmentent [43], [44] (figure 13).

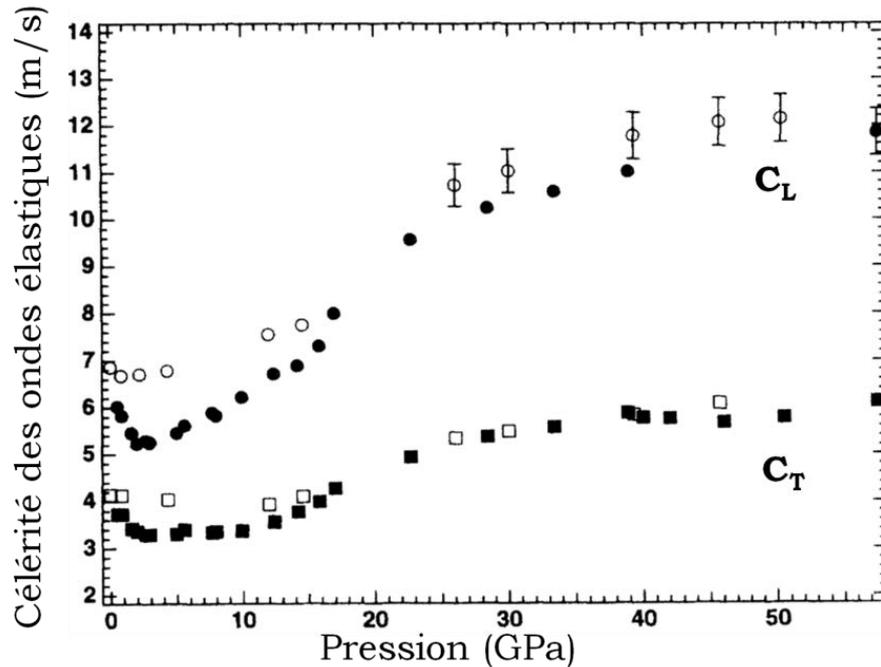


Figure 13. Célérité des ondes longitudinales et transversales dans la silice en fonction de la pression. Mesures obtenues par spectroscopie Brillouin par Zha *et al.* [43].

En traction, le verre de silice est un matériau fragile, c'est-à-dire que la rupture apparaît à la fin du domaine élastique (pas de plasticité), sa limite élastique et sa limite à rupture étant théoriquement identiques ( $\sigma_e = \sigma_R$ ). De plus son élasticité en traction est linéaire.

## b. Déformations permanentes - densification.

### i. principe

Sous hautes pressions le verre peut subir des déformations permanentes. Cela a été découvert pour la première fois par Bridgman et Simon [40] en 1953, qui ont comprimé des disques fins en verre (composés de silice pure, ou mélangée à du  $\text{Na}_2\text{O}$ , du  $\text{Li}_2\text{O}$  ou du  $\text{K}_2\text{O}$ , ainsi que du verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  pur) entre deux disques d'alliage de cobalt et de tungstène au cours d'une sollicitation quasi-statique. Ils ont mis en évidence qu'après relaxation depuis un état de pression dépassant une valeur seuil, appelée seuil de déclenchement  $P_0$ , le verre d'oxyde présentait une augmentation permanente de sa masse volumique. Ce phénomène (appelée par la suite densification) a été largement étudié par la suite, d'abord par compression uniaxiale en exerçant la pression par des solides [45]–[47], puis par compression hydrostatique par cellule à enclume de diamant (DAC) avec un fluide pour milieu transmetteur [48]. Le taux de densification résiduelle augmente avec la pression jusqu'à une seconde pression seuil, appelée seuil de saturation  $P_1$ . La densification est alors saturée. Le comportement du matériau redevient élastique, et sa masse volumique est celle du matériau cristallin (figure 14) (la silice densifiée à saturation aura la même masse volumique que le quartz cristallin, soit  $2,65 \text{ g/cm}^3$ ). Cette densification est due à une fermeture des volumes libres, les structures atomiques se resserrant sous l'effet de la pression. Il a été suggéré [47] que cette saturation apparaît lorsque la réorganisation des atomes permet une optimisation du volume identique à celle de la phase cristalline correspondante, le solide n'est pas pour autant cristallisé.

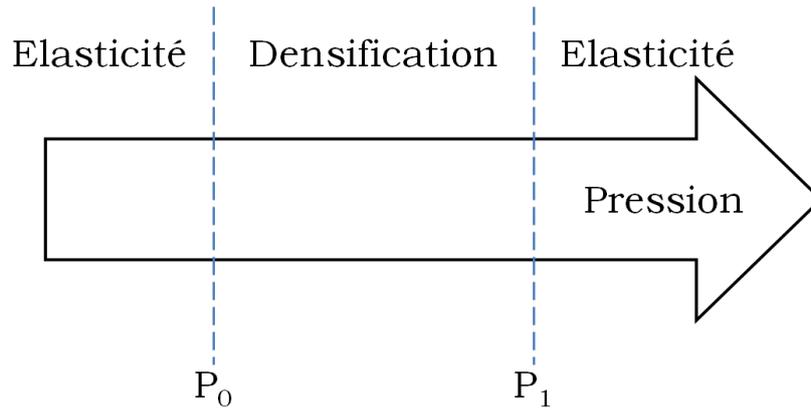


Figure 14. Représentation du comportement de la silice sous compression hydrostatique quasi-statique. Le matériau répond de façon élastique en-dessous de  $P_0$  et au-dessus de  $P_1$ , et se densifie entre les deux.

Les valeurs des deux pression seuils du phénomène de densification (seuil de déclenchement  $P_0$  et seuil de saturation  $P_1$ ) varient selon la composition, de même que le taux de densification maximal. Pour la silice, ces seuils ont été évalués à différentes valeurs, mais ceux donnés par Keryvin *et al.* [49] à partir des données de Rouxel *et al.* [48] et Deschamps *et al.* [50] sont admises comme étant les plus proches de la réalité : La densification s'initie à  $P_0 = 3$  GPa, et sature à  $P_1 = 25$  GPa environ, à un taux de densification résiduelle permanente de 21 % (figure 15).

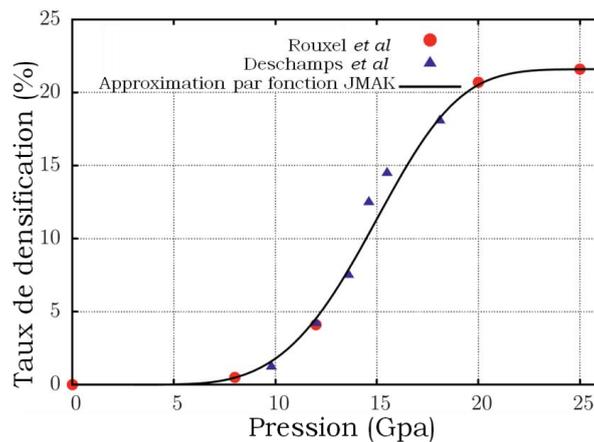


Figure 15. Taux de densification en fonction de la pression lors d'une compression hydrostatique quasi-statique à température ambiante sur le verre de silice donné par Rouxel *et al.* [48] et Deschamps *et al.* [50]. La courbe noire est une approximation par une fonction Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) de formule  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = 0,21(1 - \exp(-k * x^m)) * H(x)$  où  $x = \frac{P-P_0}{P'-P_0}$  et  $H(x)$  est la fonction de Heaviside, et prenant comme paramètres  $P_0 = 3$  GPa,  $P' = 20$  GPa,  $m = 4$  et  $k = 3$ .

Pour fixer la terminologie employée, nous allons devoir bien définir certains mots. Dans la littérature, on peut trouver des références à la "plasticité" des verres, qui est en fait ce phénomène de densification. En mécanique des milieux continus, la plasticité fait référence à une déformation irréversible d'un matériau. Parler de plasticité dans ce cas précis, même si c'est tout à fait pertinent car il s'agit de déformations permanentes, peut prêter à confusion, car ce phénomène n'apparaît pas en traction uniaxiale mais seulement en compression. Dans la suite de ce manuscrit on utilisera uniquement les termes "densification" ou "déformations permanentes".

## ii. Etude par spectroscopie Raman de la silice densifiée par compression hydrostatique.

Comme l'ont entre autres montré Martinet *et al.*, Rouxel *et al.*, Deschamps *et al.* et Sonnevile *et al.* ([36], [48], [50], [51]), la densification de la silice par compression hydrostatique modifie l'organisation atomique ce qui se traduit par une modification du spectre Raman. Un exemple de ces modifications est issu de l'article de Deschamps *et al.* [50] et est illustré dans la figure 16.

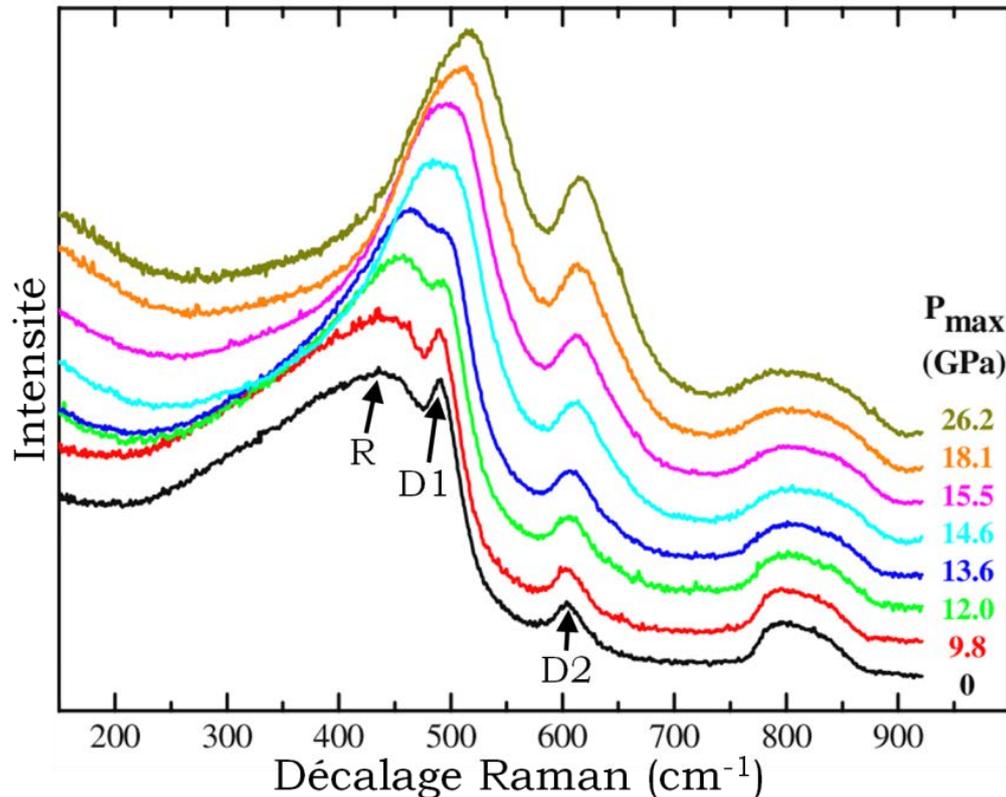


Figure 16. Spectres Raman à pression atmosphérique de la silice non densifiée (en noir) et de la silice densifiée à différentes pressions maximales par compression hydrostatique quasi-statique issus de Deschamps *et al.* [50]. Les spectres sont décalés progressivement en ordonnée pour faciliter la visualisation.

Les modifications observées de la bande principale R et des bandes D1 et D2 dues à la densification sont les suivantes :

- Bande R

Le maximum de la bande R se décale vers des nombres d'ondes plus élevés lorsque la masse volumique augmente (tableau 1), indiquant une réduction de l'angle inter-tétraédrique moyen. La détection de la position de cette bande est rendue plus compliquée à haut taux de densification car il devient difficile de la dissocier de la bande D1 ([12], [14], [50], [52], [53]). Son décalage maximal est de 62 cm<sup>-1</sup> pour Sonnevile *et al.* [51], de 79 cm<sup>-1</sup> dans Deschamps *et al.* [50] et Martinet *et al.* [36] (les spectres Raman de ces deux articles sont les mêmes) et de 84 cm<sup>-1</sup> pour Rouxel *et al.* [48]. Par ailleurs la demi-largeur à mi-hauteur de R diminue quand la masse volumique augmente, indiquant une diminution de la distribution angulaire de l'angle inter-tétraédrique. Cela traduit une augmentation de l'ordre au sein de la structure (sans cristallisation). Notons qu'entre les différentes études citées, la position initiale de la bande R n'est pas identique, ce qui peut être dû au changement du spectroscope utilisé.

	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Position bande R (cm <sup>-1</sup> )	Angle Si-O-Si (°)	HWMH R (cm <sup>-1</sup> )
Martinet 2015	2,20 2,66	438 517*	144,0 137,2**	122,5 65,1
Sonneville 2012	2,20 2,62	445 507	144,0 138,8**	- -
Rouxel 2008	2,20 2,66	427 511	144,0 136,6**	- -

Tableau 1. Caractéristiques de la bande principale R du spectre Raman de la silice en fonction de la masse volumique dans les études réalisées par Martinet *et al.* [36], Sonneville *et al.* [51] et Rouxel *et al.* [48]. Sa position, l'angle inter-tétraédrique le plus probable et sa largeur à mi-hauteur sont présentés. \* Position de la réunification des bandes R et D1 car pour ces spectres en particulier ces deux bandes ne sont plus dissociables l'une de l'autre. \*\* Valeurs calculées avec la formule (2) à partir des résultats présentés dans les études.

- Bande D1 et D2

Le tableau 2 présente les positions des bandes D1 et D2 ainsi que l'intégrale normalisée de la bande D2 du spectre Raman obtenues dans l'étude de Martinet *et al.* [36]. Lors de la compression ces deux bandes se décalent vers des nombres d'onde plus élevés. Cela indique une diminution de l'angle inter-tétraédrique moyen dans les anneaux de trois et quatre tétraèdres due à la densification. Martinet *et al.* calculent une variation de 129,3° à 128,6° pour un échantillon densifié de 2,2 à 2,5 g/cm<sup>3</sup>. De plus cette étude montre que l'intégrale sous la bande D2 (normalisée par rapport à l'intégrale du spectre entre 230 cm<sup>-1</sup> et 700 cm<sup>-1</sup>) augmente en fonction du taux de densification, traduisant une augmentation du nombre d'anneaux à trois tétraèdres. Les résultats présentés par Davila *et al.* [54], Grimsditch [55] et Hemley *et al.* [56] vont également dans ce sens.

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	D1 Shift (cm <sup>-1</sup> )	D2 shift (cm <sup>-1</sup> )	Aire sous D2 normalisée (sans unité)
Martinet 2015	2,20 2,66	488 *	605 618	2,66E-02 2,41E-01
Rouxel 2008	2,20 2,66	487 511	602 622	- -

Tableau 2. Décalage Raman des modes de respiration D1 et D2 du spectre Raman de la silice en fonction de la masse volumique dans les études réalisées par Martinet *et al.* [36], et Rouxel *et al.* [48]. Martinet *et al.* donne également des informations sur largeur à mi-hauteur de la bande D2 ainsi que sur son intégrale normalisée par l'intégrale du spectre total entre 200 cm<sup>-1</sup> et 700 cm<sup>-1</sup>. \* Sur ces spectres la bande D1 est indissociable de la bande R.

Des simulations de dynamique moléculaire [54] montrent que le nombre d'anneaux à 5 et 6 tétraèdres diminue quand la pression dépasse le seuil de déclenchement contrairement aux anneaux à 3 et 4 tétraèdres dont le nombre augmente. Hehlen *et al.* [12] soulignent le fait que les faibles variations angulaires des petits anneaux témoignent leur faible sensibilité à la pression.

En résumé, on peut voir par spectroscopie Raman que la densification à température ambiante est caractérisée par plusieurs phénomènes structuraux : la diminution de l'angle inter-tétraédrique moyen, un resserrement de sa distribution et la disparition d'anneaux de 5 ou 6 tétraèdres au profit d'anneaux à 3 ou 4 tétraèdres, ces derniers occupant moins d'espace.

### c. Influence du cisaillement sur la structure.

MacKenzie *et al.* [47] a montré que l'application de contraintes de cisaillement durant la compression facilite la densification, en observant que plus le procédé de compression induit du cisaillement, plus le taux de densification est élevé pour une même pression hydrostatique. Ce phénomène est illustré sur la figure 17, qui présente le taux de densification atteint par la silice en fonction du temps. Cette densification se fait par compression dans des cellules employant de l'alumine et du chlorure d'argent comme milieu transmetteur, le premier générant plus de cisaillement que le second. Pour deux configurations de pressions et températures différentes (6 GPa - 400 °C pour la première et 8 GPa - 300 °C pour la seconde), le taux de densification dans la cellule à alumine est deux fois plus élevé que celui atteint avec la cellule à chlorure d'argent.

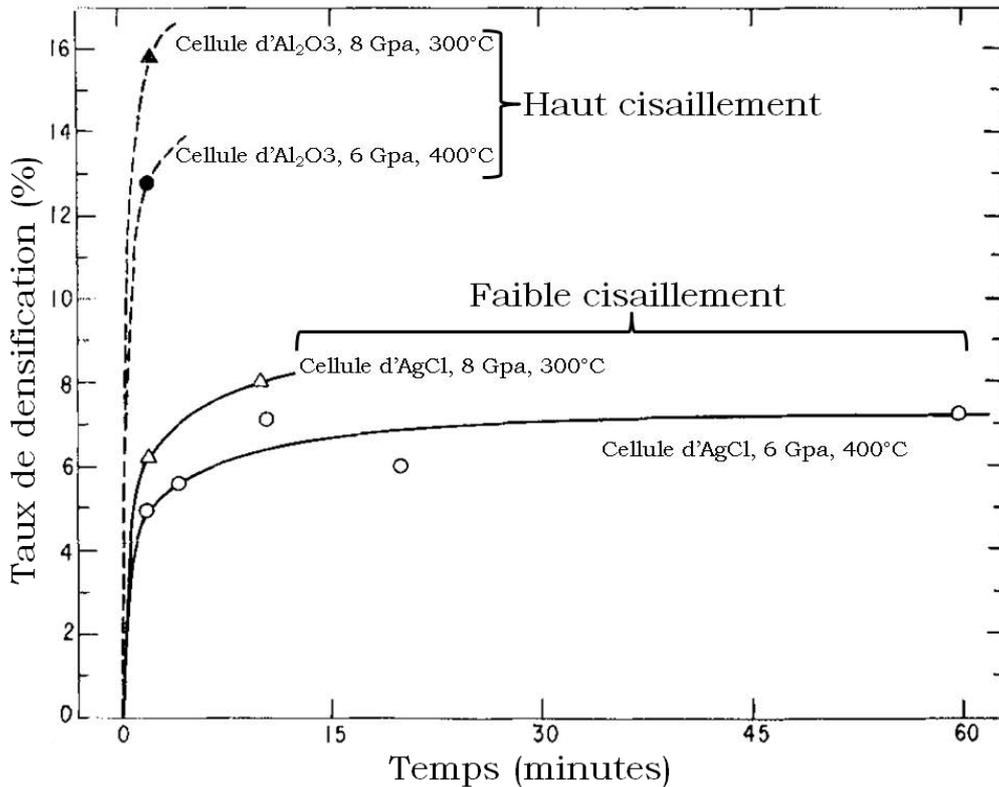


Figure 17. Taux de densification atteint par du verre de silice au cours du temps à 8 GPa et 300°C et à 6 GPa et 400°C obtenu par MacKenzie *et al.* [47] pour de la compression dans deux cellules différentes : l'une a pour milieu transmetteur de l'alumine et l'autre du chlorure d'argent. Les contraintes de cisaillement générées par la cellule utilisant l'alumine sont plus élevées que celles générées par celle utilisant le chlorure d'argent.

Le couplage d'une compression avec des contraintes de cisaillement se rencontre lors de caractérisation de propriétés mécaniques utilisant l'indentation. Kailer *et al.* [57] ont effectué des mesures de spectroscopie Raman au fond d'une zone indentée, et ont observé un spectre caractéristique de silice densifiée, le pic de la bande R s'étant décalé de  $65 \text{ cm}^{-1}$  vers les hauts nombres d'onde. Plus récemment, Perriot *et al.* [58] ont effectué une cartographie par imagerie Raman de la zone indentée (par indentation Vickers) d'un échantillon de silice. Ces mesures montrent que le taux de densification est plus élevé au centre de la zone indentée, c'est à dire dans la zone où les contraintes de cisaillement sont les plus élevées qu'aux bords (voir figure 18). Les spectres ne sont pas disponibles dans cet article. Le taux de densifications a été estimé à partir de ces spectres par la méthode détaillée dans la suite de ce chapitre, en III.3.a.

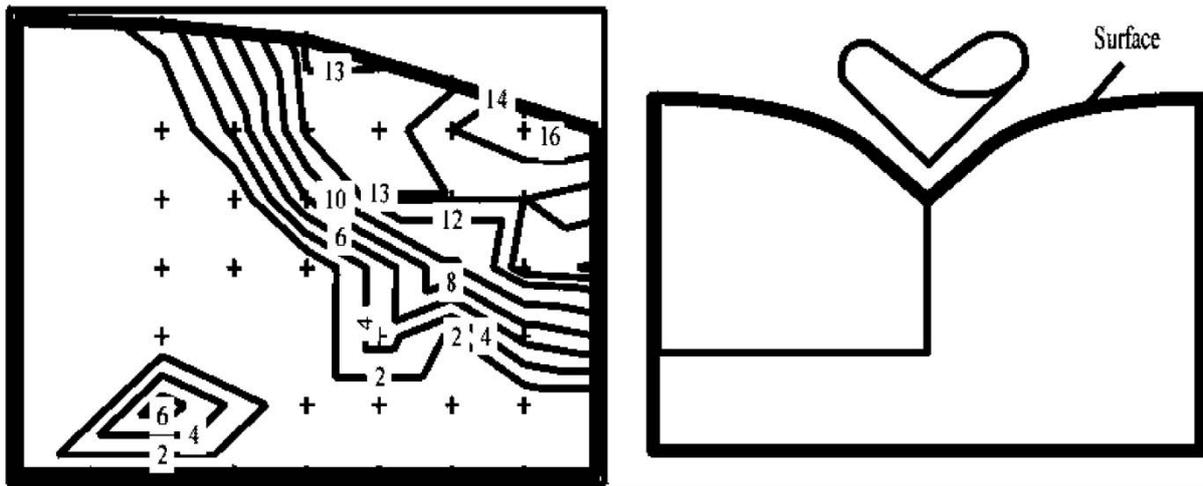


Figure 18. Gauche : cartographie vue par la tranche de la répartition du taux de densification de la zone densifiée par indentation faite par Perriot *et al.* [58]. Les nombres sont le taux de densification en pourcentage. Les lignes noires sont les lignes d'isodensification, et les croix sont les points de mesure. Droite : représentation de l'indentation.

L'application du cisaillement seul ne peut pas générer de densification, car il n'entraîne que des déformations isochores. En revanche, des simulations par dynamique moléculaire montrent une légère anisotropie résiduelle de la structure après relaxation de contraintes de cisaillement à température ambiante [59]. Cette anisotropie est caractérisée par un alignement de la direction des ensembles Si-O-Si avec les directions des contraintes/déformations. Sato *et al.* [60] supposent avoir montré expérimentalement l'existence de cette anisotropie par mesures de diffraction aux rayons X sur de la silice comprimée par DAC sans milieu transmetteur (induisant ainsi des contraintes de cisaillement en plus de la compression hydrostatique). Leurs résultats montrent en effet une anisotropie résiduelle, mais sans pouvoir découpler les effets du cisaillement de ceux des autres types de contraintes.

## 2. Effets thermiques sur la structure et la déformation permanente.

Le verre étant parfois considéré comme un liquide figé du à sa viscosité, il est évident que la température peut influencer son comportement et sa structure notamment à l'approche de la température de transition vitreuse.

### a. Compression à température élevée.

Mackenzie *et al.* [47] ont observé qu'une augmentation de température lors d'un essai de compression facilite le phénomène de densification. En effet, après un maintien pendant deux minutes de plusieurs échantillons dans des conditions de pression et de température différentes, il est apparu qu'à des pressions identiques les échantillons les plus densifiés étaient ceux portés aux plus hautes températures. Guerette *et al.* [61] ont récemment effectué des travaux similaires en effectuant la compression hydrostatique d'échantillons de silice à des pressions allant de 1 à 4 GPa, pour ensuite les porter à 1100°C durant 30 minutes. Les échantillons étaient ensuite refroidis jusqu'à température ambiante avant de relâcher la pression. Les taux de densification résiduelle ont atteint 14,9 % (tableau 3), alors que cette valeur ne peut être atteinte à température ambiante sous compression hydrostatique à environ 16 GPa.

Pression (GPa)	Taux de densification (%)
0	0
1	4,9
1,5	6,6
2	8,3
2,5	9,9
3	12,1
3,5	13,7
4	14,9
6*	23,3
8*	24,6

Tableau 3. Taux de densification résiduelle de la silice à la suite d'une compression hydrostatique à 1100°C pendant 30 minutes. Données issues de Guerette *et al.* [61]. Pressions de 0 à 4 GPa : compression faite dans une cellule à enclume de diamant. \* : compression faite dans une multi-enclume de type Walker [62].

Certains outils de compression à haute température génèrent une compression hydrostatique combinée à des contraintes de cisaillement. C'est le cas notamment de la presse "belt" développée par Hall *et al.* [63] et employée par Martinet *et al.* [36], qui comprime l'échantillon par des anneaux et des pistons, au travers desquels passe un courant électrique pour provoquer l'échauffement. Un autre exemple est la multi-enclume de type Walker [62] employée par Guerette *et al.* [61] qui applique la pression par un ensemble de huit enclumes en carbure de tungstène qui entourent l'échantillon. Martinet *et al.* ont obtenu un taux de densification résiduelle allant jusqu'à 16,4 % en appliquant une pression de 5 GPa puis en chauffant le matériau à une température de 1020°C pendant 10 minutes avant de le refroidir puis de le ramener à pression ambiante. Guerette *et al.* ont comprimé leurs échantillons jusqu'à 8 GPa à 1100°C en utilisant la multi-enclume, et ont mesuré un taux de densification résiduelle maximal de 24,6 %, soit plus que le maximum obtenu à température ambiante avec une pression de 25 GPa. Il est impossible pour l'instant de séparer les effets dus à la température et ceux dus aux contraintes de cisaillement, car ces deux éléments amplifient le phénomène de densification, mais il apparaît que ce dernier est largement facilité par leur application.

#### b. Relaxation thermique de la silice densifiée.

Bridgman et Simon [40] semblent avoir été les premiers à étudier l'effet de la température sur un verre densifié. Ils ont observé qu'un verre de silice densifié à 17,5 % à température ambiante puis exposé à une température de 430°C pendant 1 heure présentait un taux de densification de 7,9 %. Par la suite, Mackenzie *et al.* [64] ont répété l'expérience en exposant des échantillons de verre de silice densifiés à des températures élevées pendant des durées variant jusqu'à 12 heures. Ils ont mis en évidence une diminution du taux de densification qui dépend à la fois de la température de recuit et de la durée d'exposition. En 2005, Yoshida *et al.* [65] ont observé par spectroscopie qu'un échantillon de silice densifié par indentation Vickers à 500 mN recuit pendant 2h à 90 % de la  $T_g$  ne montrait plus aucun signal de densification.

Les résultats de spectroscopie Raman sur des échantillons de silice densifiés puis soumis à un recuit présentés dans Cornet *et al.* [66] permettent d'avoir une meilleure compréhension de ce qui se déroule durant cette relaxation thermique. Ils ont tout d'abord observé que la silice densifiée à haute température atteint un état plus stable que lors d'une densification à température ambiante. Leurs résultats suggèrent que l'énergie d'activation du phénomène menant à la relaxation dépend directement de cette stabilité. Une compression effectuée à haute température permettrait, pendant la charge, de relaxer continuellement les contraintes générées par les hautes pressions, menant à une structure moins contrainte, et donc nécessiterait une énergie d'activation plus élevée. Lors du recuit, la silice comprimée à température ambiante se relaxe bien plus rapidement que celle comprimée à haute température, leur relaxation s'arrêtant après respectivement  $10^3$ s et  $10^4$ s environ. Cela illustre la

sensibilité de la cinétique du recuit aux contraintes résiduelles issues du processus de densification. Leurs expériences ont également mis en évidence que la concentration d'anneaux à 3 tétraèdres (bande D2) n'est pas reliée directement au taux de densification. Cela est visible sur la figure 19, qui montre l'évolution de la surface sous la bande D2 (normalisée par rapport à la surface totale du spectre entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction du degrés de transformation  $y(T,t)$  lors de la relaxation de plusieurs échantillons densifiés. L'aire sous la bande D2 subit une augmentation dans les premiers instants, avant de diminuer, et ce alors que le taux de densification diminue de façon monotone. Ainsi, le taux de densification serait essentiellement piloté par d'autres facteurs, comme l'ouverture des angles Si-O-Si.

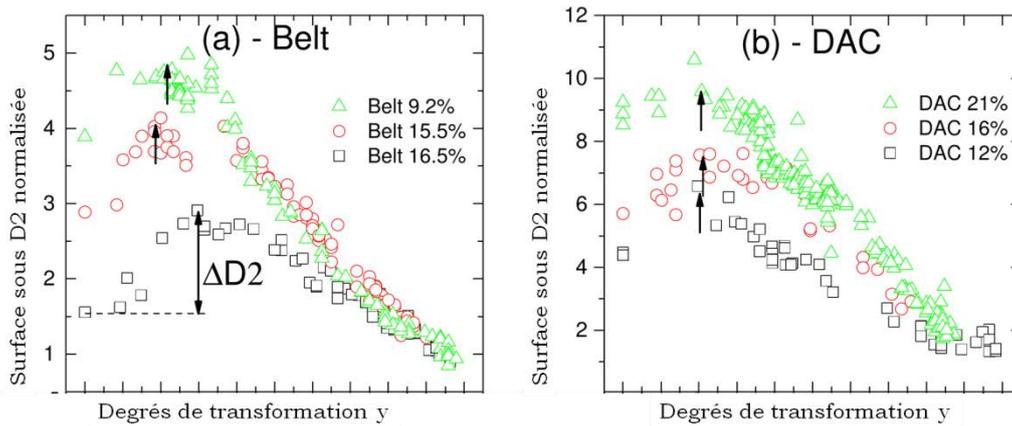


Figure 19. Surface sous la bande D2 normalisée par rapport à la surface totale du spectre entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  en fonction du degrés de transformation  $y(T,t)$ , calculé à chaque instant de la relaxation par  $y(T,t) = (\sigma(298\text{ K}, t = 0) - \sigma(T)) / (\sigma(298\text{ K}, t = 0) - \sigma(298\text{ K}, \text{pristine}))$ .  $\sigma$  est le paramètre Raman tel que l'intégrale du spectre Raman entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma$  est égale à la moitié de l'intégrale entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ .  $y$  est strictement croissant au cours du temps. a) échantillons densifiés par presse belt. b) échantillons densifiés par cellule à enclume de diamant.

### c. Modification de l'histoire thermique.

L'histoire thermique d'un verre, qui peut être caractérisée par sa température fictive  $T_F$ , a des répercussions sur sa structure. Des études ont montré qu'un recuit d'un verre à une température bien déterminée suivi d'une trempe modifie la température fictive du verre, celle-ci devenant la température du recuit. Un exemple de la modification du spectre Raman induite par changement de température fictive est donné sur la figure 20.

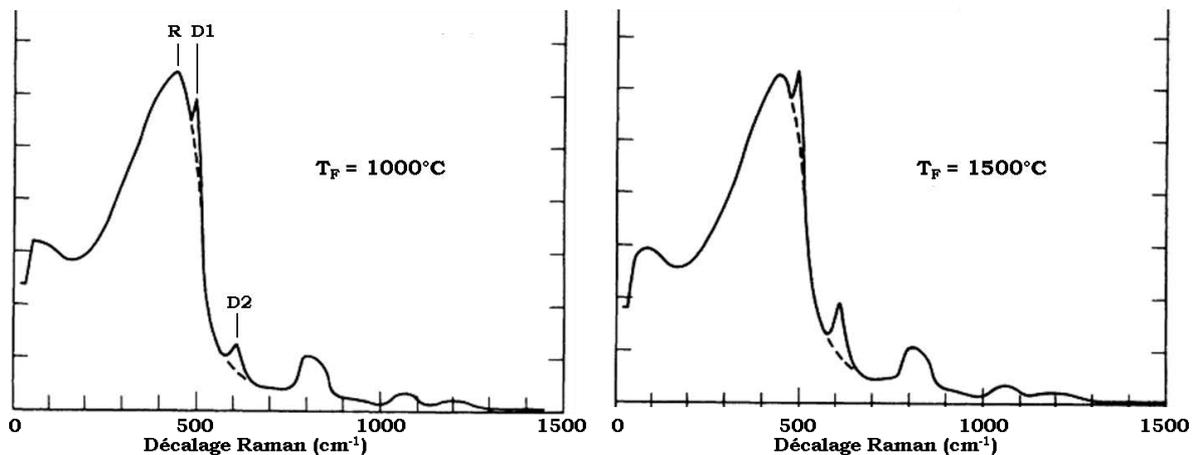


Figure 20. Spectres Raman de la silice pour deux températures fictives différentes. Issus des travaux de Geissberger *et al.* [67]. Les températures de chauffage sont égales aux températures fictives. Le refroidissement est effectué par une trempe dans l'eau.

La bande principale R subit un décalage vers les hauts nombres d'ondes quand  $T_F$  augmente [67], [68] (tableau 4), impliquant que l'angle inter-tétraédrique moyen diminue.

Source	$T_F$ (°C)	Position R (cm <sup>-1</sup> )
Geissberger - 1983	1000*	437,5
	1500*	445,5
Martinet - 2008	1425**	448
	1725**	454

Tableau 4. Position des maxima des bandes R du spectre Raman de la silice en fonction de la température fictive  $T_F$ . Ces données sont issues du travail de Geissberger *et al.* [67] et Martinet *et al.* [68]. \* : température fictive considérée comme égale à la température de maintien avant refroidissement \*\*: température fictive calculée à partir de la relation déterminée par Martinet *et al.* :  $R$  position (cm<sup>-1</sup>) =  $0,02 * T_F(°C) + 419,5 \pm 0,5$ .

Geissberger *et al.* [67] et Le Parc *et al.* [69] observent que les bandes D1 et D2 subissent un décalage quasi nul lorsque la température fictive augmente (tableau 5), traduisant une très faible variation de l'angle inter-tétraédrique moyen des anneaux à trois et à quatre tétraèdres. Plusieurs études ont également observé que les variations de  $T_F$  ont un impact sur l'intensité des bandes D1 et D2, montrant que la concentration d'anneaux à trois et à quatre tétraèdres augmente avec la température fictive [67], [69], [70]. Le Parc *et al.* observent que la surface sous la bande D2 s'accroît de 340 % entre  $T_F = 1100°C$  et  $T_F = 1500 °C$ , et Geissberger *et al.* que le rapport entre la surface sous la bande D2 et la surface du spectre total augmente de 258 % entre  $T_F = 1000°C$  et  $T_F = 1500 °C$ .

Source	$T_F$ (°C)	Position D1 (cm <sup>-1</sup> )	Position D2 (cm <sup>-1</sup> )	surface sous D1	surface sous D2
Geissberger - 1983	1000	491	606,5	1,8	1,2
	1500	492,5	606	2,4	3,1
Le Parc - 2001	1100	-	-	199,5	15,1
	1300	-	-	263,0	33,1
	1500	-	-	298,1	51,3

Tableau 5. Position des maximums des bandes D1 et D2 en fonction de la température fictive. Résultats sont issus du travail de Geissberger *et al.* [67] et Le Parc *et al.* [69]. La surface sous D2 de Geissberger *et al.* est le rapport entre la surface sous la bande D2 et la surface du spectre total,

Cette augmentation de la température fictive s'accompagne d'une légère augmentation de masse volumique (1 % de densification au maximum [8], [71]). Kakiuchida *et al.* [72], [73] impute cette augmentation au réarrangement des molécules dans l'état de surfusion atteint par la silice lors du réchauffement à une température proche ou supérieure à la température de transition vitreuse. Ce réarrangement serait interrompu lorsque la vitesse de refroidissement est devenue trop élevée, "figeant" le matériau dans son état actuel. Martinet *et al.* [5] montrent qu'un recuit à une température de 1100°C pendant 66h provoque une relaxation de cet état.

#### d. Gravure par impulsion laser femtoseconde.

La gravure par impulsions laser femtoseconde (fs) sur le verre de silice est un procédé souvent utilisé pour la fabrication d'équipements d'optofluidique ou d'optomécanique. L'interaction de ces impulsions avec la matière génère une forte augmentation de la pression et de la température sur une très courte durée. Cela entraîne des modifications permanentes localisées autour de la zone irradiée. De nombreux travaux portent sur l'influence de ces impulsions laser fs sur la structure de la silice au voisinage du point de focalisation du laser utilisant la spectroscopie Raman ([74]–[79]).

La figure 21 présente des spectres Raman de silice obtenus sur des échantillons soumis à des impulsions femtosecondes d'énergie variable. Les travaux existants montrent une faible modification des caractéristiques de la bande R que ce soit la position [77], [78] ou la largeur à mi-hauteur [74], [76], [78], [80]. Il semble ainsi qu'il n'y ait que peu de modifications de l'angle inter-tétraédrique global ou de sa distribution.

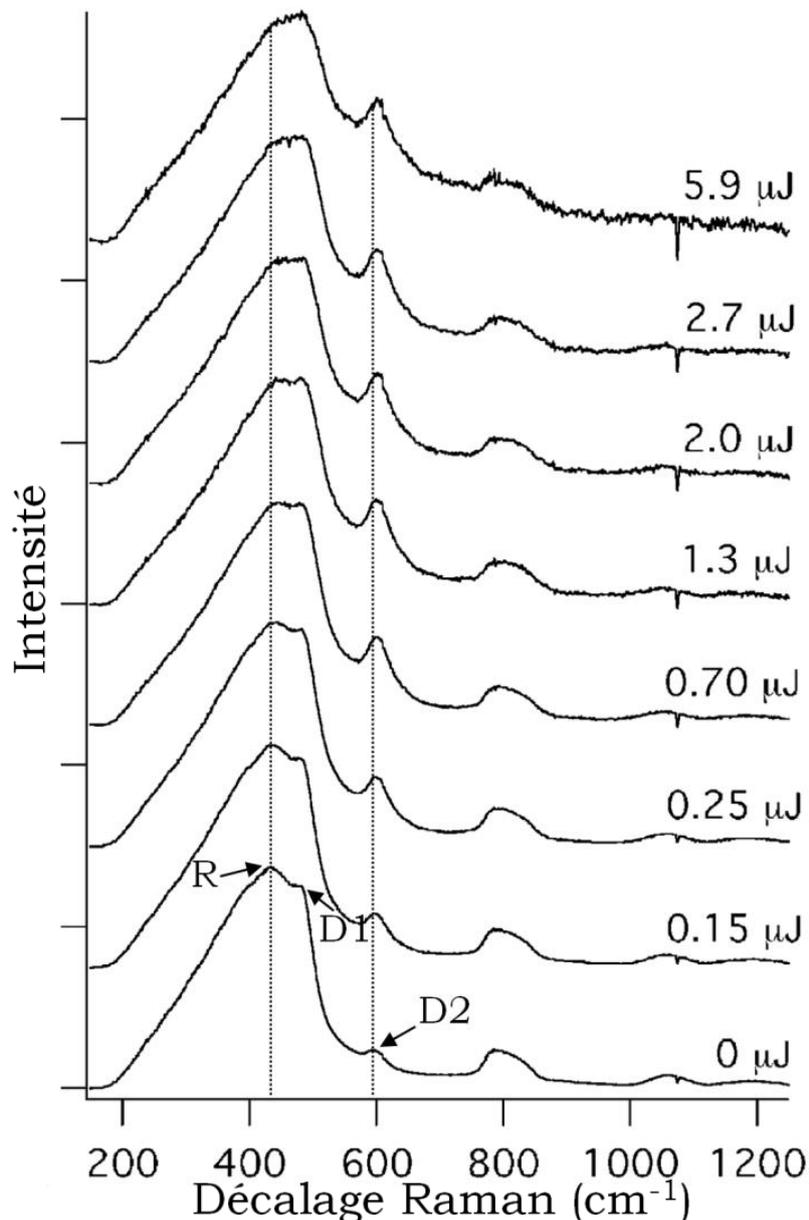


Figure 21. Spectres Raman de la silice à l'état initial ( $0 \mu\text{J}$ ) et affectée par impulsion laser femtoseconde par Chan *et al.* [76] pour des énergies comprises entre  $0,15 \mu\text{J}$  et  $5,9 \mu\text{J}$  avec une tache laser de  $2 \mu\text{m}$  de diamètre. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité maximale de la bande R.

Dans ces études les bandes D1 et D2 subissent de faibles variations de position en fonction de l'énergie apportée par l'impulsion laser (tableau 6). Il n'y a donc qu'une faible influence de cette sollicitation sur l'angle inter-tétraédrique moyen des anneaux à trois et quatre tétraèdres. Seul l'article de Bellouard *et al.* rapporte un décalage de  $7 \text{ cm}^{-1}$  de la position de D2 pour un tir d'une densité d'énergie supérieure à  $5 \text{ J}/\text{cm}^2$ .

	Densité d'énergie (J/cm <sup>2</sup> )	D1 Shift (cm <sup>-1</sup> )	D2 Shift (cm <sup>-1</sup> )
Chan 2003	0	482,2	595*
	63,6	485,5	602*
Zoubir 2006	0	491,8	606*
	1,2	492,0	604*
Bellouard 2008	0	-	601
	5,0	-	608

Tableau 6. Décalage Raman des modes de respiration D1 et D2 du spectre Raman de la silice affectée par gravure laser fs en fonction de l'énergie apportée par impulsion laser. \* : Les données issues de Chan *et al.* [76] et Zoubir *et al.* [78] ont été obtenues en mesurant directement sur les spectres donnés dans les articles.

Le paramètre dont l'évolution est la plus significative est l'aire sous la bande D2 qui présente une augmentation rapide même pour les faibles impulsions (figure 22) et atteint finalement un palier. Cette augmentation de surface est majoritairement causée par un accroissement de l'intensité maximale du pic de cette bande plutôt qu'un élargissement. Cela nous indique que le chargement thermomécanique produit par l'impulsion laser, entraîne une augmentation de la concentration d'anneaux à 3 tétraèdres dans le verre de silice et que cette évolution sature à partir d'un certain seuil. Ces modifications structurales sont conservées après le retour à l'équilibre de la pression et de la température.

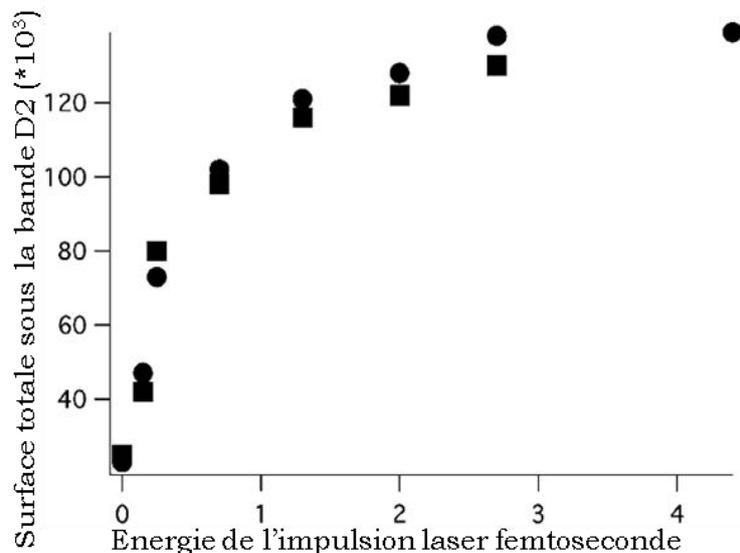


Figure 22. Evolution de la surface sous la bande D2 en fonction de l'énergie apportée au système par impulsion laser fs, étude faite par Chan *et al.* [76], les spectres étant normalisés par rapport à l'intensité maximale de la bande R. Les ronds et les carrés proviennent de deux jeux de données différentes visant à prouver la reproductibilité de cette mesure.

En ce qui concerne la bande D1, les données sont contradictoires. Bellouard *et al.* et Sakakura *et al.* [79] spécifient qu'aucune augmentation de l'intensité de D1 n'a été observée, alors que Vukelic *et al.* [77] et Zoubir *et al.* [78] mettent en évidence une augmentation de celle-ci.

Pour Sakakura *et al.* [79] deux types de modifications structurales existent liés au chargement thermomécanique induit par l'interaction laser-matière. Pour les hautes énergies (supérieure à 90 nJ pour les expériences de Sakakura), l'intensité de la bande D2 augmente avec l'énergie déposée. Cette dernière est suffisamment importante pour générer une onde de choc dans la silice. Ce choc est une

augmentation brutale de la pression et de la température capable de rompre les anneaux les plus déformés (principalement les anneaux à 5 ou 6 tétraèdres). Les tétraèdres ainsi séparés se réassembleraient alors sous la forme d'anneaux plus petits, causant une densification de la silice et une augmentation de la quantité d'anneaux à 3 et 4 tétraèdres. Sakakura *et al.* supposent également que la température jouerait un rôle important, sans rentrer dans les détails. En-dessous du seuil énergétique Sakakura *et al.* estiment que seule la montée en température générée par l'impulsion laser serait responsable des modifications structurales. Vukelic *et al.* [77] et Chan *et al.* [76] remarquent en effet que les spectres Raman de la silice impactée par laser femtoseconde ressemblent à ceux de la silice recuite à différentes températures fictive.

En résumé de ce paragraphe, les différentes sollicitations thermomécanique (pression, cisaillement, température, temps) affectent de différentes manières la structure atomique de la silice et donc sa masse volumique. L'état de l'art ci dessus montre que les différentes structures obtenues peuvent être caractérisées par la spectroscopie Raman. Il reste donc à faire le lien entre spectre Raman et la masse volumique afin de déterminer le taux de densification atteint à la suite d'un chargement thermomécanique.

### 3. Mesure du taux de densification par spectroscopie Raman.

La pesée d'un échantillon de silice pour mesurer son taux de densification n'a de sens que si l'intégralité de l'échantillon se trouve dans le même état (densification homogène). C'est notamment le cas lors d'une compression hydrostatique. Pour des sollicitations localisées (indentation, gravure par impulsion laser femtoseconde, traitement de surface,...), les modifications structurales sont limitées à la zone affectée, il faut donc se tourner vers des techniques de mesure locales. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le taux de densification telle que la sonde chimique [81] qui consiste à estimer la masse volumique en mesurant la vitesse de dissolution de la silice, mais cette méthode est bien évidemment destructrice pour l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été proposées pour utiliser la spectroscopie Raman, locale et non destructrice, pour déterminer le taux de densification. Elles sont détaillées dans ce paragraphe.

#### a. Première méthode : la variation de position de la bande D2.

Des mesures de position du pic de la bande D2 du spectre de silice densifiée en fonction de la masse volumique obtenue par pesée ont été réalisées par Sugiura *et al.* [82]. La figure 23 présente les résultats obtenus sur des échantillons de silice densifiés par un impact de plaque en acier (points noirs, données issues du même article de Sugiura *et al.* avec des pressions d'impact allant de 10 à 27,7 GPa), un impact de cylindre (points blancs, données issues de Sugiura *et al.* [52] pour des pressions d'impacts allant jusqu'à 3,5 GPa et des températures allant jusqu'à 900°C) et un essai de compression hydrostatique dans le domaine élastique (carré blancs, données issues de Sugiura *et al.* [52], mesures *in situ* pour des pressions allant jusqu'à 3,19 GPa où la masse volumique est déterminée par l'équation d'état de la silice donnée par Kondo *et al.* [41]). Le tracé en échelle logarithmique du rapport de la position du pic de la bande D2 sur sa position initiale en fonction du rapport des masses volumiques  $\rho/\rho_0$  est linéaire. La relation empirique entre la position du maximum de la bande D2 et la masse volumique de la silice densifiée est donnée par l'équation (6) et est tracée en rouge sur la figure 23 [58]. Il est notable que le taux de densification résiduel maximal atteint sous choc est de 17 % environ, ce qui est inférieur à celui atteint sous compression hydrostatique quasi-statique. Cette différence sera abordée dans le Chapitre 2.

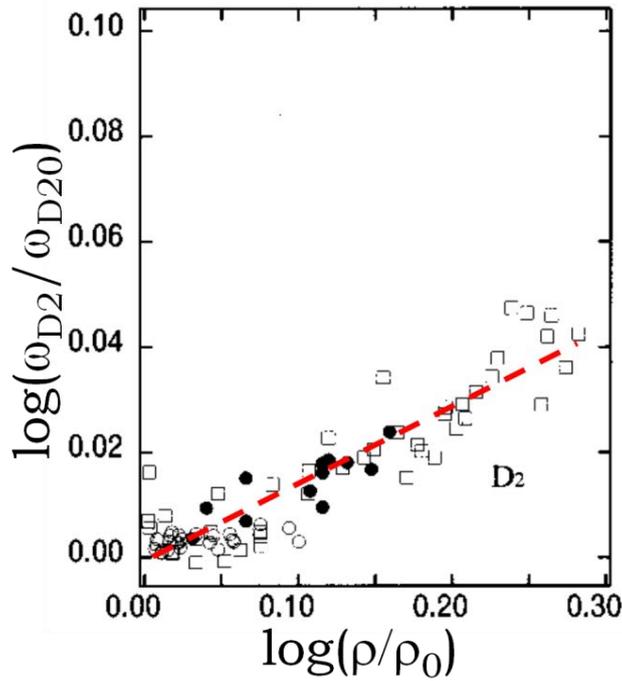


Figure 23. Evolution logarithmique du rapport de la position de la bande D2 ( $\omega_{D2}$ ) sur la position initiale en fonction du logarithme du rapport de la masse volumique sur la masse volumique initiale [82]. Les cercles noirs sont les résultats obtenus par impact de plaque (données issues du même article de Sugiura *et al.* avec des pressions d'impact allant de 10 à 27,7 GPa), les cercles blancs sont des résultats d'impact de piston cylindrique (données issues de Sugiura *et al.* [52] pour des pressions d'impacts allant jusqu'à 3,5 GPa et des températures allant jusqu'à 900°C), et les carrés blancs sont des résultats de compression hydrostatique par cellule à enclume de diamant (données issues de Sugiura *et al.* [52], mesures *in situ* pour des pressions allant jusqu'à 3,19 GPa où la masse volumique est déterminée par l'équation d'état de la silice donnée par Kondo *et al.* [41]). La ligne hachurée rouge représente la droite définie par la relation (6).

$$0,143 \log_{10} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) = \log_{10} \left( \frac{\omega_{D2}}{\omega_{D20}} \right) \quad (6)$$

Où  $\omega_{D2}$  et  $\omega_{D20}$  sont respectivement la position finale et la position initiale de la bande D2. Cette relation a été établie sur des échantillons comprimés de manière quasi-statique et sous choc jusqu'à 28 GPa c'est à dire au delà du seuil de saturation de la densification sous sollicitation quasi-statique. La dispersion des résultats expérimentaux est assez importante, pour les taux densités les plus élevées (20 %), elle correspond à un domaine de 5 % autour de la valeur moyenne ce qui correspond à une incertitude de 25 % sur les taux de densification.

#### b. Deuxième méthode : la variation de position de la bande R.

Sonneville *et al.* [44] lie le taux de densification résiduelle de la silice à l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si moyen. Cette relation linéaire est illustrée sur la figure 24, qui nous permet d'obtenir la relation (7).

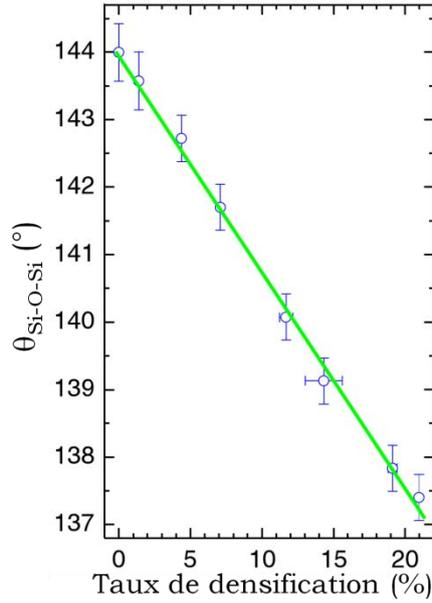


Figure 24. Angle inter-tétraédrique  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  (en °) en fonction du taux de densification résiduelle de la silice (en %) [44]. Les mesures des taux de densification sont effectuées après décharge des échantillons ayant subi une compression hydrostatique.

$$\theta_{\text{Si-O-Si}} (\text{°}) = -0,325 * \frac{\Delta\rho}{\rho_0} + 144^\circ \quad (7)$$

Comme expliqué au paragraphe II de ce chapitre, l'angle inter-tétraédrique moyen dans la silice peut être déduit de la position du maximum de la bande principale R par l'équation (2) rappelée ci dessous:

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\omega}{\omega_0} \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right)$$

La variation de la position de la bande R nous permet de déterminer la variation de l'angle inter-tétraédrique moyen, qui peut ensuite être relié au taux de densification résiduel de la silice grâce à la relation (7).

### c. Troisième méthode : l'intégration du spectre et le paramètre Raman.

Deschamps *et al.* [50] a établi une relation entre le spectre Raman de la silice et son taux de densification, donnée par la relation (8).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\text{max}} - \sigma_0} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\text{max}} \quad (8)$$

Où  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  est le taux de densification et  $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\text{max}}$  est le taux de densification maximal de la silice (qui est de 21 % dans les conditions de l'étude de Deschamps et al.).  $\sigma$  est le "paramètre Raman", établi à partir du spectre Raman de la silice. Ce nombre est le décalage Raman où l'intégrale de la portion du spectre sans ligne de base comprenant les bandes R, D1 et D2 atteint la moitié de sa valeur totale (figure 25). Il est calculé par la relation (9) :

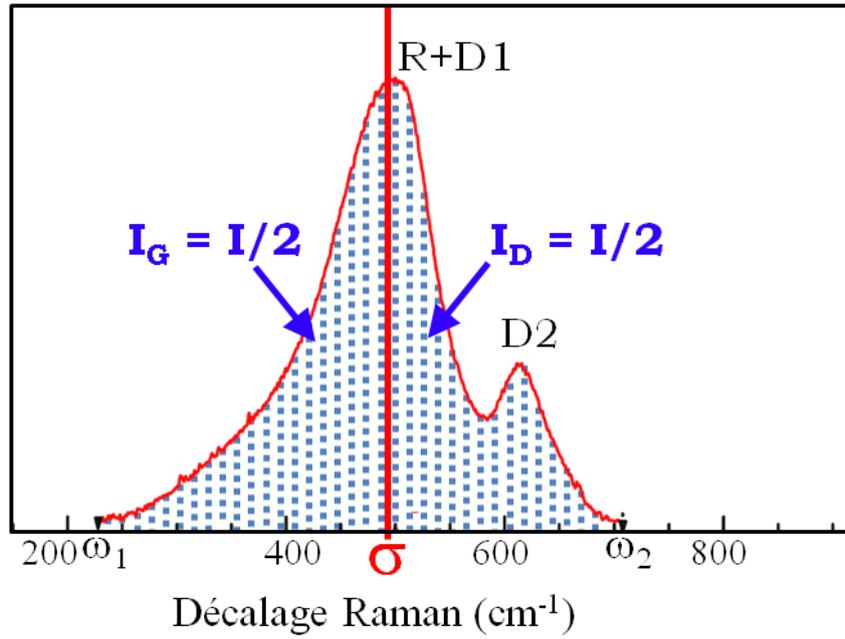


Figure 25. Détermination du paramètre  $\sigma$  du spectre Raman de la silice densifiée. Le spectre est intégré entre  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , correspondant aux pieds des bandes R et D2.  $\sigma$  est l'abscisse pour laquelle l'intégrale à gauche ( $I_G$ ) est égale à l'intégrale à droite ( $I_D$ ).

$$\int_{\omega_1}^{\sigma} I_{\text{Raman}}(\omega) d\omega = \frac{1}{2} \int_{\omega_1}^{\omega_2} I_{\text{Raman}}(\omega) d\omega \quad (9)$$

Dans la relation (8)  $\sigma_0$  et  $\sigma_{\text{max}}$  sont les valeurs prises par  $\sigma$  pour les spectres Raman de la silice à l'état initial ( $\sigma_0$ ) et densifiée au maximum ( $\sigma_{\text{max}}$ ). Deschamps *et al.* a établi la valeur de  $\sigma_{\text{max}}$  pour de la silice densifiée par compression hydrostatique pour des pressions comprises entre 9,8 GPa et 26,2 GPa. Les informations disponibles dans cette étude nous ont permis d'estimer que  $\sigma_{\text{max}} - \sigma_0 = 105 \text{ cm}^{-1}$ . L'évolution du taux de densification en fonction de  $\sigma$  est présenté sur la figure 26.

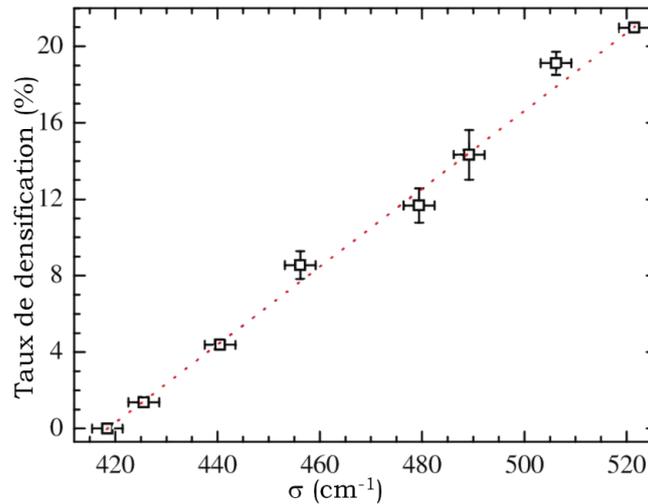


Figure 26. Taux de densification en % en fonction du paramètre Raman  $\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$  dans Deschamps *et al.* [50]. Les carrés noirs sont les points expérimentaux et les pointillés rouges sont correspondent au tracé de la relation (8).

#### d. Comparaison des trois méthodes.

Dans le but de tester ces trois méthodes et déterminer laquelle est plus précise, elles sont appliquées à une série de spectres Raman issus de la littérature. Ces spectres ont été enregistrés sur des échantillons de silice densifiés par cellule à enclume de diamant (DAC) et par presse belt, et dont le taux de densification est préalablement connu par une technique de flottaison employant la poussée d'Archimède [36], [50] (spectres sur la figure 27).

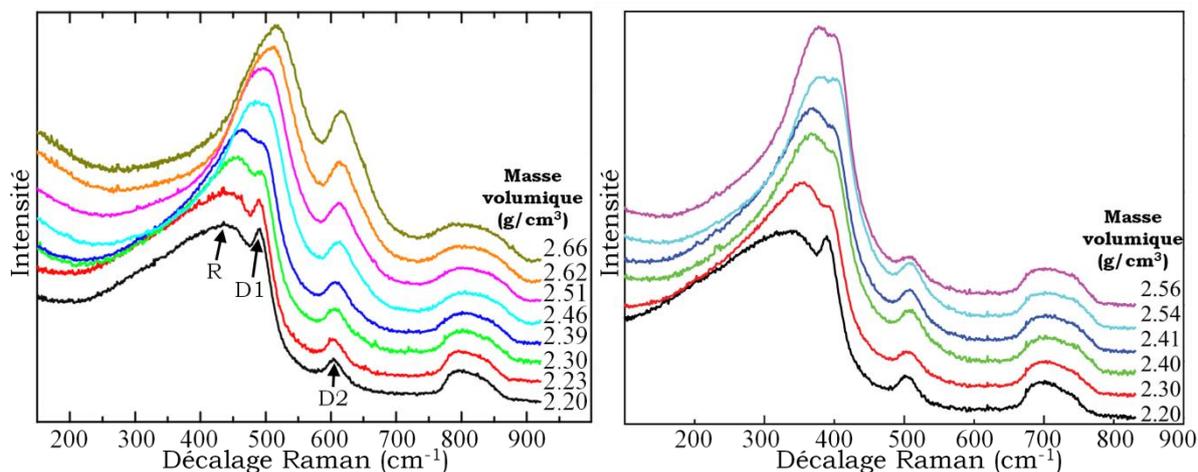


Figure 27. Spectres Raman de la silice densifiée par cellule à enclume de diamant (à gauche) et par presse belt (à droite) [36], [50].

	Taux de densification réel	Taux de densification Méthode 1	Erreur relative (%)	Taux de densification Méthode 2	Erreur relative (%)	Taux de densification Méthode 3	Erreur relative (%)
DAC	1,40 %	1,21 %	-13,42 %	1,08 %	-22,38 %	1,41 %	0,83 %
	4,55 %	3,54 %	-22,25 %	4,53 %	-0,42 %	4,38 %	-3,85 %
	8,65 %	4,79 %	-44,67 %	-	-	7,54 %	-12,93 %
	11,85 %	8,45 %	-28,67 %	11,92 %	0,58 %	12,18 %	2,78 %
	14,13 %	9,68 %	-31,47 %	15,62 %	10,52 %	14,14 %	0,09 %
	19,11 %	13,48 %	-29,46 %	19,56 %	2,33 %	17,57 %	-8,05 %
	20,93 %	16,08 %	-23,18 %	21,23 %	1,44 %	20,60 %	-1,59 %
PRESSE BELT	4,55 %	2,36 %	-48,18 %	4,00 %	-12,13 %	3,20 %	-29,68 %
	9,10 %	3,54 %	-61,10 %	7,41 %	-18,59 %	7,60 %	-16,46 %
	9,51 %	3,60 %	-62,16 %	7,68 %	-19,23 %	7,60 %	-20,11 %
	15,50 %	4,79 %	-69,10 %	11,38 %	-26,54 %	10,30 %	-33,54 %
	16,36 %	4,94 %	-69,83 %	11,89 %	-27,33 %	9,70 %	-40,72 %

Tableau 7. Comparaison des taux de densification calculés par les trois méthodes avec le taux de densification réel d'échantillons densifiés par cellule à enclume de diamant [36], [50] et par presse belt [36]. Ce taux réel est évalué par la courbe de calibration Pression- $\Delta\rho/\rho_0$  (pour la DAC) et par flottaison (pour la presse belt). L'erreur relative des calculs par les différentes méthodes est calculée par rapport au taux "réel".

Le tableau 7 montre que la première méthode est la plus éloignée de la réalité, et ce même sur les spectres obtenus en compression hydrostatique, alors que ce type de sollicitation fait partie de ceux utilisés pour la déterminer. Cette différence est particulièrement marquée dans le cas de la presse belt, l'erreur d'évaluation pouvant atteindre près de 70 % du taux de densification. Les deux autres méthodes ont été calibrées en compression hydrostatique, et sont de ce fait bien plus proches de la réalité dans ce cas de chargement, avec des erreurs maximales de l'ordre de la vingtaine de pourcents. Entre les méthodes 2 et 3, aucune ne semble ressortir comme étant la plus précise. Mais leurs résultats sont également éloignés de la réalité sur la silice densifiée par presse belt. Cette comparaison illustre le fait que les méthodes 2 et 3 sont précises dans le cadre dans lequel elles ont été développées. Elles perdent beaucoup de leur précision une fois appliquées à des sollicitations qui sont en-dehors de ce cadre de développement (ici la presse belt). Par la suite, lors de l'estimation du taux de densification de la silice densifiée par un choc, ce point constituera une limitation dont il faudra tenir compte lors de la discussion.

#### **IV. Endommagement quasi-statique.**

Nous allons maintenant aborder un autre aspect fondamental lorsqu'on parle de verre : son endommagement. En dépit de ce qui a été présenté dans la partie précédente, la silice est un matériau fragile, notamment en traction et dans son comportement vis-à-vis de la rupture. Cette partie présente l'endommagement en conditions quasi-statiques. L'endommagement dynamique sera abordé dans le chapitre suivant.

##### **1. Contrainte à rupture.**

La question de la contrainte à rupture de la silice (comme des autres verres) est un problème complexe à aborder sous sollicitations quasi-statique. En effet, pour un matériau idéal (c'est-à-dire sans aucun défaut de surface tel que les impuretés, les bulles, les microfissures, ou les nano-hétérogénéités, et en l'absence de perturbations dues à l'environnement) cette contrainte atteint des valeurs très élevées. Orowan *et al.* [83] a estimé cette valeur comme étant égale à 22 GPa. Plus récemment, des simulations effectuées par dynamique moléculaire [84]–[86] ont rapporté des valeurs comprises entre 22 et 30 GPa.

Cependant, expérimentalement cette propriété est extrêmement dépendante de l'environnement et de l'état de surface de l'échantillon. Des mesures faites sur des fibres de silice de 40 à 60  $\mu\text{m}$  de diamètre sont parvenues à des valeurs d'environ 14 GPa par des expériences de traction uniaxiale dans de l'hélium liquide à 4K, cette valeur passant entre 8 à 9 GPa à température ambiante [87]. La contrainte à rupture décroît rapidement lorsque le diamètre des fibres testées augmente, mais aussi lorsqu'augmentent la température ou l'humidité de l'environnement. Ce phénomène est même largement amplifié lors de mesures faites sur des échantillons bien plus larges [88], pour lesquels les valeurs atteintes sont de quelques dizaines de MPa en mesurant cette fois la contrainte à rupture par flexion 4 points. Nous pouvons donc voir qu'il y a une énorme différence entre la contrainte à rupture théorique et sa valeur pratique, due à l'environnement ainsi qu'aux défauts de surface, générés lors de la fabrication ou de la manipulation.

##### **2. Ténacité.**

La ténacité d'un matériau est sa capacité à résister à la propagation d'une fissure. Elle peut être définie comme étant la quantité d'énergie que ce matériau peut dissiper avant de rompre, et est généralement exprimée en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . C'est un paramètre difficile à déterminer dans les matériaux fragiles, et plus particulièrement dans les verres, car des paramètres extérieurs peuvent en affecter la mesure (exemple : température, environnement chimique, luminosité). Pour la mesurer, plusieurs techniques ont été développées, parmi lesquelles les plus adaptées semblent être la SEPB (Single Edged Pre-cracked Beam) ou la CN (Chevron Notched) [89].

La ténacité de la silice varie entre 0,74 et 0,81  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [3], et peut même atteindre 0,87  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  dans de l'azote liquide. Ce sont des valeurs proches de celles des autres verres à base

de silice, celle des verres sodocalcique variant entre 0,72 et 0,82 MPa. m<sup>1/2</sup>, celle des aluminosilicates entre 0,85 et 0,96 MPa. m<sup>1/2</sup> et celle des borosilicates entre 0,75 et 0,82 MPa. m<sup>1/2</sup>. Mais globalement, la résistance de ces verres à la propagation d'une fissure est très faible comparativement aux d'autres matériaux utilisés dans l'industrie. La ténacité du de la fonte varie ainsi entre 6 et 20 MPa. m<sup>1/2</sup>, et celle des aciers entre 50 et 200 MPa. m<sup>1/2</sup>.

## Synthèse.

Dans ce premier chapitre, nous avons établi ce qu'est le verre de silice et avons dressé un aperçu de l'état de l'art concernant ses propriétés et son comportement.

Dans le domaine élastique, la silice subit une chute du module de compressibilité sur une plage de pression comprise entre 0 et 2 à 4 GPa. Dans ce qu'on appelle le domaine de densification, la silice subit des déformations permanentes, pouvant atteindre un taux de 21 % en compression quasi-statique à température ambiante. Cela en fait l'un des verres les plus sensibles à ce phénomène. La température peut faciliter la densification lorsqu'elle est appliquée pendant la compression tout comme le cisaillement. Mais le matériau densifié peut également être relaxé par un traitement thermique à une température proche de la Température de transition vitreuse.

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur l'état structural du verre, et d'estimer le taux de densification. Au cours des différentes sollicitations abordées, on a pu voir que la signature Raman de la silice est spécifique à chacune d'entre elles, montrant que la structure atomique du verre est très sensible à l'histoire thermomécanique du matériau.

Enfin, nous avons vu que le comportement de ce matériau est typique des verres en terme d'endommagement. La silice montre une grande sensibilité aux imperfections de surface et au milieu, sa contrainte à rupture mesurée pouvant atteindre des valeurs très différentes suivant la forme des échantillons et le milieu d'essai. La valeur théorique comprise entre 20 et 30 GPa n'a en effet rien à voir avec les valeurs de quelques dizaines de MPa mesurées sur des échantillons plus grands.



# Chapitre 2. Chocs et méthodes expérimentales.

## Introduction.

L'objet de ce chapitre est de s'intéresser au comportement sous choc de la silice. Ainsi, dans la première partie nous abordons les principaux aspects théoriques qui permettent d'étudier le comportement dynamique des matériaux. Cela comprend en premier lieu la façon dont une onde de choc se forme, puis les différentes équations employées pour déterminer les paramètres thermodynamiques (pression, masse volumique, vitesse matérielle, énergie interne, température...) liés à sa propagation dans le matériau considéré, avant de finir par les aspects comportement mécanique du matériau (élasto-plasticité et endommagement). Les principaux résultats concernant le comportement de la silice disponibles dans la littérature sont ensuite présentés dans la deuxième partie. Dans une troisième partie seront abordés les dispositifs expérimentaux mis en œuvre au cours de cette thèse. Il s'agira de présenter les installations de choc, les diagnostics *in situ* utilisés lors des expériences, puis les analyses post-mortem mises en œuvre.

## I. Théorie des chocs.

Une onde de choc est une discontinuité des propriétés du milieu qui se propage avec une célérité supérieure à celle du son dans ce milieu. L'étude de la dynamique des chocs permet d'avoir des informations sur l'état de la matière après le passage d'une telle onde. Cette démarche est nécessaire afin de concevoir et dimensionner des structures soumises à un impact. Ce premier paragraphe présente les éléments théoriques nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des résultats issus de la littérature [90], [91] présentés par la suite.

### 1. De l'onde sonique à l'onde de choc.

Dans le cadre de l'étude d'un milieu fluide compressible parfait, une onde sonique est une perturbation thermomécanique élémentaire d'amplitude très faible se déplaçant à la célérité du son dans le milieu. Elle modifie légèrement les caractéristiques physiques du milieu (pression, masse volumique, énergie interne, vitesse de la matière) au cours d'un processus thermodynamique adiabatique et réversible. La célérité  $c_S$  d'une onde sonique est donnée par la relation (10).

$$c_S = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S} \quad (10)$$

Avec  $P$  la pression,  $\rho$  la masse volumique et  $S$  l'entropie du milieu. Il convient de distinguer la célérité absolue d'une onde (qui est sa célérité par rapport à un référentiel externe à la matière) de sa célérité relative (qui est sa célérité par rapport au milieu traversé). Si la matière en amont d'une onde a une vitesse  $u_0$  non-nulle, alors ces deux célérités sont différentes. Pour la majorité des matériaux, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la célérité du son. Dans le cas d'un déplacement unidirectionnel, la propagation d'une onde entraîne une variation de la vitesse de la matière (appelée vitesse matérielle et notée  $u$ ) derrière l'onde. Cette variation élémentaire de vitesse, notée  $du$ , est liée au sens de propagation de l'onde et à la variation de pression  $dP$  qu'elle engendre. On peut appliquer l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour obtenir la relation (11). Notons que par convention, le repère est orienté de façon à ce qu'une onde positive se déplace de gauche à droite, et une onde négative de droite à gauche.

$$dP = \rho \cdot c_S \cdot du \quad (11)$$

De cette équation on voit que si l'onde est une onde de compression ( $dP > 0$ ) alors la matière est accélérée dans le sens de propagation de l'onde. Inversement, si c'est une onde de détente ( $dP < 0$ ) alors la matière est ralentie. Il peut arriver que plusieurs ondes soniques se propagent les unes derrière les autres dans le même sens, on parle alors de train d'ondes. Dans ce cas-là, chaque onde va se propager dans un milieu affecté par la précédente. On distingue alors deux cas : les trains d'ondes de compression et les trains d'ondes de détente. Dans le cas d'un train d'ondes de compression, chaque onde se déplace à une célérité supérieure à celle de l'onde précédente, et finit donc par la rattraper. Il en résulte au final que toutes les ondes se réunissent en une seule, créant une discontinuité que l'on appellera "onde de choc" ou "choc" et qui se propage à la célérité  $D$ . À l'inverse, un train d'ondes de détente verra chaque onde se déplacer moins vite que celle qui la précède, entraînant un élargissement spatial du train d'onde. On parle alors de "faisceau de détentes". Ces deux phénomènes sont illustrés sur la figure 28 a) et b) respectivement. Notons que les ondes se propagent à la célérité absolue  $c_s^a = c_s(P) + u$  car le milieu dans lequel elles se propagent est lui-même en mouvement à la vitesse  $u$ .

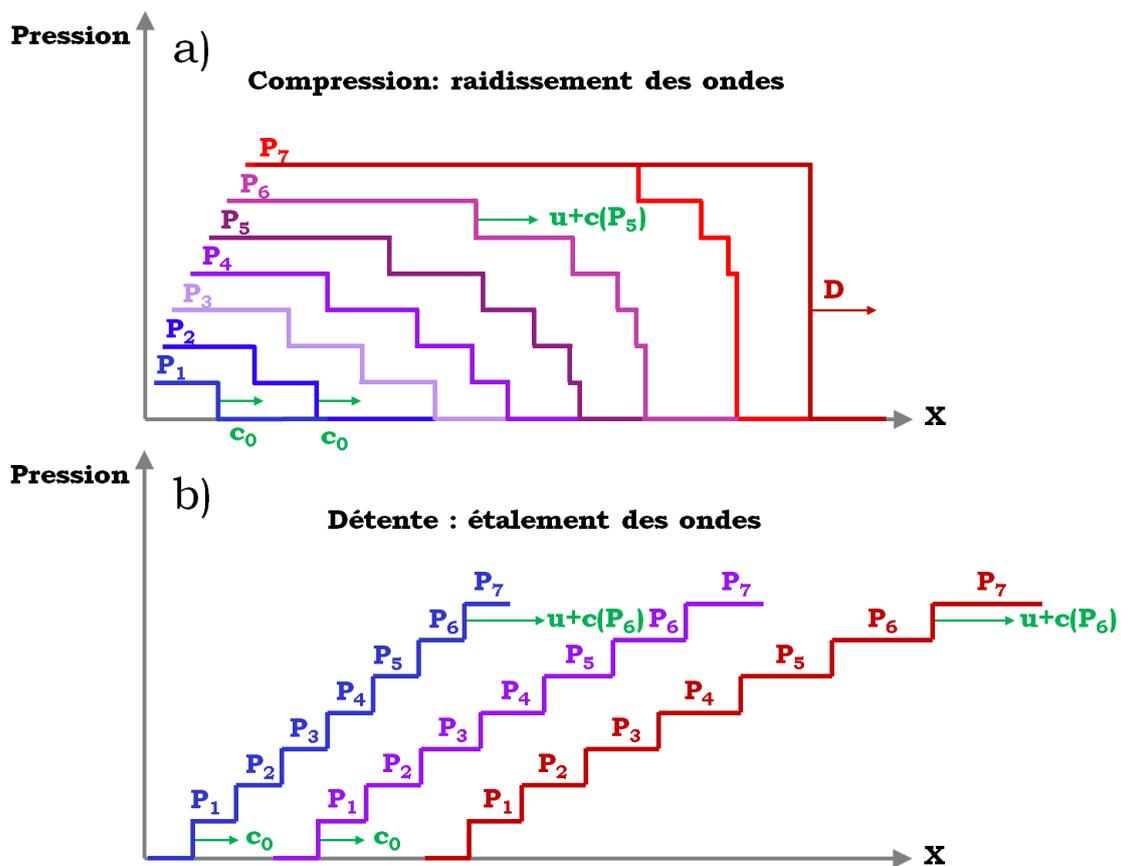


Figure 28. Représentation de la formation d'un front de choc (a) et d'un faisceau de détentes (b) à partir d'un train d'ondes soniques.

Une onde de choc est ainsi une discontinuité qui se propage à une célérité supérieure à la célérité du son dans le milieu. Elle entraîne une variation finie et quasi-instantanée des variables cinétiques et thermodynamiques. En raison de sa rapidité, la transformation qu'elle engendre peut-être considérée comme adiabatique, car les échanges de chaleur avec l'extérieur sont considérés comme étant négligeables. Cependant, elle n'est plus isentropique, car l'entropie augmente au passage du choc. Il faut signaler que la discontinuité est purement mathématique, car dans la réalité le front de l'onde de choc a une épaisseur finie, mais dont la taille, dans le cas d'un solide cristallin, n'excède pas quelques mailles du réseau cristallin. Elle sera par la suite considérée comme étant infiniment petite.

Expérimentalement, l'état comprimé par un choc ne peut être maintenu indéfiniment, on parle de choc non-soutenu, Après un certain délai  $\tau$ , la pression finit par se relâcher. Un faisceau de détente se propage alors à la poursuite du choc initial et ramène la pression à sa valeur initiale. Le choc puis la

détente entraînent une augmentation puis une diminution de la température associée à l'évolution de la pression. Le choc et la détente étant des processus thermodynamique différents, la température ne retrouve pas sa valeur initiale après la détente contrairement à la pression. La température après le passage du choc et de la détente est supérieure à la température initiale, et le matériau se refroidit ensuite par conduction jusqu'à température ambiante.

## 2. Les équations de conservation ou équation de Rankine-Hugoniot.

Considérons tout d'abord que les milieux solides se comportent comme un fluide (approche hydrodynamique), c'est-à dire en ne prenant pas en compte leur comportement élasto-plastique. On peut effectuer les bilans de quantité de masse, de quantité de mouvement et de quantité d'énergie dans un volume de matière traversé par une onde de choc. Ce volume est considéré comme se déplaçant initialement avec une vitesse notée  $u_0$ , et comme étant à la pression  $P_0$ , avec une masse volumique  $\rho_0$  et une énergie interne spécifique  $e_0$ . Le choc se déplace à la célérité absolue nommée  $D_{01}^a$ , et derrière lequel la pression a pour valeur  $P_1$ , la masse volumique  $\rho_1$ , l'énergie interne spécifique  $e_1$  et la vitesse matérielle  $u_1$ .



Figure 29. Illustration de l'évolution des propriétés de la matière au cours du passage du choc.  $P_i$  est la pression,  $u_i$  est la vitesse matérielle,  $\rho_i$  est la masse volumique et  $e_i$  est l'énergie interne massique, l'indice 0 correspond à l'état initial avant le passage du choc tandis que l'indice 1 fait référence à l'état choqué après le passage du choc.  $D_{01}^a$  correspond à la célérité absolue de l'onde de choc qui fait passer le milieu de l'état 0 à l'état 1.

Dans le cas d'une propagation d'onde unidirectionnel, l'équation de conservation de la masse s'exprime sous la forme (12).

$$\rho_0(D_{01}^a - u_0) = \rho_1(D_{01}^a - u_1) \quad (12)$$

L'application de la conservation de la quantité de mouvement permet d'exprimer la deuxième équation de conservation, donnée par l'équation (13).

$$p_1 - p_0 = \rho_0(D_{01}^a - u_0)(u_1 - u_0) \quad (13)$$

Enfin, la conservation de l'énergie totale de la transformation permettent d'écrire l'équation (14).

$$e_1 - e_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) * (P_1 + P_0) \quad (14)$$

Les équations (12), (13) et (14) sont appelées équations de Rankine-Hugoniot. Elles permettent de relier par trois équations cinq variables d'état du système en fonction de l'état initial. Ces variables sont la pression, la masse volumique, la vitesse matérielle, l'énergie interne spécifique et la célérité du choc.

### 3. La courbe d'Hugoniot.

Aux équations de Rankine-Hugoniot (12), (13) et (14) s'ajoute une quatrième équation, généralement nommée relation d'état, servant à fermer le système d'équations. Cette équation, que l'on peut exprimer sous la forme de la relation (15), permet de lier entre elles la pression, la masse volumique et l'énergie interne.

Relation d'état :

$$f(P, \rho, E) = 0 \quad (15)$$

Cependant, une telle relation n'est pas toujours disponible pour le matériau étudié, et il faut alors exploiter des relations semi-empirique. Parmi elles, la relation (16) est l'une des plus utilisées. Elle exprime la célérité du choc  $D$  en fonction de la célérité du son à l'état initial  $C_0$ , la vitesse matérielle derrière le choc  $u$  et un paramètre empirique  $S$  sans unité. De ce fait, en mesurant deux des variables d'état, il est possible d'en déduire les trois autres.

$$D = C_0 + Su \quad (16)$$

Grâce à cette relation, il est possible de tracer ce qui s'appelle la courbe d'Hugoniot, également appelée adiabatique dynamique ou polaire de choc, dans les plans  $(P, u)$  et  $(P, \rho)$  (figure 30). Cette courbe représente l'ensemble des états accessibles sous choc depuis l'état de repos ( $P_0 = 0$  Pa et  $u_0 = 0$  m/s). Cette courbe ne constitue pas le trajet thermodynamique du choc. Dans un matériau, l'étude du comportement sous choc commence par la détermination de cette courbe d'Hugoniot. On utilise le terme impédance de choc, notée  $Z$ , pour parler du produit de la masse volumique par la célérité du choc dans le matériau tel que  $Z = \rho D$ . Elle correspond à la pente de la droite appelée "droite de Rayleigh" reliant l'état initial à l'état choqué dans le plan  $(P, u)$ . Cette droite représente le chemin thermodynamique effectif entre les états 0 et 1. Contrairement au choc, la détente s'étale en faisceau de détentes lors de sa propagation, on modélise la transformation thermodynamique par une détente isentropique représentée sur la figure 30.

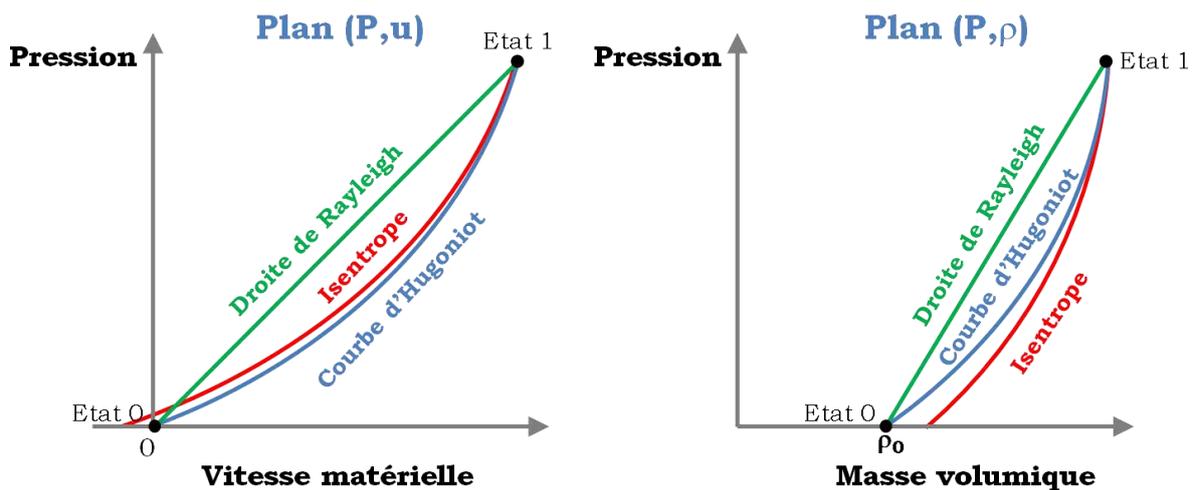


Figure 30. Illustrations de la polaire de choc d'un milieu condensé dans les plans  $(P, u)$  et  $(P, \rho)$ .

### 4. Approximations sur la courbe d'Hugoniot.

Dans un milieu condensé, l'augmentation de l'entropie reste faible jusqu'à des pressions de l'ordre du Mbar. Dans ce domaine, on applique alors les approximations suivantes sur la courbe d'Hugoniot dans le plan  $(P, u)$  pour en simplifier l'utilisation :

- Approximation de la polaire unique : théoriquement, la courbe d'Hugoniot d'un choc construite à partir d'un état 0 est différente de celle construite à partir d'un état 1. Cette approximation consiste à considérer que ces courbes sont confondues, et qu'il n'existe ainsi qu'une seule et même courbe d'Hugoniot pour un même matériau (figure 31).

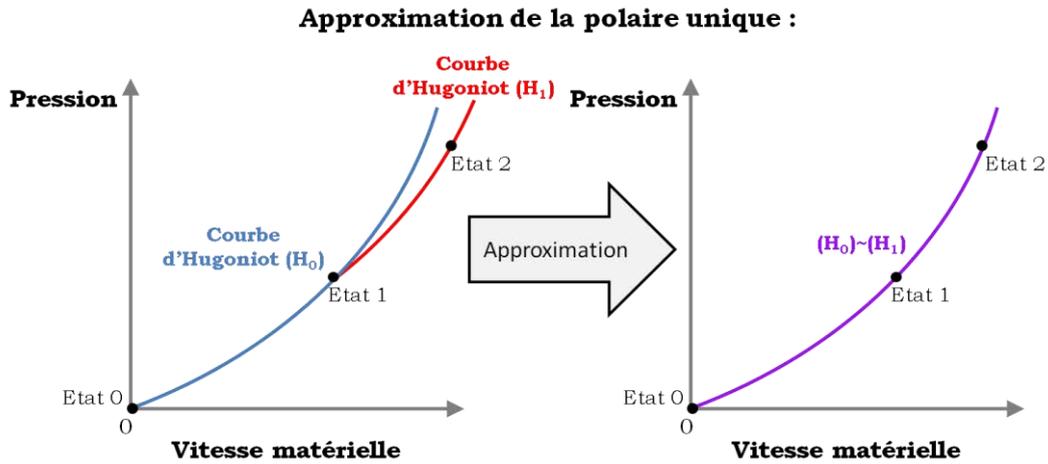


Figure 31. Approximation de la polaire unique. Les courbes d'Hugoniot construites respectivement entre les états 0 et 1 et entre les états 1 et 2 sont confondues dans le plan (P,u).

- Approximation isentropique : Elle consiste à considérer que la courbe d'Hugoniot est confondue avec l'isentrope dans le plan (P,u). En compression comme en détente on utilise alors la même courbe pour déterminer les paramètres pression et vitesse matérielle des états de la matière (figure 32).

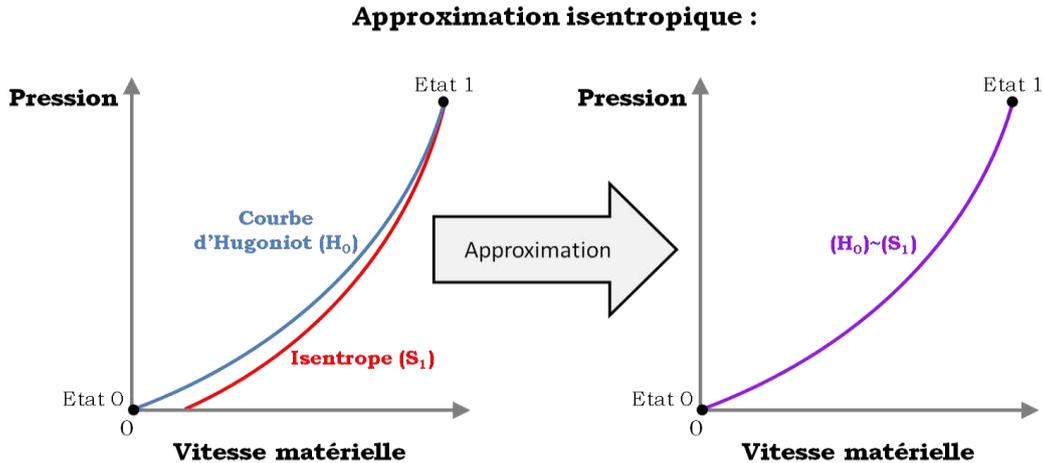


Figure 32. Approximation isentropique. La courbe d'Hugoniot est confondue à l'isentrope de détente sur le plan (P,u).

Ces deux approximations sont applicables tant qu'il n'y a pas de changement d'état de la matière sous choc ou en détente. En les combinant, elles conduisent à l'approximation de l'adiabatique unique. On emploie alors la même courbe d'Hugoniot en compression comme en détente et à partir de n'importe quel état de la matière. On peut alors considérer que le lieu des états atteint lors d'un choc ou d'une détente est la courbe d'Hugoniot directe ( $H_0^+$ ) si l'onde se propage dans le sens positif, et la courbe d'Hugoniot inverse ( $H_0^-$ ), symétrique de ( $H_0^+$ ) par rapport à l'axe des ordonnées, si elle se propage dans le sens négatif. Entre deux états successifs 1 et 2, la courbe d'Hugoniot est décalée en abscisse pour passer par les coordonnées de ces états, comme illustré sur la figure 33.

## Approximation de l'adiabatique unique :

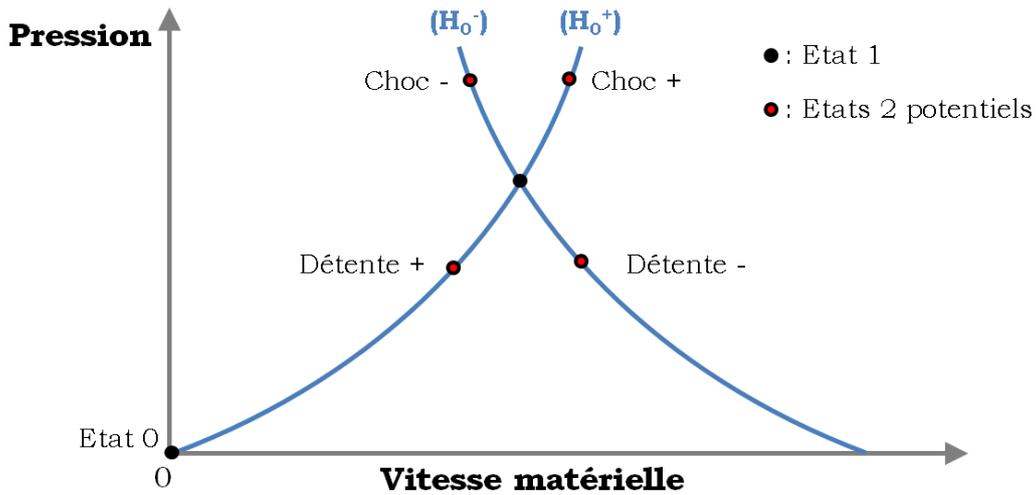


Figure 33. Approximation de l'adiabatique unique. La matière atteindra l'état 2 (l'un des 4 ronds rouge) après l'état 1 par un choc (si  $P_2 > P_1$ ) ou une détente (si  $P_2 < P_1$ ). La polaire directe est employée pour décrire l'état 2 si l'onde qui fait passer de 1 à 2 se propage dans le sens positif choisi par convention (en général le sens positif est de gauche à droite). Dans le cas contraire (onde se propageant dans le sens négatif) la polaire indirecte est employée.

### 5. Transmission et réflexion d'une onde de choc à une interface.

Considérons un choc se propageant dans un milieu A, amenant l'état initial 0 à l'état choqué 1 ( $0 \rightarrow 1$ , voir figure 34-a). Ce choc atteint l'interface I entre le milieu A et le milieu B. D'un côté une onde de choc est transmise dans le milieu B ( $0 \rightarrow 2$ ), et de l'autre côté une onde (de choc ou de détente) est réfléchiée dans le milieu A, conduisant au même état 2 en terme de pression et vitesse matérielle ( $1 \rightarrow 2$ ). C'est ce qu'on appelle l'adaptation d'impédance traduisant l'équilibre mécanique à l'interface. Cet état est déterminé par la méthode de croisement des polaires telle qu'elle est illustrée dans la figure 34-b. La nature de l'onde réfléchiée dépend de l'impédances  $Z_A$  et  $Z_B$  des matériaux A et B.

L'état 2 est situé au croisement de la polaire directe ( $B^+$ ) du matériau B passant par l'état 0 et de la polaire indirecte ( $A^-$ ) du matériau A passant par l'état 1. Dans le cas où  $Z_B > Z_A$  (figure 34 b) alors ( $B^+$ ) passant par l'état 0 croise ( $A^-$ ) passant par l'état 1 en l'état 2 où  $P_2 > P_1$ . L'onde réfléchiée est alors un choc, car le passage de 1 à 2 est une compression. Dans le cas inverse, si  $Z_A > Z_B$ , on trouve  $P_2 < P_1$ , l'onde réfléchiée est donc une détente (figure 34 c). Dans le cas particulier où le milieu B est de l'air ou du vide l'interface I est alors appelée surface libre. L'impédance du milieu B est alors  $Z_B = 0$ , et sa polaire est confondue avec la courbe  $P = 0$ , soit l'axe des abscisses. L'onde réfléchiée est alors une détente, et le matériau derrière cette détente est à la pression  $P_2 = 0$  et va à une vitesse  $u_2 = 2u_1$ . On appelle approximation de la surface libre le fait de considérer que  $P_2 = 0$  et  $u_2 = 2u_1$ . Cette approximation résulte de l'approximation isentropique pour laquelle on confond polaire de choc et isentrope, l'isentrope passant par les états 1 et 2 est donc symétrique de la polaire passant pas 0 et 1 par rapport à l'axe  $u=u_1$ .

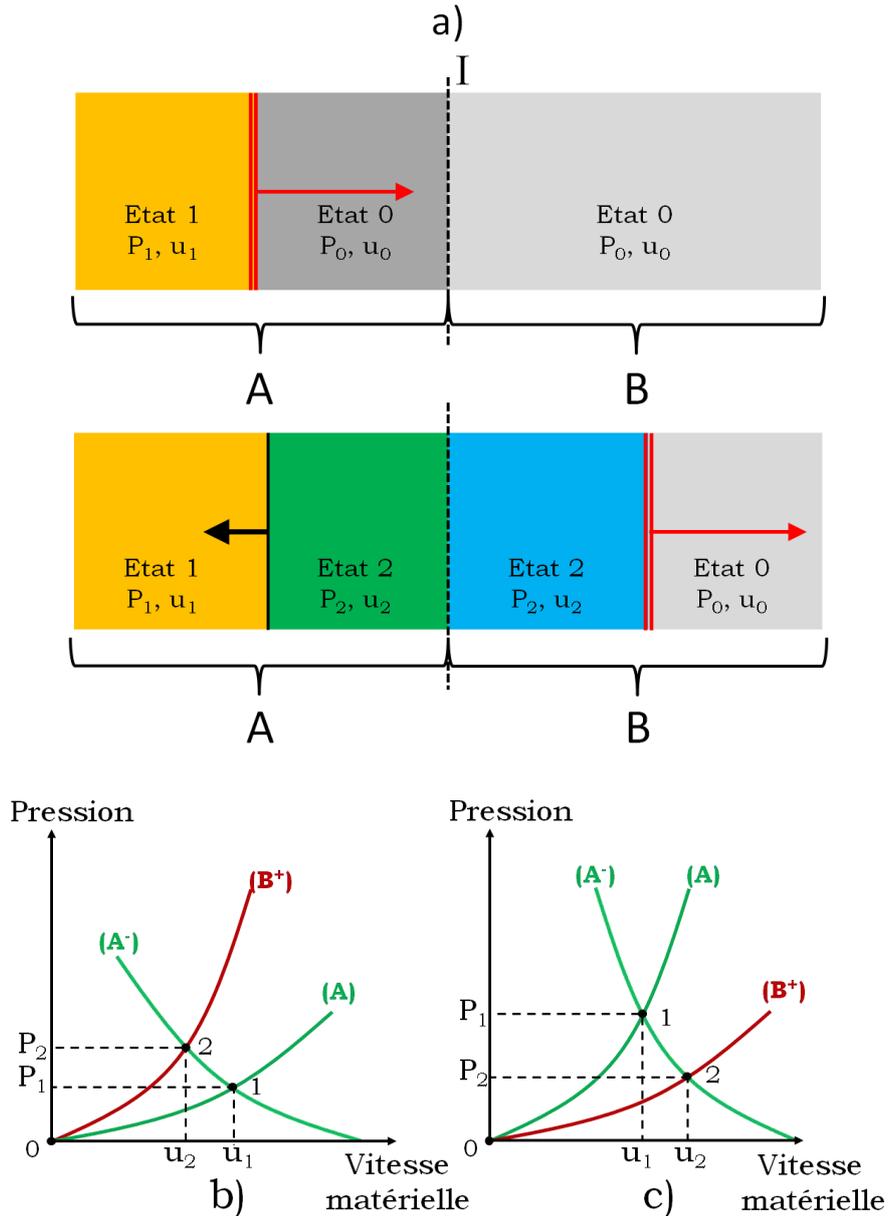


Figure 34. (a) : Illustration du principe de la transmission et de la réflexion d'une onde de choc au moment de l'interaction entre cette onde et une interface entre deux matériaux. (b) cas  $Z_A < Z_B$  Choc transmis et choc réfléchi. (c) cas  $Z_A > Z_B$  Choc transmis et détente réfléchi.

## 6. Détente et amortissement hydrodynamique.

Dans le cas d'un choc non-soutenu de temps de maintien  $\tau$ , la pression finit par se relâcher. Une détente se propage à son tour dans le même sens que l'onde de choc en ramenant la matière à la pression ambiante. Cette détente va s'étaler en un faisceau de détentes dont la tête se propage à la célérité relative du son dans le matériau choqué  $c_1 = c(P_1)$ . À cela il faut rajouter la vitesse matérielle  $u_1$ , car cette détente se déplace dans un milieu en mouvement. On obtient ainsi la célérité absolue de la tête de détente. Or, on peut montrer que :

$$c_0 < D_{01}^a < c_1 + u_1 \quad (17)$$

La tête de la détente se déplace donc plus vite que le choc, et finit par le rattraper à la position  $x = x_c$ . La forme du chargement finit par devenir triangulaire, et son amplitude diminue au fur et à mesure de sa propagation. C'est ce qu'on appelle le phénomène d'amortissement hydrodynamique, illustré sur la figure 35.

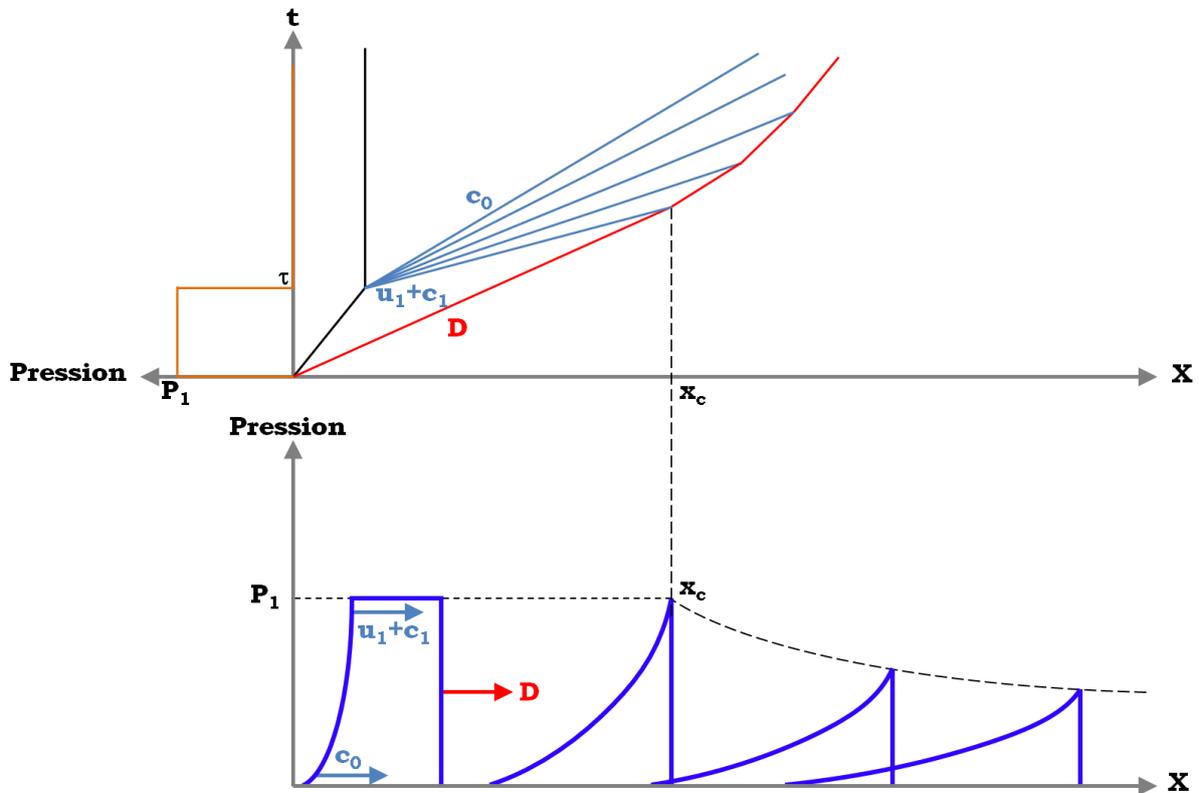


Figure 35. Phénomène d'amortissement hydrodynamique représenté sur des diagrammes,  $(X,t)$  et  $(P,X)$ . Lorsque la tête du faisceau de détente générée à  $t = \tau$  (i.e. lorsque la pression est relâchée) rattrape l'onde de choc, la pression de choc diminue progressivement.

## 7. La rupture dynamique par écaillage.

Considérons un matériau cible initialement au repos (état 0 :  $P = 0$  et  $u = 0$ , figure 36 a). L'onde de choc qui amène le matériau à l'état 1 ( $P = P_1$  et  $u = u_1$ , figure 36 b) est suivie par un faisceau d'ondes de détente qui ramène le matériau à pression ambiante et vitesse matérielle nulle (l'état 0, figure 36 c). Si la cible dispose d'une surface arrière libre, le choc se réfléchit en une détente qui amène le matériau à l'état 2 ( $P = 0$  et  $u = u_2 = 2u_1$  par l'approximation de la surface libre, figure 36 d). Lorsque ces deux faisceaux de détente se croisent (figure 36 e), un état de contraintes de traction apparaît. Il correspond à l'état 3 sur le diagramme des polaires de la figure 37. Le niveau de ces contraintes de traction peut atteindre une valeur théorique supérieure à la résistance mécanique du matériau en traction. Elle est représentée par un niveau seuil nommé tension d'écaillage et notée  $\sigma_R$ . Lorsque cela arrive, une fracture est amorcée dans la cible à l'état 4 ( $P_4 = -\sigma_R$ ). Ce phénomène de rupture au cœur du matériau est appelé "écaillage". Il fait alors apparaître deux nouvelles surfaces libres, provoquant une relaxation des contraintes de traction au travers de la propagation d'une nouvelle onde de choc depuis le plan d'écaillage dans la cible et dans l'écaille. Ce nouveau choc amène donc la matière dans les états 2 et 0 (figure 36 f). On pourra observer par la suite une succession d'allers-retours d'ondes dans la partie du matériau qui a été éjectée (on parle d'écaille ou de partie écaillée). L'écaillage est un des types d'endommagement observables dans les matériaux choqués.

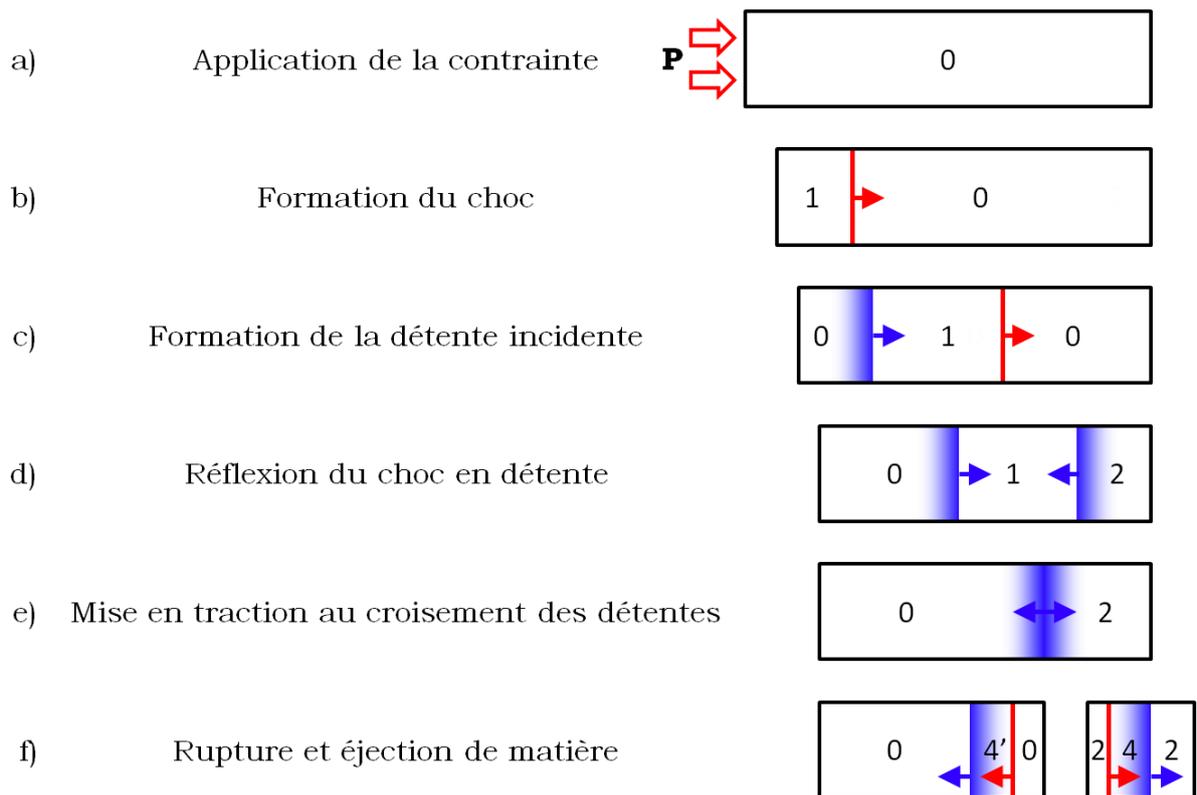


Figure 36. Etapes successives du phénomène d'écaillage lors d'un choc sur un solide disposant d'une surface libre.

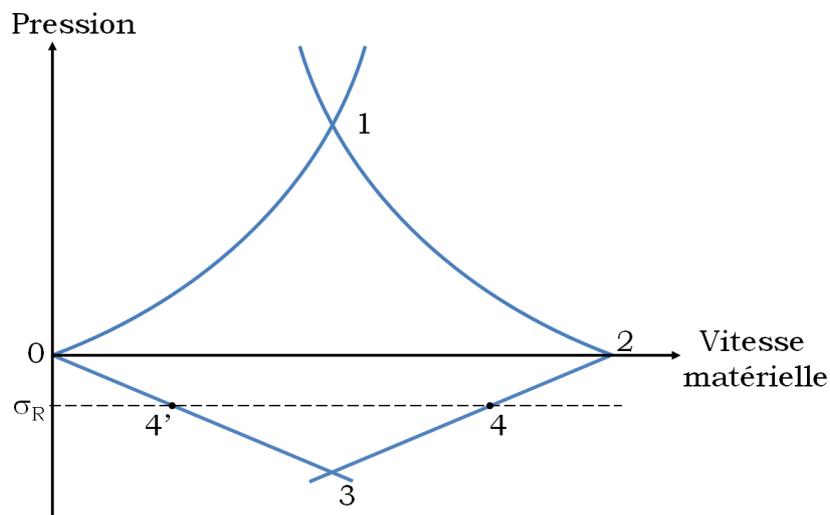


Figure 37. Diagramme (P,u) d'un choc conduisant au phénomène d'écaillage. Lors du croisement des détonées incidentes et réfléchies, le matériau atteint en théorie l'état 3 mais se rompt quand la pression atteint la valeur seuil  $\sigma_R$  correspondant aux états 4 et 4' de part et d'autre de la fracture avant d'atteindre  $P_3$ .

### 8. Le comportement élasto-plastique.

Jusqu'à présent, nous avons considéré un matériau se comportant comme un fluide, c'est à dire que la description adoptée ne prend pas en compte le comportement élasto-plastique du matériau. Cette hypothèse n'est valable que pour des niveaux de pression largement au-dessus de la limite élastique du matériau, où la partie déviatorique du tenseur des contraintes (voir plus bas) représente environ 10 % de la pression (par exemple pour un aluminium dont la limite élastique est de 300 MPa

l'hypothèse hydrodynamique est valable à partir d'une pression de choc d'environ 2 GPa). Dans le domaine des pressions de choc plus faibles, le comportement mécanique du solide s'avère non-négligeable.

Lors de la propagation d'un choc monodimensionnel plan dans un solide homogène isotrope, la déformation générée est uniaxiale dans la direction de propagation (par exemple orienté suivant  $x$ ). Le tenseur des déformations peut se décomposer en une partie sphérique  $\varepsilon_s$  et une partie déviatorique  $\varepsilon_d$ .

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \bar{\varepsilon}_s + \bar{\varepsilon}_d = \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_{xx}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\varepsilon_{xx}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\varepsilon_{xx}}{3} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{2\varepsilon_{xx}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\varepsilon_{xx}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\varepsilon_{xx}}{3} \end{pmatrix} \quad (18)$$

On peut écrire de la même manière le tenseur des contraintes sous la forme d'un tenseur  $\sigma_s$  sphérique et d'un tenseur déviatorique  $\sigma_d$ .

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \bar{\sigma}_s + \bar{\sigma}_d = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_x & 0 & 0 \\ 0 & S_y & 0 \\ 0 & 0 & S_z \end{pmatrix} \quad (19)$$

avec  $P = -\frac{1}{3}\text{trace}(\bar{\sigma})$  et  $S_x, S_y$  et  $S_z$  étant les composantes du tenseur  $\sigma_d$ .

Dans le cas où le comportement est élastique, l'application de la loi de Hooke permet d'écrire la relation entre le tenseur des contraintes et celui des déformations est :

$$\bar{\sigma} = 3K\bar{\varepsilon}_s + 2G\bar{\varepsilon}_d = \frac{3K\varepsilon_{xx}}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{4G\varepsilon_{xx}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2G\varepsilon_{xx}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2G\varepsilon_{xx}}{3} \end{pmatrix} \quad (20)$$

On peut en déduire que :

$$-P = K\varepsilon_{xx}$$

Avec  $K$  et  $G$  respectivement les modules de compressibilités et de cisaillement du matériau. On peut donc exprimer les contraintes :

$$\sigma_x = -P + \frac{4G\varepsilon_{xx}}{3}$$

$$\sigma_y = \sigma_z = -P - \frac{2G\varepsilon_{xx}}{3}$$

Le modèle élasto-plastique parfait basé sur le critère de Von-Mises (en premier approximation) permet d'obtenir une première approche du comportement du matériau dans le domaine plastique. Pour détecter l'apparition de plasticité, on introduit le calcul de la contrainte équivalente de Von-Mises  $\sigma_{VM}$ . Lorsque celle-ci devient supérieure à la limite élastique, le matériau plastifie (critère de Von Mises).

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2]} \quad (21)$$

Que l'on peut calculer dans le cas présent comme étant  $\sigma_{VM} = 2G\varepsilon_{xx}$ .

Selon le critère de Von-Mises la réponse du matériau restera élastique tant que  $\sigma_{VM} \leq Y_0$ , avec  $Y_0$  la limite élastique. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\varepsilon_{xx} \leq \frac{Y_0}{2G} \text{ d'où } S_x = \frac{4}{3}G\varepsilon_{xx} \leq \frac{2Y_0}{3} \quad (22)$$

Donc, si  $\sigma_{VM} > Y_0$ , alors le matériau subit une déformation plastique. Dans le cas d'un comportement plastique parfait, la partie déviatorique du tenseur des contraintes conserve alors la valeur qu'elle avait à la limite élastique.

$$S_x = \frac{2}{3}Y_0 \quad (23)$$

La polaire de choc s'en retrouve ainsi modifiée, puisque l'on passe d'une courbe  $(P, u)$  à une courbe  $(\sigma_{xx}, u)$ , où on identifie le domaine élastique et le domaine plastique. Le domaine élastique s'arrête quand la contrainte équivalente de Von Mises atteint la limite élastique d'Hugoniot (nommée HEL dans la suite de ce document). Dès lors, il peut arriver que la droite de Rayleigh traverse la polaire de choc pour relier les états initiaux et finaux. Dans ce cas-là, le choc devient instable et se scinde en deux ondes. La première est le précurseur élastique, qui se propage à la célérité du son longitudinale  $C_L$ . La deuxième est le front d'onde plastique irréversible qui se propage à la célérité  $D$  (voir figure 39). La droite de Rayleigh est alors divisée en deux parties. Comme illustré sur la figure 39, ce phénomène disparaît lorsque la pression de choc dépasse une certaine valeur, notée ici  $\sigma_B$ .

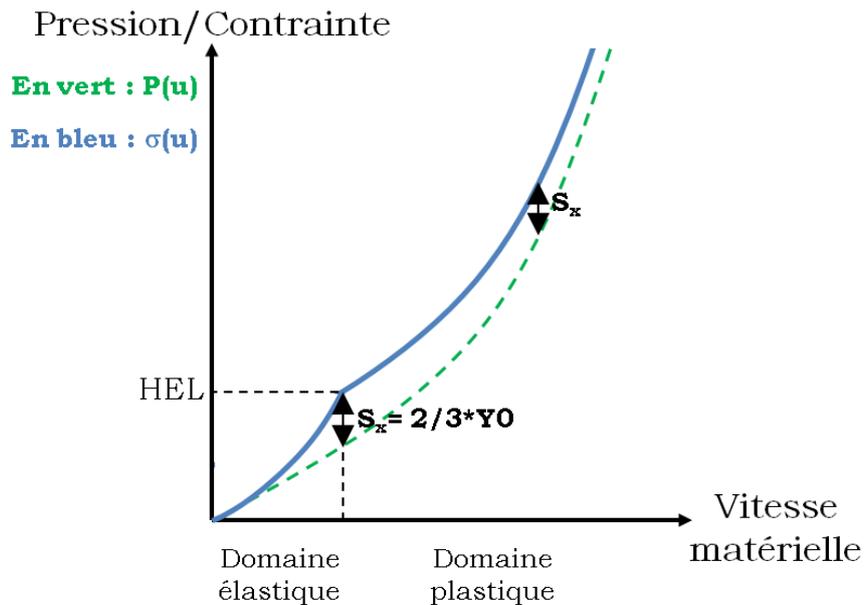


Figure 38. Représentation dans le plan  $(\sigma_{xx}, u)$  de la courbe d'Hugoniot prenant en compte le comportement élasto-plastique des solides (en bleu continu) par opposition à la polaire hydrodynamique (en pointillés verts).

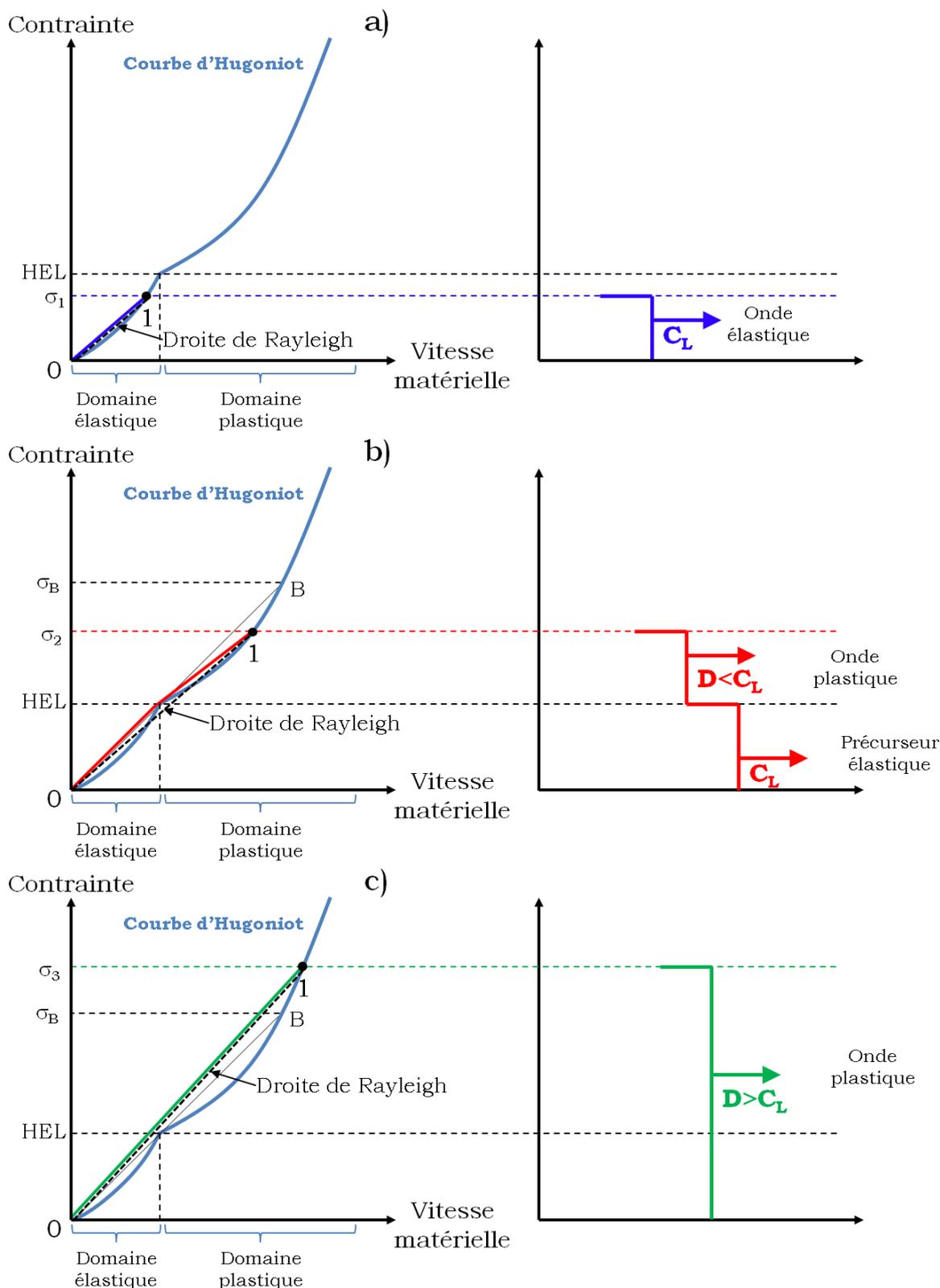


Figure 39. Illustration de l'instabilité des ondes de choc et de la séparation des ondes pour un choc emmenant le matériau d'un état 0 à un état 1. a) Les chocs dont la pression est inférieure à la HEL sont des ondes se déplaçant à la célérité  $c_L$ . b) Ceux dont la pression est entre la HEL et  $\sigma_B$  sont instables et se scindent en un précurseur élastique de célérité  $c_L$  et une onde plastique de célérité  $D < c_L$ . c) Ceux dont la pression est supérieure à  $\sigma_B$  donnent un choc unique qui va à une célérité  $D$  supérieure à  $c_L$ .

## II. La génération d'une onde de choc par impulsion laser dans un milieu solide.

Durant cette thèse, nous avons généré des ondes de chocs dans le verre de silice par impulsions laser. La partie qui suit décrit ce phénomène. Considérons une impulsion laser d'énergie  $E$ , de durée caractéristique  $\tau_L$  et de longueur d'onde  $\lambda$  qui impacte la surface d'un matériau. L'énergie de l'impulsion laser est transmise à la matière, ce qui provoque son échauffement. Cependant, suivant l'intensité de l'impulsion (en  $W/cm^2$ ) il est possible de distinguer deux régimes d'interaction laser-matière, séparés par le flux  $I_0$  [92] qui dépend de la durée de l'impulsion et de la longueur d'onde du laser. Dans notre étude, l'intensité de l'impulsion laser  $I_L$  varie fortement avec la durée de l'impulsion. Quand  $I_L > I_0$  on parle alors d'impulsion courte, et quand  $I_L < I_0$  on parle d'impulsion longue.

### 1. Impulsions courtes.

L'énergie est directement transmise à la matière, sur une fine couche appelée épaisseur de peau. L'énergie apportée va augmenter la température dans l'épaisseur de peau (figure 40 gauche). Cette augmentation de température va causer une compression isochore de la zone d'absorption, et le contact de cette dernière avec la zone "froide" située derrière va causer un rééquilibrage mécanique entre les deux. Ce phénomène va générer des ondes de compression au sein du solide. La surface avant, à l'état liquide voir de plasma, se détend, ce qui relâche la pression de la face avant et provoque la propagation d'une onde de détente dans le matériau figure 40-droite.

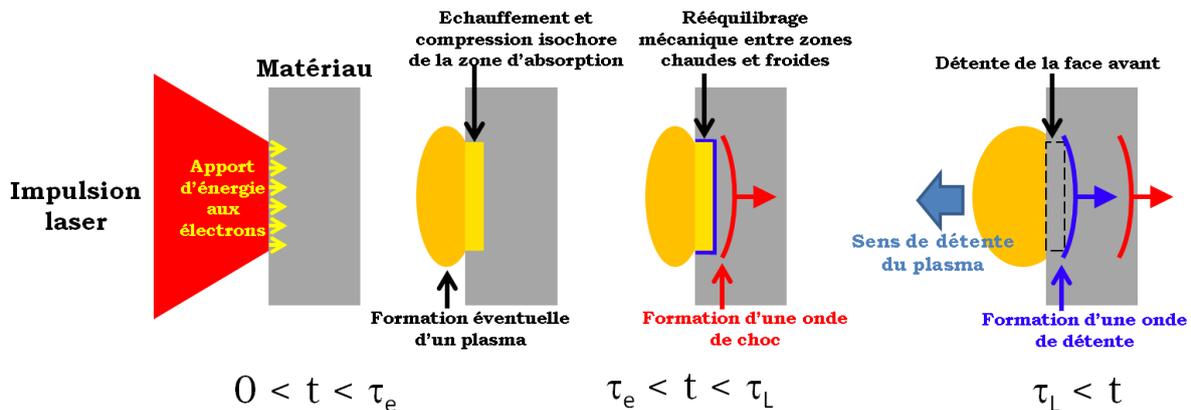


Figure 40. Génération d'une onde de choc lors d'une impulsion courte.

### 2. Impulsions longues

L'énergie laser est dans un premier temps apportée aux électrons, puis transmise aux ions par collision (figure 41 gauche). Un plasma se forme pendant les premiers instant du dépôt d'énergie. Puis le dépôt d'énergie interagit directement avec ce plasma. Cette interaction se décompose en trois processus :

- L'absorption de l'énergie laser par le plasma sous-dense dans la zone d'absorption, qui est ensuite convertie en énergie thermique (figure 41 milieu).
- Le gradient de température au sein du plasma (induit par la première étape) conduit au transport de l'énergie absorbée jusqu'à la matière solide (de l'autre côté du plasma). Le plasma proche de la matière solide est à la densité critique.
- L'éjection de la matière ablatée (plasma + épaisseur fondue de la cible) va générer par réaction une poussée sur le reste de la cible solide, ce qui est l'origine de l'onde de choc.

Une impulsion longue permet ainsi d'avoir un choc plus soutenu (100 ps à quelques ns). Il faut cependant garder en tête que malgré des mécanismes différents, les impulsions courtes et longues génèrent le même type de chargement. En pratique, les pressions de choc que peuvent générer les

lasers de puissance sont très élevées (de l'ordre du GPa à plusieurs centaines de GPa) et les vitesses de déformations atteintes sont de l'ordre de  $10^7$  à  $10^9$  s<sup>-1</sup>.

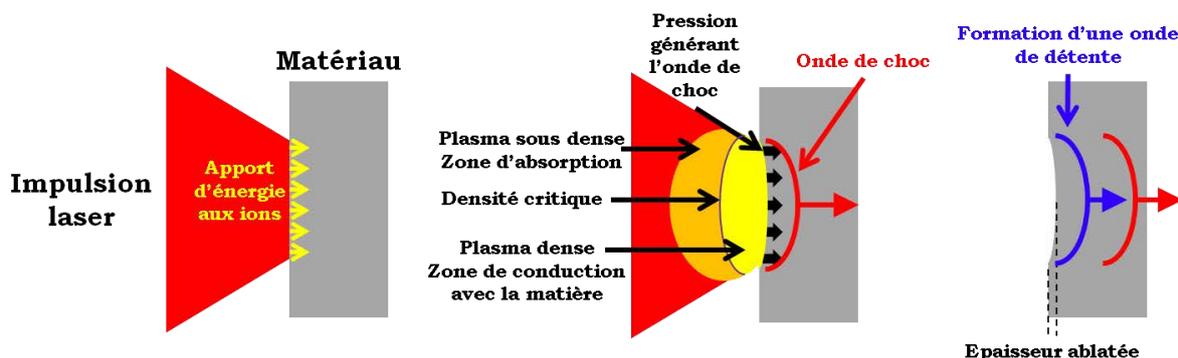


Figure 41. Génération d'une onde de choc lors d'une impulsion longue.

### 3. Simulation numérique du chargement généré par l'interaction laser-matière.

Le code ESTHER a été développé par le CEA - DAM dans le but de modéliser l'interaction rayonnement-matière pour de nombreux matériaux [93], [94]. Ce rayonnement peut provenir d'un laser, d'une source de rayons X, de faisceaux d'électrons, d'ions ou de neutrons. ESTHER est un code lagrangien, monodimensionnel qui utilise une vaste base de données d'équation d'état et de paramètres matériaux (indice optique, conductivité thermique, coefficient de transport en plasma dense, opacité, émissivité, fréquence de collision et d'ionisation, paramètres mécaniques). Pour lancer un calcul, il faut fournir au logiciel les caractéristiques de la cible, à savoir ses matériaux constitutifs et leurs épaisseurs respectives. À chaque matériau peut correspondre une ou plusieurs équations d'état tabulées, ainsi qu'un ensemble de paramètres, qui seront utilisés lors de la résolution. L'impulsion laser est caractérisée par son profil temporel, sa fluence (énergie de l'impulsion par unité de surface) et sa longueur d'onde. Parmi les nombreuses informations calculées par le code, on obtient pour chaque maille et à chaque pas de temps la valeur de la pression dans la matière, ainsi que la vitesse matérielle. Lors du dépouillement, il faut prendre en compte le fait qu'une partie de la cible peut avoir été transformée en plasma. Il est donc nécessaire de déterminer les mailles restées denses, qu'elles soient liquides ou solides, car l'onde de choc se forme dans ces premières mailles denses.

En ce qui nous concerne, lors de nos expériences, les échantillons de silice sont recouverts d'une fine couche d'aluminium pour obtenir un meilleur contrôle sur le chargement mécanique de nos échantillons. Les caractéristiques de l'aluminium sont implémentées dans la base de données d'ESTHER ce qui n'est pas le cas de la silice vitreuse. Afin d'estimer la pression, la vitesse matérielle et la masse volumique de l'état choqué généré dans la silice, nous simulons l'interaction entre l'impulsion laser et la couche d'aluminium déposée. On détermine ensuite le choc transmis dans la silice avec la méthode décrite au paragraphe I.5 de ce chapitre.

## III. Le verre de silice sous choc.

### 1. Courbe d'Hugoniot.

Il y a eu de nombreuses études du comportement sous choc de la silice. La base de données LASL Shock Hugoniot de Marsh *et al.* [95] regroupe des données expérimentales (pression, célérité des ondes de choc, vitesse matérielle, masse volumique sous choc,...) de nombreuses études portant sur un grand nombre de matériaux et pour lesquelles la sollicitation mécanique se fait principalement par impact de plaque ou explosif. Toutefois les conditions de chargement ne sont pas toujours disponibles.

D'autres travaux ont été effectués depuis, d'abord par Sugiura *et al.* [96], qui ont généré des ondes de choc par impacts de projectiles de silice sur des cibles constituées d'un empilement de plaques de silice et de jauges de manganin. La pression de choc est mesurée avec la variation de

résistance de ces jauges et la vitesse matérielle par mesure de leur champ électromagnétique. Ensuite, Chhabildas *et al.* [97] ont réalisé des expériences consistant à impacter des échantillons de silice avec des projectiles monocristallin de saphir et de cuivre. La cible est alors une couche de silice et une couche de fluorure de lithium (LiF). Le projectile est rehaussé d'une couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou de carbure de tungstène, respectivement pour que l'onde de choc soit suivie d'une onde de détente ou d'une seconde onde de choc. La vitesse de l'interface verre de silice/LiF est alors mesurée. Cette étude nous donne l'évolution de la masse volumique avec la pression de choc. Plus récemment, Alexander *et al.* [98] ont généré des chocs par impact de plaques en utilisant deux configurations différentes. La première (figure 42 a) consiste en une cible de silice suivis d'une fenêtre de LiF, le projectile étant fait de cuivre ou de verre, et la vitesse de l'interface verre-LiF est mesurée à l'aide d'une technique d'interférométrie laser VISAR (Velocimetry Interferometer for Any Reflector), dont le principe est détaillé au paragraphe V.2.a. La seconde (figure 42 b) consiste à placer une fenêtre fine d'un matériau connu comme cible, le projectile étant cette fois uniquement fait de verre, et la mesure VISAR est faite à la surface libre de la cible. Ces études donnent comme résultats des points de la courbe d'Hugoniot, représentés dans les graphes de la figure 43 dans les plans  $(P, u)$  et  $(P, \rho)$ . Alexander *et al.* [98] donne également une estimation des paramètres  $C_0$  et  $S$  (de l'équation (16)  $D = C_0 + Su$ ), qui sont respectivement  $c_0 = 0,95 \text{ km/s}$  et  $S = 1,66$ , illustrée par les courbes violettes de la figure 43.

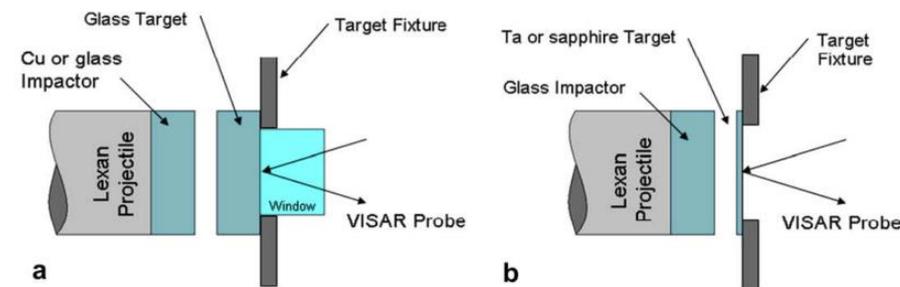


Figure 42. Schéma des montages expérimentaux utilisés par Alexander *et al.* pour (a) le profil de l'onde transmise et (b) le profil de l'onde réfléchie.

Tous les points de la courbe  $(P, u)$  (figure 43 a)), qui sont issus des différentes études concordent sur la plage de pressions présentée ( $0 - 90 \text{ GPa}$ ). Sur cette même figure est tracée en violet la polaire de choc, dans le plan  $(P, u)$ , définie par l'équation (16) avec  $C_0 = 0,95 \text{ km/s}$  et  $S = 1,66$  données issues de [98]. Sur le domaine de  $u$  considéré ( $u > 2,7 \text{ km/s}$ ) ces paramètres sont cohérents avec les points expérimentaux. Pour des vitesses inférieures, la courbe sous-estime la polaire réelle, mais ces valeurs de  $C_0$  et  $S$  peuvent tout de même être employées en première approximation. Dans le plan  $(P, \rho)$  (figure 43 b)) une tendance est clairement visible, et trois domaines semblent présents : un premier domaine présentant une évolution quasi-linéaire entre  $2,2$  et  $2,6 \text{ g/cm}^3$  (qui correspond au domaine élastique, voir chapitre suivant), un deuxième domaine pour lequel l'augmentation de la masse volumique avec la pression est plus rapide ( $2,6 \text{ g/cm}^3 < \rho < 4,5 \text{ g/cm}^3$ ), et enfin un troisième domaine de saturation pour environ  $\rho > 4,5 \text{ g/cm}^3$ , correspondant à des pressions supérieures à  $35 \text{ GPa}$ . Pour ce dernier domaine la masse volumique n'augmente que très peu, traduisant une impossibilité de la matière à être plus densifiée qu'elle ne l'est déjà. Tracy *et al.* [99] attribuent ce changement de pente à un changement de phase vers de la stishovite (phase cristalline dense du quartz, avec une masse volumique de  $4,28 \text{ g/cm}^3$  [9]). Dans ce plan  $(P, \rho)$  les données sont plus dispersées et ce plus particulièrement dans la gamme de masse volumique allant de  $3$  à  $4 \text{ g/cm}^3$  pour laquelle les données des études [96], [97] s'éloignent un peu des autres [97], [98]. Dans le domaine  $\rho > 4,5 \text{ g/cm}^3$ , il y a également une dispersion des points existants, ce qui est peut être révélateur d'une incertitude issue des méthodes utilisées pour déterminer la masse volumique sous choc.

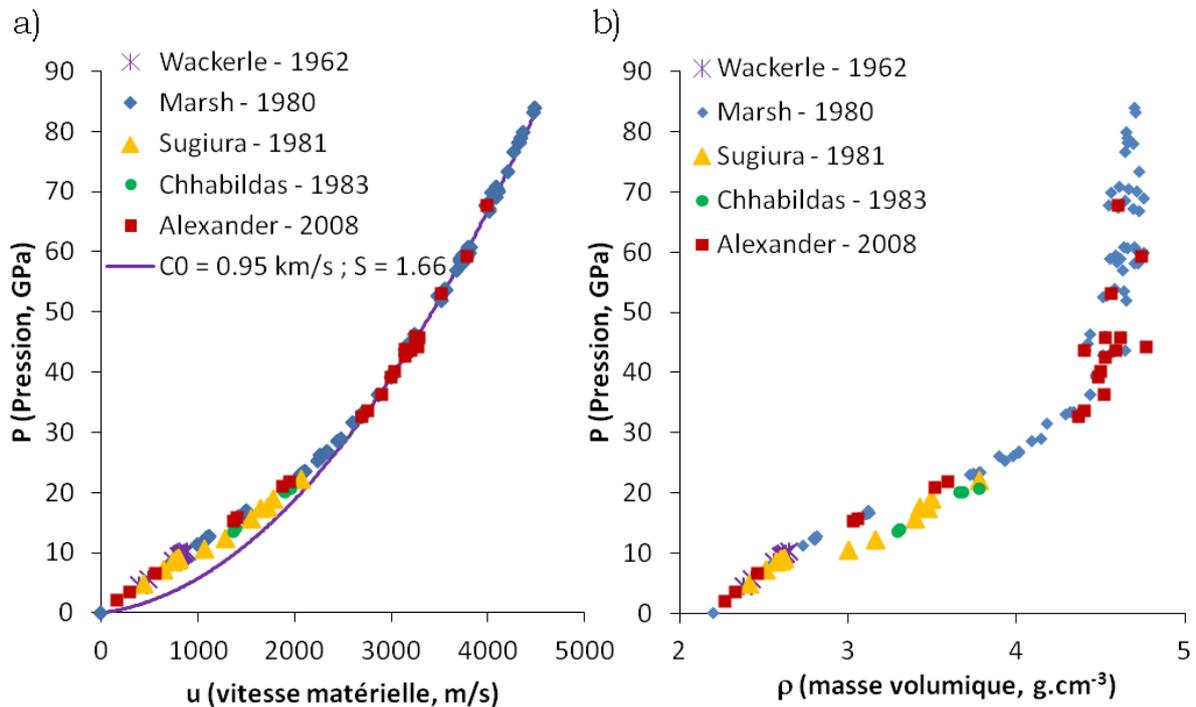


Figure 43. Tracé de la courbe d'Hugoniot de la silice en utilisant les données fournies par Marsh *et al.*, Sugiura *et al.*, Chhabildas *et al.*, Alexander *et al.*. a) Dans le plan  $(P, u)$ . La courbe violette correspond au tracé de la pression en utilisant les valeurs des paramètres  $C_0$  et  $S$  (de la relation (16)  $D = C_0 + Su$ ) donnés par Alexander *et al.* :  $C_0 = 0,95$  km/s et  $S = 1,66$ . b) Dans le plan  $(P, \rho)$ .

## 2. Comportement élasto-plastique élastique.

La silice possède un domaine élastique sous choc, limité par une HEL dont la valeur proposée par Wackerle *et al.* [100] est de 10 GPa, et sera estimée plus précisément à 8,7 GPa par Alexander *et al.* [98]. Dans le domaine élastique, il a été observé un comportement anormal, notamment par Sugiura *et al.* [96] puis par Alexander *et al.*. En effet, alors que l'évolution du module de compressibilité d'un matériau en fonction de la pression est généralement linéaire, comme c'est le cas par exemple pour le verre sodo-calcique [101], celle de la silice est non-linéaire [43]. Sugiura *et al.* rapporte notamment une diminution du module de compressibilité entre 0 et 2,3 GPa, comme cela a également été observé en régime quasi-statique. Lors de la propagation d'une onde de choc dont la pression est comprise dans ce domaine, cela se traduit par un étalement de l'onde de compression qui se transforme alors en un faisceau de compression (auss appelé rampe de compression). On notera que ce comportement disparaît pour des contraintes supérieures à ce domaine de chargement. Une fois la limite élastique franchie, la silice entre dans le domaine plastique. Le dédoublement de l'onde de choc en une onde élastique (appelée précurseur élastique) et en une onde de densification est bien observé [100]. De plus, on voit sur la courbe d'Hugoniot dans le plan  $(P, \rho)$  que le comportement sous choc change de façon évidente lorsque  $P > 35$  GPa, la masse volumique semblant avoir atteint une limite. Cela a été interprété comme une densification complète de la silice ou un changement de phase solide-solide sous choc [98].

## 3. Changements de phase sous choc.

Alexander *et al.* [98] suggèrent qu'un changement de phase solide-solide serait présente pour des pressions de choc comprises entre la HEL et 35 GPa. Sugiura *et al.* [96] mettent en évidence que la silice récupérée à la suite de chocs de pressions supérieures à 16 GPa ne présente quasiment aucune trace d'un tel changement de phase. Le verre récupéré était alors simplement à l'état de silice densifiée. Cependant, Kleeman *et al.* [102] reportaient déjà en 1973 la présence de stishovite dans des échantillons de silice choqués par impact de plaques pour une pressions de choc de 16,6 GPa. Les

vitesses d'impact ne sont alors pas précisées, mais semblent être de l'ordre du km/s. Des travaux récents de Shen *et al.* [103] de simulation par dynamique moléculaire montrent la possible existence d'un tel changement de phase derrière l'onde de choc par un processus de nucléation de zones cristallisées qui grossissent par coalescence rapide, formant ainsi au bout de 1,5 ns une phase totalement constituée de stishovite. Par la suite, Gleason *et al.* [104], [105] en utilisant des chocs générés par des impulsions laser de 10 ns dont le flux pouvait atteindre  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, ont observé par des mesures de diffraction de rayons X résolues en temps la formation d'une phase cristalline lors de la propagation d'ondes de choc pour des pressions comprises entre 18,9 et 33,6 GPa. Tracy *et al.* [99] ont observé le même changement de phase sous choc généré par l'impact de projectiles en LiF, mais seulement pour des pressions de plus de 34 GPa. De plus, les mesures de ces auteurs révèlent que cette phase cristalline disparaît lors du passage de l'onde de détente qui suit le choc. Cela permet d'expliquer que les échantillons récupérés post-choc ne présentent presque aucune trace d'un tel changement de phase.

#### 4. Modifications structurales post-choc.

Il existe peu de travaux abordant les effets du passage du choc sur la structure de la silice. Les principaux sont les travaux de Arndt *et al.* [106], Sugiura *et al.* [82] et Okuno *et al.* [107], effectués sur des échantillons de silice de 10 mm de diamètre et d'épaisseur respectivement de 20 mm, 0,8 mm et 2 mm. Les ondes de choc étaient générées par l'impact de plaques en acier, propulsées par canon à des vitesses pouvant atteindre 2 km/s. Les pressions atteintes variaient ainsi de 10 à 44 GPa. Une fois l'essai terminé, les échantillons étaient rarement intacts, la plupart ayant été pulvérisés par l'impact. Sugiura *et al.* et Okuno *et al.* ont étudié par spectroscopie Raman les échantillons de silice après le choc. Tous deux ont observé que les caractéristiques des spectres montrent une augmentation de l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si et de la population des anneaux à 3 et 4 tétraèdres (SiO<sub>4</sub>) quand la pression augmente. Mais cette tendance s'inverse au-delà d'un seuil, (entre 14 et 26 GPa suivant l'étude) et dès lors une augmentation de la pression du choc conduit à un taux de densification plus faible, la structure du verre post choc se rapproche de la structure initiale. Ces trois auteurs ont également mesuré le taux de densification de la silice à pression atmosphérique après le choc (figure 44). Pour déterminer la masse volumique résiduelle des échantillons, Arndt *et al.* ont employé une courbe reliant le taux de densification à l'indice de réfraction du matériau, alors que Sugiura *et al.* et Okuno *et al.* ont employé la colonne à gradient de densité. L'évolution est la même que celle décrite par les paramètres du spectre Raman : lorsque la pression de choc augmente, le taux de densification commence par augmenter puis se met à diminuer une fois un seuil atteint. Notons que la valeur de ce seuil varie suivant les études : il est de 13,5 GPa pour Arndt *et al.*, de 18 GPa pour Sugiura *et al.* et de 26 GPa pour Okuno *et al.*. D'après Okuno *et al.*, la différence entre leur résultats et ceux d'Arndt *et al.* est due à la différence entre leurs techniques pour évaluer le taux de densification. Les échantillons utilisés par Arndt *et al.* faisant 20 mm d'épaisseur, leur indice de réfraction n'est pas homogène sur l'épaisseur.

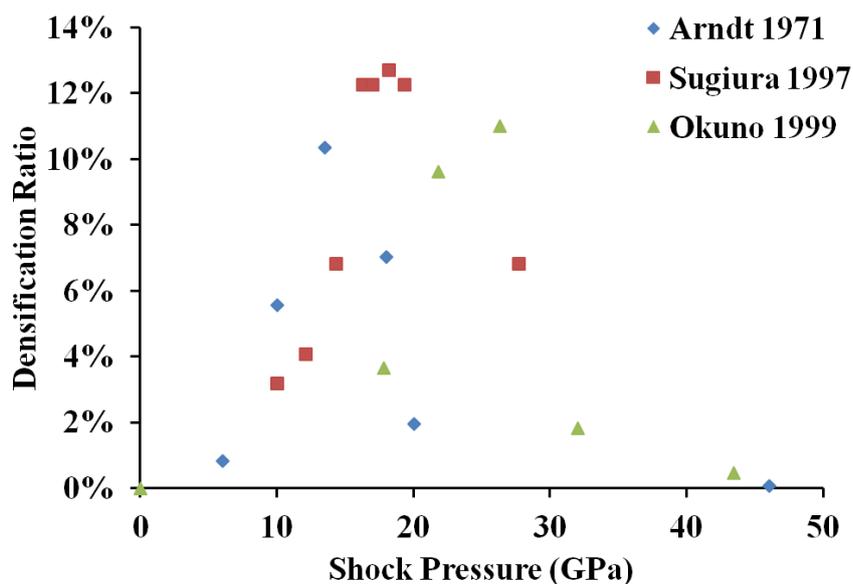


Figure 44. Taux de densification de la silice post-choc par impact de plaque en fonction de la pression de choc. Les mesures du taux de densification issues des travaux d'Arndt *et al.* [106], de Sugiura *et al.* [82] et d'Okuno *et al.* [107], ont été réalisées soit utilisant une courbe de calibration entre l'indice de réfraction et le taux de densification (Arndt) soit par mise en suspension dans un fluide (Sugiura et Okuno).

Pour expliquer la forme de l'évolution des paramètres du spectre Raman et du taux de densification en fonction de la pression du choc, l'hypothèse des auteurs cités est que cette diminution serait due à la température résiduelle dans la silice après le retour à pression ambiante. Pour des pressions de choc suffisantes cette température serait assez élevée pour causer un effet de relaxation structurale (similaire à celui décrit dans le chapitre précédent) qui conduirait à un retour de la structure à son état initial.

Parmi ces études, celles de Sugiura *et al.* [82] et d'Okuno *et al.* [107] fournissent à la fois les spectres Raman de la silice dans l'état densifié post-choc et les taux de densifications (que nous appelons réels) mesurés par des méthodes plus conventionnelles décrites ci-dessus. Nous pouvons donc nous servir de ces travaux pour essayer d'estimer la pertinence des trois méthodes de calcul du taux de densification à partir du spectre Raman de la silice proposées par Sugiura *et al.* [82], Sonnevile *et al.* [44] et Deschamps *et al.* [50] et détaillées au chapitre précédent. Rappelons que ces méthodes sont initialement développées dans le cadre de densification sous condition de chargement mécanique quasi-statique (compression par cellule à enclume de diamant), et que seule la première est en partie développée sous conditions de chargement dynamique (impacts de plaque). Il suffit alors de comparer les taux de densification post chocs issus de ces études (figure 44) aux taux estimés selon les méthodes 1, 2 et 3 appliquées aux spectres Raman. On compare dans le tableau 8 ces taux de densification réels à ceux estimés par spectroscopie Raman. Néanmoins, pour ce faire, les spectres doivent être numérisés, ce qui n'est pas sans introduire un biais. De plus, dans le cas de Sugiura *et al.*, les spectres Raman sont fournis sur une plage trop restreinte de nombres d'ondes ce qui ne permet de tester que la première méthode.

La première méthode semble être celle qui se rapproche le plus de la réalité, avec des écarts relatifs pour la plupart compris entre 4 % et 35 %. Les méthodes 2 et 3 sont plus difficiles à évaluer car seuls les spectres de la silice choquée à 21,8 GPa et 26,3 GPa par Okuno *et al.* disposent d'un taux de densification réel suffisamment élevée pour que l'écart relatif ne soit pas de plusieurs centaines de pourcents. Pour ces deux tirs, l'écart relatif est de 39,7 % 16,7 % pour la méthode 2 et de 29,8 % et 18,4 % pour la méthode 3 respectivement, ce qui est du même ordre de grandeur que la plupart de ceux observés en utilisant la méthode 1. L'écart relatif est cependant systématiquement très élevé pour les échantillons ayant un taux de densification réel faible (entre 0,5 % et 3,7 %), et peut même devenir

négatif (l'échantillon choqué à 17,8 GPa par Okuno *et al.*) montrant que ces méthodes ne sont pas adaptées pour estimer de faibles taux de densification. Parmi ces échantillons ayant un faible taux de densification réel, deux d'entre eux sont issus de l'étude d'Okuno *et al.* [107], et sont choqués à respectivement 32,0 GPa et 43,4 GPa. Pour ces deux échantillons, les variations de la position et de la largeur de la bande R, de la position et de l'intégrale du signal sous la bande D2 présentées dans l'article correspondant sont caractéristique d'un taux de densification plus élevé que celui qui est donné dans l'étude. En particulier, l'échantillon choqué à 32,0 GPa semble être le plus densifié de l'étude du point de vue de son spectre Raman, contrairement à ce que présente les auteurs, qui donnent un taux de densification de 1,8 % pour cet échantillon. Ces différences peuvent être dues à l'état physique des échantillons après le choc pour ces hautes pressions (poudre). En tenant compte de tous ces éléments, et en sachant que les méthodes employées n'étaient pas calibrées à partir de spectres de silice choquée, les résultats présentés dans le tableau 8 montrent que leur précision est satisfaisante pour donner une première estimation du taux de densification de la silice choquée. Au vu des résultats présentés dans cette partie nous nous octroyons le droit d'utiliser ces méthodes pour analyser les échantillons choqués par laser dans les chapitres futurs.

	Pression (GPa)	$\Delta\rho/\rho_0$ Réel (mesuré)	$\Delta\rho/\rho_0$ Méthode 1	Écart relatif (%)	$\Delta\rho/\rho_0$ Méthode 2	Écart relatif (%)	$\Delta\rho/\rho_0$ Méthode 3	Écart relatif (%)
Okuno <i>et al.</i> [107]	17,8	3,7 %	1,8 %	-52,1 %	1,7 %	-55,0 %	-3,1 %	-182,7 %
	21,8	9,6 %	8,4 %	-12,5 %	5,8 %	-39,7 %	6,8 %	-29,8 %
	26,3	11,0 %	9,7 %	-12,2 %	9,2 %	-16,7 %	9,0 %	-18,4 %
	32,0	1,8 %	11,0 %	508,7 %	11,9 %	561,2 %	13,1 %	630,0 %
	43,4	0,5 %	4,8 %	850,8 %	3,6 %	614,0 %	4,4 %	780,0 %
Sugiura <i>et al.</i> [82]	10	3,2 %	2,9 %	-7,8 %				
	14,3	6,8 %	7,1 %	4,3 %				
	16,3	12,3 %	8,9 %	-27,5 %				
	17	12,3 %	8,2 %	-33,6 %				
	18,2	12,3 %	11,7 %	-8,3 %				
	19,3	12,3 %	8,5 %	-30,6 %				
	27,7	6,8 %	6,3 %	-7,5 %				

Tableau 8. Comparaison des taux de densification de la silice densifiée post-choc par Sugiura *et al.* [82] et Okuno *et al.* [107] mesurés expérimentalement et estimés à partir des méthodes décrites au Chapitre 1. L'écart entre chaque méthode et la réalité est évalué.

## 5. Endommagement dynamique.

### a. Endommagement sous compression.

La rupture en compression sous choc est observable expérimentalement sur la face choquée, notamment par Burt *et al.* [108] et Solinov *et al.* [109] à la suite d'impacts de particules de diamètre submillimétrique à des vitesses variant de 2,5 km/s à 7 km/s. Dans cette zone d'impact, le matériau présente alors un faciès blanchâtre et rugueux, qui ne présente plus aucune transparence (figure 45). Kanel *et al.* [110], à la suite d'expériences sur un verre sodo-silico calcique, observent une chute de l'anisotropie des contraintes lors du passage d'une onde de choc d'une pression supérieure à 8 GPa, soulignant que cela pourrait être associé à la fragmentation du matériau. Ce dernier aurait alors été "écrasé" par l'onde de compression, formant des blocs empilés les uns sur les autres. La rotation de ces blocs provoquerait alors l'apparition de nouvelles fissures ou leur propre destruction. Ce serait alors

cette fragmentation qui causerait l'endommagement du verre observé après les impacts dans les travaux de Burt et de Solinov.

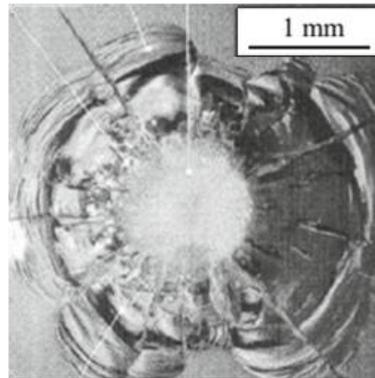


Figure 45. Faciès blanchâtre de la silice impactée par une particule de 0,20 mm de diamètre à 6,8 km/s. Image issue de Solinov *et al.* [109].

Les premiers travaux concernant l'endommagement sous choc des matériaux fragiles (et notamment la silice) ont conduit à la déduction que le matériau était complètement ruiné lors de la propagation d'une onde de choc dépassant la HEL [111]. Cependant, des études ultérieures ont montré que ce phénomène n'arrivait pas toujours : dans Okuno *et al.* [107], la silice choquée par impact de plaques en acier à des pressions de choc de 26,3 GPa et plus est récupérée sous la forme d'un bloc opaque ou semi-transparent, mais non-pulvérisé. Certains auteurs ont également observé dans un verre soumis à des chocs de faible amplitude (pression comprise entre 0 et la 8,7 GPa) la présence d'onde de ruptures, également nommées ondes de fragmentation ou "failure waves" [112]–[118]. Les auteurs présentent ces ondes comme étant d'abord une couche fragmentée, formée au voisinage de la zone choquée. Cette couche dispose d'une impédance de choc inférieure à celle du matériau intact ainsi que d'une résistance nulle à la traction. Une onde de rupture se propage ensuite à partir de cette couche, derrière l'onde de choc et à une vitesse inférieure. Derrière cette seconde onde, le matériau est alors complètement fragmenté. D'autres travaux [113], [114] ont tenté de déterminer les conditions d'apparition d'une telle onde, et ont observé qu'elle pouvait apparaître pour des pressions inférieures à la HEL, mais on sait depuis qu'elles peuvent être absentes lors de chocs générés à des pressions supérieures. En effet, de Rességuier *et al.* [119] ont observé la présence d'écaillage en face arrière mais pas d'onde de rupture sur des verres à base de silice choqués à 68 GPa par une impulsion laser d'une durée de 0,6 ns. Notons qu'à notre connaissance, aucun travaux ne rapportent l'apparition d'ondes de rupture sous choc laser. Les travaux de Kanel *et al.* [118] ont mené à une modélisation des ondes de ruptures en se basant sur le phénomène de détonation. Leurs résultats sont proches de la réalité, illustrant une bonne compréhension de la cinématique. Cependant, le mécanisme derrière ces ondes de ruptures est encore mal connu. Brar *et al.* [113] met en évidence que ces ondes sont formées par coalescence de microfissures générées par des contraintes de cisaillement sur la surface impactée, montrant ainsi le rôle prépondérant du cisaillement dans l'apparition de ce phénomène. Il reste cependant de nombreuses interrogations sur ce phénomène, notamment concernant son origine et les mécanismes permettant à la rupture de se maintenir tout au long de la propagation de l'onde. Lors de chocs beaucoup plus intenses, ou pour des cibles trop minces, il est également possible que l'échantillon de silice soit perforé lors de l'expérience, comme observé par Michel *et al.* [120].

#### b. Endommagement en détente.

Comme tout matériau solide, la silice peut subir une rupture par écaillage conduisant à une éjection de matière sur la face opposée à celle où l'onde de choc a été générée. Le seuil de rupture en dynamique  $\sigma_R$  des verres à base de silice est dépendant de la pression de choc, comme illustré par Kanel *et al.* [110]. Par des mesures de vitesse de la face arrière, Rasorenov *et al.* [121] a observé qu'en-dessous de la HEL, la contrainte  $\sigma_R$  de la silice était au-dessus de 5,8 GPa, résultat également mis en évidence par Davis *et al.* [122]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la contrainte à rupture en statique mesurée entre 8 et 9 GPa sur des fibres optiques à température ambiante [87], ce

qui est cohérent car l'écaillage est indépendant des défauts de surface, la rupture intervenant à l'intérieur de la cible. Cependant, la contrainte à rupture d'un matériau est dépendante du taux de déformation [91]. La comparaison entre les deux valeurs est donc limitée.

#### IV. Installations de choc laser.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous cherchons à solliciter le matériau avec des pressions de choc et des vitesses de déformation suffisamment élevées pour provoquer soit de la densification permanente soit de l'endommagement dans les échantillons choqués. Afin de répondre à ces problématiques, nous avons utilisé deux installations : le générateur de chocs laser transportable (GCLT) du CEA/DAM/DIF, et la plateforme ELFIE (équipement laser de fortes intensités et énergie) du LULI (laboratoire d'utilisation des lasers intenses) de l'école polytechnique. Dans cette partie, nous présenterons les caractéristiques de ces installations.

##### 1. Le Générateur de Chocs Laser Transportable (GCLT).

Le GCLT est une installation utilisant comme source laser un laser Nd:YAG de Quantel générant des impulsions à la longueur d'onde de 1064 nm, d'une durée modulable (5 ns-100 ns) et dont l'énergie peut atteindre 30 J. Le profil temporel des impulsions est pilotable par l'utilisateur, et l'homogénéité spatiale de la tache focale est obtenue par l'utilisation de lames de phases. Les lames de phases disponibles permettent de faire varier le diamètre de la tache entre  $\phi = 1$  mm,  $\phi = 2,2$  mm ou  $\phi = 3,2$  mm. Lors de l'expérience, l'échantillon est placé dans une chambre à vide pour éviter le claquage du laser dans l'air (absorption de l'énergie laser par l'air). Le faisceau du laser de choc passe par la lame de phase puis entre dans l'enceinte à travers un hublot. Il est alors focalisé par une lentille, protégée par une lame anti-éclats, avant d'impacter la cible (figure 46). En pratique, cette installation a été employée pour étudier le domaine élastique.

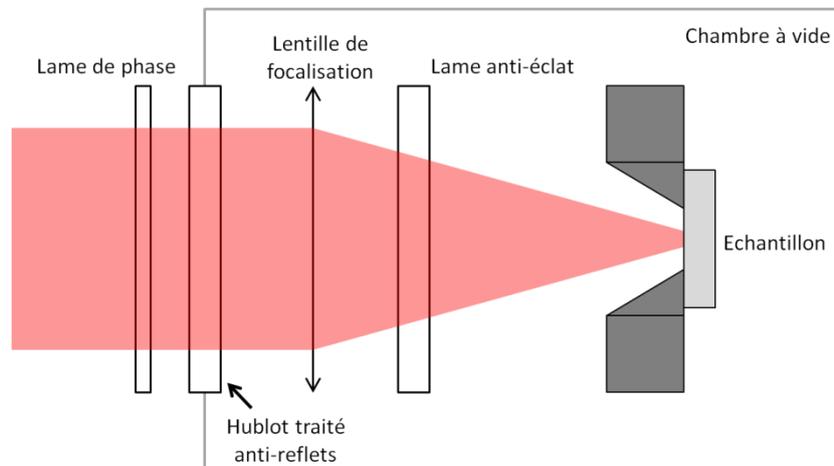


Figure 46. Aperçu du chemin optique du laser de choc de l'installation GCLT à l'intérieur de la chambre à vide.

##### 2. L'installation ELFIE du Laboratoire d'Utilisation des Lasers Intenses (LULI).

Dans le cadre de ces travaux, l'installation ELFIE a été utilisée pour générer des chocs de pression plus élevée pour des temps de maintien plus courts qu'avec le GCLT. Cette installation dispose d'un système laser titane : saphir/verres, de longueur d'onde 1057 nm. Deux faisceaux ultra-intenses sont disponibles : un faisceau comprimé temporellement sous vide pouvant délivrer jusqu'à 20 J en 350 fs (que l'on appellera par la suite faisceau fs), et un faisceau non comprimé pouvant délivrer environ 60 J en 600 ps (que l'on appellera par la suite faisceau ps). Le taux de répétition est d'un tir toutes les 20 minutes. Les deux impulsions ne peuvent pas être utilisées en même temps, car il est nécessaire de changer complètement la configuration de l'expérience pour passer de l'une à l'autre. L'échantillon est placé sur un porte-cible, lui-même placé dans une enceinte à vide dans laquelle se déroule l'expérience. Comme pour le GCLT, la tache focale du laser de choc sur la cible est réglée en

décalant certains éléments optiques. Dans nos expériences, elle était typiquement comprise entre 1,5 et 3 mm de diamètre. Le faisceau fs sort du compresseur sous vide et transite jusqu'à l'enceinte de tir également sous vide. Il est renvoyé vers la cible par un système composé d'un miroir plan et d'un miroir parabolique permettant en même temps la focalisation du faisceau. Le faisceau ps entre dans la chambre à vide par un des hublots de l'enceinte. Aucune lame de phase n'est utilisée, ce qui peut alors provoquer l'apparition d'inhomogénéités sur la répartition d'énergie de la tache laser. Une boucle de contrôle permet d'ajuster un miroir déformable, ce qui permet de lisser la répartition d'énergie. Le faisceau impacte l'échantillon sur sa face avant au même endroit dans chaque configuration, ce qui permet de ne pas changer la disposition du porte-cible et des diagnostics entre les deux configurations laser (figure 47).

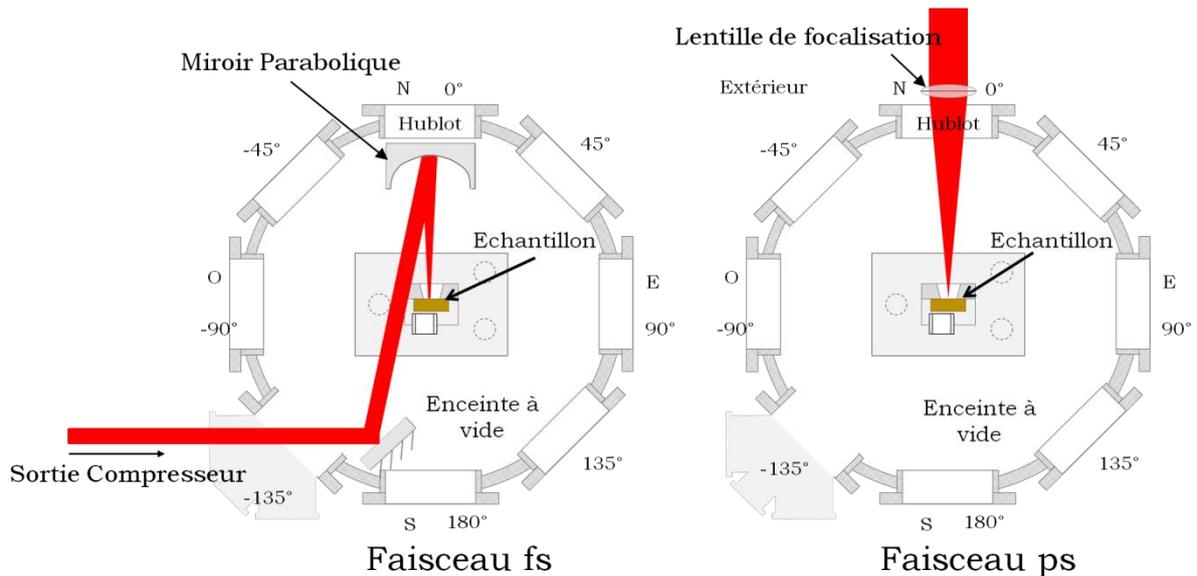


Figure 47. Schéma de l'enceinte à vide de l'installation ELFIE et du trajet du faisceau laser en fonction du type de faisceau disponible.

## V. Diagnostics in situ.

Ces expériences de choc peuvent être instrumentées de manière à effectuer des mesures in situ résolues en temps. Un choc est un événement très bref, les diagnostics utilisés doivent donc être capables d'effectuer des mesures exploitables sur une fenêtre temporelle de quelques nanosecondes ou moins. Dans la partie qui suit, nous allons aborder les principaux diagnostics utilisés lors des expériences de choc laser réalisés dans cette thèse. Ces techniques font appel à l'utilisation de caméras rapides éclairées par des lasers. Leur principal objectif est d'obtenir des mesures permettant de définir les variables d'état du système  $P$ ,  $\rho$ ,  $E$ ,  $D$ ,  $u$ , reliées par les équations de conservation (12) - (14) et l'équation de fermeture (16). Il nous faut ainsi en mesurer au moins deux pour pouvoir fermer le système. Parmi les cinq variables, seule l'énergie interne ne peut être mesurée directement. Les autres paramètres peuvent théoriquement être mesurés mais des limites techniques (mesure intrusive par le biais de jauges), font que seules les mesures de la célérité du choc  $D$  et de la vitesse de la matière  $u$ , ont été entreprises.

### 1. Mesure de la célérité du choc ( $D$ ) par visualisation transverse.

La célérité de l'onde est généralement mesurée à l'aide d'une marche calibrée sur la face arrière de l'échantillon [123]. Ce procédé repose sur la mesure de l'intervalle de temps de propagation de l'onde de choc entre la mise en vitesse du pied de marche et celle du haut de la marche. Il est alors possible de calculer la célérité de l'onde de choc. Le principal problème de cette technique est que les échantillons doivent être suffisamment fins et le choc suffisamment soutenu pour que l'effet de l'amortissement hydrodynamique reste négligeable. C'est à dire que la pression de choc ne diminue pas avant que l'onde n'atteigne la face arrière. La mesure serait alors faussée car la célérité du choc ne

serait pas constante sur l'intervalle de temps de mesure. La faible durée des impulsions de l'installation ELFIE fait que l'emploi de cette méthode nécessiterait des échantillons de silice de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, ce qui reste compliqué à réaliser. Les verres sont des matériaux transparents, nous avons donc contourné ce problème en mesurant la célérité de l'onde de choc par visualisation transverse. Dans le cas des matériaux transparents, l'utilisation d'une caméra pour filmer la tranche de l'échantillon permet de repérer l'onde de choc se propageant dans le matériau par ombroscopie [124], [125]. En effet, le choc, qui est une discontinuité de pression, entraîne une variation locale de l'indice de réfraction du verre qui peut être détectée optiquement. Il est ainsi possible de repérer la position de l'onde de choc dans le matériau au cours de sa propagation, comme le montre la figure 48. De ce fait il suffit de connaître le grossissement et la différence de temps entre deux images où l'onde de choc est visible pour calculer sa célérité. Il faut cependant garder en mémoire que pour que la mesure de la célérité de choc soit correcte, il faut que celle-ci soit constante entre les deux clichés.

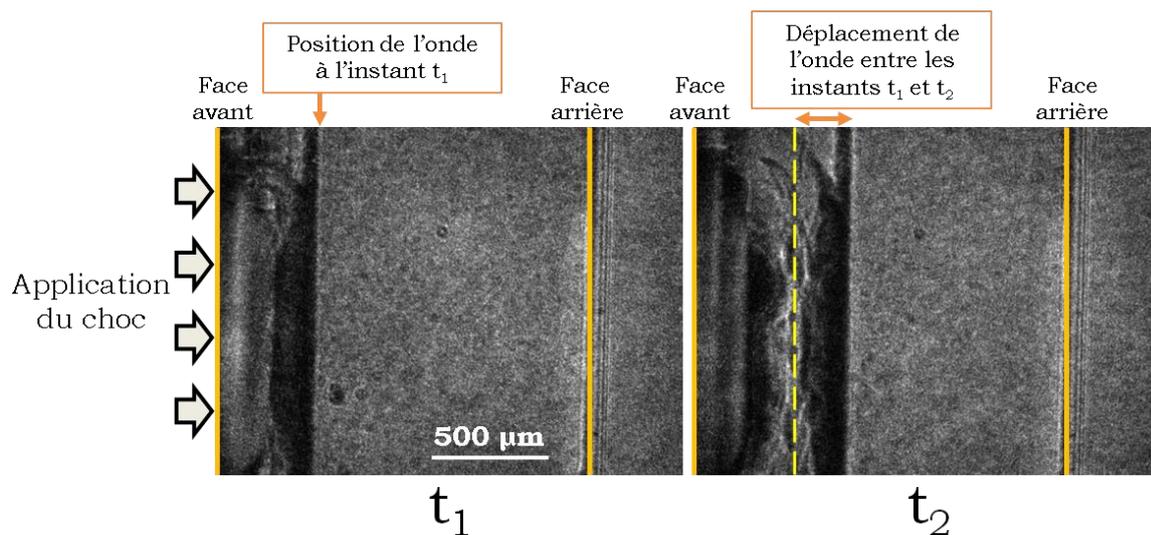


Figure 48. Illustration de l'application de la visualisation transverse pour observer le passage de l'onde de choc. Les temps  $t_1$  et  $t_2$  sont connus. Il est donc possible de calculer la célérité de l'onde entre les images en connaissant le grossissement.

En pratique, ce procédé est mis en place en éclairant la tranche de l'échantillon par un laser continu de faible puissance (1 W). Le faisceau, au sortir de la tranche, passe par un système optique afocal afin d'obtenir un grossissement suffisant, avant d'entrer dans l'objectif de la caméra. Les caméras employées doivent être capables d'avoir un temps d'exposition de quelques ns seulement, en raison de la rapidité de propagation des ondes de choc. Dans cette thèse, deux types de caméras différentes sont utilisées pour faire des mesures d'ombroscopie par visualisation transverse. Le premier type est une caméra ICCD 4Picos de Stanford Computer Optics. La durée minimale entre deux expositions est de 500 ns ce qui est trop long pour observer correctement la propagation de l'onde de choc. Deux caméras sont donc placées ensemble, et le faisceau issu du système afocal est séparé en deux pour que les deux caméras le voient. Elles sont ensuite déclenchées à quelques dizaines de ns d'écart l'une de l'autre (typiquement 50 ns), afin d'obtenir deux images dont l'espacement dans le temps est bien inférieur à 500 ns. L'autre type de caméra utilisée est une caméra SimD, capable de prendre 16 images par tir, avec un intervalle libre entre les huit premières images. Nous avons utilisé dans les deux cas des temps d'acquisition variant entre 1 et 5 ns afin d'avoir une image suffisamment contrastée et nettes pour déterminer la position de l'onde de choc tout en limitant au maximum le mouvement de l'onde pendant la durée de la prise d'image.

## 2. Mesure de la vitesse matérielle ( $u$ ) en face avant par Vélocimétrie.

La mesure de la vitesse matérielle  $u$  par une technique d'interférométrie laser non intrusive est un procédé classiquement employé dans les expériences de choc. Deux dispositifs peuvent être employés : le VISAR (Velocimetry Interferometer System for Any Reflector) [126] et la vélocimétrie

hétérodyne (VH), également appelée en anglais photonic doppler velocimetry (PDV) ou heterodyne velocimetry (HV) [127], [128]. Ces techniques sont traditionnellement employées pour mesurer la vitesse de la face arrière de la cible. Cependant, du fait de la transparence de la silice, il est possible de mesurer la vitesse de la face avant, dès la formation du choc, celui-ci n'étant alors pas affecté par l'amortissement hydrodynamique. Le VISAR et la VH donnent accès à la vitesse matérielle  $u$  en face avant avec une résolution temporelle de l'ordre de 1 ns qui permet de suivre la formation du choc et son amortissement.

#### a. Le VISAR

Le principe du VISAR est d'éclairer la surface ciblée avec un laser, dont la fréquence est décalée par effet Doppler lors de sa mise en mouvement. D'après cet effet, si la surface bouge à une vitesse  $v(t)$ , la lumière réfléchiée par cette surface subit des variations de fréquence proportionnelles à  $v(t)$ . On emploie alors un interféromètre de Michelson pour remonter à ce décalage, et pouvoir ainsi déterminer la vitesse. Dans nos expériences, l'interface Al/SiO<sub>2</sub> de l'échantillon est éclairée par un laser continu Verdi de longueur d'onde 532 nm. Ce laser est focalisé au point de mesure (typiquement une tache de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre), et la lumière réfléchiée par la cible est alors collectée et injectée dans le dispositif VISAR (voir figure 49).

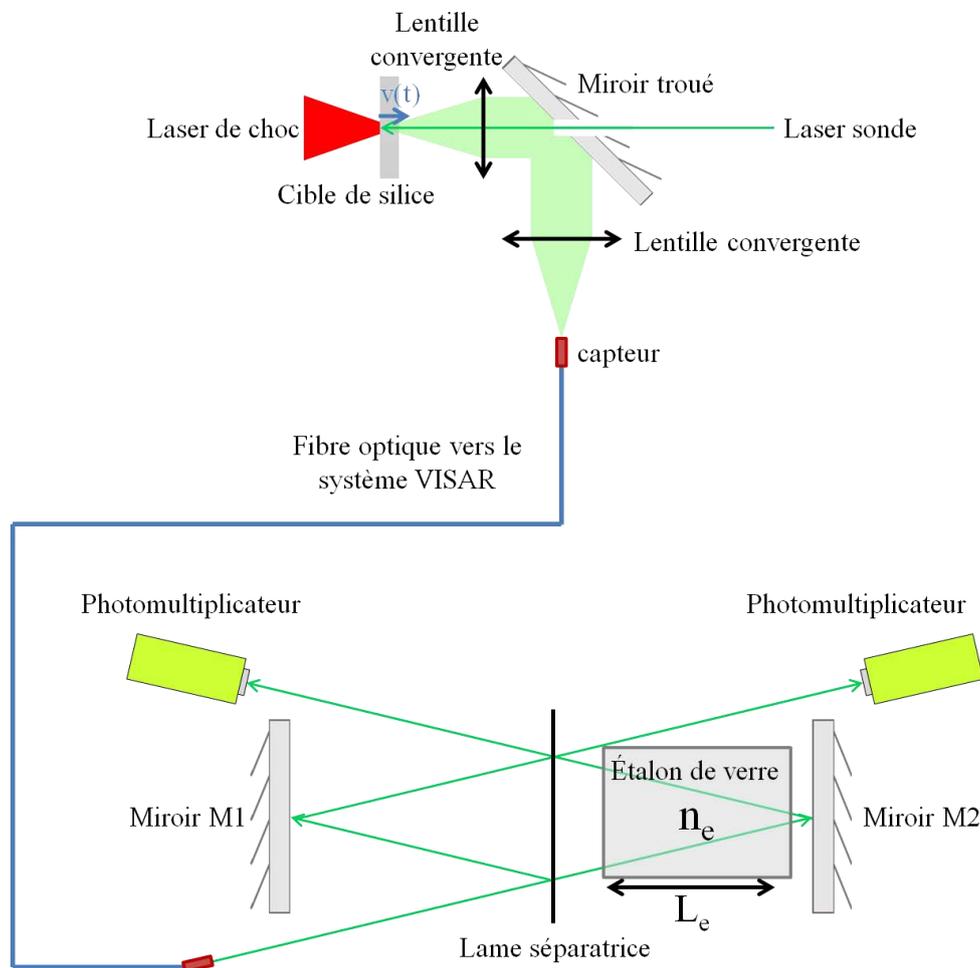


Figure 49. Schéma optique simplifié du système VISAR.

Le signal d'entrée passe ensuite par une lame séparatrice. Une partie du faisceau est alors envoyée vers le miroir M1 dans la branche de référence, tandis que l'autre passe dans la branche à retard. Initialement, les deux branches sont de même longueur géométrique. Cependant, la branche à retard comporte un étalon de verre (de longueur  $L_e$ ) qui sert à augmenter la distance parcourue par la

lumière. On utilise alors la technique de "compensation de champs" en déplaçant le miroir M2 d'une distance L [126].

$$L = L_e \left(1 - \frac{1}{n_e}\right)$$

La différence de chemin optique entre les deux branches correspond au temps  $\tau_e$  :

$$\tau_e = \frac{2L_e}{c} \left(n_e - \frac{1}{n_e}\right)$$

Initialement, lorsque la surface sondée est immobile, le déphasage entre le faisceau de référence et le faisceau retardé est de :

$$\varphi(t_0) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left(n_{e0} - \frac{1}{n_{e0}}\right) 2L_e$$

Lorsque la surface sondée se met en mouvement (à l'instant t), sa variation de vitesse génère une modification de la longueur d'onde de la lumière diffusée par effet Doppler.  $\Delta\lambda = \lambda(t) - \lambda_0$  est l'écart entre le faisceau incident et la lumière diffusée.

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda(t) - \lambda_0}{\lambda_0} = -\frac{2v(t)}{c}$$

Où  $v(t)$  est la vitesse de la surface sondée et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide. On peut aussi exprimer le déphasage à cet instant t qui peut être exprimé comme suit :

$$\varphi(t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} v(t) 2\tau_e (1 + \beta) + \varphi(t_0)$$

Où  $\beta$  est le facteur de corrélation de l'indice optique de l'étalon résultant du changement de longueur d'onde du faisceau sonde. Il est de l'ordre de  $10^{-2}$ , et peut être négligé devant les autres termes. On peut donc exprimer la vitesse de la surface sondée par l'expression :

$$v(t) = \frac{\lambda_0}{2\tau_e} * \frac{\varphi(t) - \varphi(t_0)}{2\pi} = K \frac{\varphi(t) - \varphi(t_0)}{2\pi} \quad (24)$$

On appelle  $K = \frac{\lambda_0}{2\tau_e}$  le facteur de frange. Il est dépendant du choix de l'étalon de verre choisi par l'utilisateur dans la branche à retard.

On superpose alors la branche de référence (de longueur d'onde  $\lambda(t)$ ) et la branche à retard (de longueur d'onde  $\lambda(t - \tau_e)$ ) pour produire des interférences au niveau de la lame séparatrice. La combinaison de ces signaux, captés par des photomultiplicateurs, fournit la variation du déphasage  $\varphi(t)$ . Il est alors déterminé à  $2\pi$  près, et la vitesse est déterminée par l'équation (24), avec une incertitude de  $nK$ ,  $n \in \mathbb{N}$ . C'est ce qu'on appelle les "sauts de franges", et c'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'avoir au préalable une idée de la vitesse que l'on souhaite mesurer. Cela constitue une des limites du VISAR. Une autre chose à prendre en compte est que la tâche focale du laser sonde est généralement plus petite que la surface mise en vitesse. Si on cherche à mesurer la vitesse d'une surface bien plus large, il faut alors faire l'hypothèse que celle-ci se déplace à une vitesse homogène. La résolution temporelle du VISAR est limitée par le temps de réponse des photomultiplicateurs, et est généralement de l'ordre de la ns.

## b. La Vélométrie Hétérodyne (VH)

La vélocimétrie hétérodyne (VH) [127], [128] est une technique qui consiste à mesurer déplacement de la surface et d'en déduire la vitesse par dérivation. Le faisceau d'un laser continu (de longueur d'onde  $\lambda = 1550$  nm et de flux égal à 200 mW), de fréquence  $F_0$  et de pulsation  $\omega_0 = 2\pi F_0$  est séparé en deux parties. L'une sert de référence et n'est pas modifiée, alors que l'autre sert de faisceau sonde et est focalisée sur la surface dont on souhaite mesurer le déplacement, puis sera réfléchi par cette même surface dans la fibre d'injection (voir figure 50). Lorsque la surface se met en mouvement, le rayonnement réfléchi a une fréquence  $F(t)$  due à l'effet Doppler. Cependant, dans le repère de l'onde lumineuse du faisceau sonde, cette onde conserve sa fréquence  $F_0$  car l'effet Doppler ne modifie alors pas sa fréquence.

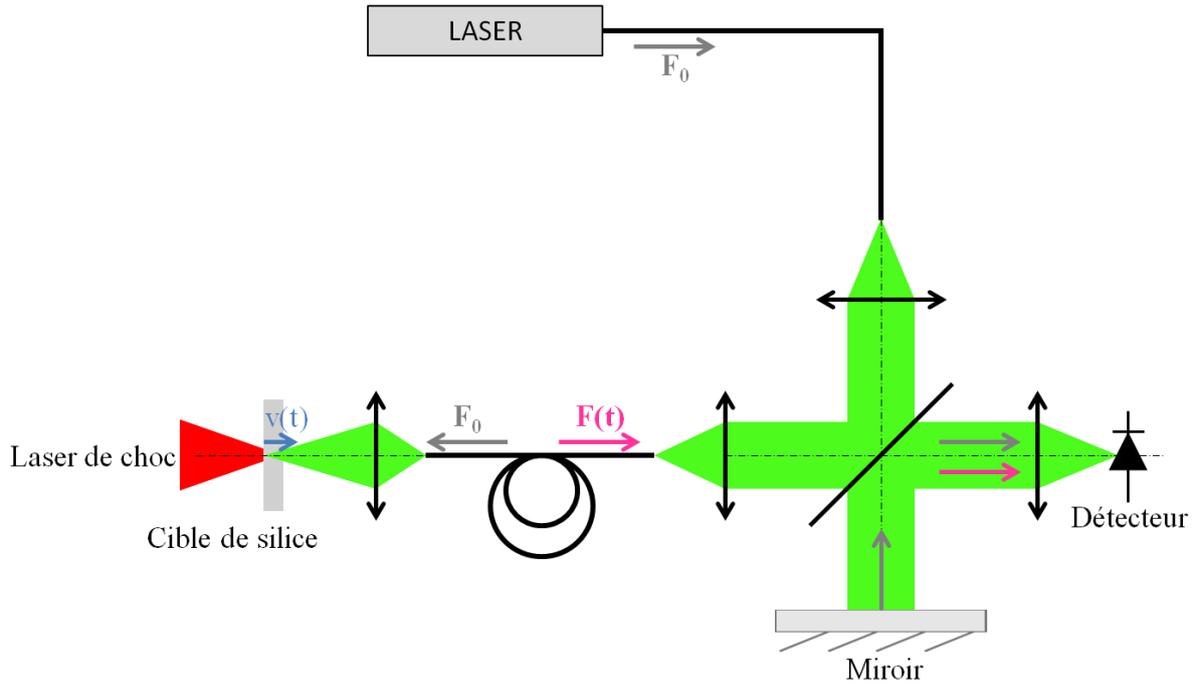


Figure 50. Schéma optique simplifié de la VH.

La figure 51 représente sur un diagramme  $x-t$  le trajet des faisceaux sonde et référence (appelés respectivement  $z(t)$  et  $y(t)$ ). Ils sont initiés à la position 0, correspondant à la source laser, qui est éloignée de la surface cible d'une distance valant initialement  $L_0$ . Au milieu de la distance source-surface se trouve un détecteur immobile sur lequel viennent interférer le faisceau sonde réfléchi et le faisceau de référence. Le faisceau sonde est émis par la source à l'instant  $t = 0$ , va à la célérité de la lumière  $c$ , et atteint la cible dont le déplacement est  $x(t)$  à l'instant  $t_1 = \frac{L_0 - x(t)}{c}$ . Il est ensuite réfléchi pour arriver sur le détecteur à l'instant  $t_2 = \frac{\frac{3}{2}L_0 - 2x(t)}{c}$ . L'onde de référence qui atteint le détecteur au même instant est émise au temps  $t'_0 = \frac{L_0 - 2x(t)}{c}$ . On peut ainsi exprimer les amplitudes de ces deux ondes par les équations (25) et (26).

Faisceau sonde :

$$z(t) = z_0 \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (25)$$

Faisceau de référence :

$$y(t) = y_0 \cos\left(\omega_0 \left(t + \frac{L_0 - 2x(t)}{c}\right) + \phi\right) \quad (26)$$

Car le déphasage entre les deux faisceaux est de  $\frac{L_0 - 2x(t)}{c}$ .

Le détecteur est sensible à l'intensité lumineuse de la combinaison des deux faisceaux, nommée  $I(t)$ , qui est le carré de la somme des deux amplitudes, et donné par l'équation (27).

$$I(t) = (z(t) + y(t))^2 = 1 + \cos\left(2 * \frac{2\pi}{\lambda_0} x(t)\right) \quad (27)$$

Où  $x(t)$  peut s'exprimer en fonction de la vitesse de la surface sondée comme  $x(t) = \int_0^t v(u)du$ .

Si on suppose que la vitesse est constante sur l'intervalle de temps compris entre 0 et  $t$ , alors on peut exprimer l'équation (27) sous la forme de l'équation (28).

$$I(t) = 1 + \cos\left(2 * \frac{2\pi}{\lambda_0} v(t) * t\right) \quad (28)$$

La vitesse de la surface sondée  $v$  est alors proportionnelle à la fréquence du signal de référence  $F_0$ . On peut alors déterminer la vitesse  $v$  par une transformée de Fourier dans une fenêtre glissante dans laquelle on considère que la vitesse est constante.

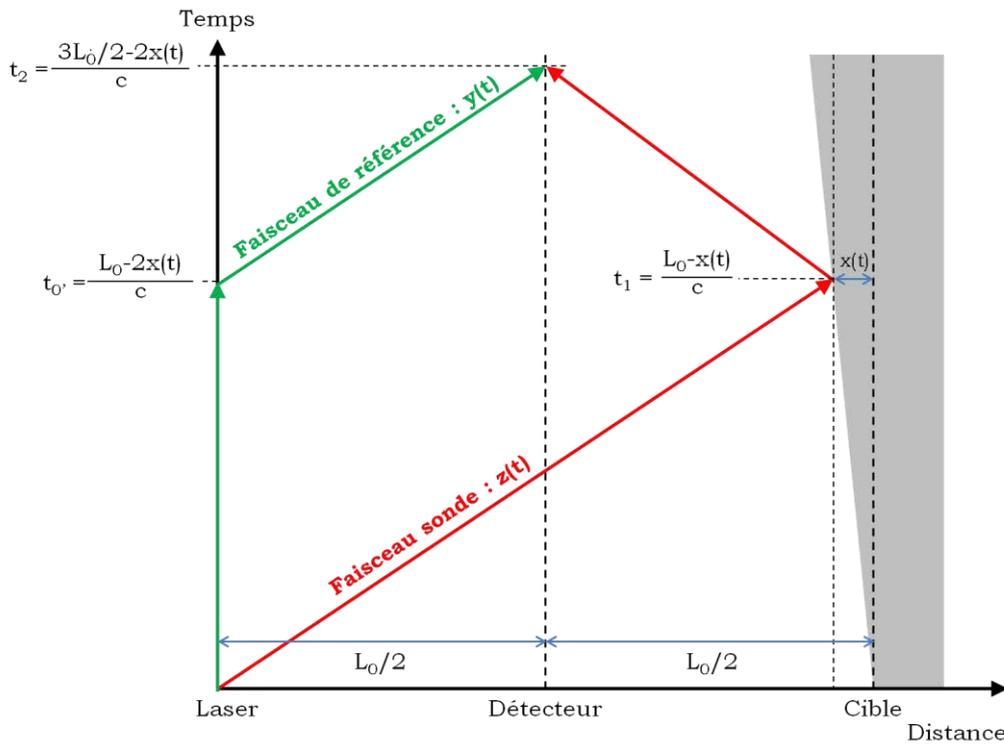


Figure 51. Représentation dans un diagramme  $x-t$  du faisceau sonde et du faisceau de référence de la VH.

Il est possible que plusieurs objets se déplaçant à plusieurs vitesses différentes soient présents dans le champ de mesure. Dans ce cas, la transformée de Fourier fournit plusieurs fréquences associées à ces vitesses. En pratique, la transformée de Fourier balaie le signal et détermine le spectre de fréquences qui la compose. Chaque fréquence mesurée correspond donc à une vitesse.

Ces deux techniques ont été utilisées individuellement dans les campagnes d'essai réalisées sur les installations laser GCLT et ELFIE.

## VI. Vue globale du montage de choc.

Le montage théorique, représenté sur la figure 52, correspond à celui utilisée lors de nos expériences. L'échantillon, monté sur un porte-cible, est installé de façon à ce que la face couverte d'aluminium soit exposée à l'impulsion du laser de choc. La caméra rapide utilisée pour l'ombroscopie est placée sur son flanc, orientée dans l'axe défini par la normale aux deux tranches polies. Son objectif est éclairé par un laser continu qui traverse ces deux tranches. Un système afocal constitué de deux lentilles ou achromats est installé entre l'échantillon et la caméra, de façon à avoir le grossissement désiré. Enfin, un troisième laser servant de faisceau sonde au VISAR ou à la VH arrive par la face arrière, et est orienté sur la face avant à travers l'échantillon grâce à la transparence de la silice.

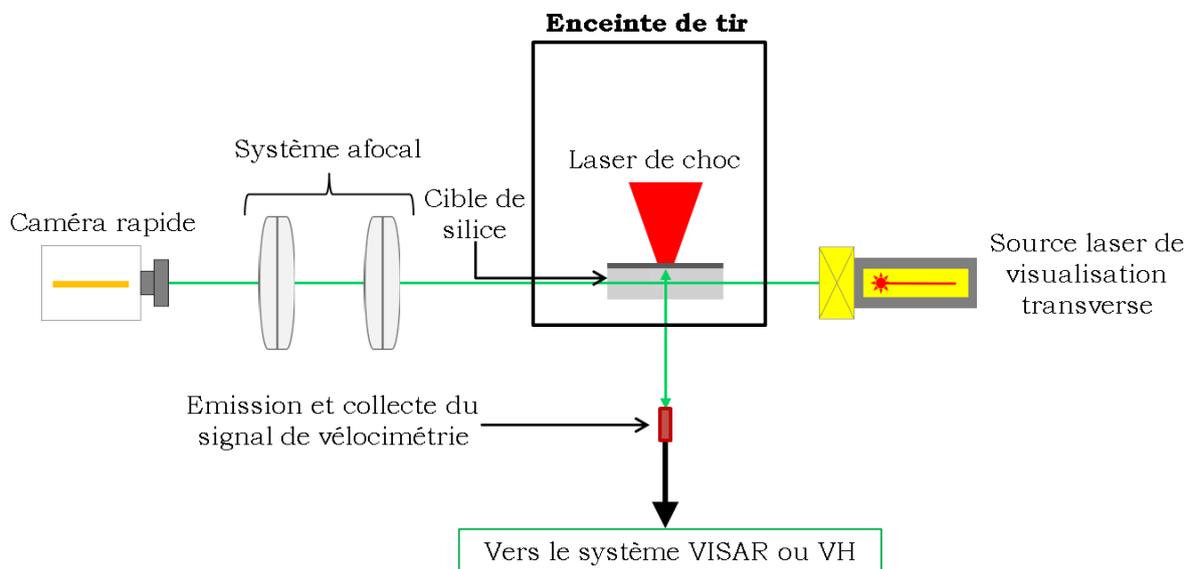


Figure 52. Vue d'ensemble du montage expérimental tel qu'il est imaginé théoriquement.

## VII. Préparation d'échantillons.

Les échantillons de silice utilisés lors de ces expériences doivent être compatibles avec les installations de tir et les diagnostics utilisés. En l'occurrence, les chambres de tir des installations GCLT et ELFIE ne permettent de tirer que sur des échantillons dont les longueurs et largeurs sont de l'ordre du centimètre et dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre. Les échantillons de silice utilisés (Spectrosil 2000) sont tronçonnés dans un barreau pour correspondre à ces dimensions. Typiquement, un échantillon est un parallélépipède, de longueur et de largeur de l'ordre de 10 mm et d'épaisseur comprise entre 1,5 et 3 mm. Il est en effet plus facile de travailler avec des épaisseurs de l'ordre du millimètre, car la fragilité du matériau rend des échantillons plus fins très délicats à préparer et à manipuler. De plus, les diagnostics *in situ* présentés à la partie V étant employés sur la face avant des échantillons, l'épaisseur de ces derniers n'a pas d'importance. Pour que les échantillons soient compatibles avec les diagnostics de visualisation transverse et de vélocimétrie en face avant, il est nécessaire que certaines surfaces soient polies pour que les faisceaux laser de mesure puissent traverser le matériau sans trop de pertes. Ce polissage est effectué jusqu'au micromètre, avec des disques de polissage diamantés et des disques en tissus recouverts d'une solution diamantée. Tout au

long du polissage les rayures sont limitées aux plus fines pour ne laisser qu'une surface la plus lisse possible, plane à 10  $\mu\text{m}$  près. Ce polissage est effectué sur quatre faces : deux tranches opposées et les deux faces les plus grandes. Enfin, la silice est transparente aux longueurs d'onde des lasers employés pour réaliser le choc. L'interaction laser-matière ne se fait donc pas forcément sur la surface de la face avant, et peut se produire à l'intérieur de l'échantillon. La surface choquée est donc non-contrôlée. Pour éviter cela, une fine couche d'aluminium (d'une quinzaine de micromètres d'épaisseur) est déposée par évaporation sur la face avant des échantillons. L'interaction laser-matière se fait donc sur cette couche. De cette façon, le choc est généré sur la surface, et non en-dessous. De plus on s'assure ainsi que le laser de choc ne traverse pas le matériau. Cela pourrait en effet impacter le chargement, et également endommager les équipements situés derrière. Comme mentionné dans le paragraphe II.3, l'interaction laser-matière est très bien connue sur l'aluminium. Enfin, la silice étant transparente aux longueurs d'onde des lasers employés pour réaliser le choc, il est nécessaire d'effectuer un dépôt d'aluminium par évaporation en face avant de l'échantillon de manière à contrôler l'interaction laser-matière et à la conserver dans ce dépôt (d'une épaisseur comprise entre quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres). De plus on s'assure ainsi que le matériau testé ne « voit » pas le laser de choc, ce qui pourrait modifier le chargement, le comportement du matériau testé et pourrait également endommager les équipements de mesures situés derrière. L'aluminium a été choisi car il présente une impédance acoustique très proche de celle de la silice, comme mentionné dans le paragraphe II.3. L'interaction laser-matière est également très bien connue sur l'aluminium.

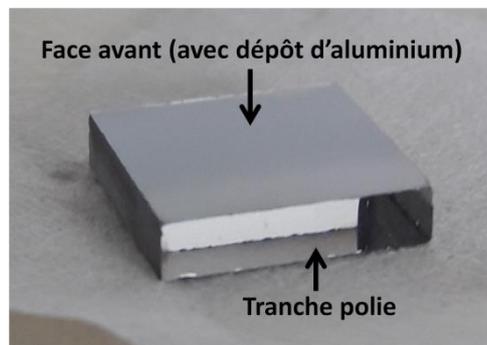


Figure 53. Photo d'un échantillon de silice poli et sur lequel la face avant a été recouverte d'aluminium.

## VIII. Diagnostics d'examen post-mortem.

Au cours de ce travail de thèse, il s'est avéré nécessaire d'effectuer des examens post-mortem des échantillons choqués. Ces examens sont motivés par la volonté de caractériser l'état du matériau après l'expérience de choc. En plus de la spectroscopie Raman (décrite au chapitre précédent), deux autres diagnostics principaux ont été utilisés : la microscopie optique et la micro-tomographie aux rayons X. Ces deux techniques sont employées pour étudier l'endommagement induit par le choc.

### 1. Microscopie optique.

Cet examen post-mortem a été effectué sur tous les échantillons après les tirs. L'appareil utilisé est un microscope Keyence VHX 5000, capable d'atteindre un grossissement de x200. Pour chaque échantillon, trois vues ont été réalisées : la face avant, la face arrière et la tranche. Ces examens ont permis de caractériser la taille de la zone affectée par le laser, ainsi que la présence ou non d'endommagement près des faces avant, arrières ou dans l'épaisseur. En revanche, cette technique ne permet pas de caractériser un endommagement complexe à l'intérieur de l'échantillon. C'est donc pour cela que nous nous sommes alors tournés vers la micro-tomographie.

### 2. Micro-Tomographie aux rayons X.

Les observations de micro-tomographie ont été effectuées sur un micro-tomographe Skyscan 1173 X-ray, disponible à la Virginia Commonwealth University. Elles ont été faites dans le but de

caractériser l'endommagement à l'intérieur des échantillons (uniquement pour ceux qui présentaient de l'endommagement interne). Les échantillons sont préalablement placés pendant 24h dans une solution de contraste, placée dans une enceinte à vide. Cette solution, composée de 15 grammes d'iodure de zinc, de 2,5 ml d'eau distillée, de 2,5 ml d'isopropanol et de 2,5 ml de solution de photo Kodak, est très sensible au rayonnement X. La solution pénètre alors dans les fissures, et permet ensuite une bien meilleure détection de ces dernières par le micro-tomographe. Celui-ci accumule une image pour chaque rotation de l'échantillon entre l'ensemble source/détecteur, images qui sont ensuite traitées pour reconstruire un ensemble de sections du matériau en 2D ou une visualisation en 3D.

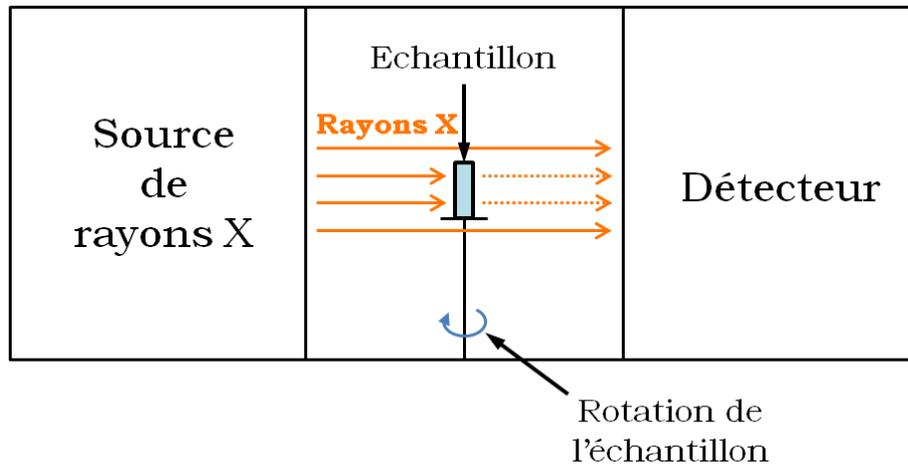


Figure 54. Illustration du fonctionnement du micro-tomographe aux rayons X. L'échantillon est placé devant le faisceau de rayons X entre la source et le détecteur. Il est mis en rotation autour de l'axe vertical, permettant de prendre des images sous plusieurs angles, qui seront ensuite reconstruites.

## Synthèse.

Dans une première partie, ce second chapitre a permis d'aborder la théorie des chocs, et en particulier ceux qui sont produits par laser. Nous avons abordé la façon dont se comporte un matériau lors du passage d'une onde de choc. Nous avons également présenté les principaux travaux relatifs au comportement de la silice sous choc, issus de la littérature. Cela a notamment mis en exergue le peu de données disponibles sur la question de la densification post-choc.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes attachés à décrire les moyens expérimentaux utilisés lors de cette thèse : générateurs de choc et instrumentations *in situ* associées. Ces dernières, composées de la visualisation transverse (permettant de mesurer la célérité de l'onde de choc) et de la vélocimétrie (pour mesurer la vitesse de la matière) doivent permettre la mesure de certaines variables d'état. Ces diagnostics *in situ* sont complétés par des mesures post-mortem (Raman, microscopie optique, micro-tomographie), dont l'objectif est de connaître l'état structural et la forme de l'endommagement.

Toutes ces techniques ont permis d'obtenir les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit.



# Chapitre 3. Domaine élastique.

## Introduction.

Dans ce troisième chapitre, nous abordons le comportement sous choc de la silice dans le domaine élastique. L'objectif est d'obtenir une validation du protocole expérimental des expériences de choc qui sera utilisé pour étudier le comportement à plus haute pression. D'autre part, les résultats obtenus serviront à valider les paramètres utilisés dans les simulations numériques par dynamique moléculaire.

## I. Protocole expérimental et traitement des résultats.

Une série d'expérience sur des échantillons de silice de forme rectangulaire (environ 10 mm de côté et 2 mm d'épaisseur) sur lesquels a été déposé une fine couche d'aluminium (quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) ont été menées sur l'installation GCLT du CEA. L'impulsion laser de longueur d'onde 1064 nm et de durée 10 ns est focalisée sur la face avant de la cible formant une tache d'un millimètre de diamètre. La répartition uniforme de l'énergie est réalisée par l'utilisation de lame de phase avant la focalisation de l'énergie. Afin de produire des chocs d'amplitude variable dans le domaine élastique de la silice, l'énergie est comprise entre 6,3 J à 17,6 J. Nous avons fait l'hypothèse que le choc était monodimensionnel au centre de la zone choquée pendant les premières dizaines de nanosecondes après l'impact laser.

### 1. Mesure de la vitesse matérielle à l'aide du VISAR.

Pour chaque tir, la vitesse matérielle caractéristique de l'état choqué est mesurée à l'interface entre le dépôt d'aluminium et la silice. Pour acquérir cette vitesse, un système VISAR (présenté dans le Chapitre 2. ) est utilisé. L'évolution de la vitesse issue de l'une de ces mesures (faite en l'occurrence lors d'un tir avec une énergie de 7,4 J) est présentée sur la figure 55. Une première mise en vitesse est visible entre 275 ns et 280 ns, suivie d'un palier à environ 50 m/s (nommé 'précurseur'). Ensuite, à partir de 290 ns le signal montre que la face avant subit une accélération brutale jusqu'à 200 m/s (nommée 'onde secondaire'). Sa vitesse atteint alors un pic, puis la détente ramène progressivement la vitesse de la face avant à 0. L'enchaînement précurseur - onde secondaire - détente est observé à chaque tir, mais la vitesse matérielle maximale atteintes derrière le précurseur et l'onde secondaire varient suivant l'énergie de l'impulsion laser.

Le précurseur est probablement dû à l'interaction laser matière et est indépendante du comportement de la silice. En effet, l'instabilité responsable du dédoublement de l'onde de choc conduisant à la formation d'un précurseur suivit d'une seconde onde de choc nécessite la propagation des ondes dans le matériau. Dans nos expériences, la mesure étant réalisée en face avant, il n'est pas possible d'observer le dédoublement des ondes dû au comportement de la silice. Dans le cas qui nous intéresse, la face avant subit deux mises en vitesse successives

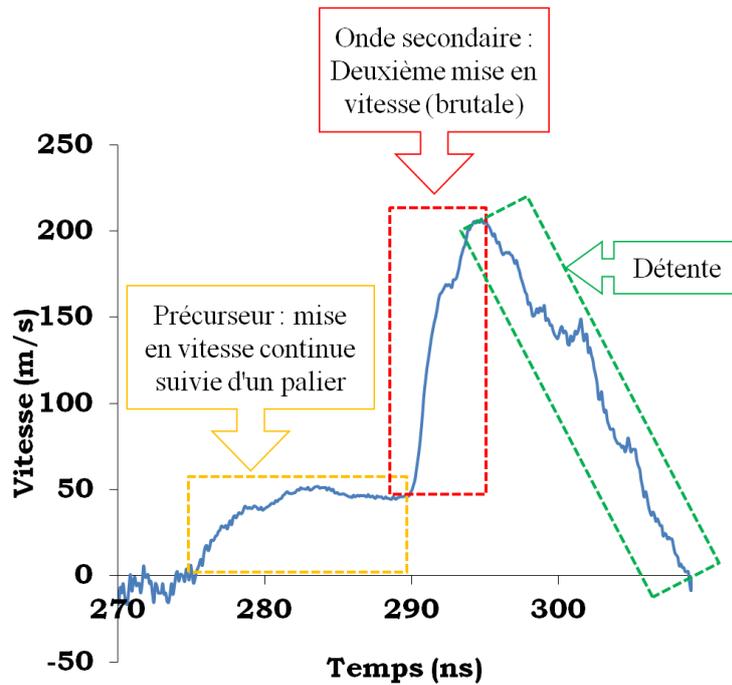


Figure 55. Mesure VISAR de la vitesse de la face avant d'un échantillon de silice soumis à un choc laser d'un flux surfacique de  $94,4 \text{ GW.cm}^{-2}$ .

## 2. Détermination de la célérité des ondes de choc par visualisation transverse.

Le dispositif de visualisation transverse est composé d'une source lumineuse monochromatique de longueur d'onde  $527 \text{ nm}$  et de deux caméras Stanford 4picos. La figure 56 présente les images obtenues avant le tir ( $0 \text{ ns}$ ) puis pendant la séquence de tir à  $25 \text{ ns}$  et  $75 \text{ ns}$  après le tir laser. Les clichés obtenus pendant le tir montrent la position de l'onde de choc dans la silice.

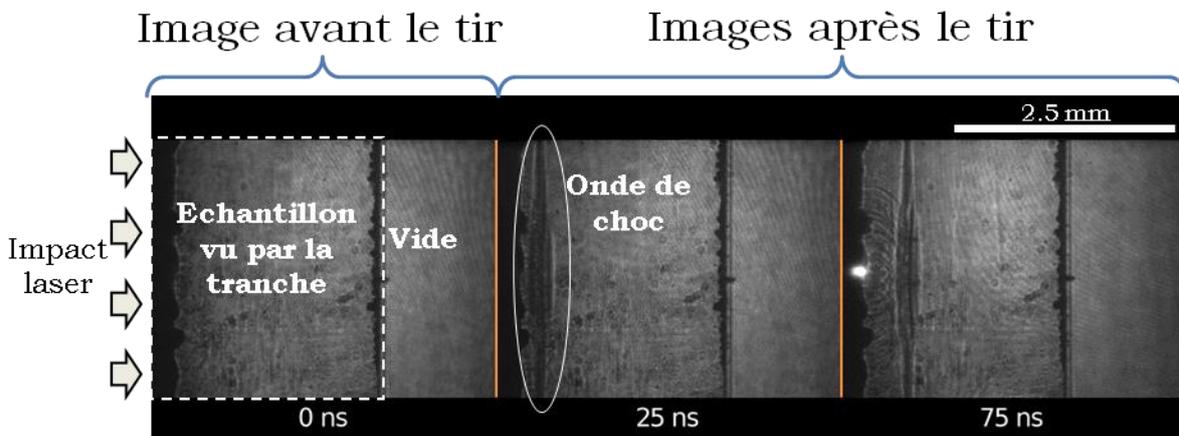


Figure 56. Images de visualisation transverse acquises à travers un échantillon de silice soumis à un choc laser de  $94,4 \text{ GW.cm}^{-2}$ . L'image à  $0 \text{ ns}$  est prise avant le tir, et deux images prises à  $25 \text{ ns}$  et  $75 \text{ ns}$  après le tir.

L'onde de choc est visible sur les images car le changement de propriétés du matériau provoqué par l'onde de choc modifie l'indice optique de la silice entre la zone non choquée et la zone derrière l'onde [129]. Ce phénomène est bien visible sur les images prises  $25 \text{ ns}$  et  $75 \text{ ns}$  après le tir laser de la figure 56. Pour déterminer la célérité de l'onde de choc incidente, nous nous focalisons sur ces deux images, sur lesquelles nous déterminons la distance parcourue par l'onde de choc.

### a. observations des ondes.

Sur ces images (dont l'une est détaillée dans la figure 57), l'avancée du front de choc dans le matériau est visible, mais également la présence de deux fronts d'onde, l'un derrière l'autre (flèches vertes et rouges sur la figure 57). Un zoom de ces deux fronts d'onde est présenté dans la figure 57 à droite. Le premier front est bombé vers l'avant, alors que l'autre est plus plan. Cela correspond aux deux mises en vitesses différentes visibles sur le signal VISAR, avec un précurseur qui amène la face avant à une vitesse faible et un second choc qui la ré-accélère.

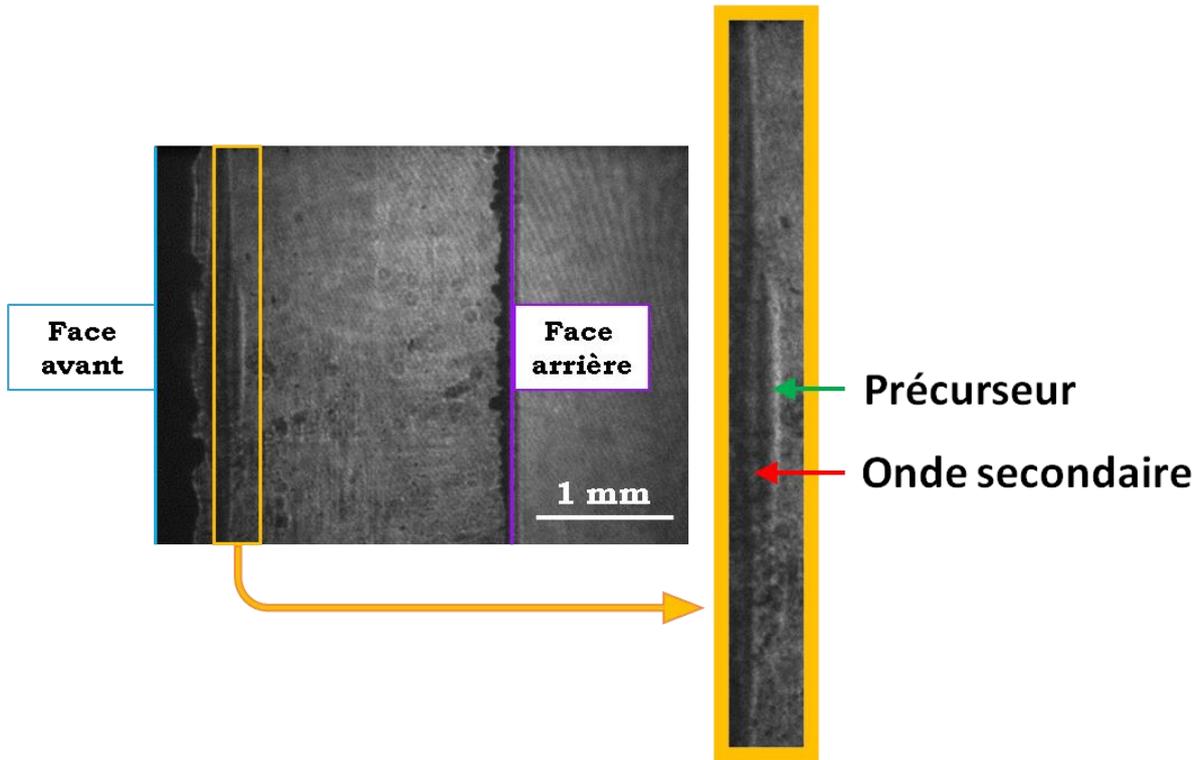


Figure 57. Zoom sur les deux fronts d'onde observés (précurseur et onde secondaire) dans les images de visualisation transverse de la campagne GCLT 2015.

La pression de choc calculée à l'aide des équation de Rankine-Hugoniot à partir de la détermination de la célérité de l'onde de choc et de la vitesse obtenue avec le VISAR est en dessous de la limite élastique dynamique de la littérature ( $HEL = 8,7 \text{ GPa}$  [96]).

### b. Protocole de détermination de la célérité des ondes de choc.

Grâce aux images obtenues avant le tir, les facteurs d'échelle associés à chacune des deux caméras (numérotées 1 et 2) sont connus, et permettent de déterminer la correspondance entre nombre de pixels et distance réelle en mm. Ces coefficients, notés  $f_1$  et  $f_2$ , valent respectivement 2,85 m/pixels et 2,89 m/pixels. Sur chaque image de visualisation transverse, on sélectionne un rectangle de pixels dans lequel les deux ondes sont planes (figure 58 a et b). Ensuite la moyenne du niveau de gris est calculée sur chaque colonne de pixels de ce rectangle, celle-ci correspondant à la luminosité moyenne du segment vertical. De cette façon il est possible de tracer le niveau de gris moyen en fonction de la position suivant l'axe horizontal exprimée en pixel dans ce rectangle (figure 58 c). Sur ce graphe, les positions des ondes et de la surface libre des échantillons correspondent aux variations du niveau de gris sur les profils tracés. Les images ayant été obtenues à l'aide de 2 camera, les positions des ondes sur les images ne peuvent pas être comparées directement, elles sont analysées par rapport à la surface libre qui reste immobile tant que les ondes n'ont pas traversées l'échantillon. Sur les images, on distingue le précurseur de l'onde secondaire. Nous appelons  $X_1$  et  $X_2$  la distance en pixel séparant la position de l'onde et de la surface libre pour les deux images successives. Pour différencier le

précurseur de l'onde secondaire, on appellera  $X_1$  et  $X_2$  les distances associées au précurseur, et  $X_1'$  et  $X_2'$  les distances associées à l'onde secondaire.

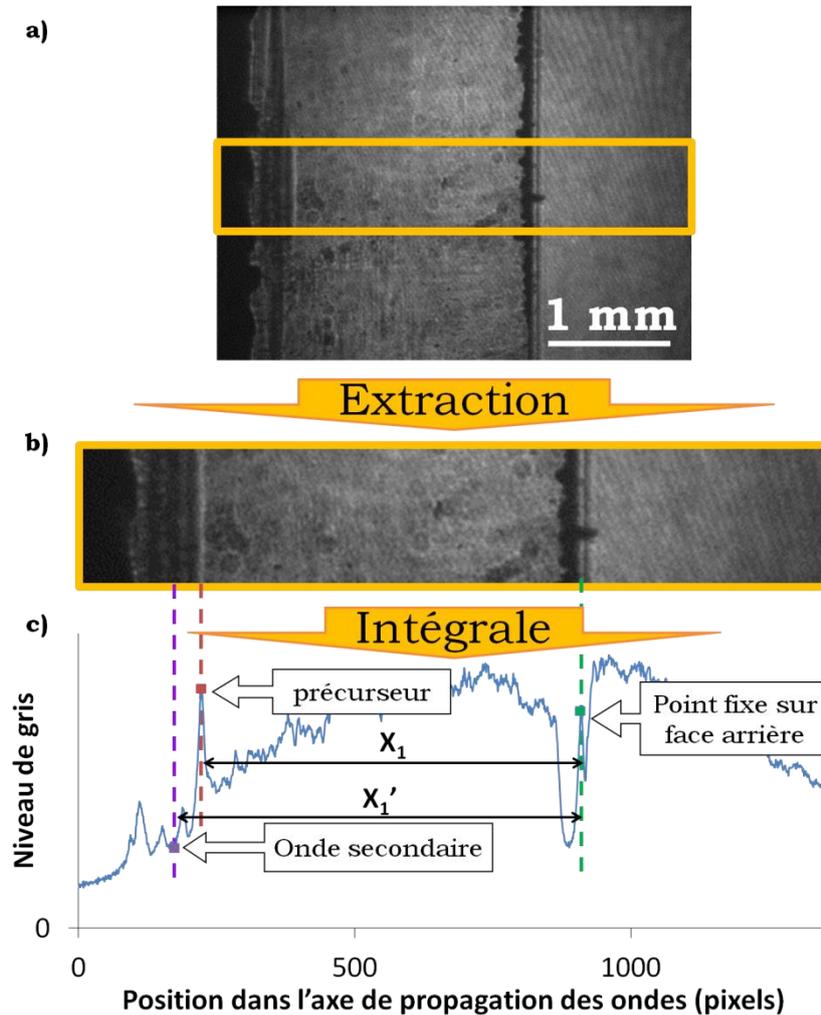


Figure 58. a) et b) Sélection d'un rectangle de pixels dans lequel les deux ondes sont planes sur l'image de visualisation transverse. c) Graphe de la luminosité en fonction de la position. Les positions des ondes et de la surface libre qui reste fixe entre les deux images sont identifiées par les marqueurs.

Connaissant la durée  $t$  entre les deux prises d'images (50 ns) la célérité du précurseur est donnée par la relation (29) :

$$D = \frac{(X_1 * f_1 - X_2 * f_2)}{t} \quad (29)$$

Avec  $X_1$  la distance en pixels entre le front du précurseur et le point fixe en face arrière sur l'image 1,  $X_2$  la distance entre le front du précurseur et le point fixe en face arrière sur l'image 2,  $f_1$  le facteur d'échelle sur l'image 1 et  $f_2$  le facteur d'échelle sur l'image 2.

De même pour l'onde secondaire, la célérité de l'onde est donnée par la relation (30) :

$$D' = \frac{(X_1' * f_1 - X_2' * f_2)}{t} \quad (30)$$

Avec  $X'_1$  la distance entre le front d'onde secondaire et le point fixe en face arrière sur l'image 1,  $X'_2$  la distance entre le front d'onde secondaire et le point fixe en face arrière sur l'image 2,  $f_1$  le facteur d'échelle sur l'image 1 et  $f_2$  le facteur d'échelle sur l'image 2.

L'hypothèse que le choc était monodimensionnel sur le domaine étudié se justifie car ces mesures ne sont faites que dans les premières dizaines de nanosecondes après l'impact. De ce fait, en considérant une célérité de l'onde d'environ 6,4 km/s (qui correspond à la célérité la plus élevée mesurée par ombroscopie), l'onde n'a parcouru qu'une distance maximale d'environ 480  $\mu\text{m}$  au cours des 75 ns espaçant le tir de la mesure. Cette valeur étant plus de deux fois inférieure au diamètre de la tache focale (1 mm), la partie centrale de l'onde de choc n'a pas encore été affectée par les effets issus du bord de la tache laser.

Numéro du tir	Energie laser (J)	D (m/s)	D'(m/s)
1	6,30	5677	5698
2	9,72	6411	5642
3	9,59	5739	5531
4	10,35	5692	6164
5	5,81	5646	5035
6	7,41	5866	5769
7	13,29	6018	6212
8	16,00	5709	5435
9	14,68	5867	5891

Tableau 9. Résultats de calcul de la célérité du précurseur D et celle de l'onde secondaire D' des expériences de choc laser réalisées sur l'installation GCLT.

### 3. Tracé des points de la courbe d'Hugoniot.

Les pressions induites par les chocs (précurseur et onde secondaire) sont déterminées en utilisant les relations de la conservation de la quantité de mouvement (31) et de la masse (32), écrites ci-dessous entre les états 0 et 1 :

$$p_1 - p_0 = \rho_0(D_{01}^a - u_0) * (u_1 - u_0) \quad (31)$$

$$\rho_0(D_{01}^a - u_0) = \rho_1(D_{01}^a - u_1) \quad (32)$$

Où p est la pression, u la vitesse matérielle, D la célérité absolue de l'onde de choc et  $\rho$  la masse volumique. L'indice 0 fait référence à l'état avant passage du choc et l'indice 1 fait référence à l'état choqué.

Etant donné la présence d'un précurseur avant le choc principal (onde secondaire), il est nécessaire de décomposer les calculs. On détermine donc le premier état 1 correspondant à l'état induit par le précurseur suivi par l'état 2 produit par le choc secondaire, soit  $D = D_{01}^a$  et  $D' = D_{12}^a$ . L'état initial de la cible correspond à l'état 0 pour lequel les paramètres d'état sont  $p_0 = 0 \text{ Pa}$  ;  $u_0 = 0 \text{ m/s}$  et  $\rho_0 = 2,2 \text{ g/cm}^3$ . A partir de la mesure de la célérité du précurseur  $D_{01}^a$  sur les clichés de visualisation transverse et de la vitesse matérielle  $u_1$  produite par ce précurseur, les équations de conservation permettent de déterminer  $p_1$  et  $\rho_1$ . Ensuite, les mesures de  $D_{12}^a$  et  $u_2$  permettent de déterminer  $p_2$  et  $\rho_2$ , dont les valeurs sont données sur le tableau 10 qui permettent de tracer la courbe d'Hugoniot dans les plans pression - vitesse matérielle et pression - masse volumique dans la figure 59.

Numéro du tir	$D_{01}^a$ (m/s)	$u_1$ (m/s)	$D_{12}^a$ (m/s)	$u_2$ (m/s)	$p_2$ (GPa)	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )
1	5677	82,4	5698	190,0	2,378	2,276
2	6411	65,5	5642	279,8	3,581	2,312
3	5739	52	5531	317,8	3,890	2,333
4	5692	26,4	6164	235,8	3,172	2,288
5	5646	58,7	5035	164,2	1,896	2,271
6	5866	45,8	5769	207,1	2,638	2,282
7	6018	105	6212	410,8	5,571	2,357
8	5709	14,4	5435	347,5	4,163	2,350
9	5867	104	5891	365,8	4,736	2,346

Tableau 10. Résultats de calcul de l'état choqué à partir des équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement.

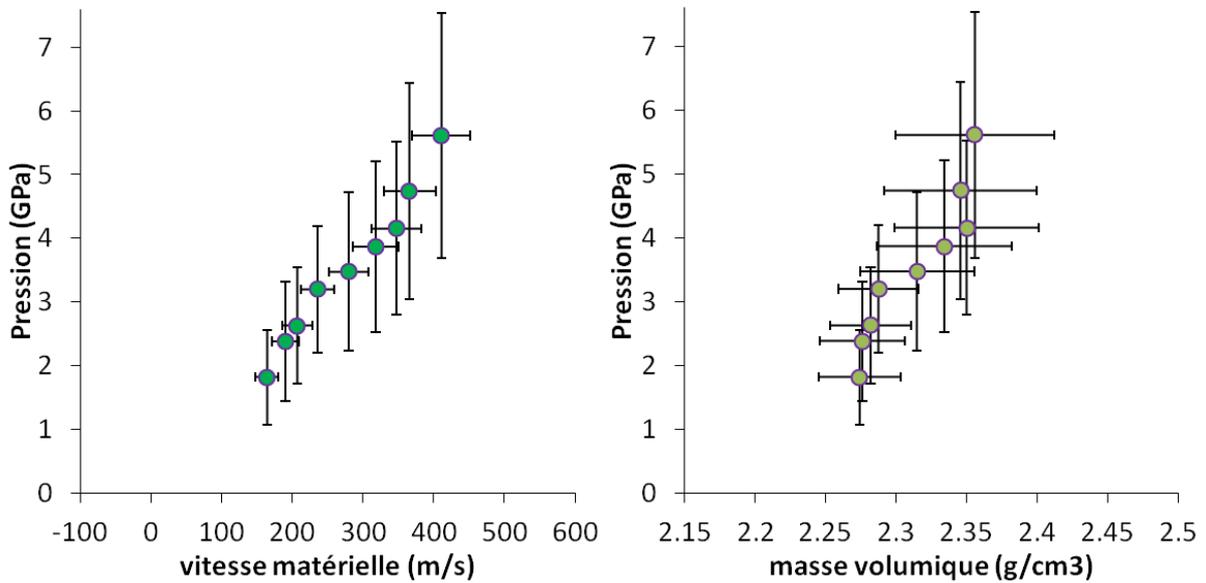


Figure 59. Points de la polaire de choc ( $p_2, u_2$  et  $\rho_2$ ) dans le plan ( $P, u$ ) et ( $P, \rho$ ) déterminés par expérience de choc laser sur l'installation GCLT. Les incertitudes sont calculées en considérant une erreur de 10 % sur les mesures de velocimétrie et en évaluant l'incertitude en pixels sur la détermination de la position de chaque front d'onde.

Les incertitudes sur  $p_2$  et  $\rho_2$  sont calculées en propageant les incertitudes sur la mesure de la vitesse matérielle et celle de la célérité de l'onde de choc. Comme  $p_0 = 0$  et  $u_0 = 0$ , alors il est possible d'écrire que  $p_1 = \rho_0 D_{01}^a * u_1$  et  $\rho_1 = \rho_0 D_{01}^a / (D_{01}^a - u_1)$  à partir des équations (31) et (32) écrites entre les états 0 et 1. On peut donc en déduire l'incertitudes de la pression et de la masse volumique dans l'état 1 :

$$\Delta p_1 = \left| \frac{\partial p_1}{\partial D_{01}^a} \right| \Delta D_{01}^a + \left| \frac{\partial p_1}{\partial u_1} \right| \Delta u_1 = |\rho_0 u_1| \Delta D_{01}^a + |\rho_0 D_{01}^a| \Delta u_1 \quad (33)$$

$$\Delta \rho_1 = \left| \frac{\partial \rho_1}{\partial D_{01}^a} \right| \Delta D_{01}^a + \left| \frac{\partial \rho_1}{\partial u_1} \right| \Delta u_1 = \left| \frac{\rho_0 u_1}{(D_{01}^a - u_1)^2} \right| \Delta D_{01}^a + \left| \frac{\rho_0 D_{01}^a}{(D_{01}^a - u_1)^2} \right| \Delta u_1 \quad (34)$$

Ces incertitudes sont données en fonction de  $\Delta D_{01}^a$  et  $\Delta u_1$ . L'incertitude de la mesure de vitesse par VISAR est typiquement comprise entre quelques pourcents et 10 % [130]. Pour la majorer, nous considérerons que sa valeur est de 10 %, soit  $\Delta u_1 = u_1/10$  (et de même pour  $u_2$ ). Concernant  $\Delta D_{01}^a$ , il est possible de la calculer à partir des équations (29) et (30).

$$\Delta D_{01}^a = \left| \frac{\partial D_{01}^a}{\partial X_1} \right| \Delta X_1 + \left| \frac{\partial D_{01}^a}{\partial X_2} \right| \Delta X_2 + \left| \frac{\partial D_{01}^a}{\partial t} \right| \Delta t = \left| \frac{f_1}{t} \right| \Delta X_1 + \left| \frac{f_2}{t} \right| \Delta X_2 + \left| \frac{X_1 f_1 - X_2 f_2}{t^2} \right| \Delta t \quad (35)$$

La largeur en pixels du front des ondes de choc sur les clichés de visualisation transverse est de 10 pixels, soit  $\Delta X_1 = \Delta X_2 = 10$  px. Ensuite, la mesure de  $\Delta t$  se fait à partir des signaux d'activation des caméras de visualisation transverse. Ces signaux, montrés sur la figure 60, prennent la forme de deux impulsions (une par caméra) qui correspondent au moment où la caméra prend une image. Pour mesurer le temps entre ces deux signaux on mesure l'écart temporel entre le moment où chacune de ces impulsions atteint sa largeur à mi-hauteur. La valeur de l'incertitude  $\Delta t$  est considérée comme étant la valeur absolue de la différence entre l'écart initial de 50 ns considéré et l'écart mesuré par cette technique, comme indiqué sur la figure 60. Il sera considéré que  $\Delta D_{01}^a = \Delta D_{12}^a$  du fait de leur technique de mesure identique.

En utilisant les équations (31) et (32) mais cette fois écrites entre les états 1 et 2, il est possible d'exprimer les incertitudes sur  $p_2$  et  $\rho_2$  à partir de  $\Delta p_1$ ,  $\Delta \rho_1$ ,  $\Delta D_{12}^a$  et  $\Delta t$  :

$$\Delta p_2 = \left| \frac{\partial p_2}{\partial D_{12}^a} \right| \Delta D_{12}^a + \left| \frac{\partial p_2}{\partial u_1} \right| \Delta u_1 + \left| \frac{\partial p_2}{\partial u_2} \right| \Delta u_2 + \left| \frac{\partial p_2}{\partial p_1} \right| \Delta p_1 \quad (36)$$

Soit :

$$\Delta p_2 = |\rho_1(u_2 - u_1)| \Delta D_{12}^a + |\rho_1(D_{12}^a - u_1)| \Delta u_1 + |\rho_1(2u_1 - u_2 - D_{12}^a)| \Delta u_2 + \Delta p_1$$

et

$$\Delta \rho_2 = \left| \frac{\partial \rho_2}{\partial D_{12}^a} \right| \Delta D_{12}^a + \left| \frac{\partial \rho_2}{\partial u_1} \right| \Delta u_1 + \left| \frac{\partial \rho_2}{\partial u_2} \right| \Delta u_2 + \left| \frac{\partial \rho_2}{\partial \rho_1} \right| \Delta \rho_1 \quad (37)$$

Soit :

$$\Delta \rho_2 = \left| \rho_1 \frac{u_1 - u_2}{(D_{12}^a - u_2)^2} \right| \Delta D_{12}^a + \left| \frac{-\rho_1}{D_{12}^a - u_2} \right| \Delta u_1 + \left| \frac{\rho_1(D_{12}^a - u_1)}{(D_{12}^a - u_2)^2} \right| \Delta u_2 + \left| \frac{D_{12}^a - u_1}{D_{12}^a - u_2} \right| \Delta \rho_1$$

Les points de la courbe d'Hugoniot ainsi obtenus sont donnés dans le tableau 10 et tracés sur les graphes de la figure 59. La pression maximale atteinte lors de ces tirs est de 5,6 GPa, ce qui est inférieur à la limite élastique d'Hugoniot (8,7 GPa). Ils sont donc tous dans le domaine élastique.

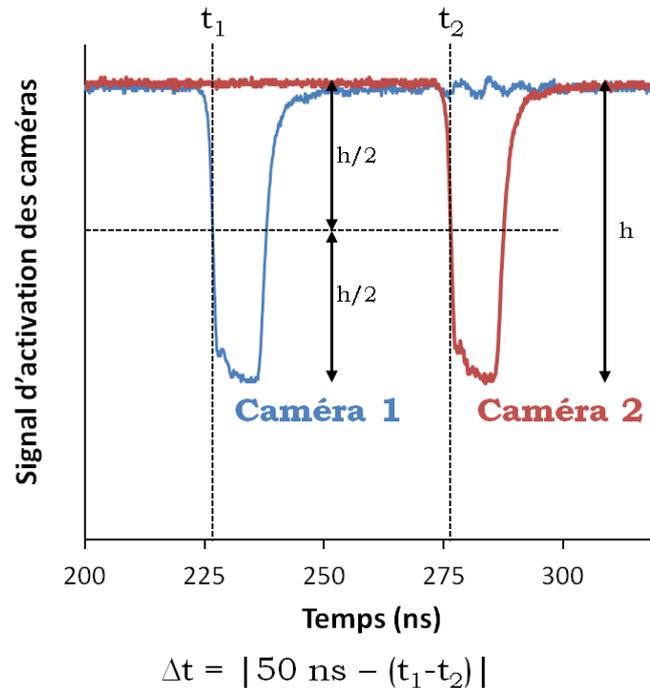


Figure 60. Calcul de  $\Delta t$  = l'incertitude de temps de prise d'image des caméras servant à prendre les clichés d'ombroscopie. Il est considéré comme étant la valeur absolue de l'écart entre les instants où chaque signal atteint sa largeur à mi-hauteur est mesuré auquel est soustraite la valeur de 50 ns imposée lors de l'expérience.

#### 4. Autres examens.

Dans l'objectif de savoir si un choc provoqué par une pression située dans le domaine élastique peut générer des modifications permanentes de l'échantillon, nous avons effectué des mesures de visualisation post-mortem par microscopie optique et de spectroscopie Raman. L'observation des échantillons au microscope optique montre qu'une partie de l'échantillon sous la surface irradiée par l'impulsion laser est endommagée. Une quantité de matière a été éjectée pendant l'expérience laissant la place à un cratère. La figure 61 a) montre que ce cratère est situé au centre de la zone qui semble avoir été affectée par le plasma, et la figure 61 b) que sa profondeur maximale est d'environ 142  $\mu\text{m}$ . Les spectres Raman ont été enregistrés sur les emplacements correspondant aux croix bleues et rouges sur la figure 61 a), correspondant respectivement à une zone située loin du choc et au centre du cratère. L'excitation laser est assurée par un laser de longueur d'onde de 633 nm, utilisant un objectif x100 qui permet de sonder une zone d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre dans le plan de focalisation et de quelques  $\mu\text{m}^3$  de volume. Rappelons en effet qu'une variation du spectre Raman de la silice permet de suivre les variations de l'état structural. Le premier sert de spectre de référence, correspondant à la silice non choquée, et le deuxième sert à déterminer les modifications structurales subies par le matériau dans le cratère. Ces spectres, affichés sur la figure 62, se superposent très bien, montrant que le matériau n'a subi a priori aucune déformation permanente dans le cratère.

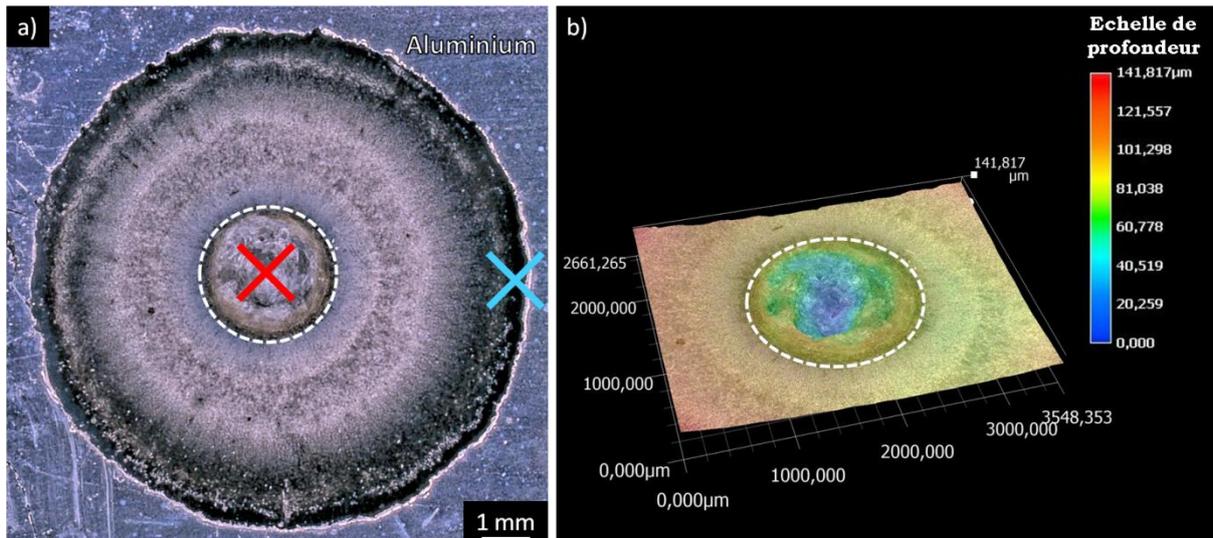


Figure 61. a) Face avant de la zone irradiée par l'impulsion laser d'un échantillon choqué lors de la campagne GCLT 2015. Image réalisée avec un microscope optique Keyence VHX. La zone dans le cercle blanc a été cratérisée à la suite de l'impact laser. Les croix bleues et rouges correspondent aux emplacements de mesure des spectres Raman. Le dépôt d'aluminium est visible autour de la zone affectée par le plasma. b) Image profilométrique du cratère faite à l'aide du même microscope.

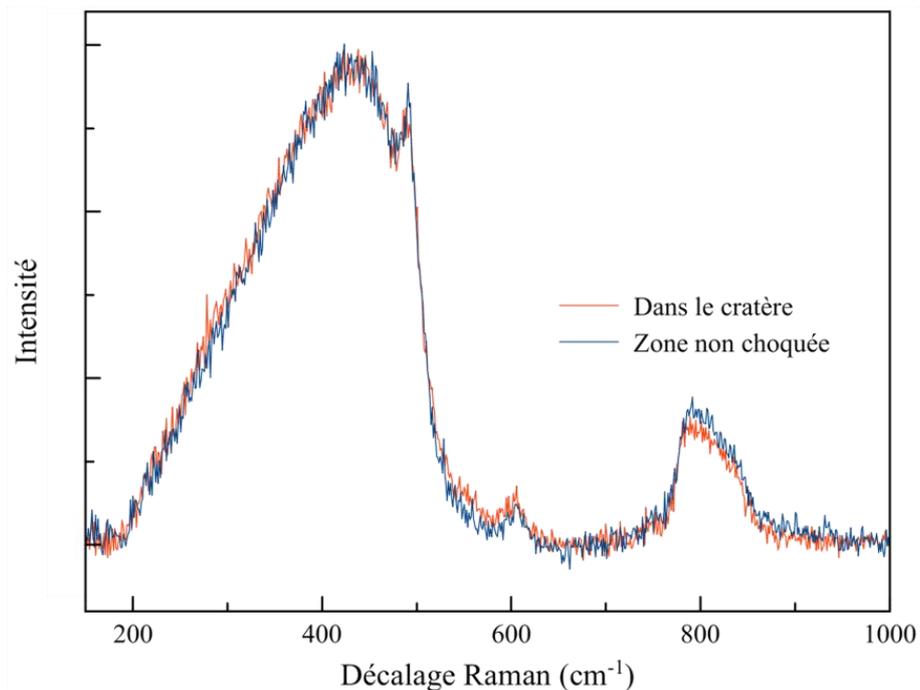


Figure 62. Spectres Raman de la silice mesurés sur la face avant de l'échantillon choqué sur l'installation GCLT, enregistrés avec le spectroscope Horiba Scientific HR 800. L'un des spectres est mesuré en-dehors de la zone choquée et l'autre au fond du cratère présent sur la face avant, comme indiqué sur la figure 61.

## 5. Validation des résultats.

En parallèle, des simulations de dynamique moléculaire sont effectuées au CEA/DAM/DIF visant à reproduire le comportement du verre de silice sous choc [18]. L'échantillon numérique de verre est d'abord obtenu en chauffant du quartz (cristobalite  $\beta$ ) à 8000 K qui est ensuite trempé jusqu'à

300 K par paliers de 500 K toutes les 50 ps. Le comportement du verre est modélisé par le potentiel Carré–Horbach–Ispas–Kob (CHIK), donnant une masse volumique initiale de  $2,203 \text{ g/cm}^3$ , soit une variation de 0,14 % par rapport à la valeur réelle de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Les échantillons simulés (de dimensions  $1200 \times 7 \times 7 \text{ nm}^3$ , soit environ 4 millions d'atomes) sont projetés à haute vitesse (variant de 150 m/s à 600 m/s) sur un mur rigide immobile. L'impact génère un choc se propageant selon la plus grande dimension de l'échantillon, et une répétition périodique de celui-ci dans les deux autres directions de l'espace permet d'avoir un choc unidimensionnel (figure 63). Ces simulations sont effectuées pendant 500 ps, et les caractéristiques du matériau derrière l'onde de choc sont enregistrées. La différence de temps de chargements entre le choc réel (impulsion de 10 ns) et le choc simulé (impact sur un mur rigide suivi d'une propagation pendant 500 ps) peut générer une différence de vitesse de déformation. Cependant, la théorie des chocs développée au Chapitre 2. est la même quel que soit la vitesse de déformation, et dans les deux cas les échelles de temps du phénomène étudié sont très courtes. La comparaison entre l'état choqué déterminé expérimentalement et celui obtenu par simulation est donc justifiée.

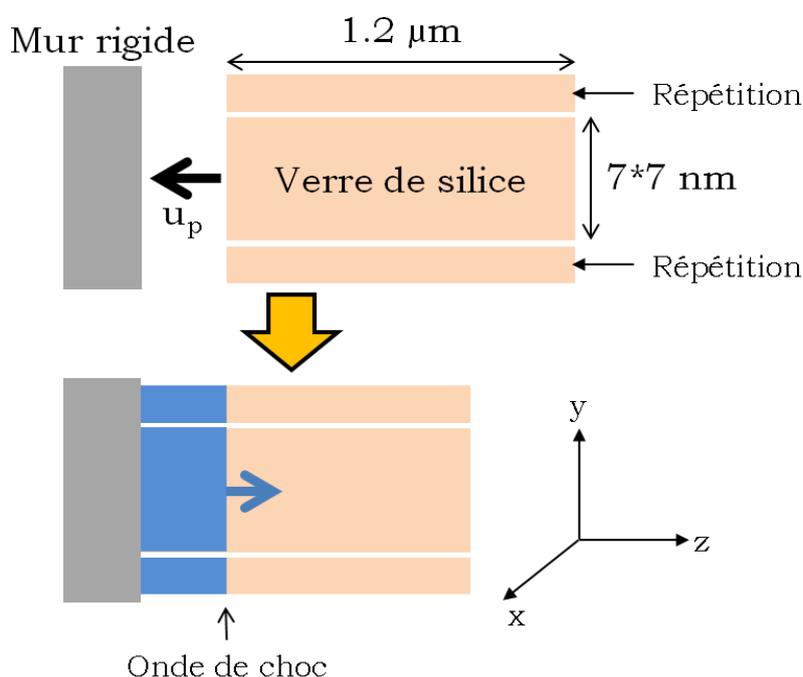


Figure 63. Génération du choc par dynamique moléculaire : impact de l'échantillon de verre de silice sur un mur rigide immobile. L'échantillon est dupliqué plusieurs fois selon les directions  $x$  et  $y$ . Le choc est 1D se propage selon la direction  $z$ .

Les résultats expérimentaux sont comparés à la littérature ([96], [98], [100]) et aux résultats obtenus par simulation de dynamique moléculaire dans la figure 64. Etant données les barres d'erreur, les résultats expérimentaux et numériques concordent avec les résultats de la littérature. Cela montre que l'hypothèse de choc unidimensionnel est utilisable dans l'étude expérimentale. On observe néanmoins une légère divergence des résultats dans le plan pression-masse volumique lorsque la pression dépasse 4 GPa. Cette divergence peut être due à l'incertitude sur la mesure de la pression, qui dépend elle-même de la précision de la mesure de l'onde de choc et de la précision de la mesure de la vitesse matérielle.

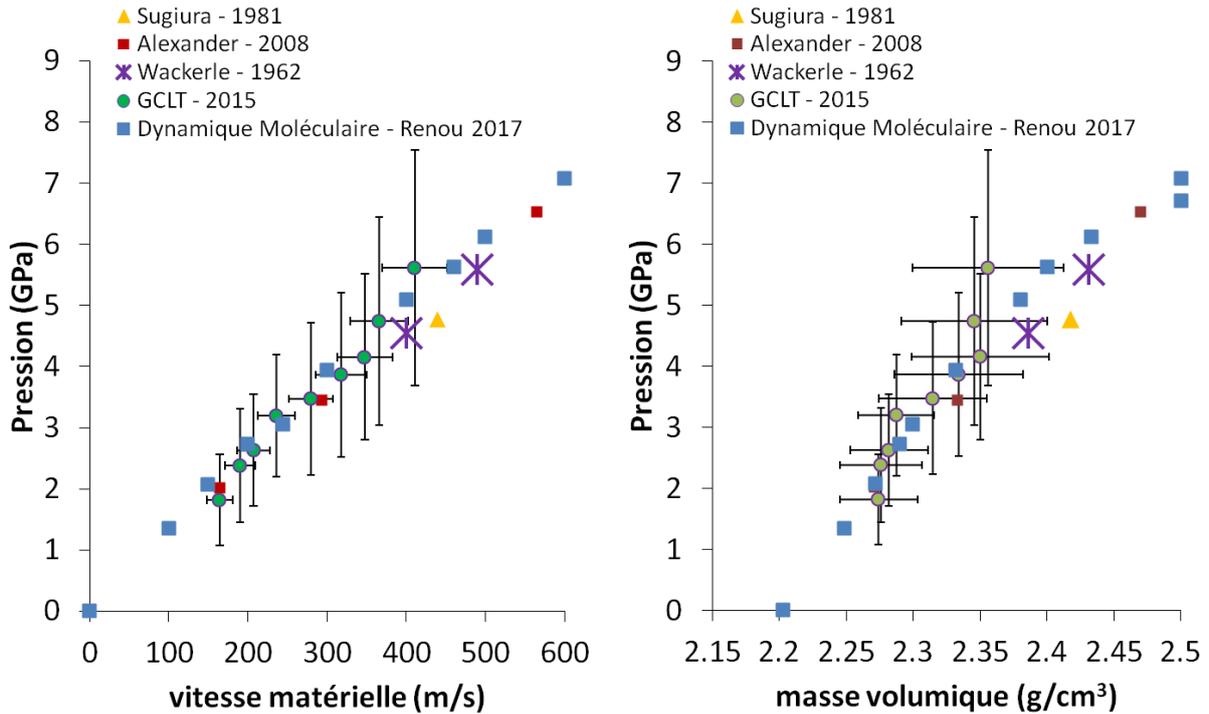


Figure 64. Comparaison entre les points de la courbe d'Hugoniot expérimentaux (en vert), les points obtenus par dynamique moléculaire (en bleu) et aux points disponibles dans la littérature ([96], [98], [100]). Le graphique de gauche correspond à la courbe d'Hugoniot dans le plan (Pression – vitesse matérielle), et celui de droite dans le plan (Pression – masse volumique).

## II. Propagation des ondes élastiques dans la silice.

Afin d'étudier le comportement dynamique de la silice dans le domaine élastique, il ne faut pas se limiter à l'observation sur la face d'entrée de notre échantillon. En effet, seule la propagation dans le milieu peut rendre compte de l'instabilité d'un choc et de sa scission au cours de sa propagation. Afin de garantir notre approche unidirectionnelle de la propagation du choc dans toute l'épaisseur de l'échantillon, il est nécessaire d'agrandir la tache focale sur laquelle le laser génère le choc. Or l'augmentation de cette tache diminue l'intensité surfacique déposée par le laser sur la cible et donc diminue la pression de choc. Pour conserver la pression de choc, il faut donc augmenter l'énergie ou diminuer la durée de l'impulsion laser. L'accès au laser nanoseconde d'énergie supérieure est complexe car ils sont beaucoup plus puissants voir trop pour nos besoins (30 J sur le GCLT à 800 J pour le laser LULI2000) et peu nombreux. Le choix a été fait d'utiliser des lasers d'impulsion courte qui permettent de générer des chocs intenses (plusieurs dizaines de GPa) et très bref ( $<1\text{ns}$ ). Ces chocs n'étant pas soutenus (profil triangulaire), la démarche présentée précédemment pour obtenir des points de la courbe d'Hugoniot ne peut pas être appliquée. En effet, l'onde de choc s'atténue de manière continue au cours de sa propagation du fait de l'amortissement hydrodynamique, entre deux clichés de visualisation transverse, la pression de choc a diminué et la célérité de l'onde entre les deux clichés n'est pas constante. En revanche, le précurseur élastique étant plus rapide, il n'est pas atténué et reste devant le choc principal.

### 1. Observation par visualisation transverse.

La figure 65 présente deux clichés de visualisation transverse réalisés à 150 ns et 300 ns après le déclenchement d'un tir laser d'intensité  $8,4\text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et de durée à mi-hauteur 600 ps sur la chaîne ELFIE du LULI. La cible de Silice choquée est de 2 mm d'épaisseur et a également été revêtu d'un dépôt d'aluminium en face avant pour générer l'interaction laser-matière. La surface irradiée a un diamètre de 1,27 mm. Sur ces clichés, on peut observer la scission de l'onde de choc (unique sur le

premier cliché) en deux ondes sur le second cliché repérées par les flèches noires pour la première onde et par les flèches blanches pour l'onde secondaire.

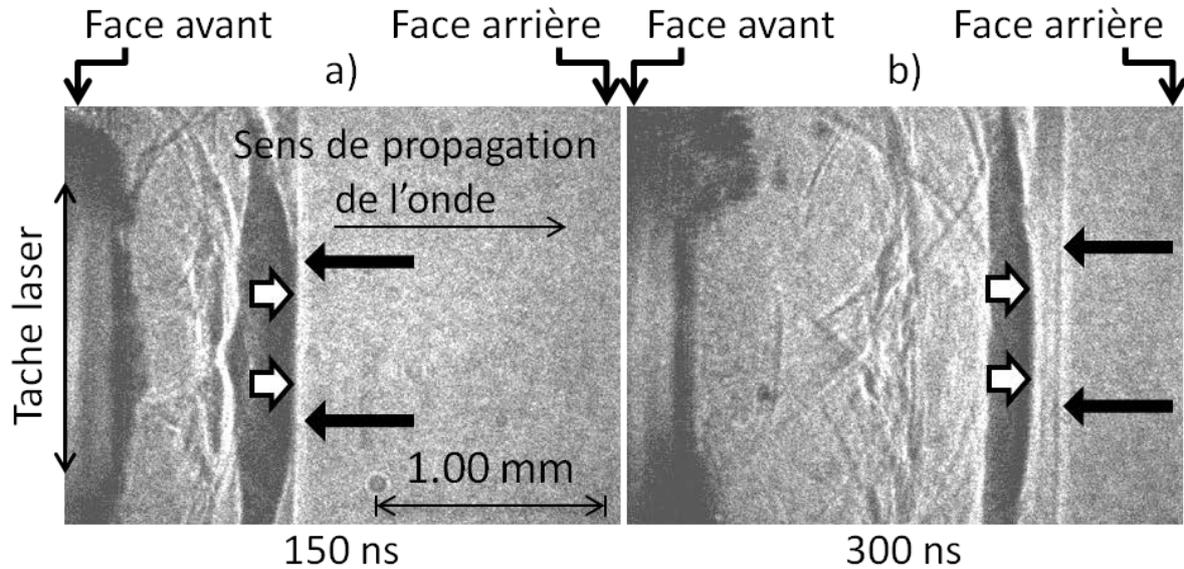


Figure 65. Images d'ombroscopie prises par visualisation transverse à travers la tranche de l'échantillon ayant subi un choc laser de durée à mi-hauteur 600 ps et d'intensité à 8,4 TW/cm<sup>2</sup>. Ces images ont été prises respectivement 150 ns (a) et 300 ns (b) après le tir. La localisation des fronts d'ondes primaire et secondaire sont indiqués respectivement par des flèches noires et blanches.

Ce comportement est typiquement une instabilité de l'onde de choc. Cependant il est inhabituel qu'il se produise si longtemps après la génération de l'onde. Dans la plupart des matériaux, ce dédoublement se fait au moment de la formation du choc, lorsque la pression de choc est supérieure à la HEL. Cependant, au moment de la séparation observée sur la silice, l'amortissement hydrodynamique a déjà atténué le choc en-dessous de la HEL, les ondes observées sont donc des ondes élastiques. Ce comportement est cohérent avec les observations de Chhabildas *et al*, Sugiura *et al*, Alexander *et al* ([96]–[98]) qui ont observé une chute du module de compressibilité de la silice en fonction de la pression, ce qui se traduit par une diminution de la célérité des ondes avec la pression contrairement aux autres matériaux. À la place, leurs mesures montrent que le précurseur élastique et l'onde de choc plastique sont précédées par des rampes, où l'augmentation de la pression et de la vitesse matérielle est continue. Cette différence est illustrée dans la figure 66, dans laquelle est illustrée la propagation d'une onde précédée par une rampe. Pour qu'une telle rampe apparaisse, les ondes de tête du faisceau d'ondes de compression doivent être plus rapides que les ondes en queue du faisceau, et en conséquence la rampe s'élargit.

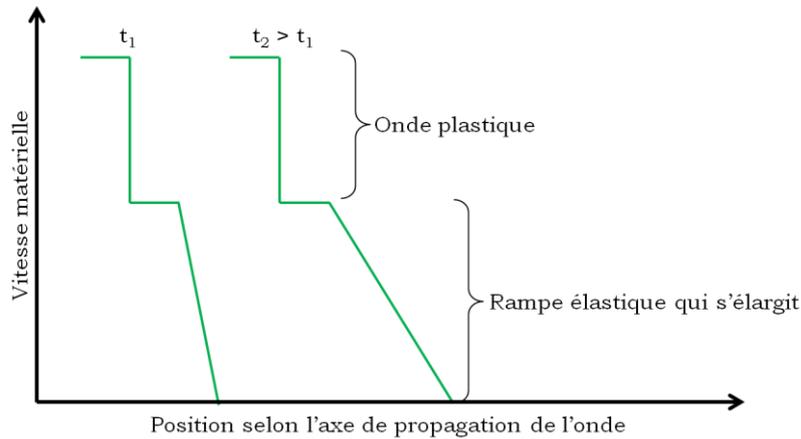


Figure 66. Evolution de la variation de vitesse matérielle en fonction de la position dans l'axe de propagation de l'onde pour deux instants  $t_1$  et  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) lors de la propagation d'un choc dans la silice. Le précurseur élastique se scinde en plusieurs ondes qui prennent la forme d'une rampe élastique qui s'élargit, la tête étant plus rapide que la queue.

## 2. Apport de la dynamique moléculaire.

Les simulations de dynamique moléculaire effectuées au CEA et publiées par Renou *et al* [131] ont permis d'apporter des éléments de réponse à l'origine de ce comportement. Les simulations rendent en effet compte de l'apparition d'une rampe avant le précurseur élastique, comme le montre la figure 67. Le graphe de la figure 67 a) montre qu'à faible pression de choc (en l'occurrence 3 GPa) l'onde de choc s'étale en une rampe dont la largeur est constante. Ensuite, pour une pression proche de la HEL (7 GPa) la figure 67 b) montre que l'onde élastique s'étale en une rampe dont cette fois la largeur augmente au cours du temps, la variation de vitesse étant plus brutale à  $t = 10$  ps qu'à  $t = 130$  ps. La figure 67 c) montre qu'à une pression au-dessus de la HEL (23 GPa) l'onde élastique s'étale en une rampe, mais que ce n'est pas le cas de l'onde plastique, car l'élévation de vitesse matérielle est discontinue une fois la rampe passée. Enfin, la figure 67 d) montre qu'à haute pression de choc (37 GPa en l'occurrence) la rampe élastique n'est plus observable. Dans la figure 67 b) et c), il est observé que lors de l'apparition d'une rampe, le front avant de la rampe se déplace plus vite que le front de l'onde située derrière. Ces rampes apparaissent aussi bien pour des pressions de choc inférieures à la HEL qu'à des pressions supérieures, jusqu'à disparaître lorsque la pression de choc devient suffisamment élevée.

Un tel comportement est causé l'évolution atypique de la célérité du son dans la silice lors de l'augmentation de la pression. Rappelons que dans un matériau solide, la célérité du son peut être exprimée en fonction de la pression par l'équation :

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (38)$$

Avec  $P$  la pression et  $\rho$  la masse volumique et  $s$  l'entropie.

la figure 68 présente des résultats expérimentaux [43] et numériques [131] de l'évolution de la célérité du son de la silice en fonction de la pression. L'expérience comme la simulation numérique montrent un changement de la pente de cette variation, mais la pression à laquelle cette pente s'inverse n'est pas la même entre les deux ensembles de points : elle est d'environ 2,5 GPa dans la réalité et d'environ 12 GPa dans la simulation.

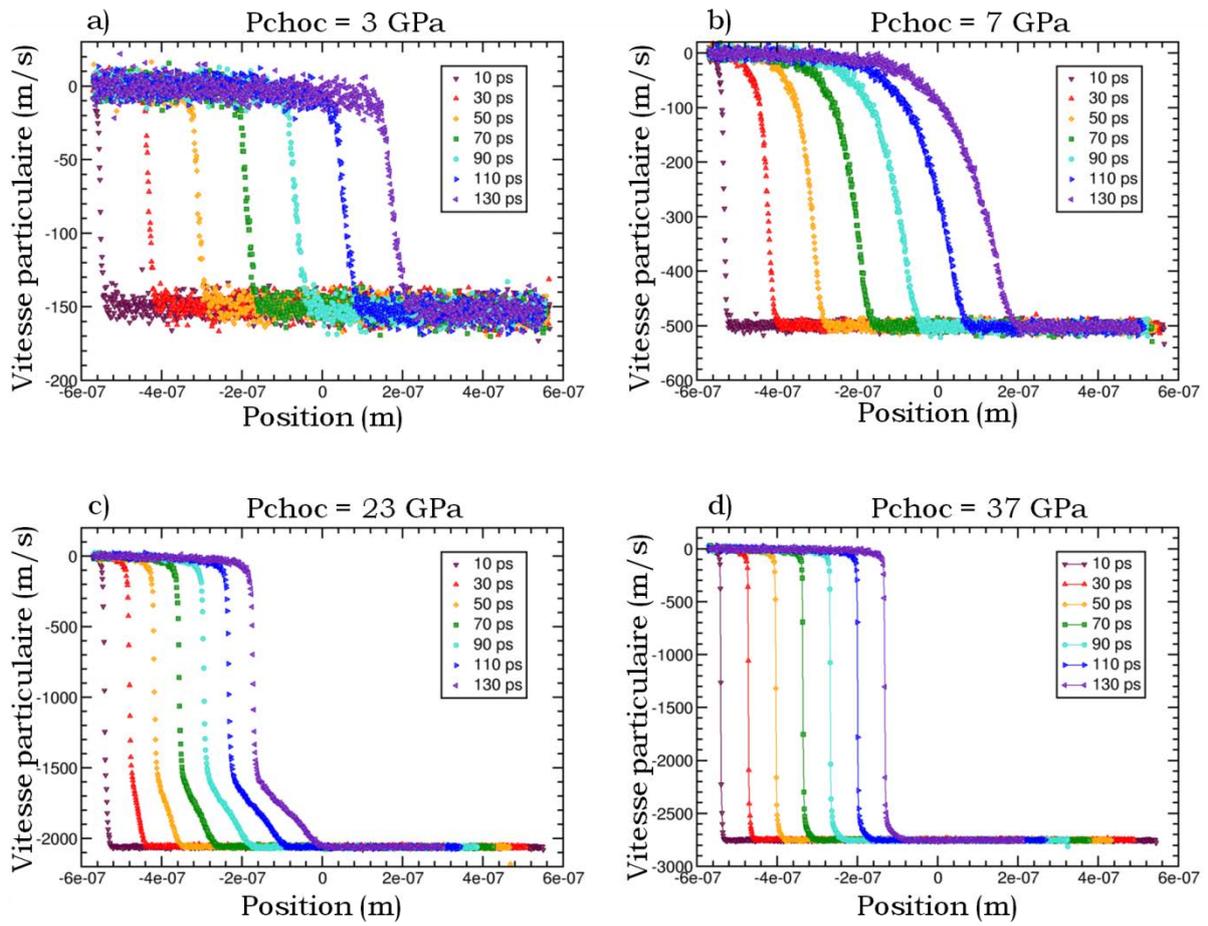


Figure 67. Fronts d'ondes obtenus par dynamique moléculaire à des pressions de choc différentes. a) une rampe de taille constante est observée pour une pression de choc de 3 GPa. b) une rampe qui s'élargit est observée pour une pression de choc de 7 GPa. c) Au-dessus de la HEL une onde plastique précédée par un précurseur élastique prenant la forme d'une rampe qui s'élargit. d) Pour une pression de choc de 37 GPa aucune rampe n'est observée.

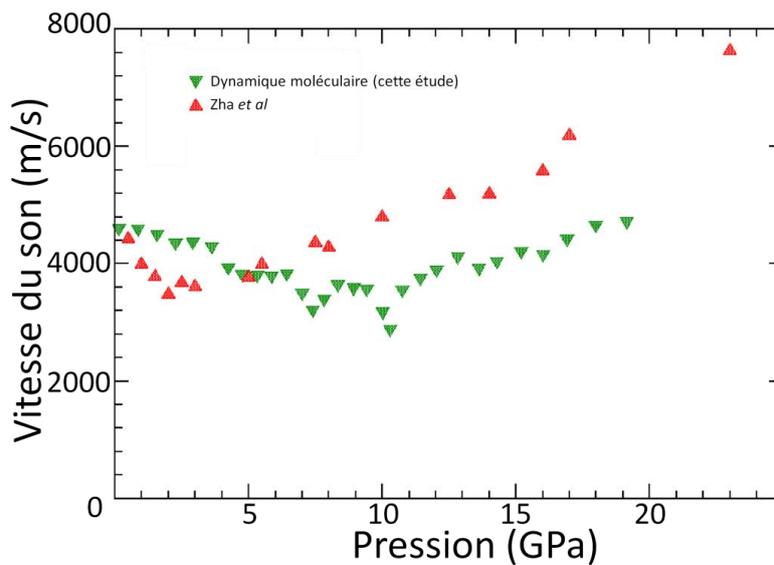


Figure 68. Evolution de la célérité du son dans la silice en fonction de la pression. En rouge : conditions de compression hydrostatique [43]. En vert : points issus de simulations de dynamique moléculaire.

### 3. Influence de la célérité du son sur la polaire de choc.

On peut corrélérer l'évolution de la célérité du son avec le comportement sous choc de la silice. En effet, la décroissance de la courbe de la célérité du son en fonction de la pression induit une modification de la polaire de choc. Cette évolution particulière provoquerait une courbure inverse du domaine élastique de la polaire de choc de la silice, alors qu'elle est linéaire dans un matériau traditionnel. Cette hypothèse est illustrée sur la figure 69 et la figure 70.

Une courbure inverse du domaine élastique de la courbe d'Hugoniot permet d'expliquer le phénomène de dédoublement observé sur les images de visualisation transverse. En effet, lorsque la droite de Rayleigh coupe la courbe d'Hugoniot, alors le choc devient instable (séparation d'onde, voir [91]). Dans la silice, cette courbure du domaine élastique de la polaire de choc fait qu'un état thermodynamique 1 ne peut pas être atteint directement sans que la droite de Rayleigh (qui représente le trajet thermodynamique) ne croise la courbe d'Hugoniot. Le trajet thermodynamique réel doit donc passer par une succession d'états intermédiaires (parmi lesquels les états 2 à 9 de la figure 69). Lorsque cela arrive, le choc devient instable et se sépare en plusieurs ondes, devenant une rampe. Dans l'exemple visible sur la figure 70 a) et b), l'état thermodynamique 1 causé par un choc faible ne peut être atteint directement à partir de l'état 0, mais doit à la place passer par plusieurs états intermédiaires situés dans le domaine élastique, sans quoi la droite de Rayleigh croise la courbe d'Hugoniot. Le choc devient donc instable, et l'onde de choc se scinde en une rampe. À l'inverse, la figure 70 c) un choc intense ne causera aucune instabilité, et l'onde de choc ne prend pas la forme d'une rampe. Dans l'expérience faite sur l'installation ELFIE, même si la pression initiale est très supérieure à la limite élastique d'Hugoniot, l'amortissement hydrodynamique engendre une baisse progressive de la pression derrière l'onde de choc. Elle finit par atteindre une valeur suffisamment proche de la HEL pour que la droite de Rayleigh entre l'état initial et l'état choqué doit croiser la courbe d'Hugoniot. Mais du fait de la courbure du domaine élastique, l'état choqué ne peut être atteint par une séparation en deux ondes comme c'est habituellement le cas. En effet, la courbure étant orientée vers le haut de la courbe, il est nécessaire de passer par une multitude d'états intermédiaires. Cette instabilité va alors générer une rampe formée par une succession de ces états.

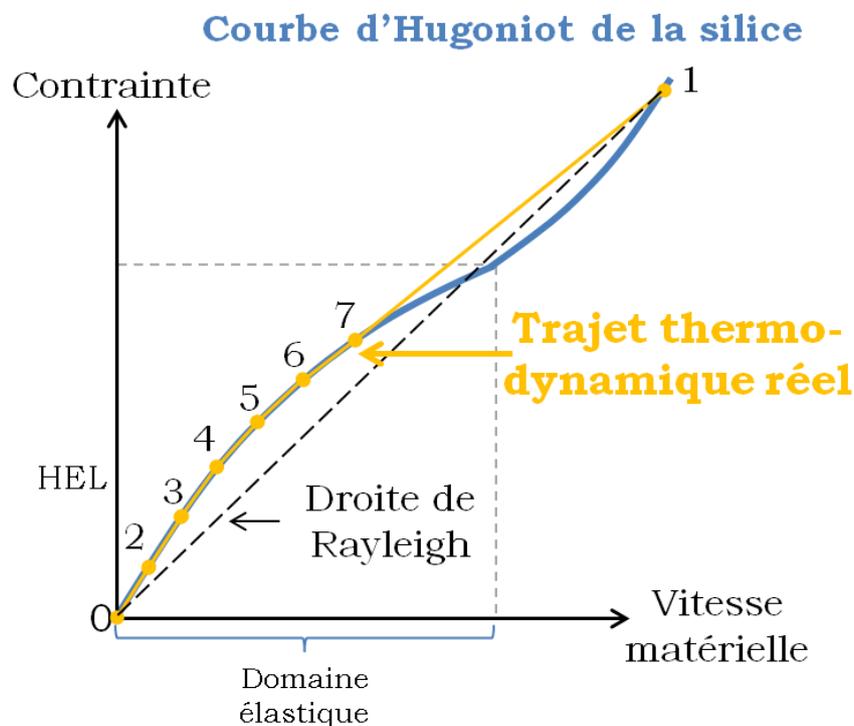


Figure 69. Trajet thermodynamique dans la silice pour des pressions de choc faibles entre les états 0 et 1. La droite de Rayleigh reliant 0 et 1 croise la courbe d'Hugoniot de la silice, et le trajet thermodynamique réel est décomposé sur la polaire de choc. Il passe par les états 2 à 7.

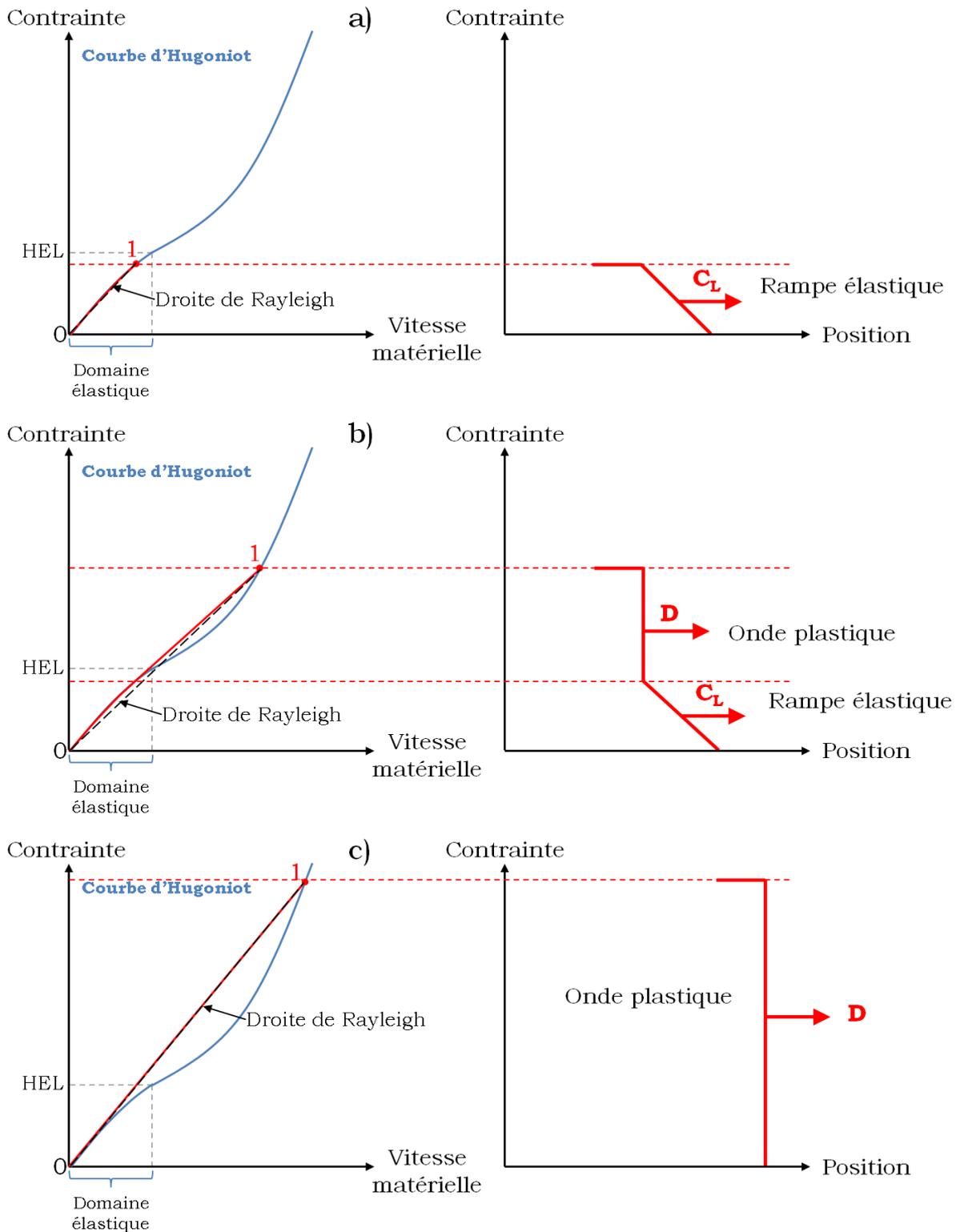


Figure 70. Ondes générées pour plusieurs domaines de pression de choc. a) Pression de choc sous la HEL : seule une rampe élastique est observée. b) Pression légèrement au-dessus de la HEL : une rampe élastique est générée suivie d'une onde plastique. c) Pression très au-dessus de la HEL : seule une onde plastique est générée.

La variation non-monotone de la célérité du son quand la pression augmente est un phénomène bien connu dans la silice, mais son origine est controversée, plusieurs explications à ce comportement élastique non-linéaires pouvant être trouvées dans la littérature. Vukceovich *et al* [132] proposent un

modèle basé sur une structure vitreuse où deux états coexistent : l'état vitreux de faible masse volumique (Low Density Amorphous - LDA) et l'état vitreux de haute masse volumique (High Density Amorphous - HDA). Dans ce modèle, une fraction du matériau est initialement dans l'état LDA et le reste dans l'état HDA. L'énergie apportée par l'application de la pression permet à certaines zones du matériau dans l'état LDA de passer à l'état HDA qui est plus compact. Pendant cette transition, les tétraèdres vont se rapprocher les uns des autres, et la structure entière va se contracter, ce qui génère une baisse de compressibilité, dont on a vu au Chapitre 1. qu'elle est directement liée à l'évolution de la vitesse du son. Shroeder *et al* [133] ont confirmé la plausibilité de ce modèle par des mesures de spectroscopie Brillouin et Raman. Une explication alternative, proposée entre autres par Dove *et al* [134], Trachenko *et al* [135] et Walker *et al* [136] donne comme origine à ce phénomène un flambement dû à une rotation des tétraèdres de SiO<sub>4</sub> causée par la compression. Ce flambement est alors la cause de la réduction de la compressibilité, et cesse quand les forces de répulsion internes empêchent la structure de s'effondrer d'avantage. Clark *et al* [137] attribuent la réduction de compressibilité à la deuxième hypothèse en montrant que la célérité du son est dépendante de la température fictive, et ce même à haute pression ( $P \geq 5$  GPa). Si à haute pression le matériau était intégralement constitué de l'état HDA alors la célérité du son devrait converger vers la même valeur quel que soit la  $T_f$ , ce qui n'est pas le cas. Cependant, ils montrent également que la pression à partir de laquelle la compressibilité se met à augmenter est dépendante de la température fictive, et attribuent cela à un changement des proportions de la structure entre les états LDA et HDA. Lorsque la température fictive change, la proportion de silice dans l'état LDA change, de même que celle dans l'état HDA, mais ces proportions ne sont ensuite pas modifiées par l'application de la pression. Les mesures que nous avons effectuées montrent que cette évolution non-linéaire de la compressibilité a un impact sur la propagation des ondes, mais elles ne permettent pas de trancher quant à son origine.

## Synthèse.

Au cours de ce chapitre, nous avons pu étudier le comportement de la silice dans le domaine élastique, la plus haute pression atteinte sur l'installation GCLT étant d'environ 6 GPa et la rampe n'apparaissant que dans ce domaine. Le protocole expérimental déployé lors de ces essais, à savoir l'utilisation de la visualisation transverse pour mesurer la célérité de l'onde de choc et la vélocimétrie en face avant pour mesurer la vitesse matérielle, ont permis d'obtenir des points de l'équation d'état. La fiabilité des mesures effectuées est renforcée par la bonne correspondance avec les rares points issus de la littérature, ainsi qu'avec les résultats de simulations effectuées par dynamique moléculaire.

Nous avons également observé un dédoublement d'onde dans le domaine élastique, alors que l'onde de choc avait été fortement atténuée par l'onde de détente par amortissement hydrodynamique. Ce phénomène est lié à l'évolution du coefficient de compressibilité de la silice dans ce domaine de pression. Le caractère non-monotone de la compressibilité en fonction de la pression provoque en effet une inversion de la courbure de la courbe d'Hugoniot dans le domaine élastique. Cette hypothèse est renforcée par l'observation du même phénomène sur les résultats de simulation numérique par dynamique moléculaire.



# Chapitre 4. Déformations permanentes.

## Introduction.

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'étude des déformations permanentes de la silice due à l'expérience de choc. Pour l'analyse, il est essentiel de se rappeler que les mesures de densification résiduelle ne sont pas résolues en temps, c'est-à-dire qu'on ne mesure pas la masse volumique dans l'état comprimé ni dans l'état juste détendu après le passage du chargement (choc + détente). En effet, les mesures sont réalisées bien après les tirs donc après le refroidissement des échantillons. La structure ainsi observée résulte donc de toute l'histoire thermique et mécanique subie par l'échantillon.

Afin de limiter l'histoire thermomécanique de l'échantillon, ou tout du moins de la zone choquée, à la densification induite par un seul choc, il est nécessaire de dissiper le choc dans l'échantillon avant que d'éventuelles réflexions ne viennent changer les modifications structurelles induites par le choc initial. Pour cela, on utilise l'effet de l'amortissement hydrodynamique, en utilisant des impulsions laser de courtes durées produisant des chocs non soutenus qui vont se propager dans des échantillons épais laissant ainsi le temps au faisceau de détente incident de rattraper le choc et de l'amortir. Il peut y avoir propagation d'onde élastique dans l'échantillon après le passage du choc initial mais leurs effets seront négligés. Le second intérêt des impulsions courtes est de limiter la quantité de mouvement transmise à l'échantillon sur des temps longs et d'éviter l'essai mécanique de structure semblable à de la flexion équilibrée conduisant la plupart du temps à la fracture de l'échantillon.

Dans ce contexte, plusieurs campagnes de tirs laser ont été menées sur l'installation ELFIE du LULI en utilisant les deux configurations d'impulsion (350 fs et 600 ps) présentées au Chapitre 2. Parmi les nombreux tirs effectués, seuls les échantillons ne présentant pas de dommages majeurs, principalement dans la zone centrale de la surface irradiée, ont été sélectionnés pour l'étude de la densification en utilisant la spectroscopie Raman. Pour analyser les résultats obtenus, nous nous tournerons vers les données de la littérature, mais aussi vers les résultats de simulation par dynamique moléculaire.

## I. Mesures expérimentales sur le verre de silice choqué par impulsion laser.

Parmi les cibles répondants aux précédents critères, 3 d'entre elles ont été sélectionnées pour l'analyse des changements structuraux et l'étude de la densification sous choc par des mesures de spectroscopie Raman. Ces trois échantillons ont été choisis dans le but d'étudier l'influence d'une variation de flux (impulsion 350 fs - flux 0,42 PW/cm<sup>2</sup> et 0,66 PW/cm<sup>2</sup>) et l'influence de la durée de l'impulsion (impulsion 600 ps - flux 1,58 TW/cm<sup>2</sup>). Le tableau 11 résume ces informations. Les 3 échantillons sont nommés respectivement Fs\_BF, Fs\_HF et Ps\_HF. Le traitement des données est identique pour les trois échantillons. L'absence d'endommagement dans la zone d'impact (exception faite du pourtour de la zone impactée qui est fissuré), constatée par examen microscopique post-mortem, nous permet d'espérer qu'ils ont subi des déformations permanentes (voir figure 71 a).

Il est également intéressant de raisonner en terme de pression maximale vue par le matériau lors du choc. Malheureusement, la configuration des diagnostics utilisés, VISAR comme VH, ne permettait pas d'avoir la résolution temporelle nécessaire pour résoudre le chargement transmis du dépôt d'aluminium vers la silice. Les tentatives de mesure de la mise en vitesse de la face avant grâce à un VISAR couplé à une caméra à balayage de fente sont restées infructueuses. Nous avons donc eu recours au logiciel ESTHER (présenté au Chapitre 2.) pour en obtenir une estimation. Pour cela, nous avons simulé l'interaction laser-matière sur la couche d'aluminium déposée sur la face avant, et avons pu estimer la pression de choc sur la première maille de la cible d'aluminium qui n'est pas éjectée avec le plasma (on parle de pression d'ablation). Cependant, pour connaître la pression de choc à l'interface aluminium-silice il est nécessaire de prendre en compte l'amortissement hydrodynamique dans l'épaisseur d'aluminium restant et de calculer le choc transmis dans la silice. Malheureusement, l'équation d'état de la silice n'était pas disponible dans la version du code ESTHER disponible à l'IPR.

On se contente donc des pressions d'ablation pour classer nos tirs. Celles-ci sont reportées dans le tableau 11, elles surestiment bien entendu la pression de choc réelle car elles ne prennent pas en compte l'atténuation de l'onde de choc dans la couche d'aluminium.

Nom de l'échantillon	Durée d'impulsion	Flux de l'impact laser	Pression de choc sur le dépôt d'aluminium (simulation)
Fs_BF	350 fs	0,42 PW/cm <sup>2</sup>	138 GPa
Fs_HF	350 fs	0,66 PW/cm <sup>2</sup>	144 GPa
Ps_HF	600 ps	1,58 TW/cm <sup>2</sup>	51 GPa

Tableau 11. Caractéristiques des tirs choisis pour étudier les déformations permanentes induites dans le verre de silice par choc laser. Les pressions sont déterminées à partir de simulations par le code ESTHER d'interaction laser-matière sur le dépôt d'aluminium recouvrant les échantillons.

### 1. Dispositif expérimental.

Les spectres Raman ont été mesurés avec les deux spectroscopes décrits au Chapitre 1. La taille de la zone affectée par le choc laser sur la face avant est typiquement de quelques millimètres de diamètre. Pour la spectroscopie Raman, la tache focale du laser d'excitation du matériau faisant 1  $\mu\text{m}$  de diamètre environ, il a été possible de sonder des emplacements éloignés à la fois des bords de la zone irradiée lors du choc et des légers défauts présents sur ces surfaces. Les emplacements de mesure Raman sont représentés par des croix vertes sur la figure 71 a). Nous avons également sondé des zones situées sur la face choquée et en bord de zone affectée par le choc (croix rouges, figure 71). De plus, les spectres Raman mesurés ne sont pas limités à la surface. Nous avons effectué des mesures en « z » sur une ligne verticale partant du milieu de la surface choquée et s'étendant de 20 à 60  $\mu\text{m}$  en profondeur sous la surface (voir figure 71 b), cette distance variant suivant les conditions de choc. Des mesures volumiques servant non seulement à déterminer la taille de la zone affectée par le choc laser mais aussi à vérifier l'homogénéité du chargement mécanique ont été faites (voir figure 71 c). Les spectres acquis ont été enregistrés pendant des durées allant de 25 secondes à 2 minutes. Le traitement des spectres a ensuite été réalisé avec les logiciels inVia, LabSpec 4 et MagicPlot. Dans le cas de l'échantillon Ps\_HF, la face avant présente un endommagement important sur les bords de la zone de chargement mécanique (limite de la zone d'interaction laser-matière) cet endommagement est certainement dû au cisaillement présent dans cette zone, mais la zone centrale n'est pas endommagée. L'échantillon Fs\_HF ne présente pas d'endommagement détectable, des résidus de dépôt d'aluminium sont toujours visibles. L'échantillon Fs\_BF ne semble pas présenter d'endommagement en périphérie de la zone choquée, par contre quelques endommagements très localisés sont observables dans la zone centrale.

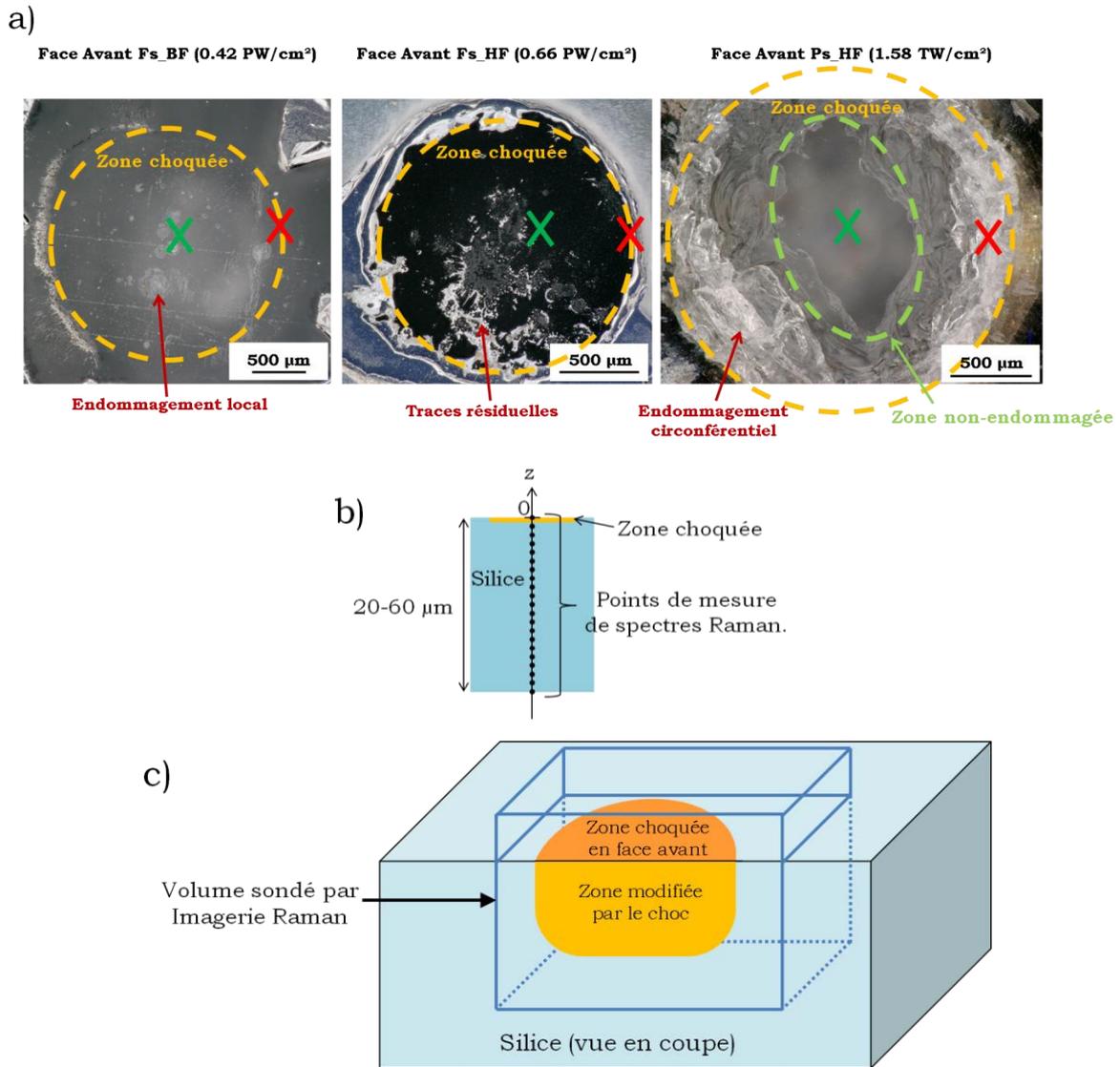


Figure 71. a) Zones choquées en face avant des trois échantillons considérés. Cercles jaunes : zones choquées. Croix vertes : points où les mesures Raman en profondeur ont été effectuées. Croix rouges : points des mesures en bord de tache. b) Schéma décrivant la cartographie en profondeur par spectroscopie Raman de la silice choquée. Epaisseur étudiée : 20  $\mu\text{m}$  pour les échantillons fs et 60  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon ps. c) Volume cartographié partant de 5  $\mu\text{m}$  au-dessus de la surface jusqu'à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  de profondeur. La longueur et la largeur varient suivant la taille de la zone affectée par laser.

## 2. Le spectre de la silice affectée par choc laser.

Les spectres mesurés sont traités avec les techniques détaillées au Chapitre 1. Elles permettent d'extraire les caractéristiques des bandes R, D1 et D2 du spectre Raman de la silice. La figure 72 montre que la signature Raman du choc laser sur la silice est très visible. La bande R est décalée vers la droite et subit une diminution de sa largeur à mi-hauteur, et l'intensité de la bande D2 augmente largement. La bande D1 est en partie recouverte par la bande R, et ne semble pas subir de modifications particulières. Pour l'ensemble des bandes R, D1 et D2 nous nous focaliserons sur les paramètres suivant : la position du maximum de la bande, sa largeur à mi-hauteur et son intégrale. Nous étudierons ainsi l'évolution de ces paramètres en fonction de la profondeur ( $z$ ) de la mesure Raman sous la surface choquée pour tenter d'identifier les modifications structurales de la silice générées par l'expérience de choc.

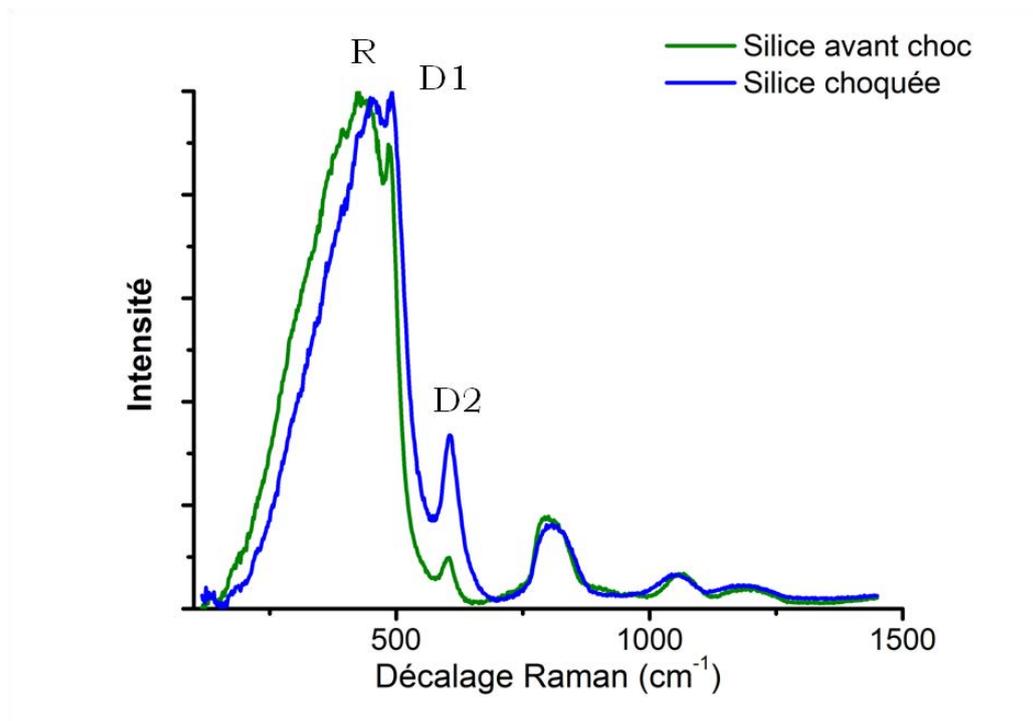


Figure 72. Exemple de comparaison de spectres Raman de la silice intacte (en vert) et de la silice choquée par impulsion laser, pris sur la surface de l'échantillon Fs\_BF (en bleu) une fois la ligne de base retirée. Les spectres sont normalisés par rapport à leur pic d'intensité maximale. Les bandes R, D1 et D2 sont repérées.

### 3. Homogénéité de la zone choquée.

Dans le cas idéal et recherché expérimentalement, l'énergie du faisceau laser est répartie de façon homogène sur l'ensemble de la tâche focale. Des expériences antérieures sur la chaîne ELFIE ont en effet montré qu'une inhomogénéité dans la répartition d'énergie (une surintensité locale) entraînait la fissuration, voir la perforation de l'échantillon. Une surintensité locale d'énergie se traduit en termes de chargement par une pression localement supérieure, cela entraîne également une déformation locale par cisaillement au pourtour de cette sur intensité. Cette dernière est souvent à l'origine d'endommagement par fissuration. Le verre étant un matériau fragile, il est par nature sensible au cisaillement sous hautes pressions qui aura pour effet quasi immédiat d'engendrer de la fissuration. L'absence ou la faible présence d'endommagement dans la zone choquée est un premier indice de l'homogénéité de la répartition énergétique dans la tâche focale du faisceau laser incident. Il est également intéressant de le vérifier au travers de l'imagerie Raman de la surface choquée. Comme énoncé dans le Chapitre 1. , ces mesures d'imagerie permettent une cartographie tridimensionnelle rapide d'un volume puis de faire des études statistiques sur les paramètres de l'ensemble des spectres Raman mesurés (1 spectre par voxel). Il est alors possible de suivre la bande D2 dans un plan parallèle à la surface (plan d'iso-chargement thermo mécanique) pour vérifier si les modifications structurales de la silice choquée sont homogènes dans la zone choquée. Nous avons dû nous limiter à la bande D2 pour des raisons pratiques, car les logiciels utilisés ne permettent pas de faire ce traitement en distinguant les bandes R et D1. De plus, nous verrons dans les paragraphes suivants que la bande D2 permet de repérer efficacement les zones affectées par le choc (cf. paragraphe 4.d), même si nous verrons également qu'elle est insuffisante pour décrire seule l'état densifié.

Les résultats de cet examen sur l'échantillon Fs\_BF sont présentés sur la figure 73. La position de la bande D2 est en moyenne à  $606,1 \pm 1,4 \text{ cm}^{-1}$  dans la zone choquée (repérée par un cercle rouge) alors qu'elle est comprise entre  $600 \text{ cm}^{-1}$  et  $602 \text{ cm}^{-1}$  dans la zone non choquée. Similairement, sa largeur à mi-hauteur et son intégrale (normalisée par la surface totale du spectre) sont en moyenne de  $32,4 \pm 4,0 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,024 \pm 0,012$  respectivement, contre  $25 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,01$  dans

la zone non choquée. La zone affectée par le choc est donc bien identifiable par cette méthode. Le faible écart-type de chaque paramètre de la bande D2 montre que le chargement est homogène au voisinage du centre de la surface irradiée lors du choc. Cela permet de plus de considérer que l'étude faite à plusieurs z différents au centre de la zone choquée est caractéristique et représentative de l'ensemble de cette zone proche du centre.

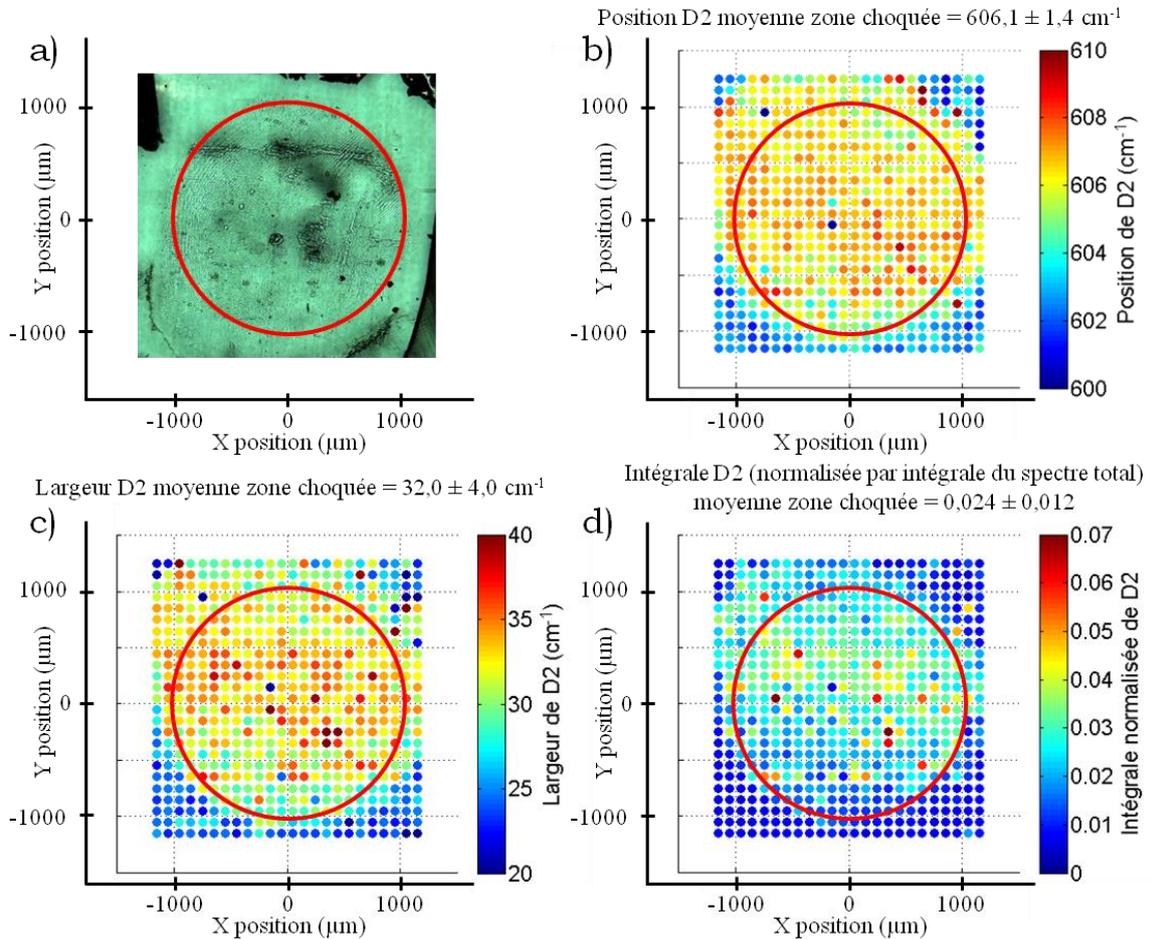


Figure 73. a) image de la face avant de l'échantillon Fs-BF. b), c) et d) : Répartition des modifications de la bande D2 en fonction de la position sur la face avant de l'échantillon Fs\_BF. Le cercle rouge est centré en  $X = 0$  et  $Y = 0$ , et sert de repère visuel à la tache laser. b) est la répartition de la position de D2, c) celle de la largeur de D2 et d) celle de l'intégrale de D2. Ces mesures sont faites à la position  $Z = 0$  définie dans le paragraphe suivant.

#### 4. Etude des spectres dans la profondeur.

##### a. Détermination du spectre mesuré sur la surface de l'échantillon.

Nous avons donc décidé d'étudier finement la zone choquée en profondeur sur un axe vertical proche de la zone centrale de la tache focale (croix vertes sur la figure 71 a). La première difficulté est de déterminer le zéro de surface ou le premier spectre représentatif de la surface. En effet le faisceau d'excitation se focalise non pas en un point mais en une zone, illustrée sur la figure 74. Pour ce faire l'acquisition des premiers spectres se fait en focalisant le faisceau au-dessus de la surface de l'échantillon, la zone de focalisation se trouve complètement dans l'air. Au fur et à mesure que la sonde Raman (le volume sondé par spectroscopie Raman) se rapproche de la surface du verre choqué, le signal Raman capturé augmente et ce d'autant plus que le centre de cette zone se trouve à l'intérieur de l'échantillon. Ceci est dû à la répartition gaussienne de la réponse Raman dans le volume sondé.

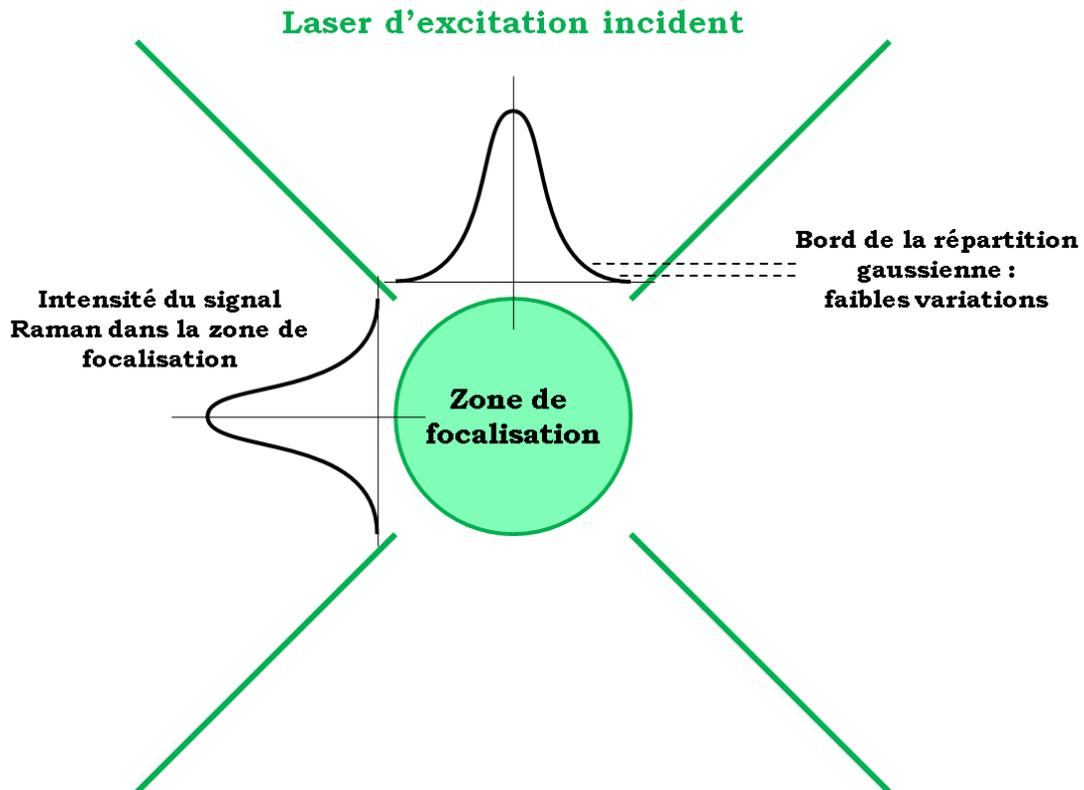


Figure 74. Schéma de la l'intensité du signal Raman émis par la matière sondée en fonction de la position dans la zone de focalisation du faisceau laser d'excitation (sonde Raman).

Deux méthodes distinctes permettent de trouver le premier spectre Raman enregistré quand la zone de focalisation est à l'intérieur de la silice. Elles sont liées à l'évolution de deux paramètres en fonction de la position verticale :

- L'intensité de la raie située à  $0 \text{ cm}^{-1}$ . Cette raie comprend alors la diffusion Rayleigh et la réflexion du laser d'excitation. Lorsque la sonde Raman entre dans le matériau, la diffusion Rayleigh est à son maximum, et à l'inverse, la réflexion du laser diminue. Le signal généré par la somme des deux est donc maximal lorsque le laser est focalisé sur la surface. Cette bande, bien qu'atténuée par le filtre, est toujours visible.
- L'intégrale de la surface du spectre total de la silice. Lorsque le laser est focalisé sur la surface, c'est à dire lorsque seule la moitié de la zone de focalisation est à l'intérieur du matériau. L'intensité du signal enregistré représente donc 50 % de celle acquise lorsque le laser est focalisé en-dessous de la surface (voir figure 75).

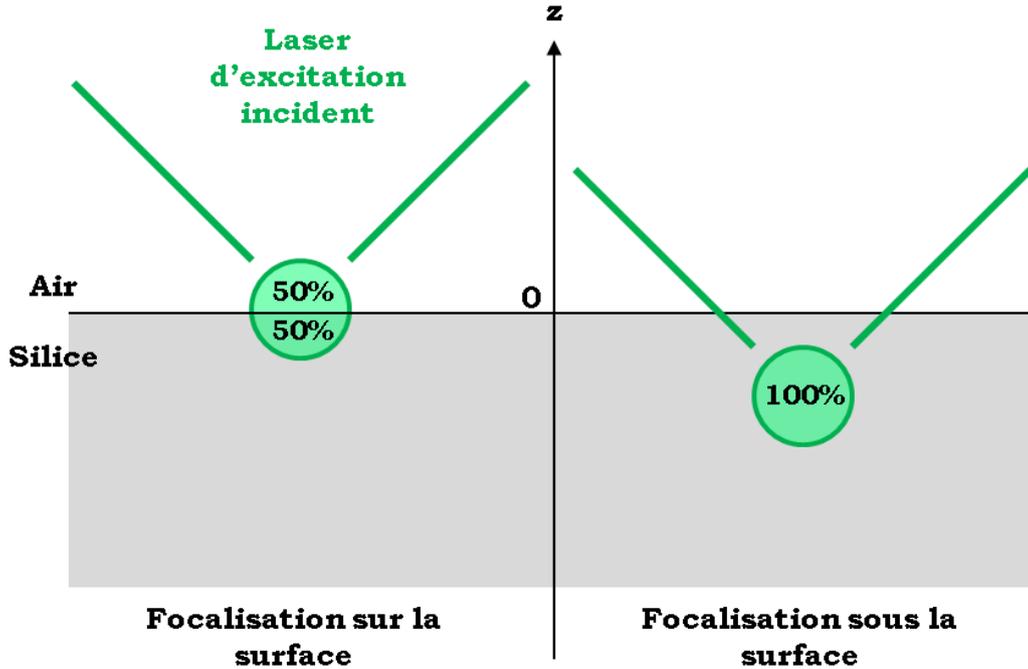


Figure 75. Schéma représentant la différence entre la proportion de signal émis lorsque le faisceau est focalisé sur la surface par rapport au signal émis lorsque la focalisation se fait sous la surface.

La figure 76 représente l'évolution de l'intensité de la bande de Rayleigh et de l'intégrale du spectre total pour chacun des trois échantillons en fonction de la position verticale  $Z$ . Celle-ci est donnée par l'appareil de mesure à partir de la position d'origine  $Z = 0$  qui est fixée en focalisant le laser au mieux sur la surface mesurée. En utilisant les méthodes présentées précédemment, il est possible de montrer que la surface se trouve effectivement entre les positions  $Z = 0$  et  $Z = -1 \mu\text{m}$  pour les échantillons  $Fs\_BF$  et  $Fs\_HF$ , et entre  $Z = 0$  et  $Z = -0,5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon  $Ps\_HF$ . Afin de ne pas exclure de spectres pouvant contenir le signal de la silice choquée la plus proche de la surface, nous considérerons par la suite que la position  $Z = 0$  donnée par l'appareil correspond bien à la surface de l'échantillon pour les trois cas étudiés.

La figure 77 présente l'évolution des spectres Raman de la silice dans la zone choquée en fonction de la profondeur de mesure pour l'échantillon  $Fs\_BF$ . Le spectre de la silice non choquée est pris comme référence, et il est rappelé sur ce graphe. Le spectre à  $-9 \mu\text{m}$  est quasiment identique à celui de l'état de référence. Des modifications du spectre apparaissent ( $R$ ,  $D1$ ,  $D2$ ) et sont de plus en plus prononcées au fur et à mesure que le volume sondé se rapproche de la surface de l'échantillon. Pour aller plus loin et comprendre comment chaque impulsion a affecté la microstructure du matériau, chaque bande est étudiée l'une après l'autre, en fonction de  $z$ , afin de décrire son évolution relative.

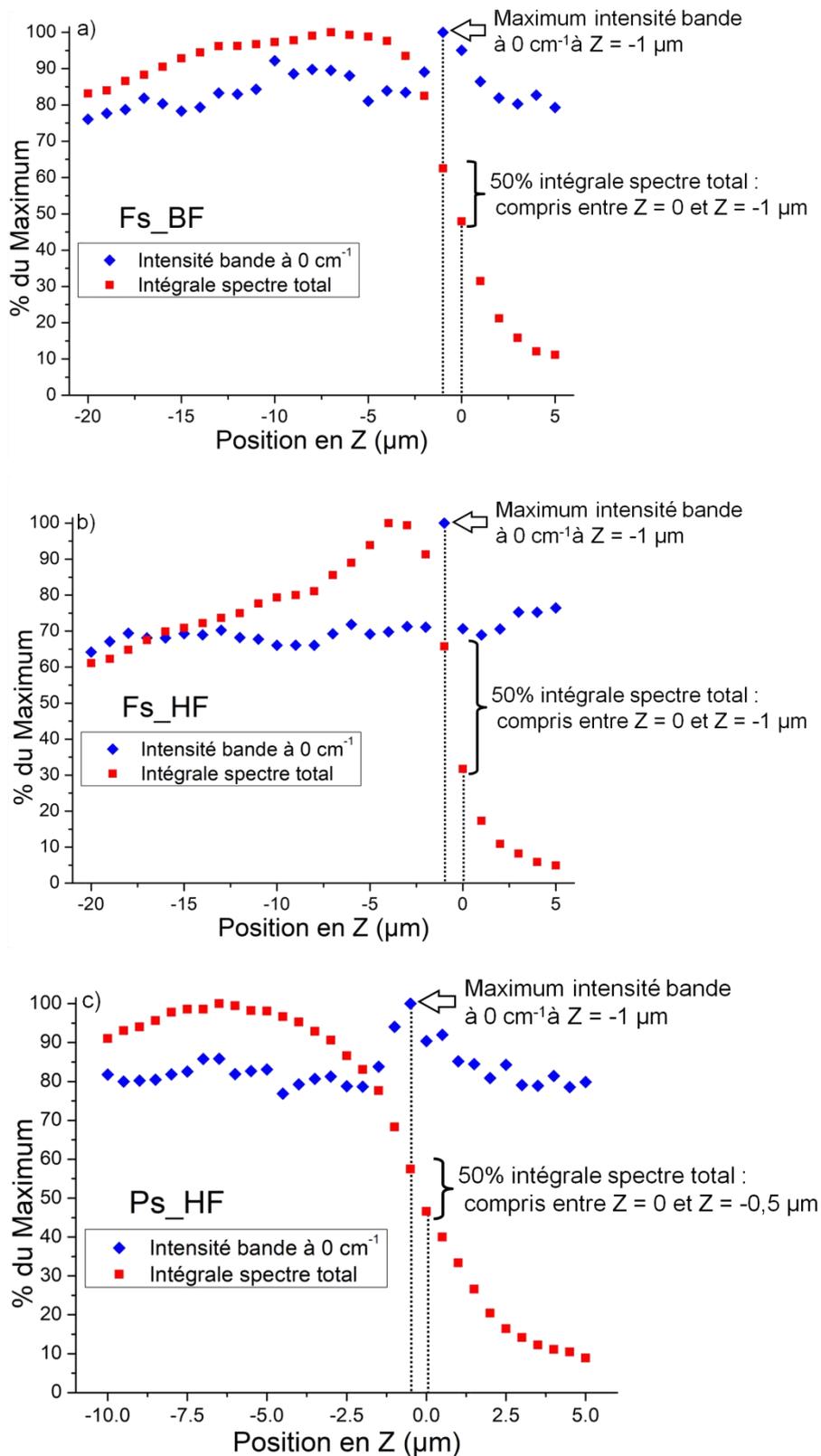


Figure 76. Evolution de l'intensité de la raie à  $0\text{cm}^{-1}$  (en bleu) et de l'intégrale du spectre total de la silice (en rouge) en fonction du décalage vertical en Z de la platine pour les échantillons Fs\_BF (a), Fs\_HF (b) et Ps\_HF (c). La surface correspond à la position où le premier paramètre atteint un maximum et où le deuxième atteint 50 % de sa valeur maximale. Dans chacun des trois échantillons ces conditions sont réunies dans le même intervalle.

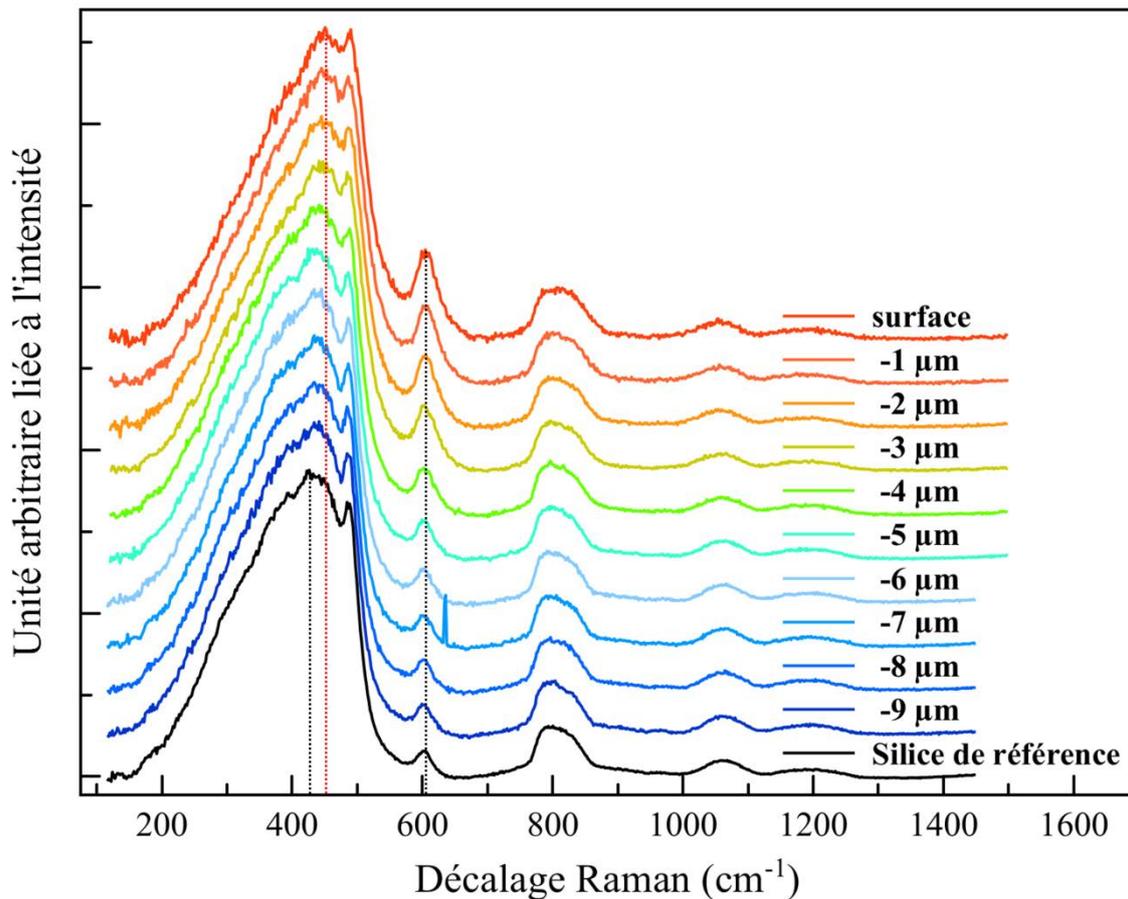


Figure 77. Mesures *ex situ* de la silice initiale et de la silice affectée par impulsion laser entre la surface de l'échantillon Fs\_BF et jusqu'à -9  $\mu\text{m}$  en profondeur. Le spectre de la silice avant le choc est pris comme spectre de référence.

### b. La bande R.

La bande R est la bande principale du spectre Raman de la silice, mais son étude n'est pas facile à cause de sa superposition avec la bande D1. Deux paramètres seulement sont évalués ici : la position du maximum de la bande R et sa demi-largeur à mi-hauteur, dont les évolutions sont présentées sur la figure 78. L'intégrale de cette bande n'est pas étudiée car elle ne se rapporte pas à un élément structural en particulier. Conformément aux méthodes employées dans la littérature [36], [66], seule la demi-largeur à mi-hauteur de la partie gauche sera étudiée, et non la largeur totale, l'autre côté de cette bande est affecté par les bandes D1 et D2. Rappelons ici que la position du maximum et de la demi-largeur à mi-hauteur de la bande R donnent respectivement des informations sur la valeur de l'angle moyen Si-O-Si dans le volume sondé (dont la valeur moyenne initiale est de  $144^\circ$ ) et sur la distribution de cet angle autour de sa valeur moyenne (voir Chapitre 1. ).

Pour les trois échantillons étudiés, la largeur de la bande R diminue, et son maximum se décale vers les nombres d'onde élevés (déplacement). Pour l'échantillon Fs\_BF le déplacement maximum de la bande R et le minimum de la demi-largeur à mi-hauteur sont situés au niveau de la surface avant. Ensuite, au fur et à mesure de la pénétration dans la silice, les spectres Raman convergent graduellement vers le spectre de la silice à l'état initial, c'est à dire non choquée. Toutefois, cela n'est pas le cas pour les échantillons Fs\_HF et Ps\_HF, pour lesquels le déplacement maximum et le minimum de la HWMH sont localisés sous la surface : à -3  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon Fs\_HF et entre -5 et -6  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon Ps\_HF. Une fois ce maximum, ou ce minimum atteint, les paramètres étudiés retournent là encore graduellement vers les valeurs obtenues pour le spectre de la silice non choquée. Ce retour à l'état initial est atteint, pour des profondeurs diverses : entre -6 et -7  $\mu\text{m}$  pour Fs\_BF, entre -7 et -8  $\mu\text{m}$  pour Fs\_HF, et entre -19 et -21  $\mu\text{m}$  pour Ps\_HF. L'utilisation de la relation donnée par Sen

et Thorpe [34] permet de calculer l'angle inter-tétraédrique moyen minimum atteint dans chaque échantillon (dans le volume sondé). D'après le déplacement maximum de la bande R, on obtient alors une valeur de : 143,2° pour Fs\_BF, 141,8° pour Fs\_HF et 142,1° pour Ps\_HF. Ainsi, l'angle inter-tétraédrique moyen et la largeur de sa distribution sont minimaux sur la surface pour l'échantillon Fs\_BF, et sous la surface pour Fs\_HF et Ps\_HF. La bande R montre ainsi que suivant les tirs, la zone présentant des modifications structurales causées par le choc les plus prononcées se situe parfois sous la surface de l'échantillon et non à la surface.

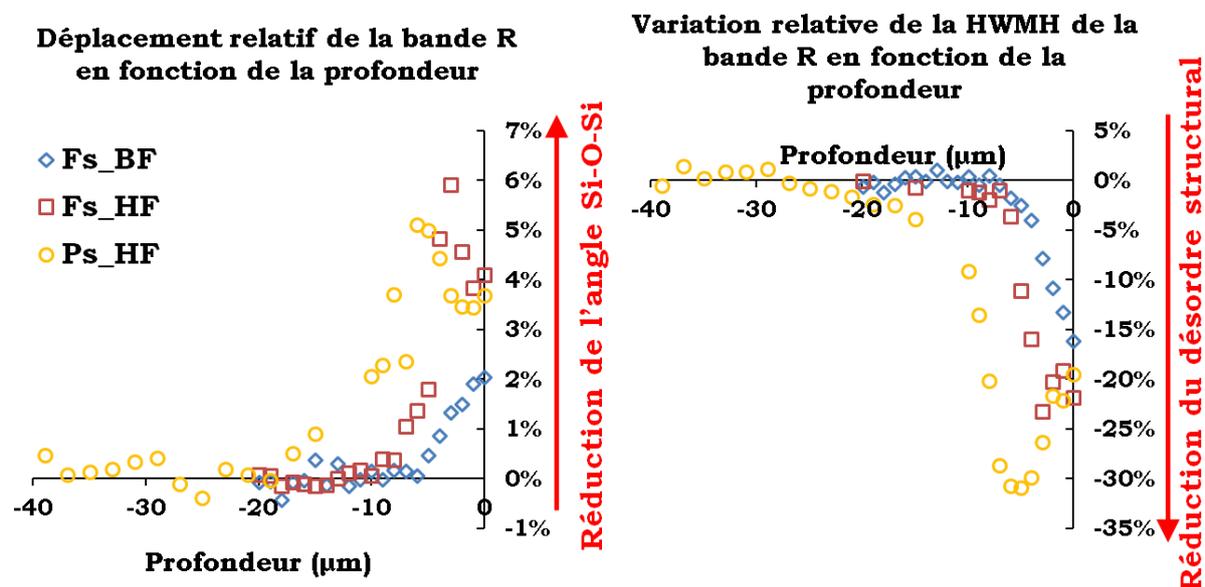


Figure 78. Variations relatives, par rapport à la silice non choquée, de la position de la bande R et de sa demi-largeur à mi-hauteur en fonction de la profondeur. En rouge sont indiquées les modifications structurales associées.

### c. La bande D1.

La position du pic de la bande D1 évolue de la même façon que celle de la bande R pour les échantillons considérés (figure 79). Sa variation maximale est située sur la surface pour Fs\_BF, et sous la surface pour Fs\_HF et Ps\_HF. Les positions de ces maxima de modification structurale sont ainsi les mêmes que pour la bande R. Le retour à l'état initial se fait à des profondeurs similaires également : entre -6 et -7 µm pour Fs\_BF, à -7 µm pour Fs\_HF, et entre -17 et -19 µm pour Ps\_HF. Cette évolution montre que l'angle inter-tétraédrique associé aux anneaux à 4 tétraèdres varie de façon identique à l'angle inter-tétraédrique global. La variation de la largeur à mi-hauteur de D1 montre que la largeur de la distribution statistique de l'angle Si-O-Si des anneaux à 4 tétraèdres est maximale sur la surface pour l'échantillon Fs\_BF. Pour les échantillons Fs\_HF et PS\_HF, elle augmente entre la surface et une profondeur de 3 micromètres (Fs\_HF) et de 5 à 6 micromètres (Ps\_HF). Pour des profondeurs inférieures, l'évolution s'inverse et la distribution diminue pour retourner à sa valeur de référence. Il en est de même pour la concentration de ces anneaux, qui est liée à la valeur de l'intégrale de l'intensité de la bande D1 de l'échantillon Ps\_HF. Malheureusement, pour ce dernier paramètre il est difficile de déduire quoi que ce soit des graphes présentés pour les deux autres échantillons, les valeurs ne montrant aucune tendance. La bande D1 est ainsi la plus difficile à étudier, car elle est dans le pied de la bande R qui est beaucoup plus intense. De fait, lorsque la bande R se décale vers les nombres d'onde élevés (vers la droite du spectre), un phénomène de chevauchement apparaît au point où la bande D1 et la bande R ne peuvent plus être distinguées l'une de l'autre [36]. Ainsi, la bande D1 est généralement considérée comme n'étant pas adaptée à l'étude des variations du spectre Raman de la silice dans le cadre de la densification sous haute pression.

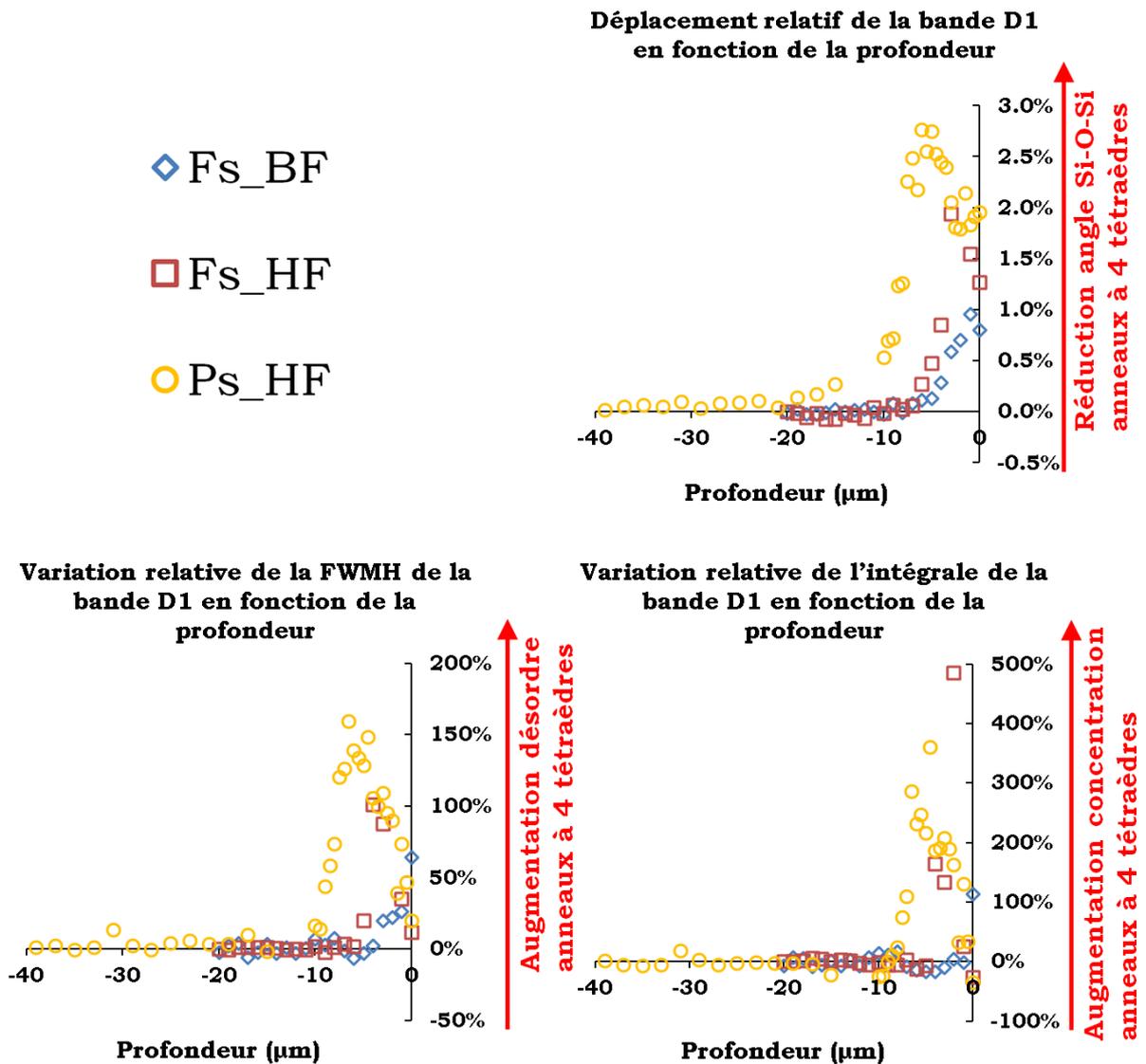


Figure 79. Variations relatives par rapport à la silice non choquée de la position de la bande D1, de sa largeur à mi-hauteur et de son intégrale normalisée en fonction de la profondeur. En rouge sont indiquées les modifications structurales associées.

#### d. La bande D2.

Les paramètres de la bande D2 (déplacement du maximum, FWHM et intégrale de l'intensité) évoluent de la même façon que ceux des bandes R et D1 pour les trois échantillons considérés (voir figure 80). Leur maximum de variation relative par rapport à l'état de référence (la silice non choquée) se situe sur la surface pour Fs\_BF, et en-dessous de celle-ci pour Fs\_HF ( $-3 \mu\text{m}$ ) et Ps\_HF ( $-5$  à  $-6 \mu\text{m}$ ). La seule exception est la largeur à mi-hauteur pour l'échantillon Ps\_HF, dont le maximum est localisé entre  $-5,5$  et  $-8,5 \mu\text{m}$  sans qu'une position précise soit visible. Pour Fs\_BF et Fs\_HF, le retour à l'état initial de la position du maximum et de la largeur à mi-hauteur de la bande est atteint vers  $-9 \mu\text{m}$ . Pour l'échantillon Ps\_HF, la position du maximum de D2 revient à l'état initial vers  $-39 \mu\text{m}$  et sa largeur à mi-hauteur vers  $-27 \mu\text{m}$ . L'intégrale de l'intensité du signal sous la bande D2 revient à l'état initial à des profondeurs inférieures à celles des autres paramètres :  $-5 \mu\text{m}$  pour Fs\_BF,  $-7 \mu\text{m}$  pour Fs\_HF et  $-20 \mu\text{m}$  pour Ps\_HF. Ces mesures montrent que pour chaque échantillon, les variations en fonction de la profondeur de l'angle inter-tétraédrique moyen des anneaux à 3 tétraèdres, la largeur de leur distribution angulaire et la concentration de ces anneaux se font de manière concomitante. L'état le plus éloigné de la structure initiale se situe de nouveau sur la surface pour l'échantillon Fs\_BF, à  $-3 \mu\text{m}$  de profondeur pour l'échantillon Fs\_HF et entre  $-5$  et  $-6 \mu\text{m}$  de

profondeur pour l'échantillon Ps\_HF. Le retour à l'état initial se fait ensuite graduellement avec l'augmentation de la profondeur sondée.

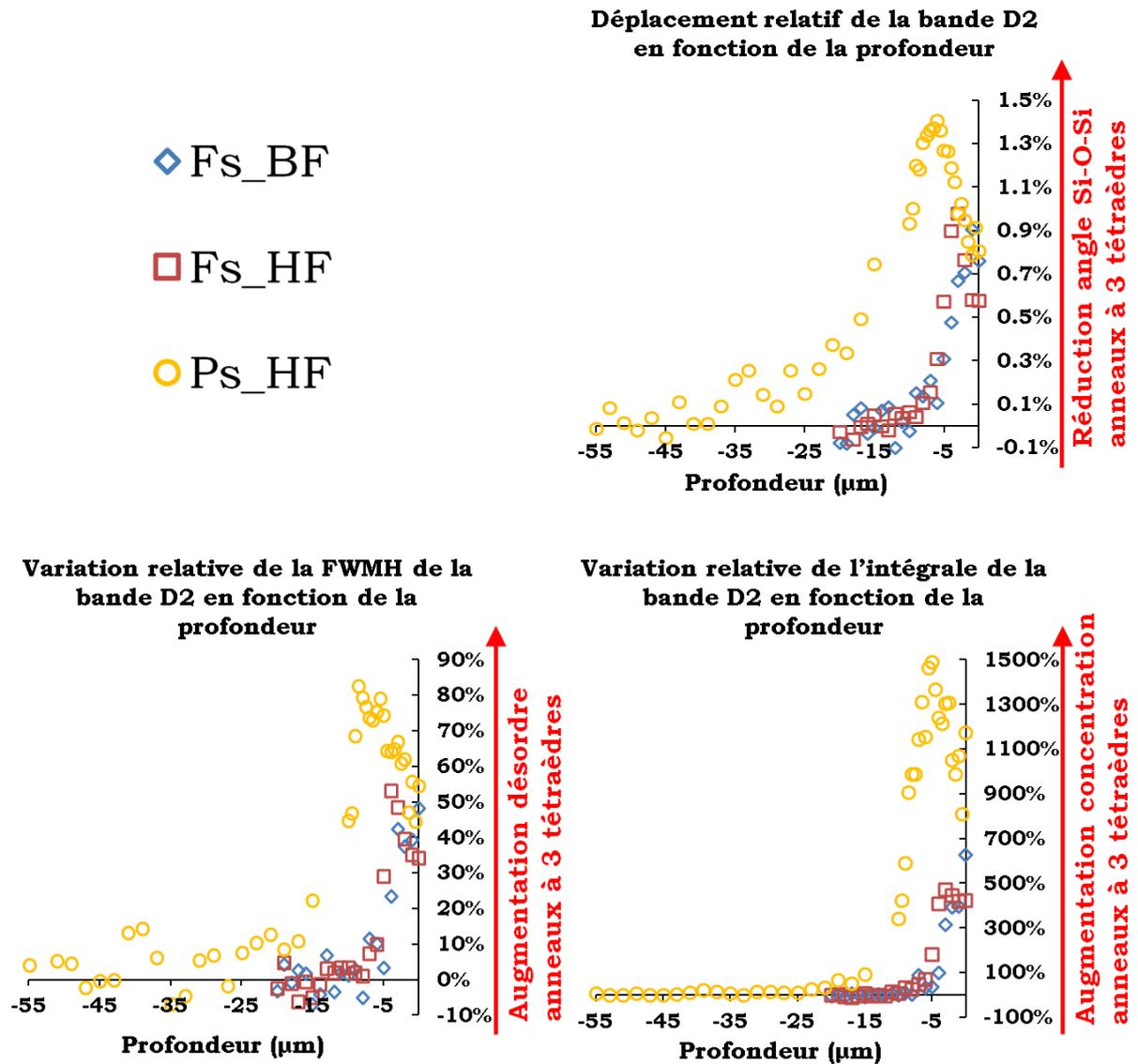


Figure 80. Variations relatives par rapport à la silice non choquée de la position de la bande D2, de sa largeur à mi-hauteur et de son intégrale normalisée en fonction de la profondeur. En rouge sont indiquées les modifications structurales associées.

Dans la littérature, il est communément admis que la bande D2 est la plus adaptée à l'étude de la silice déformée [82], car elle est suffisamment éloignée de la bande R pour n'être que très légèrement affectée par ses déplacements. Nos mesures confirment cette considération. La meilleure réponse de cette bande vis à vis des modifications structurales induites par le choc fait également que l'incertitude de mesure ou de calcul des différents paramètres étudiés (le déplacement du maximum de la bande D2, la FWHM ou encore l'intégrale de l'intensité de la bande D2) est nettement plus faible pour cette bande. Ce qui la rend de facto plus pertinente pour notre étude.

Notons que pour l'échantillon Ps\_HF, seule la valeur de l'intégrale sous la bande D2 revient à l'état initial à une profondeur d'environ 20  $\mu\text{m}$  (c'est aussi la profondeur de retour à l'état initial de la position du maximum de la bande R). La position du maximum et la largeur à mi-hauteur de la bande D2 retournent, quant à eux, à leur valeur initiale respectivement à -39  $\mu\text{m}$  et -27  $\mu\text{m}$  environ. Un découplage semble être ainsi mis en évidence pour les anneaux à trois tétraèdres entre leur état de contrainte, la largeur de leur distribution angulaire et leur concentration. Un tel découplage peut être

observé dans la littérature dans le cas de silice densifiée par compression à haute température [36], où la position de la bande D2 augmente de 0,7 % sans variation de son intégrale. Mais dans ce cas de chargement, la bande R varie elle-aussi, la position de son maximum augmentant de 10 % et sa HWMH diminuant de 39 %. Dans le cas présent, aucune variation de la bande R n'est observée au-delà de 20  $\mu\text{m}$  de profondeur, alors que dans la littérature, la bande R est présentée comme étant plus sensible aux contraintes que la bande D2 [12], [138]. Les incertitudes de mesure liées à la variation relative de sa position et de sa largeur à mi-hauteur sont respectivement de  $\pm 0,04$  % et de  $\pm 5,8$  % de variation. Elles sont obtenues par le calcul de l'écart type de chaque paramètre pour les spectres situés entre -40 et -60  $\mu\text{m}$  qui correspondent à la silice intacte. L'incertitude sur la FWMH permet de nuancer la valeur de 27  $\mu\text{m}$  annoncée précédemment, car pour les spectres mesurés entre -20  $\mu\text{m}$  et -27  $\mu\text{m}$  la variation relative de la FWMH de la bande D2 est comprise entre -1,7 % et 12,6 % de variation. Ces valeurs sont proches de l'incertitude sur ce paramètre, permettant de supposer que la FWMH retourne à sa valeur initiale à une profondeur inférieure à -27  $\mu\text{m}$  (en valeur absolue). Mais l'incertitude sur le déplacement de la bande D2 n'est pas suffisante pour employer le même raisonnement avec ce dernier paramètre. Nous ne sommes ainsi pas en mesure de fournir une explication à la profondeur de -39  $\mu\text{m}$  pour laquelle il retourne à sa valeur initiale.

### 5. Effet du cisaillement en bord de zone choquée.

Les variations que nous venons d'étudier permettent de décrire l'état structural de la silice au centre de la zone choquée, où a priori aucun effet de bord n'a eu lieu. Cependant, lors de la génération du choc, le bord de la tache focale subit des contraintes de cisaillement. Il peut ainsi être intéressant de sonder cette zone pour vérifier la possible existence d'une différence de signature Raman par rapport au centre de la zone affectée par l'impulsion laser.

Le tableau 12 présente les variations des bandes R et D2 de la silice entre le centre et le bord de la zone affectée par le choc sur les échantillons Fs\_BF et Fs\_HF. Ces deux positions sont respectivement repérées par des croix vertes et rouges sur la figure 71. Les seules bandes considérées sont les bandes R et D2, la bande D1 étant peu exploitable dans ce travail. Leurs caractéristiques ne varient que très peu entre le centre et le bord sur l'échantillon Fs\_BF, et comparativement à la différence entre l'état choqué et l'état initial, les variations entre le centre et le bord de la zone choquée sont très faibles, à tel point que ces spectres peuvent être considérés comme identiques. Pour l'échantillon Fs\_HF cette faible variation se retrouve également sur la position du maximum des deux bandes, la largeur à mi-hauteur de la bande D2 et l'intégrale sous cette bande. La différence entre centre et bord est plus prononcée sur la demi-largeur à mi-hauteur de R, qui est plus élevée au bord qu'au centre. Ces mesures montrent qu'en bordure de la zone choquée le matériau est dans un état plus proche de l'état initial qu'au centre. Cette comparaison n'est pas possible sur l'échantillon Ps\_HF, car le bord de la zone affectée a été arraché lors de l'expérience de choc (figure 71 a). De ce fait, il n'est pas possible d'y mesurer un spectre Raman.

	<b>Fs_BF</b>	<b>Fs_HF</b>
<b>Variation relative Position R</b>	0,04 %	-0,93 %
<b>Variation relative HWMH R</b>	-0,65 %	14,19 %
<b>Variation relative Position D2</b>	0,16 %	-0,24 %
<b>Variation relative FWMH D2</b>	-4,13 %	-5,29 %
<b>Variation relative Intégrale Normalisée D2</b>	-3,03 %	-16,84 %

Tableau 12. Différences relatives des paramètres des bandes R et D2 du spectre Raman sur le bord de la zone choquée des échantillons Fs\_BF et Fs\_HF par rapport à la silice non choquée.

Nous avons ainsi étudié les variations subies par les bandes R, D1 et D2 du spectre Raman de la silice choquée en fonction de la profondeur sondée sous la surface choquée. Nous avons constaté qu'elles subissent des variations similaires : trois domaines de variation successifs sous la surface sont repérés, représentés dans la figure 81. Le premier (zone I), proche de la surface, part d'un état modifié

de la silice pour  $z=0$  et voit les caractéristiques des différentes bandes s'éloigner de l'état initial au fur et à mesure que l'on pénètre dans le matériau. Il est en apparence inexistant sur l'échantillon Fs\_BF, mais pourrait être d'une taille trop petite pour être détecté. La fin de cette zone I correspond à l'état le plus modifié de la silice (écart maximal des différents paramètres des bandes R, D1, D2 par rapport à l'état initial non affecté par le choc). Dans le deuxième (zone II) ces mêmes caractéristiques retournent peu à peu vers l'état initial avec la profondeur sondée. Le troisième domaine (zone III), où le spectre Raman est identique à celui de la silice avant le choc, s'étend jusqu'à la face arrière. Pour un échantillon donné, les transitions entre les différentes zones se placent aux mêmes profondeurs, à l'exception de la transition entre les zones II et III de l'échantillon Ps\_HF.

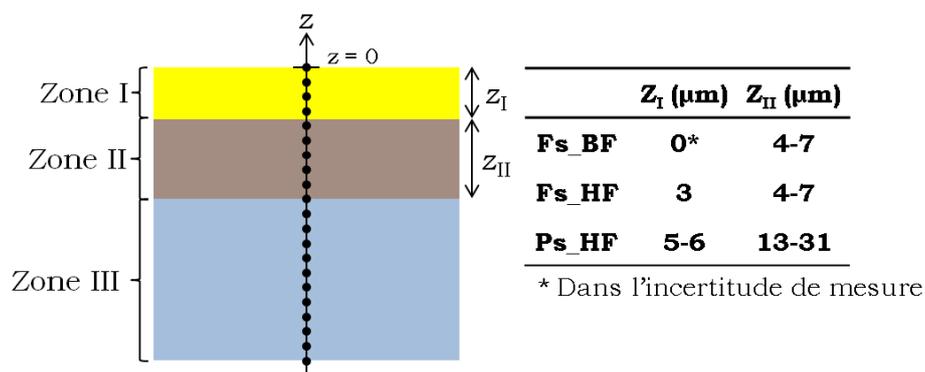


Figure 81. Répartition, en fonction de la profondeur sous la surface choquée, des 3 domaines d'évolution des bandes R, D1 et D2 du spectre Raman de la silice choquée pour les trois échantillons Fs\_BF, Fs\_HF et Ps\_HF. Les dimensions des zones pour chaque échantillon sont données sur le tableau situé à droite de la figure. L'incertitude importante sur la valeur de  $Z_I$  de l'échantillon Ps\_HF est due à la différence importante observée entre la position du maximum et la FWHM de la bande D2.

Au niveau structural, les évolutions du spectre Raman dans les zones I et II traduisent une réduction de l'angle inter-tétraédrique moyen (anneaux à  $n$  tétraèdres,  $n=3, 4$  et  $>4$ ), une réduction de la largeur de la distribution angulaire pour  $n>4$  mais une augmentation de cette dernière pour les structures comprenant 3 et 4 tétraèdres (bande D2 et D1 respectivement). Enfin une large augmentation de la concentration des anneaux à trois tétraèdres au sein de la structure choquée est observée. Comme vu au Chapitre 1., ces éléments peuvent indiquer une augmentation de la masse volumique du matériau, augmentation que nous allons maintenant tenter d'estimer.

## II. Taux de densification de la silice sous choc à partir du spectre Raman.

Nous avons vu au Chapitre 2. que, sous choc de plaque, l'évolution du taux de densification de la silice en fonction de la pression est très différent de ce qui est observé sous compression hydrostatique quasi-statique. En effet, les études sur le sujet [82], [106], [107] montrent qu'en augmentant la pression de choc le taux de densification augmente, passe par un maximum, puis diminue. Dans les études d'Arndt *et al.*, Sugiura *et al.* et d'Okuno *et al.* [82], [106], [107] la masse volumique des échantillons choqués est déterminée par mise en suspension dans un mélange de 2 liquides, ce qui donne des résultats précis à environ  $10^{-4} \text{g/cm}^3$  près. Mais dans notre étude le taux de densification ne peut être mesuré par une telle méthode, car les échantillons étudiés ont une masse volumique hétérogène. Nous nous sommes donc tournés vers la spectroscopie Raman, et plus particulièrement vers les trois méthodes existantes qui permettent de calculer un taux de densification de la silice à partir de son spectre Raman (ref Chapitre 1.) :

- Méthode 1 : elle consiste à mesurer le taux de variation de la position de la bande D2, qui peut ensuite être directement reliée au taux de densification par la relation (39), où  $\omega_{D2}$  et  $\omega_{D2_0}$  sont respectivement la position actuelle de la bande D2 et sa position initiale [58], [82].

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = 10^{\frac{1}{0,143} \log_{10}\left(\frac{\omega_{D2}}{\omega_{D2_0}}\right)} - 1 \quad (39)$$

- Méthode 2 : consiste à mesurer le taux de variation de la position la bande R. Cette dernière étant liée à l'angle inter-tétraédrique  $\Theta_{Si-O-Si}$ , cela permet d'en déduire le taux de densification [44] par la relation (40).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{144^\circ - \Theta_{Si-O-Si} (\text{°})}{32,5} \quad (40)$$

- Méthode 3 : consiste à mesurer le paramètre Raman  $\sigma$  qui correspond au déplacement Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour lequel l'intégrale de l'intensité du spectre atteint la moitié de sa valeur maximale. Celle-ci est calculée sur la zone qui contient les bandes R, D1 et D2. Ce paramètre peut ensuite être relié à un taux de densification [50] par la relation (41), où  $\sigma_0$  et  $\sigma_{max}$  sont respectivement le paramètre  $\sigma$  de la silice dans son état initial non densifié et de la silice densifiée à son maximum de densification (21 %).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{max} - \sigma_0} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \right)_{max} \quad (41)$$

Notre objectif est de comparer les résultats donnés par ces trois méthodes sur les spectres Raman des échantillons Fs\_BF, Fs\_HF et Ps\_HF.

### 1. Résultats issus des différentes méthodes.

Pour les trois échantillons considérés, chaque méthode est appliquée aux spectres Raman mesurés afin d'estimer l'évolution du taux de densification en fonction de la profondeur, elles sont reportées dans la figure 82. Les évolutions du taux de densification sont similaires à celles des paramètres des bandes Raman. En particulier, le maximum de densification de l'échantillon Fs\_BF est situé à  $z = -1 \mu\text{m}$  pour la méthode 1 et sur la surface pour les méthodes 2 et 3. Pour les échantillons Fs\_HF et Ps\_HF ce maximum est situé sous la surface, à  $z = -3 \mu\text{m}$  pour Fs\_HF et entre  $z = -5,5$  et  $-6 \mu\text{m}$  pour Ps\_HF, et ce quelle que soit la méthode utilisée.

Nous nous intéressons à trois paramètres pour comparer ces méthodes : la valeur du taux de densification à la surface, la valeur maximale atteinte et la position du retour à un taux nul. À la surface, le taux de densification de l'échantillon Fs\_BF est entre 5 % et 6 % pour la méthode 1, de 2,4 % pour la méthode 2 et de 5 % pour la méthode 3. Pour l'échantillons Fs\_HF les méthode 1 et 2 donnent des taux de densification à la surface proches l'un de l'autre : 4,2 % pour la méthode 1 et 4,7 % pour la méthode 2, mais pour la méthode 3, il est de 7,7 %. Sur l'échantillon Ps\_HF, ces valeurs sont de 5,8 % pour la méthode 1, de 4,2 % pour la méthode 2 et de 7 % pour la méthode 3. Le retour à un état non densifié se fait entre -6 et -7  $\mu\text{m}$  sur l'échantillon Fs\_BF pour les méthodes 2 et 3, et entre -7 et -8  $\mu\text{m}$  pour la méthode 1. Pour l'échantillon Fs\_HF, ce retour est toujours atteint entre -7 et -9  $\mu\text{m}$ . Enfin, dans le cas de l'échantillon Ps\_HF la profondeur de retour à l'état non-densifié dépend de la méthode utilisée. Elle est d'environ -39  $\mu\text{m}$  pour la méthode 1, et oscille entre -19 et -20  $\mu\text{m}$  pour les méthodes 2 et 3. Cette importante différence est due au comportement de la bande D2 qui retourne à sa position initiale à une profondeur de -39  $\mu\text{m}$  (phénomène évoquée dans la section I.4.d de ce chapitre). Les taux de densification maximaux donnés par les méthodes 1 et 2 sont similaires sur l'échantillon Fs\_HF (7 %), alors que la méthode 3 donne un résultat supérieur (10,3 %). Par contre, pour l'échantillon Ps\_HF, ce sont les méthodes 1 et 3 qui donnent des résultats similaires (10,3 % pour la méthode 1 et 10,9 % pour la méthode 3), alors que le maximum donné par la méthode 2 est inférieur (6 %). Pour chaque échantillon la position du maximum est indépendante de la méthode utilisée, et se

situé aux mêmes profondeurs que celles pour lesquelles sont observées les variations maximales des paramètres issus des bandes R, D1 et D2.

Ainsi, les valeurs maximales du taux de densification calculées sur un même échantillon par les trois méthodes sont en général différentes. La méthode 2 donne toujours les valeurs de taux de densification les plus faibles ; la méthode 3 donne globalement les valeurs les plus élevées (surtout dans la zone I et la partie de la zone II proche de la transition I/II ; la méthode 1 oscille, suivant les échantillons, entre la méthode 3 (Fs\_BF, Ps\_HF) et la méthode 2 (Fs\_HF). Pour les deux échantillons Fs\_HF et Ps\_HF la méthode 3 donne une évolution avec une valeur maximale autour de 11 % de densification. Quel que soit l'échantillon étudié, les valeurs de taux de densification estimées d'après les spectres Raman sont inférieures à la valeur maximale de 21 % atteintes à saturation sous compression hydrostatique quasi-statique, mais elles sont très proches de celles atteintes sous impact de plaque en acier qui sont au maximum de 12 % de taux de densification [82], [106], [107].

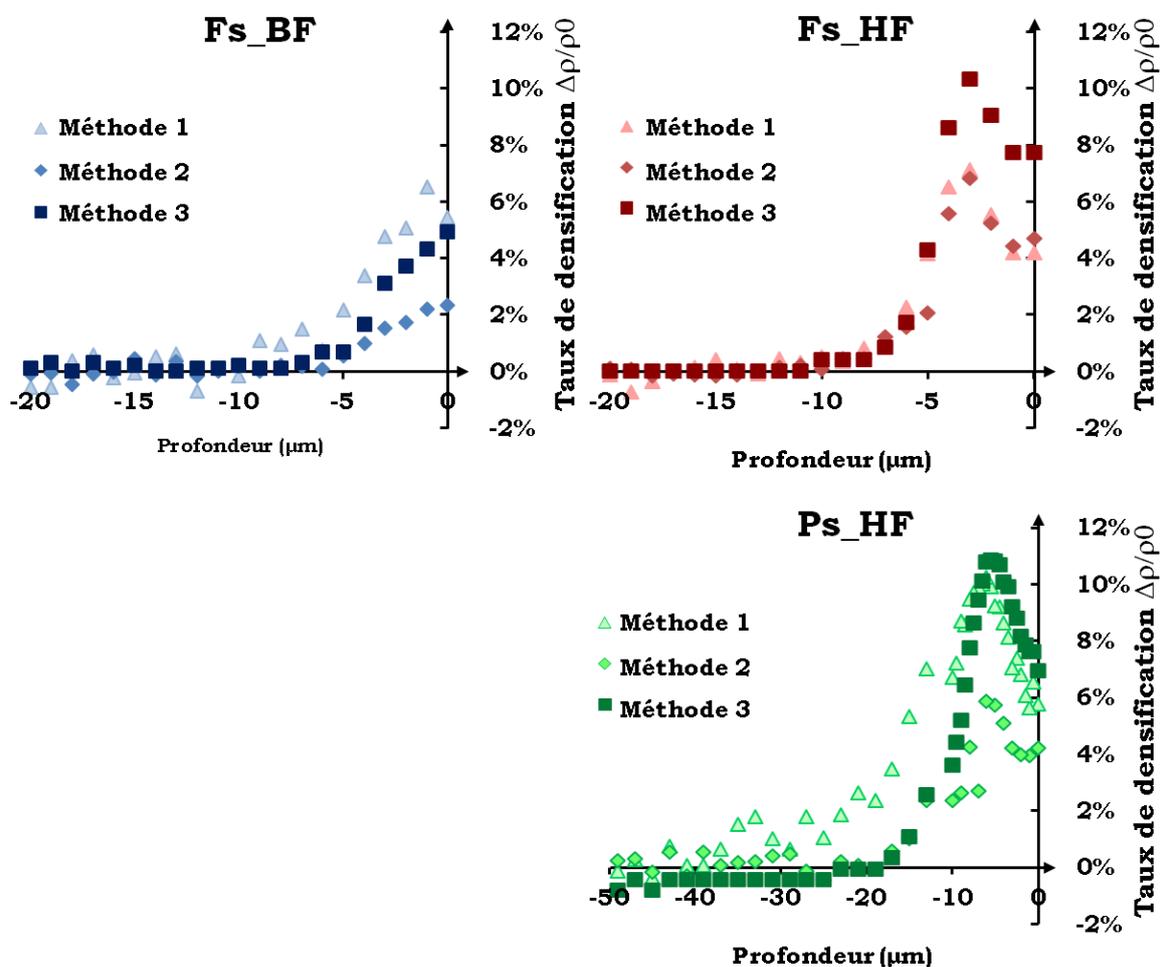


Figure 82. Evolution du taux de densification en fonction de la profondeur pour les trois échantillons de silice étudiés : Fs\_Bf, Fs\_HF et Ps\_HF. Les triangles sont issus de la méthode 1, les losanges de la méthode 2, et les carrés de la méthode 3.

## 2. Discussion sur le choix de la méthode la plus adaptée.

Les différences observées entre les méthodes 1, 2 et 3 proviennent certainement de la nature même des trois méthodes étudiées. En effet, les deux premières ne considèrent chacune qu'un seul élément du spectre Raman de la silice : le déplacement du maximum du pic de la bande D2 pour la méthode 1 et de la bande R pour la méthode 2. Utiliser la méthode 1 c'est considérer que seule la déformation des angles inter-tétraédriques des anneaux à trois tétraèdres pilote le taux de densification

de la silice. La méthode 2 quant à elle considère que le taux de densification est uniquement piloté par la déformation de l'angle inter-tétraédrique moyen des structures à  $n$  tétraèdres ( $n > 4$ ). Or, nous avons vu dans le Chapitre 1. que le chemin thermodynamique (P,T,t) suivi par la silice peut avoir un fort impact sur le spectre Raman de la silice. Dans ce cas, il peut être critiquable de considérer que les changements de masse volumique soient reliés à un élément du spectre plutôt qu'à un autre. De ce point de vue-là, la méthode 3 présente l'avantage de ne pas considérer qu'une seule bande du spectre, mais au contraire elle englobe la somme de ses aspects. Ainsi, le fait d'intégrer le signal n'exclue aucuns éléments de l'évolution structurale. Cette méthode à également l'avantage d'être « plus stable » et de limiter l'incertitude sur la valeur du taux de densification calculée à partir des spectres Raman. Cet aspect se voit très bien sur la figure 82, pour laquelle les courbes issues de la méthode 3 sont les moins bruitées. Dans la suite, nous considérerons donc pour ces raisons que les résultats donnés par la méthode 3 sont les plus fiables et les plus pertinents.

Il faut en revanche se rappeler que cette méthode a été établie pour de la silice densifiée par compression hydrostatique quasi-statique. Les auteurs connaissaient la valeur numérique du paramètre  $\sigma_0 - \sigma_{\max}$  utilisé dans la relation (8) (Chapitre 1. ). Dans notre cas nous devons faire l'hypothèse que sa valeur reste identique pour un choc induit par laser. De la même façon, nous avons considéré que le taux de densification maximal atteignable était toujours de 21 %, indépendamment du chemin thermodynamique. Dans le Chapitre 2. nous avons observé que l'utilisation de cette méthode sur des spectres de silice choquée par impacts de plaques en acier était assez précise à haut taux de densification avec un écart relatif de 18,4 % (taux mesuré : 11 %, taux calculé : 9,0 %), par contre pour les faibles taux de densification elle présente une incertitude pouvant atteindre 780,0 % (taux mesuré : 0,5 %, taux calculé : 4,4 %). Cela a été considéré comme étant satisfaisant en première approximation pour les taux de densification supérieurs à 5 %.

Pour résumer cette partie : la méthode 3 est considérée comme étant la plus raisonnable, le taux de densification maximal de la silice soumise à un choc laser est calculé comme étant de l'ordre de 10 % à 11 %. Ces valeurs sont proches de celles du taux maximal atteint sous impact de plaques en acier, qui compris entre 11 % et 12 % [82], [106], [107]. L'échantillon Fs\_BF atteint un taux de densification maximal de 5 % sur sa surface, et revient progressivement à un état non densifié entre 0 et -7  $\mu\text{m}$ . Les échantillons Fs\_HF et Ps\_HF atteignent un taux de densification maximal compris entre 10 % et 11 %, et ce respectivement à -3  $\mu\text{m}$  et -5,5  $\mu\text{m}$ . Le taux de densification de l'échantillon Fs\_HF revient ensuite progressivement à 0 % jusqu'à -10  $\mu\text{m}$ , et celui de l'échantillon Ps\_HF fait de même jusqu'à -19  $\mu\text{m}$ .

### 3. Taux de densification par dynamique moléculaire.

Des simulations de propagation d'onde de choc dans la silice par dynamique moléculaire ont été effectuées au CEA/DAM/DIF par R.Renou dans le cadre de l'ANR GLASS. Leur objectif est de simuler un choc aussi réaliste et aussi proche que possible des conditions expérimentales rencontrées dans la littérature sur un matériau numérique considéré comme étant représentatif du matériau réel [18], [139]. La pertinence de la démarche et des hypothèses est estimée par comparaison aux résultats expérimentaux. Ces simulations sont faites sur un échantillon de silice de taille  $7 * 7 * 1100 \text{ nm}^3$ , obtenu en chauffant une structure en quartz (cristobalite  $\beta$ ) jusqu'à 6000 K puis en la refroidissant jusqu'à 300 K par pallier de 500 K toutes les 50 ps. Cela donne un verre dont la masse volumique est  $2,208 \text{ g/cm}^3$ , qui est modélisé par le potentiel Carré-Horbach-Ispah-Kob (CHIK). Cet échantillon est ensuite propulsé à haute vitesse (entre 500 m/s et 3000 m/s) sur un mur rigide, ce qui génère l'onde de choc. Elle se propage selon sa dimension la plus élevée, comme indiqué dans la figure 83, et est ainsi monodimensionnelle. Plusieurs simulations sont effectuées, à des pressions de choc allant de 1 GPa jusqu'à 40 GPa, chacune se déroulant pendant une nanoseconde, le temps que le matériau revienne à pression et température ambiante. Deux états seulement sont analysés : celui juste derrière l'onde de choc initiale et celui à la fin de la simulation. Les paramètres dont l'évolution est étudiée sont ceux qui sont comparables aux résultats de spectroscopie Raman, soit la masse volumique et la proportion de

chaque taille d'anneaux (liées à l'intégrale sous la surface des bandes D1 et D2 du spectre Raman pour les anneaux à quatre et trois tétraèdres respectivement).

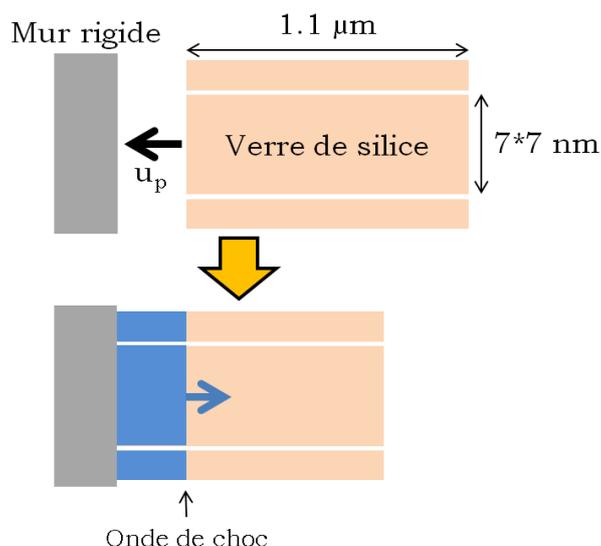


Figure 83. Modélisation du choc par dynamique moléculaire. Le substrat de silice impacte un mur rigide à une vitesse comprise entre 500 m/s et 3000 m/s. La simulation dure ensuite une nanoseconde le temps que le système retourne à pression et température ambiante. L'échantillon est reproduit périodiquement le long de l'axe vertical.

Pour déterminer la pertinence de la simulation par dynamique moléculaire les auteurs [18], [139] ont comparé dans un premier temps la courbe d'Hugoniot obtenu par modélisation numérique à celles issues de la littérature [95], [96], [100]. Celle-ci, tracée dans les plans  $(P, u)$  et  $(P, \rho)$  (figure 84) montre que la simulation reproduit efficacement les courbes expérimentales du verre de silice sous choc. Le taux de déformation peut être différent entre le choc expérimental et le choc simulé, mais la théorie des chocs détaillée dans le Chapitre 2. est indépendante de la vitesse de chargement, et ainsi les caractéristiques de l'état choqué sont comparables entre expérience et simulation. Seule la courbe numérique dans le plan  $(P, \rho)$  semble diverger de la courbe expérimentale pour des pressions supérieures à 25 GPa. Cette différence est attribuée à l'emploi du potentiel CHIK, qui est un potentiel simple, de meilleurs résultats pourraient être obtenus en utilisant un potentiel plus complexe. Cependant, cette différence reste limitée, la différence relative maximale entre la masse volumique mesurée et la masse volumique simulée est de 12,5 % pour une pression de choc de 40 GPa, et n'empêche pas de faire une comparaison qualitative pour des pressions au-dessus de 25 GPa. La différence la plus importante entre l'expérience et la simulation se situe au niveau de la cinétique de retour à pression et température ambiante. Lors de la simulation numérique il ne se passe qu'une nanoseconde entre la génération du choc et ce retour aux conditions initiales, alors qu'en réalité et spécifiquement pour l'aspect température cette durée est bien plus longue (estimée à une seconde dans la partie IV du présent chapitre). La vitesse de refroidissement est ainsi beaucoup plus élevée dans la simulation que dans l'expérience, ce qui peut être à l'origine de différences importantes entre l'état final simulé de la microstructure et celui observé expérimentalement et post mortem.

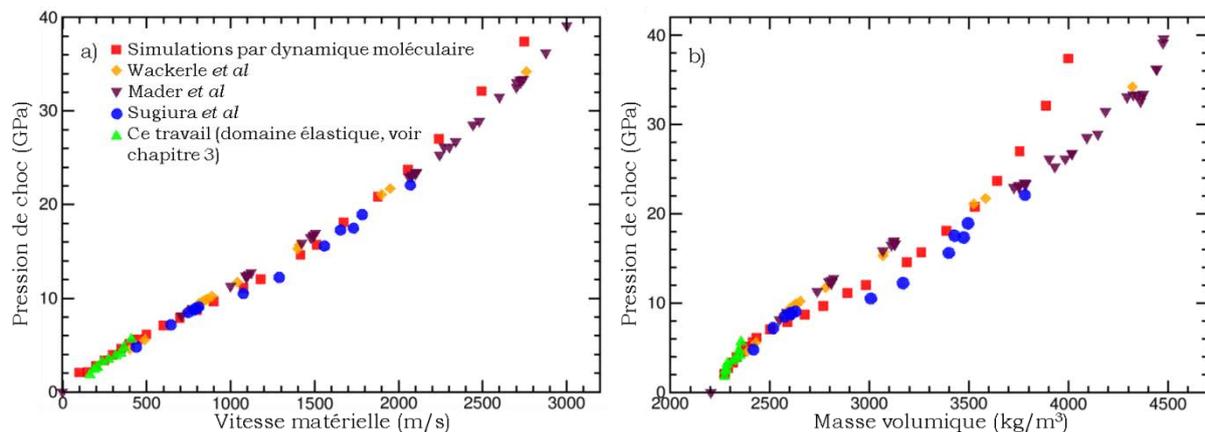


Figure 84. Courbes d'Hugoniot décrivant l'état de la silice dans l'état choqué, a) dans le plan pression-vitesse matérielle et b) dans le plan pression-masse volumique. Les points issus de la simulation par dynamique moléculaire (carrés rouges) sont comparés aux points issus de la littérature ([95], [96], [100]) et à ceux issus de notre étude déterminés au Chapitre 3.

Les simulations faites par dynamique moléculaires permettent d'obtenir une estimation du taux de densification de la silice en fonction de la pression de choc une fois le matériau relaxé. Les points rouges sur la figure 85 montrent cette évolution, les données issues de la simulation y étant comparées à celles de la littérature ([82], [106], [107]). Les données de la simulation encadrent particulièrement bien les données expérimentales qui présentent une certaine dispersion. A noter que les données de Sugiura *et al.* sont extrêmement proches des données simulées. L'évolution du taux de densification en fonction de la pression est similaire aux données expérimentales tirées de la littérature. La densification s'initie à partir d'une pression de 7 GPa, atteint un maximum d'environ 12 % à 16 GPa, et retourne à l'état non-densifié jusqu'à environ 43 GPa.

La comparaison qualitative avec les valeurs expérimentales obtenues par choc laser n'est pas immédiate parce que l'évolution expérimentale calculée précédemment donne le taux de densification en fonction de la profondeur et non en fonction de la pression de choc. Toutefois, comme mentionné dans la partie IV de ce chapitre, le phénomène d'amortissement hydrodynamique réduit la pression de choc au fur et à mesure de la propagation de l'onde. En partant de la surface, la pression de choc vue par le matériau balaye un domaine allant de la pression initiale (à la surface) jusqu'à la limite élastique d'Hugoniot (loin de la surface). Ainsi les modifications des spectres Raman et le taux de densification qui est estimé à partir de ceux-ci pour les échantillons Fs\_HF et Ps\_HF suit qualitativement la même évolution que celle reportée dans la littérature pour des chocs de plaques ou encore par des expériences numériques de choc simulées par dynamique moléculaire. Malheureusement, des mesures de la pression de choc n'ont pas été possible lors des campagnes expérimentales. En leur absence, seule une comparaison semi quantitative pourra se faire. Puisque les valeurs de la pression de choc en fonction de l'épaisseur considérée sous la surface ne sont pas connues il ne nous est pas possible de positionner les taux de densification estimés sur la figure 85. Pour nos échantillons, partir de la surface et s'enfoncer dans le matériau ( $z$  augmente) revient à décrire la courbe de la figure 85 à l'envers c'est à dire partir des pressions les plus élevées en allant vers les pressions les plus faibles. Se faisant quand  $P$  décroît,  $\Delta\rho/\rho$  commence par croître (zone I) jusqu'à un maximum (à 3  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  sous la surface respectivement), puis il décroît jusqu'à 0 % (zone II). De plus, le taux maximal atteint par nos échantillons de l'ordre de 10 à 11 % par la méthode 3 ce qui est très proche de la valeur de 12 % reportée à la fois dans la littérature et la simulation par DM.

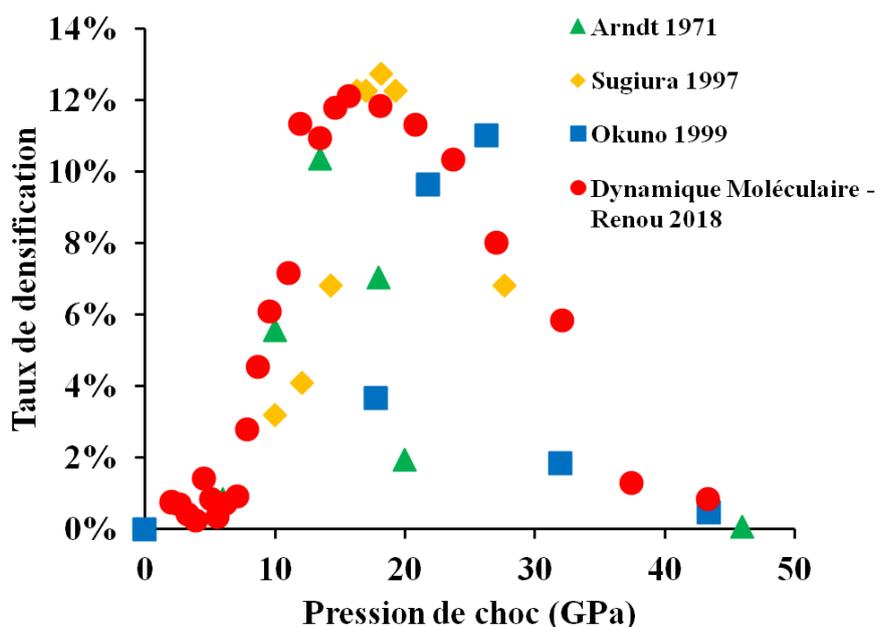


Figure 85. Evolution, en fonction de la pression de choc, du taux de densification post choc de la silice obtenus par : simulations de dynamique moléculaire (rouge) ; expérience de choc de plaque reporté dans la littérature ([82], [106], [107]) (chaque point rouge correspondant à une simulation).

### III. Signature Raman de l'état choqué par impulsion laser.

Dans cette partie nous nous intéressons à l'existence ou non d'une spécificité de la signature Raman de la silice densifiée par choc induit par laser. Pour ce faire nous allons nous intéresser d'abord à l'influence de l'appareil de mesure utilisé sur la variabilité des spectres mesurés puis nous nous intéresserons à l'effet des différents chargements thermo mécaniques sur le spectre Raman de la silice rencontrés dans la littérature.

#### 1. Influence de l'appareil de mesure.

Les données issues de la littérature souffrent de 2 défauts potentiels : le premier est le matériau de l'étude qui n'est pas systématiquement identique pour toutes les études, sous l'appellation silice amorphe ou verre de silice il existe de nombreuses variantes (cf Chapitre 1. ). Le deuxième est que pour chaque étude de la littérature reportant des spectres Raman, souvent un spectroscopie différent a été utilisé. Lorsque l'on veut comparer différentes études entre elles il est donc légitime de se poser des questions sur l'influence des spectroscopie sur le spectre Raman d'un même matériau. Pour apporter un début de réponse nous avons comparé les spectres obtenus sur un même échantillon de silice par trois spectroscopie différents auxquels nous avons eu accès en espérant que les différences observées entre les spectres soient représentatives de celles qui seraient observées en comparant l'ensemble des spectroscopie utilisés dans la littérature. Les appareils comparés sont l'imageur inVia de Renishaw (en prêt pendant 2 semaines à l'IPR), le LABRAM HR 800 (disponible à l'Institut de Physiques Rennes via la plateforme SIR de SCANMAT) et le spectroscopie T64000 Jobin-Yvon® disponible grâce à Daniel Neuville à l'Institut de Physique du Globe de Paris. Trois spectres Raman (présentés sur la figure 86) ont ainsi été enregistrés avec ces appareils dans la zone non-affectée par le choc de l'échantillon Fs\_BF. Afin de donner une première approximation de cette marge d'erreur, nous évaluons la moyenne et l'écart type des paramètres des bandes R et D2 entre ces trois spectres sur l'échantillon Fs\_BF sur le tableau 13. Dans le cadre de cette comparaison, nous ne considérerons pas la bande D1 de par la difficulté à l'isoler.

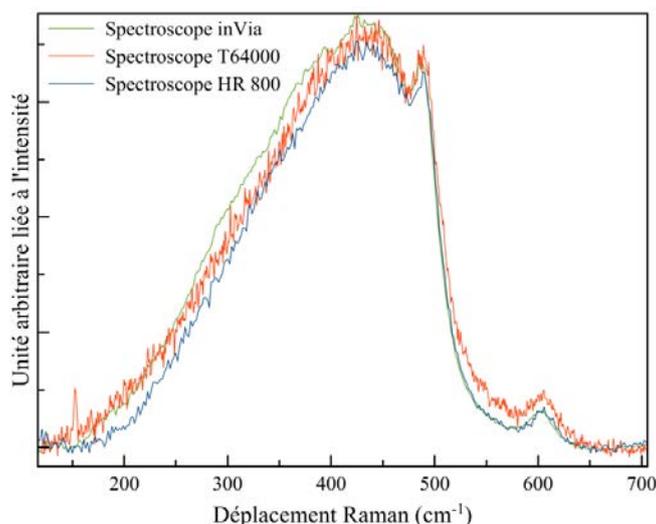


Figure 86. Spectres Raman de la silice intacte (non affectée par le choc) de l'échantillon Fs\_BF enregistrés avec trois spectroscopes différents : un imageur inVia de Renishaw, un LABRAM HR 800 et un spectroscopie T64000 Jobin-Yvon®.

L'incertitude de la position de la bande R est ainsi de  $\pm 3,23 \text{ cm}^{-1}$  et celle de sa demi largeur à mi-hauteur de  $\pm 8,76 \text{ cm}^{-1}$ . L'incertitude de la position de la bande D2 est de  $\pm 1,6 \text{ cm}^{-1}$ , celle de sa largeur à mi-hauteur de  $\pm 2,31 \text{ cm}^{-1}$  et celle de son intégrale (normalisée par rapport à la surface du spectre total) de  $\pm 0,6 \cdot 10^{-3}$ . Ces valeurs sont ensuite utilisées pour déterminer les barres d'incertitudes visibles sur la figure 87.

	<b>inVia</b>	<b>T64000</b>	<b>HR 800</b>	<b>Moyenne</b>	<b>Ecart type</b>
<b>Position R (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	438,6	439,9	432,5	437,0	3,23
<b>HWMH R (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	147,8	141,0	126,8	138,6	8,76
<b>Position D2 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	602,0	605,6	605,3	604,3	1,6
<b>FWMH D2 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	24,5	24,4	29,3	26,1	2,31
<b>Intégrale normalisée D2</b>	6,8E-3	7,2E-3	5,9E-3	6,6E-3	0,6E-3

Tableau 13. Paramètres des bandes R et D2 de l'échantillon Fs\_BF dans la zone non-densifiée avec trois spectroscopes différents : l'imageur inVia de Renishaw, le LABRAM HR 800 et le spectroscopie T64000 Jobin-Yvon® disponible à l'Institut de Physique du Globe de Paris. Les deux dernières colonnes montrent la moyenne et l'écart-type de chaque variation.

## 2. Effets du chemin thermomécanique sur la signature Raman du verre densifié.

Dans l'objectif d'estimer en quoi la signature Raman mesurée est spécifique à la silice choquée par impulsion laser, nous avons comparé nos spectres Raman de silices choquées par impact laser (notre étude) avec celles de la littérature pour d'autres chemins thermomécaniques : la compression hydrostatique quasi-statique à température ambiante ([36], [44], [48], [50]), la compression à haute température dans une presse belt [36], la compression par impact de plaque en acier [107] et la compression par interaction laser-matière confinée, aussi appelée gravure, par impulsions laser femtoseconde [74], [76]. Le taux de densification des échantillons choqués à 32 GPa et 43 GPa par Okuno *et al.* a été recalculé par la méthode 3, et sont considérés comme valant respectivement 13,1 % et 4,4 % et non 1,8 % et 0,5 %.

Dans la littérature citée, les valeurs initiales des paramètres des bandes Raman ne sont pas toujours identiques, et les différentes techniques préparation de ces spectres (retrait de la ligne de base et processus de normalisation) sont les facteurs pouvant affecter la comparaison. Nous avons donc

choisi de comparer les variations relatives de chaque paramètre par rapport à sa valeur de référence (au repos), afin de pouvoir aisément comparer les données issues de plusieurs sources bibliographiques. L'état au repos de chaque point est obtenu dans l'article correspondant. Ainsi, nous comparons la variation relative de la position des bandes R et D2, de la demi-largeur à mi-hauteur de R et de l'intégrale sous la bande D2, en fonction de la variation de masse volumique. En effet, dans les différents travaux évoqués, les caractéristiques des bandes Raman sont toutes présentées en fonction de la masse volumique. Dans le cas de nos données obtenues après choc laser, ainsi que celles issues des études portant sur la gravure par impulsion laser [74], [76], le taux de densification est calculé avec la méthode 3, et nous faisons l'hypothèse qu'il est le plus proche de la réalité. Notons que toutes les valeurs présentées ont été mesurées après retour à pression et à température ambiante. Les résultats présentés sur la figure 87 sont donc analysés en prenant cela en compte.

Pour l'ensemble des groupes de données comparés (différents chemins de chargement thermomécanique), les caractéristiques de la bande R (sa position et sa demi largeur à mi-hauteur) évoluent toutes de manière similaire et non discernable en fonction du taux de densification, et ce quel que soit le type de sollicitation. Seule l'absence de variation de la HWMH avec le taux de densification du matériau observé pour la gravure par impulsion laser fait exception. Au niveau structural, cela indique que les variations de la valeur moyenne de l'angle inter-tétraédrique et de sa distribution sont directement corrélées au taux de densification. Cette observation montre que des chemins de chargement extrêmement différent en termes de vitesse de chargement, nature du chargement mécanique et de température n'ont, pour un même taux de densification final, aucune signature spécifique sur cette bande R. Cela semble montrer également la pertinence d'estimer le taux de densification à partir de la méthode 2 (variation de position de la bande R). Cette conclusion ne va cependant pas totalement à l'encontre de ce qui a été discuté dans la partie II. En effet la mesure des caractéristiques de la bande R présente une plus grande incertitude de mesure qui se reporte sur l'estimation du taux de densification et qui est supérieure à la précision de la méthode 3.

Concernant les paramètres de la bande D2, il y a une moins bonne corrélation entre les variations relatives observée dans le cas des choc induits par laser et la plupart de celles générées par les autres sollicitations. En premier lieu, pour la variation relative de la position de la bande D2 en fonction du taux de densification (variation relative ne dépassant pas 3,5 %), la dispersion des données semble plus importante et masque les éventuelles différences de comportement. Comme reporté dans [36] une différence est cependant observée entre une densification par presse belt (essai œdométrique) et une densification purement hydrostatique. Pour un même taux de densification la variation relative de position de la bande D2 est plus faible pour une densification œdométrique. Pour la bande D2 la densification par choc induit par laser semble suivre l'évolution observée pour une compression hydrostatique (échantillons FS\_BF et HF) l'échantillon PS\_HF bien que proche de cette tendance présente un comportement particulier présentant une sorte de boucle d'hystérésis dont l'origine est sans doute lié à la différence de chemin thermodynamique entre la zone I (zone directement sous la surface de l'échantillon, où le taux de densification augmente quand la profondeur diminue) et la zone II (zone où cette évolution s'inverse). En effet, les points situés au-dessous de cette boucle correspondent à la zone I de l'échantillon Ps\_HF, et les points au-dessus à la zone II. Comme discuté à la partie IV, la relaxation thermique est bien plus importante dans la zone I que dans la zone II, et cette différence peut expliquer qu'à un même taux de densification l'état de déformation des anneaux à trois tétraèdres soit différent entre les deux. L'allure générale des points issus de silice densifiée par choc laser reste bien corrélée à celle densifiée par compression froide (aux erreurs près, et malgré l'hystérésis). Ainsi, aux erreurs près, la position de la bande D2 évolue de façon similaire pour tous les cas étudiés. En second lieu, si la variation relative de l'intégrale de la bande D2 en fonction du taux de densification est considérée, des différences marquées de comportement sont observées en fonction du chemin thermomécanique suivi pour densifier. L'intégrale est en effet bien plus élevée, à taux de densification comparable, pour la silice densifiée par impact induit par laser ou par gravure par laser que pour la silice densifiée par compression quasi-statique, ou œdométrique. Les échantillons densifiés par choc de plaque présentent un comportement proche de celui affiché par l'échantillon Fs\_HF, qui semble être intermédiaire entre les autres échantillons choqués par laser et la compression hydrostatique à température ambiante. L'intégrale sous la bande D2 augmente en effet de 770 % après

un impact pour un taux de densification de 13,1 %, ce qui est environ la moitié de l'augmentation de 1500 % observée à la suite d'un choc laser pour un taux de densification similaire. Un point important à noter est que la variation relative de l'intégrale de la bande D2 varie linéairement avec le taux de densification notamment pour les échantillons choqués par interaction laser matière. Ce paramètre basé sur la seule bande D2, moyennant un étalonnage préalable adéquat, pourraient fournir un moyen efficace, rapide et avec une incertitude de mesure relativement faible pour mesurer le taux de densification localement.

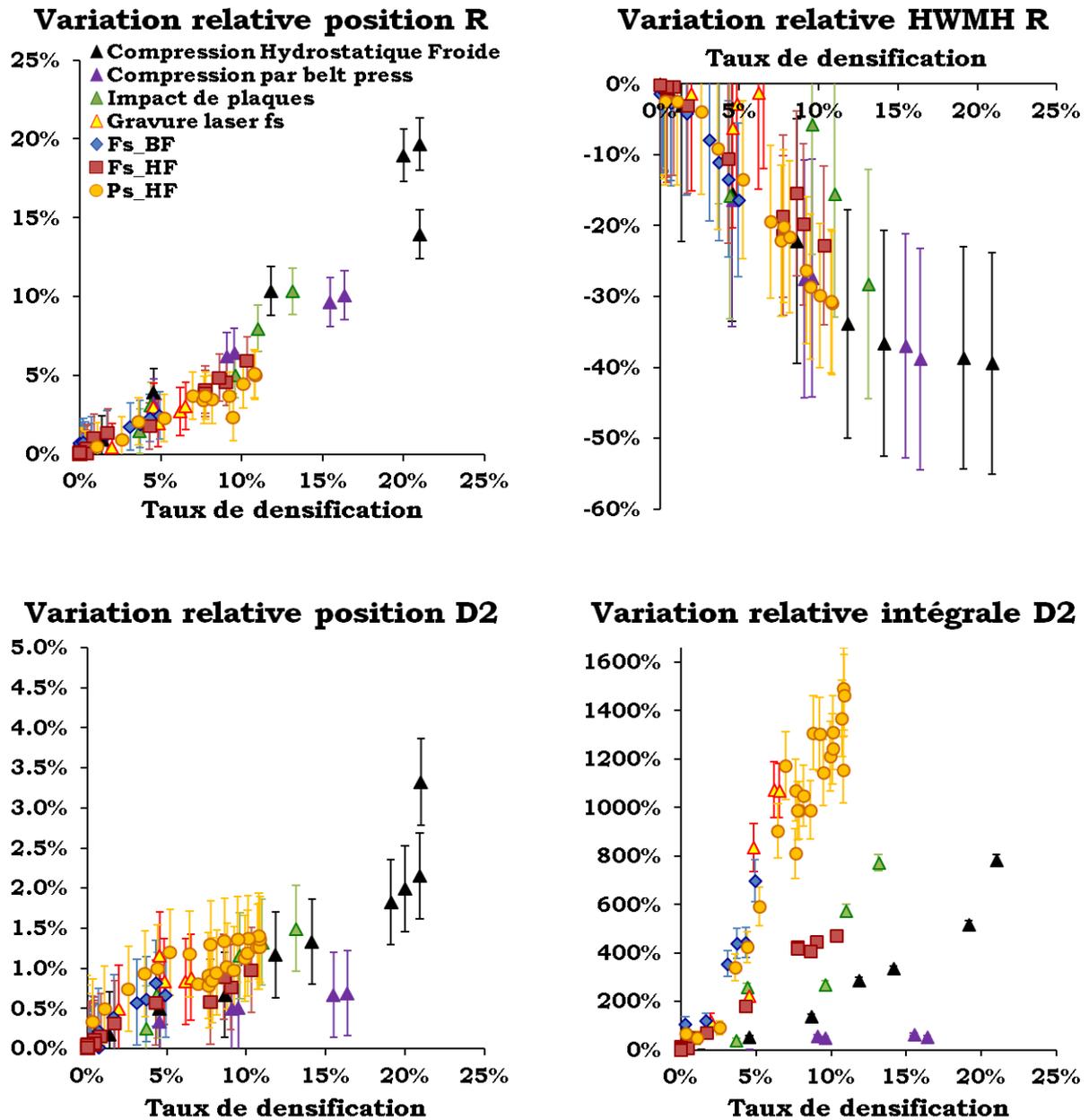


Figure 87. Variations relatives des bandes R et D2 en fonction de la masse volumique de la silice densifiée par compression hydrostatique quasi-statique à température ambiante [36], [44], [48], [50], par presse belt [36], par impact de plaque en acier [107], par gravure utilisant des impulsions laser femtoseconde [74], [76] et par choc induit par laser (ce travail). Les incertitudes sont calculées à partir des erreurs générées par le changement de spectroscope données dans le tableau 13. Les points verts sont ceux d'Okuno *et al.* [107] pour lesquels le taux de densification des pressions les plus élevées (1,8 % et 0,5 %) ont été recalculés avec la méthode 3 (à 13,1 % et 4,4 %).

Ces comparaisons de la bande D2 montrent que les anneaux à trois tétraèdres sont dans le même état de déformation dans la silice densifiée par impact laser que dans celle densifiée par compression hydrostatique, œdométrique ou par impact de plaque. Mais leur concentration est bien plus importante pour le premier cas. L'intégrale de la bande D2 augmente de près de 1500 %, ce qui est presque deux fois supérieur à l'augmentation maximale atteinte par compression quasi-statique et par un impact de plaque en acier. Notons cependant l'existence d'une différence de tendance entre l'évolution de ce paramètre entre l'échantillon Fs\_HF et les deux autres, dont nous ne connaissons cependant pas l'origine, et qui pose la question de la répétabilité de l'expérience. Dans la littérature, une augmentation importante de l'intégrale sous la bande D2 traduit également une augmentation de la température fictive (voir Chapitre 1. ). Lors du passage d'une onde de choc, le matériau subit une augmentation brutale de sa température, elle-même refroidie au passage de la détente [140], ce qui peut provoquer un changement de température fictive lorsque le matériau revient à température ambiante. Le passage d'une température fictive de 900°C à 1500°C entraîne une augmentation de l'intégrale sous la bande D2 comprise entre 230 % et 375 % ([67], [69]). Cette augmentation est bien plus faible que les valeurs mesurées dans le cas du choc laser (400 % pour 3 % de taux de densification et 1500 % pour 10 à 11 %). L'augmentation de la température fictive n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation importante de l'intégrale de la bande D2, ce point étant discuté plus avant dans la suite (paragraphe IV.5).

A la vue des figures 87, la signature Raman de la silice choquée est proche de celle de la silice densifiée lors de la gravure par impulsion laser femtoseconde, pour laquelle l'augmentation de l'intégrale de la bande D2 atteint des valeurs identiques : 1071 % d'augmentation pour un taux de densification de 6,5 %. Le point commun entre ces deux chemins thermomécaniques est qu'ils provoquent tous les deux une augmentation de pression et de température sur des échelles de temps très faibles par rapports aux autres chemins étudiés (100 fs à 120 fs pour le gravage par impulsion laser [74], [76], 350 fs et 600 ps pour notre étude, contre plusieurs dizaines de minutes en compression hydrostatique). L'origine de cette différence d'augmentation de l'intégrale sous la bande D2 est discutée dans la partie IV de ce chapitre.

### 3. Microstructure : expériences vs. simulations.

La dynamique moléculaire permet d'avoir accès à la microstructure du matériau de manière très détaillée et ce tout au long de l'essai de choc. Il est alors possible de comparer les résultats obtenus par ces simulations et notamment l'état final post-choc aux analyses par spectroscopie Raman faites post mortem sur nos échantillons.

Voyons d'abord l'état après retour à pression et température ambiante, car il s'agit de celui étudié par spectroscopie Raman sur les échantillons réels. Les points "après relaxation" de la figure 88 indiquent qu'à ce moment-là les gros anneaux (à 6 tétraèdres et plus) sont de moins en moins nombreux et les petits anneaux (à 3 et 4 tétraèdres) de plus en plus nombreux quand la masse volumique résiduelle augmente. L'évolution la plus prononcée est celle des anneaux à 3 tétraèdres, dont la proportion passe de 5 % des structures existantes à 9 % au maximum. Cette évolution peut être comparée à celle déduite de l'étude de l'intégrale sous la bande D2 qui indique une augmentation de la concentration des anneaux à 3 tétraèdres dans la zone densifiée par le choc. L'expérience et la simulation donnent donc des tendances similaires sur ce point. De plus les simulations montrent une réduction de la proportion des anneaux à 6 tétraèdres, qui semblent être liés aux anneaux à 3 tétraèdres : lorsque la proportion de l'un augmente, celle de l'autre diminue de la même valeur. Enfin, les anneaux à 4, 5, 7, 8 et 9 tétraèdres semblent peu affectés par la perturbation après retour à pression et température ambiante, leurs proportions ne changeant que très peu. Celle des anneaux à 4 tétraèdres semble augmenter très légèrement, mais il est difficile de l'affirmer avec certitude. Toutefois, si qualitativement l'évolution structurale simulée par MD de la silice densifiée par choc va dans le même sens que celle déduite des spectres Raman mesurés sur nos échantillons, quantitativement les proportions de cette évolution ne sont pas les mêmes. Lors d'un choc laser, l'intégrale de la bande D2 augmente jusqu'à 1400 % (dans l'échantillon Ps\_HF). De même pour le choc de plaque pour lequel, d'après les spectres Raman issus d'Okuno *et al* [107], une augmentation relative maximale de 770 % de l'intégrale sous la bande D2 est observée. Les résultats issus de la simulation montrent une

augmentation qui n'atteint que 80 % au maximum. L'intégrale de la bande D2 est directement proportionnelle à la concentration d'anneaux à trois tétraèdres [77], la différence est de presque trois ordres de grandeurs ce qui signifie qu'expérimentalement beaucoup plus d'anneaux de petite taille (ici  $n=3$ ) sont formés. Pour le moment la simulation par dynamique moléculaire ne retranscrit pas complètement cet aspect.

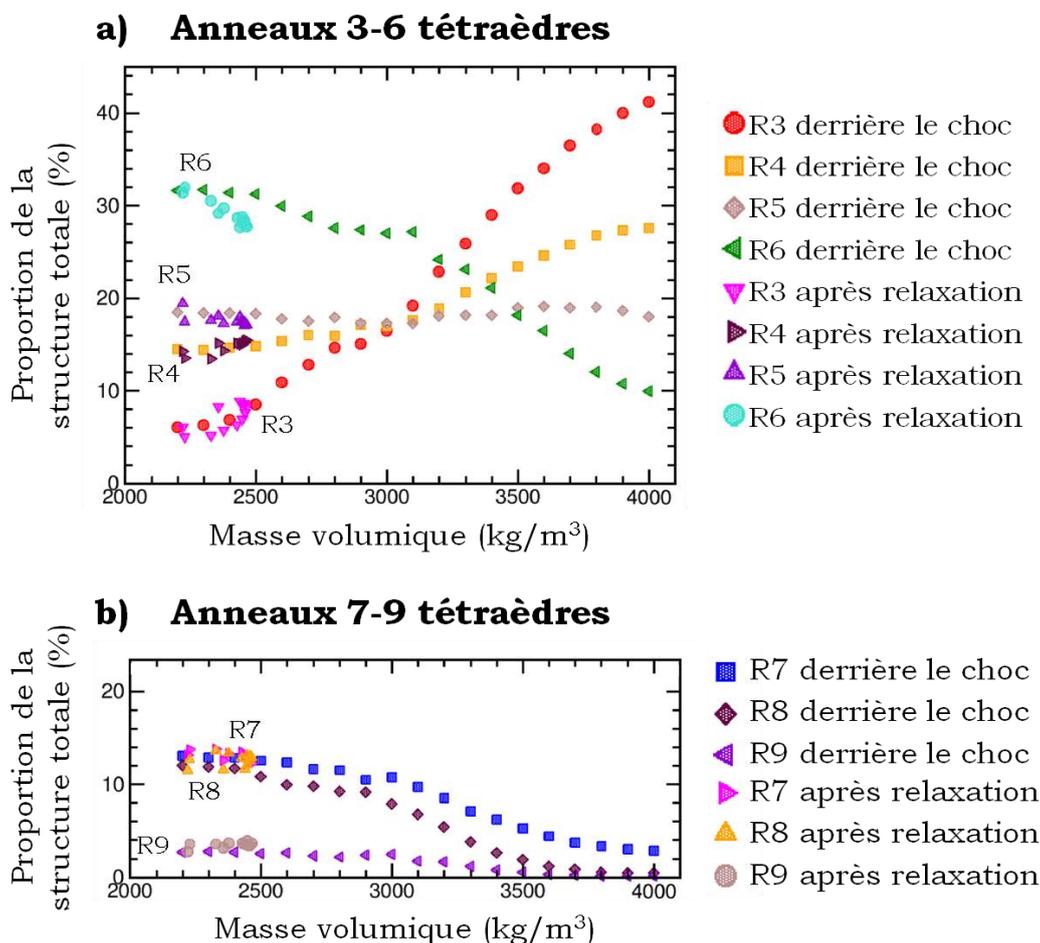


Figure 88. Evolution de la proportion des anneaux à 3, 4, 5 et 6 tétraèdres (appelés R3, R4, R5 et R6 respectivement) en fonction de la masse volumique. À gauche : sous choc et après relaxation. Pressions de choc comprises entre 2 et 43 GPa. À droite : sous compression hydrostatique et après relaxation. Chaque point correspond à une simulation.

Concernant l'état choqué, les points "derrière le choc" de la figure 88 montrent l'évolution des proportions de chaque type d'anneau en fonction de la masse volumique avant le passage de l'onde de détente. Les modifications structurales sont bien plus prononcées qu'après relaxation, en particulier à hautes masses volumiques (quand  $\rho > 2500 \text{ kg/m}^3$ ). Le matériau subit une augmentation bien plus importante de la proportion des petits anneaux, notamment les anneaux à 3 tétraèdres qui représentent jusqu'à 40 % de la structure à  $\rho = 4000 \text{ kg/m}^3$ , et les anneaux à 4 tétraèdres qui passent de 14 % à 28 %. Il faut tout de même noter que sous choc, aux pressions maximales, une augmentation de près de 720 % du nombre relatif d'anneaux à 3 tétraèdres dans la structure est observable. On peut alors se poser la question suivante : la différence post mortem observée entre l'expérience et la simulation est-elle attribuable à la partie relaxation de la pression et de la température après choc dans la modélisation ou à l'ensemble du parcours thermomécanique suivi par l'échantillon numérique ? Pour apporter des éléments de réponse supplémentaires une étude in situ, résolue en temps de l'évolution de la structure de la silice sous choc par spectroscopie Raman serait d'un grand intérêt. Pour le reste de la structure, à l'inverse des anneaux de petite dimension ( $n=3, 4$ ), les anneaux à 6 tétraèdres voient leur proportion diminuer fortement, passant de 32 % de la structure à 10 %. Les anneaux à 5 tétraèdres ne

semblent toujours pas affectés, leurs proportions restant très proches de 18 %. Quant aux anneaux les plus gros (7, 8 et 9 tétraèdres), leurs proportions diminuent peu jusqu'à  $\rho = 3000 \text{ kg/m}^3$  environ, les anneaux à 7 et 8 tétraèdres représentant entre 13 % et 8 % de la structure totale, et les anneaux à 9 tétraèdres en représentent entre 2 % et 3 %. Puis elles diminuent fortement pour  $\rho > 3000 \text{ kg/m}^3$  jusqu'à ne représenter que quelques % de la structure à  $\rho = 4000 \text{ kg/m}^3$ .

Nous avons vu que l'intégrale de la bande D2 augmente beaucoup plus, à  $\Delta\rho/\rho$  équivalent, dans la silice choquée que dans la silice comprimée de façon quasi-statique. Il est alors nécessaire de prendre en considération l'aspect temporel des phénomènes de relaxation et de refroidissement.

#### IV. Choc et phénomène de relaxation.

Pour chaque échantillon choqué, l'augmentation brutale de la pression entraîne une augmentation de la température au sein du matériau, les plus hautes pressions et températures se trouvant à la surface de l'échantillon lors du choc. Pour les échantillons  $Fs\_HF$  et  $Ps\_HF$ , après retour à pression et température ambiante, le plus haut taux de densification estimé se situe à quelques micromètres sous la surface. Cela fait écho aux rares études portant sur l'état post-choc, qui présentent une évolution non monotone de l'état de la microstructure et de la densification quand la pression de choc augmente [82], [106], [107]. Dans ces travaux, les auteurs supposent que ce phénomène est dû à une relaxation causée par une trop grande élévation de température pour les pressions de choc les plus élevées. D'autres auteurs suggèrent également l'existence d'un tel "recuit post-choc" [141]. La question est de savoir si cette relaxation thermique peut se produire après un choc, compte tenu de la cinétique très rapide de ce dernier et des temps caractéristiques des phénomènes de relaxation et de refroidissement. Il s'agit également de savoir si l'élévation de température produite lors d'un choc induit par laser suivie de sa dissipation peut expliquer la signature Raman observée dans la zone proche de la surface.

##### 1. Evolution de la température lors du choc.

Le passage d'une onde de choc dans un milieu condensé augmente le niveau de pression et la température de ce milieu. Ensuite, le passage de l'onde de détente réduit la pression jusqu'à la pression ambiante. En revanche la température revient à un niveau intermédiaire entre sa valeur initiale et celle du milieu derrière l'onde de choc (figure 89). On appelle  $t_c$  le moment où le choc amène le matériau à  $T_{\max}$   $P_{\max}$  et  $t_D$  le moment où le faisceau de détente termine de ramener la pression à la pression ambiante et la température à  $T_{\text{Détente}}$ , avec  $T_{\text{Détente}} < T_{\max}$ . Le matériau atteint donc un état thermodynamique particulier, avec une pression basse mais une température élevée. À ce stade la matière retourne graduellement à température ambiante par échanges thermiques. La relaxation thermique est donc possible après  $t_c$  et jusqu'à l'instant où la température devient trop basse ( $T < T_{\text{lim}}$ ), dépendant de la pente de l'évolution  $T_{\text{Détente}} \rightarrow T_{\text{ambiante}}$  et de la valeur initiale de  $T_{\text{Détente}}$ . Pour ce qui est de la valeur de  $T_{\text{lim}}$ , il est connu que la silice densifiée peut se relaxer après un recuit de plusieurs heures à une température proche de  $T_g$  (deux heures à 90 % de  $T_g$  [65]). Dans notre cas cependant le temps de maintien à haute température est très faible,  $T_{\text{lim}}$  est donc plus élevée que les températures de recuit employées dans ces travaux, soit 1230 K.

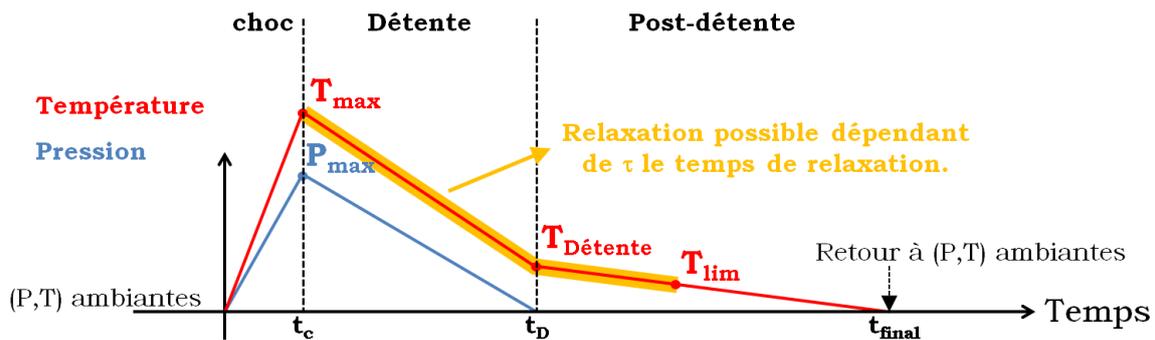


Figure 89. Allure de l'élévation de la pression et de la température entre le début d'un choc et le retour à l'état (P,T) ambiant.

Considérons maintenant l'aspect spatial de ce phénomène afin d'essayer d'expliquer l'allure des évolutions des bandes R, D1 et D2 et du taux de densification en fonction de la position verticale. Nous nous limiterons ici à une analyse unidimensionnelle. Lors de la propagation de l'onde de choc dans la silice, son intensité est progressivement atténuée par les ondes du faisceau de détente qui rattrapent le front de choc (amortissement hydrodynamique). Ainsi, en balayant la profondeur sous la surface, le domaine de pression vu par le matériau va de la pression initiale maximale du choc (à la surface) jusqu'à la limite élastique d'Hugoniot (loin de la surface). L'allure de la température atteinte par le matériau, à la fois avant et après le passage de l'onde de détente, prend ainsi successivement la forme de  $T_{\max}(z)$  puis de  $T_{\text{Détente}}(z)$  illustrées par la figure 90. Nous pouvons alors supposer que s'il existe un domaine (à partir de la surface choquée) pour lequel  $T_{\text{Détente}}(z)$  est supérieure à la température limite (nommée  $T_{\text{lim}}$  dans la figure 90) où un phénomène de relaxation pourra exister et être détecté par spectroscopie Raman. Les autres paramètres à considérer sont la constante de temps de relaxation qui doit être suffisamment faible pour avoir un effet notable et le temps nécessaire pour la zone où  $T_{\text{Détente}}(z) > T_{\text{lim}}$  pour passer sous la valeur de  $T_{\text{lim}}$ .

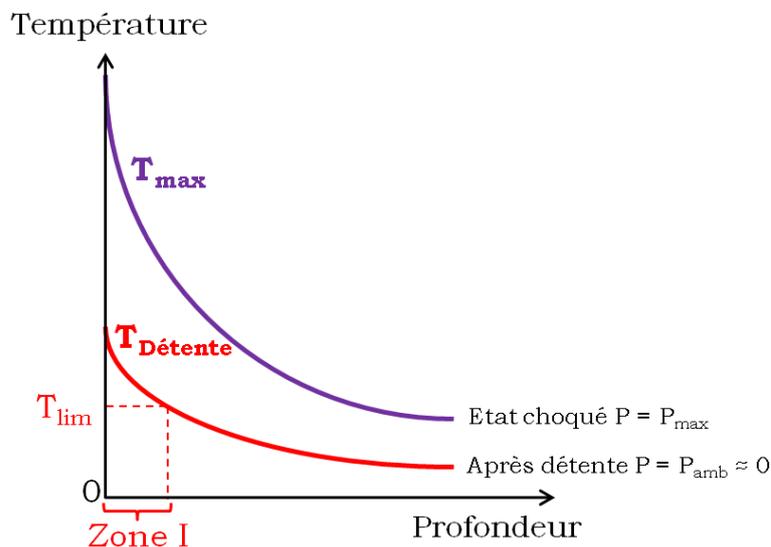


Figure 90. Représentation de l'allure de la température derrière l'onde de choc et de la température derrière l'onde de détente en fonction de la position verticale.  $T_{\max}$  est la température sous choc, et  $T_{\text{Détente}}$  est la température derrière la détente, également appelée température post-choc.

Pour estimer la valeur de  $T_{\text{Détente}}$ , nous allons nous tourner vers celles disponibles dans la littérature (tableau 14). En 1962 Wackerle *et al.* [100] présentent déjà des valeurs comprises entre 273 K (pour  $P = 10$  à 25 GPa) et 3583K (pour  $P = 50$  GPa) estimées par calcul à partir d'expériences

de chocs par explosifs, et avec une erreur estimée à  $\pm 50$  K. Au cours de la décennie suivante, Gibbons et Ahrens [141] ont calculé des valeurs proches, comprises entre 353 K (pour  $P = 10$  GPa) et 3093 K (pour  $P = 50$  GPa) en utilisant des données expérimentales d'impacts de plaques en laiton ou en alliage de tungstène à des vitesses entre 0,4 et 1,5 km/s. Ils estiment l'erreur de mesure sur la pression comme étant de  $\pm 3$  % et l'erreur sur le calcul de la température comme étant comprise entre  $\pm 10$  % et  $\pm 20$  %. Boslough *et al.* [140] utilisent les mesures de l'intensité de la lumière émise par le matériau en fonction du temps lors de chocs générés par des impacts de projectiles, de natures et de vitesses non-précisées, faites par Lyzenga *et al.* [142], intensité qui est ensuite corrélée à la température. Les températures post-choc déterminées dans cette étude sont de 3740 K et 3910 K, atteintes pour des pression de choc valant respectivement 58,9 GPa et 73,3 GPa. La théorie des chocs vue au Chapitre 2. étant indépendante de la façon dont le choc est généré, ces données peuvent être également appliquées à la silice choquée par impulsion laser.

	<b>Pression de choc (GPa)</b>	<b>Température derrière le choc (K)</b>	<b>Température derrière la détente (K)</b>
Wackerle [100]	10	-	273 $\pm$ 50
	15	-	273 $\pm$ 50
	25	-	273 $\pm$ 50
	30	-	743 $\pm$ 50
	40	-	2133 $\pm$ 50
	50	-	3583 $\pm$ 50
Gibbons [141]	10 $\pm$ 0,3	-	353 $\pm$ 71
	15 $\pm$ 0,45	-	723 $\pm$ 145
	25 $\pm$ 0,75	-	1493 $\pm$ 299
	30 $\pm$ 0,9	-	1753 $\pm$ 351
	40 $\pm$ 1,2	-	2453 $\pm$ 491
50 $\pm$ 1,5	-	3093 $\pm$ 619	
Boslough [140]	58,9	4960	3740
	68,5	5110	-
	73,3	4620	3910
	81,2	5080	-
	93,2	5770	-
	104,2	6530	-
	109,9	7080	-

Tableau 14. Données de température derrière le choc et derrière la détente dans la silice dans les travaux de Wackerle et a [100] (ondes de choc générées par des explosifs - Cyclotol, Baratol ou TNT - et transmissent à l'échantillon à travers des interfaces en plexiglas, en laiton, en monel ou en duraluminium), Gibbons et Ahrens [141] (ondes de choc produites par impact de plaques en laiton ou en alliage de tungstène à des vitesses entre 0,4 et 1,5 km/s.) et Boslough *et al.* [140] (ondes de choc générées par impact de projectile, natures et vitesses non spécifiées).

Nous avons vu dans le Chapitre 2. que la pression de choc pour laquelle le phénomène de relaxation apparait est comprise dans l'intervalle  $P \in [15 \text{ GPa}, 26 \text{ GPa}]$  [82], [106], [107]. Dans notre étude, nous n'avons pas obtenu la valeur de la pression de choc, et faisons donc l'hypothèse que sur les échantillons  $Fs\_HF$  et  $Ps\_HF$  la pression de choc était comprise dans cet intervalle à l'interface entre les zones I (où le taux de densification augmente avec la profondeur) et II (où il diminue). Pour rappel, cet interface est située à  $-3 \mu\text{m}$  pour  $Fs\_HF$  et à  $-6 \mu\text{m}$  pour  $Ps\_HF$ . À partir des données résumées dans le tableau 14, nous pouvons observer que dans cet intervalle de pressions la température post-choc de la silice peut être comprise entre 273 K et 743 K d'après Wackerle *et al.* et entre 723 K et

1493 K d'après Gibbons et Ahrens (aux incertitudes près). Raikes *et al.* [143] considèrent que les valeurs de Gibbons et Ahrens [141] sont les plus fiables, car elles sont plus élevées.

La seconde question est de savoir si le phénomène de relaxation thermique causé par la température post-choc sera suffisamment prononcé durant le temps nécessaire à la diffusion thermique pour pouvoir être détecté. Pour cela, nous devons comparer les durées caractéristiques de ces deux phénomènes.

## 2. Temps de relaxation de la silice en température.

La relaxation thermique est un phénomène qui s'étale dans le temps. La valeur caractéristique de cette relaxation est définie comme étant le temps de relaxation  $\tau_p$ . Il n'a pas de signification physique, mais caractérise l'ordre de grandeur à partir duquel le nouvel équilibre du système est atteint à la suite d'une perturbation, en l'occurrence l'élévation de température sous choc. Aryasova *et al.* [144] le définit comme étant le moment où le phénomène de relaxation est complété à 63,2 %, soit  $1 - 1/e$ . Pour la silice, le temps de relaxation dépend de la température dont l'élévation est typiquement de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvins [145], le temps de relaxation en est grandement affecté. Narayanaswamy *et al.* [146] proposent un modèle phénoménologique de l'évolution du temps caractéristique de relaxation de verres borosilicates en fonction de la température, reformulé par Scherer *et al.* [147], et appliqué à la silice par Tomozawa *et al.* [148] en la formule donnée par l'équation (42) :

$$\tau_p = \tau_0 \exp \left[ \frac{\eta \Delta H}{RT} + \frac{(1 - \eta) \Delta H}{RT_f} \right] \quad (42)$$

Où  $\tau_0$  est une constante,  $\Delta H$  est l'enthalpie d'activation du processus de relaxation, R est la constante des gaz parfaits et  $\eta$  ( $0 < \eta < 1$ ) est un paramètre qui partitionne l'enthalpie d'activation entre la température thermodynamique T et la température fictive  $T_f$ . En première approximation, nous utiliserons les paramètres de cette équation donnés par Doualle *et al.* [149], résumés dans le tableau 15 et correspondant à la silice non densifiée. La température fictive est le seul paramètre à n'être pas issu de cette étude car elle peut varier en fonction de l'histoire thermique du verre. Etant donné que lors de nos expériences le verre n'a subi aucune modification de son histoire thermique avant d'être soumis au choc laser, nous fixerons sa température fictive à la  $T_g$  de la silice, soit 1473 K.

<b>Symbole</b>	<b>Nom</b>	<b>Valeur</b>	<b>Unité</b>
$\tau_0$	Constante	1,06E-17	s
$\Delta H$	Enthalpie d'activation	542000	kJ/mol
$\eta$	Paramètre	0,9	SU
R	Constante des gaz parfaits	8,314	kg.m <sup>2</sup> /(s <sup>2</sup> .mol.K)
$T_f$	Température fictive	1473	K

Tableau 15. Paramètres de l'équation (42) dans le cas du verre de silice donnés par Doualle *et al.* [149]. La température fictive est prise comme étant la  $T_g$  du verre de silice.

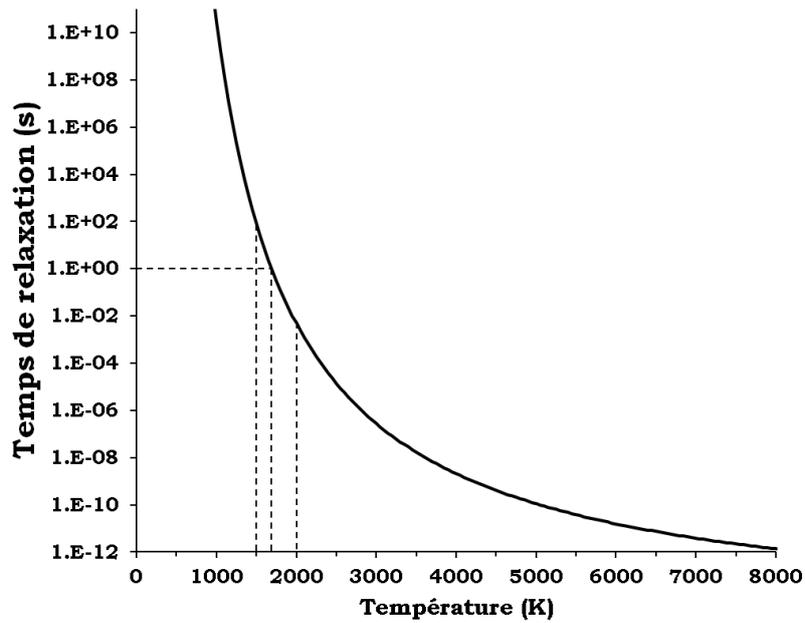


Figure 91. Evolution du temps de relaxation de la silice (en secondes) en fonction de la température d'après l'équation (42) et les données fournies par [149].

Le temps de relaxation présente une décroissance logarithmique en fonction de l'augmentation de la température (figure 91). Entre 1500 K et 2000 K,  $\tau_p$  varie de 86,4 s à 4,9 ms, soit un changement de 4 ordres de grandeurs. Cela montre que ce paramètre est très sensible aux variations de température. Pour une température donnée, ce temps de relaxation nous fournit un ordre de grandeur du temps mis par la silice pour se relaxer. Mais dans notre cas, cette température n'est pas maintenue. Au contraire, l'échantillon se refroidit par échanges thermiques. Pour calculer le temps de relaxation en tout point et à chaque instant, il serait nécessaire de connaître la répartition spatiale de la température à la fin de l'expérience de choc. Malheureusement, ce n'est pas le cas, et de plus même  $T_{\max}$  et  $T_{\text{Détente}}$  sont inconnus. Notre démarche ne pourra donc être que qualitative.

### 3. Temps caractéristique de diffusion thermique.

Parmi les trois types d'échanges thermiques (conduction, convection et rayonnement), la convection avec le milieu extérieur est considérée dans notre cas comme étant négligeable car la chambre d'essai était maintenue dans des conditions de vide primaire. De plus, si lors du choc les échanges radiatifs sont importants entre la face avant et le milieu extérieur, ils sont très difficiles à déterminer. Seule la diffusion thermique par conduction avec le verre autour de la zone affectée par le choc est donc prise en compte, celle-ci correspondant au refroidissement de la matière située sous la surface pour pouvoir négliger les échanges radiatifs, comme illustré sur la figure 92.

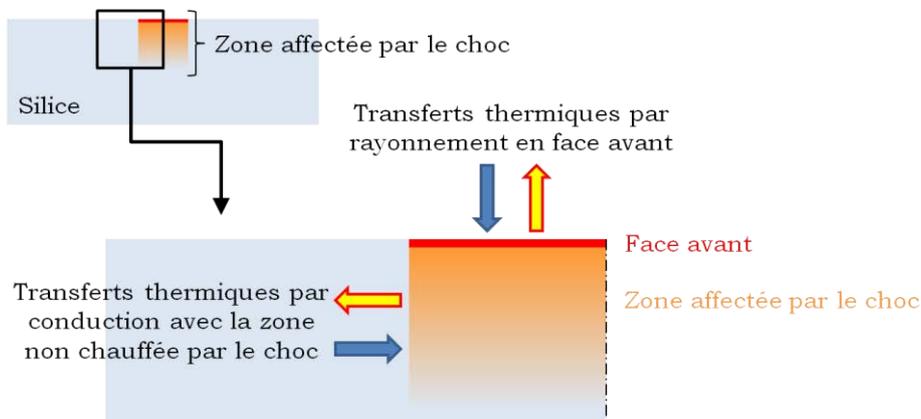


Figure 92. Echanges thermiques entre la face avant et le milieu extérieur (par rayonnement) et entre la zone chauffée par l'onde de choc sous la surface et le reste de l'échantillon (par conduction).

Introduisons ici la notion du temps caractéristique de diffusion thermique, noté  $\tau_T$ . Il s'agit d'une valeur qui en elle-même n'a aucune signification physique. Cependant, elle donne un ordre de grandeur du temps mis par le matériau pour atteindre l'équilibre thermique. Ce temps caractéristique est déterminé à partir de l'équation de la chaleur, donnée par l'équation (43), en se plaçant dans un cas de conduction pure unidimensionnelle en régime instationnaire. La tache focale du laser de choc étant circulaire, on emploie l'équation de la chaleur axisymétrique en coordonnées cylindriques.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (43)$$

Avec :  $r$  = le rayon,  $\lambda$  = la conduction thermique en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  = la masse volumique de la silice en  $\text{kg.m}^{-3}$  et  $c_p$  = la capacité calorifique à pression constante massique en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . L'utilisation d'un schéma basique aux différences finies permet de réécrire cette équation sous la forme de l'équation (44).

$$D \frac{\Delta T}{\Delta r^2} \approx \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (44)$$

Où  $D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$  est appelé la "diffusivité thermique" et est exprimé en  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$

On exprime donc la différence de temps par l'équation (45), issue de l'équation (44) en simplifiant par  $\Delta T$ .

$$\Delta t \approx \frac{(\Delta r^2)}{D} \quad (45)$$

On peut donc exprimer le temps caractéristique par l'équation (46) :

$$\tau_T \sim \frac{L^2}{D} \quad (46)$$

Où  $L$  est la longueur caractéristique.

Pour appliquer cette équation à notre problème, il est nécessaire de calculer  $D$ , ce qui implique de connaître  $c_p$  et  $\lambda$ ,  $\rho$  étant déjà connu.

#### a. Calcul de la capacité calorifique à pression constante massique $c_p$ .

Dans la plupart des matériaux solides, il est considéré que la capacité calorifique est une constante. Cependant, les verres n'étant pas à l'équilibre thermodynamique, cette approximation n'est pas valable. Ainsi dans la silice  $c_p$  est une propriété qui dépend de la température. Smyth *et al.* [150] en a donné une expression par la méthode d'Einstein, donné par l'équation (47) :

$$c_p = \frac{R}{M_{\text{SiO}_2}} * \left[ 3E \left( \frac{\Theta_{\text{Si}}}{T} \right) + 4E \left( \frac{\Theta_{\text{T}}}{T} \right) + 2E \left( \frac{\Theta_{\text{L}}}{T} \right) \right] \quad (47)$$

Avec :  $M_{SiO_2}$  = la masse molaire de la silice = 0,0601 kg/mol.

R est la constante des gaz parfaits.

$\Theta_{Si}$ ,  $\Theta_T$  et  $\Theta_L$  sont définis comme étant issus des paramètres du calcul, dont l'unité est le Kelvin. Smyth *et al.* en a déterminé les valeurs qui donnent le résultat le plus proche de la réalité : respectivement 1100 K, 1220 K et 370 K.

On définit pour cette formule la fonction d'Einstein  $E(x)$  telle que  $E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$ .

L'équation (47) donne des résultats très proches de la réalité jusqu'à 1500 K environ. Ensuite, la valeur réelle de  $c_p$  devient supérieure à la valeur calculée. Cependant, Yang *et al.* [151] l'a employé jusqu'à des températures de 3000 K sans détecter d'écart important avec la réalité.

#### b. Calcul de la conductivité thermique $\lambda$ .

La conductivité thermique de la silice est également dépendante de la température. Yang *et al.* [151] ont montré que  $\lambda$  peut être approchée par la formule donnée par la relation (48) à partir de valeurs expérimentales mesurées par eux-mêmes, par Wray *et al.* [152] et Kingery *et al.* [153].

$$\lambda(T) = \frac{\rho c_p(T) v l}{3} \quad (48)$$

Avec :  $v = 4200$  m/s la vitesse moyenne d'un phonon,  $l = 0,56$  nm le libre-parcours moyen d'un phonon, et  $c_p(T)$  la capacité calorifique à pression constante calculée par la formule de Smyth *et al.* donnée au paragraphe précédent.

En utilisant la relations (48), D peut ainsi être exprimé avec la relation (49).

$$D = \frac{v l}{3} = 7,84 * 10^{-7} m^2 . s^{-1} \quad (49)$$

Le dernier paramètre à connaître pour calculer  $\tau_T$  est la longueur caractéristique L. Celle-ci est dépendante de la longueur dont on veut connaître le temps caractéristique de diffusion thermique. Dans notre cas, on prendra le rayon de la tache focale du laser de choc au moment de l'impact. Dans les tirs étudiés son diamètre varie entre 1,73 mm et 2,36 mm, ce qui donne  $L \in [0,865 \text{ mm} ; 1,18 \text{ mm}]$ .

Le résultat obtenu est :  $0,95 \text{ s} < \tau_T < 1,77 \text{ s}$ .

#### 4. Analyse temporelle.

Pour que la silice ait le temps de se relaxer suffisamment avant que la température ne descende à une valeur trop basse, appelée  $T_{lim}$ , le temps de relaxation doit être inférieur au temps caractéristique de diffusion thermique, soit  $\tau_p(T_{lim}) < \tau_T$ , comme schématisé sur la figure 93. De par l'équation (42) la température à partir de laquelle cette condition est vérifiée est  $T_{lim} \in [1665 \text{ K} ; 1695 \text{ K}]$  (figure 91) en prenant  $\tau_p \in [0,95 \text{ s} ; 1,77 \text{ s}]$ . Donc, si la température est supérieure à ce domaine, la relaxation de la silice devrait être suffisante pour pouvoir être détectée, le matériau mettant plus de temps pour se refroidir. On remarquera que ce calcul est très peu sensible à la valeur prise pour L. En effet, il n'y a qu'un écart de 30 K entre les températures correspondant à un temps de relaxation de 0,95 s et un temps de relaxation de 1,77 s.

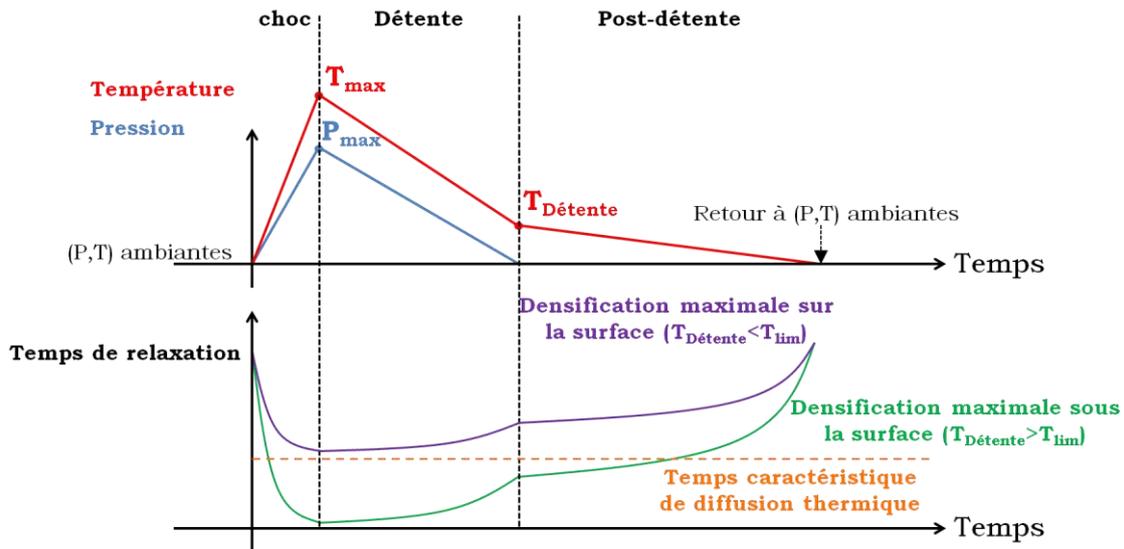


Figure 93. Illustration de l'évolution du temps de relaxation en fonction du temps au cours de l'expérience de choc comparé au temps de diffusion thermique. Lorsque le temps de diffusion est plus bas que le temps de relaxation alors la relaxation est très peu prononcée. Lorsque le temps de relaxation passe en-dessous du temps de diffusion thermique, la relaxation est suffisamment prononcée pour être détectable.

Les données de la littérature présentées dans le tableau 14 montrent qu'une température post-choc comprise entre 1665 K et 1695 K correspond à une pression de choc d'environ 25 GPa, aux incertitudes près, d'après les données de Gibbons et Ahrens [141]. Cela montre que l'hypothèse de la relaxation induite par la température résiduelle post-choc est cohérente. Dans les échantillons de silice soumis aux chocs les plus intenses (Fs\_HF et Ps\_HF), la structure a alors le temps de se relaxer partiellement dans la zone où la température est supérieure à  $T_{lim}$ . Au contraire, dans l'échantillon choqué à bas flux (Fs\_BF), la température reste inférieure à  $T_{lim}$ , et la diffusion thermique se fait trop rapidement pour que la relaxation soit détectable. Nous ne pouvons par contre qu'estimer les ordres de grandeur du couple (P,T) derrière l'onde de choc pour chaque échantillon (nommées  $P_{max}$  et  $T_{max}$  dans la figure 89). En utilisant les données de Gibbons et Ahrens [141], nous estimons les pressions de choc vues par les faces avant des échantillons Fs-HF et Ps\_HF sont supérieures à 25 GPa, et les valeurs de  $T_{max}$  associées supérieures à 1695 K. Ces estimations peuvent être comparées aux valeurs expérimentales des pressions de choc à partir desquelles la relaxation est observable dans les études d'Arndt *et al.*, Sugiura *et al* et Okuno *et al.* [82], [106], [107], c'est à dire  $P \in [14 \text{ GPa}, 26 \text{ GPa}]$ . Les ordres de grandeurs sont les mêmes entre les deux, mais la valeur d'Okuno est la plus proche de la nôtre. Cependant, ces données sont peu nombreuses, et il serait difficile de pousser la discussion plus avant sans rentrer dans la pure conjecture. Pour aller plus loin il aurait fallu faire des mesures de températures résolues en temps sur de la silice soumise à des chocs générés par laser, à la fois pendant le passage du choc et lors de la relaxation, mais cela n'a pas été possible lors de nos propres expériences. Il existe de tels travaux dans la littérature [154], [155] mais où l'intensité du chargement (100 GPa de pression de choc au minimum) est supérieure celles de notre étude.

Il faut également garder à l'esprit que le temps de relaxation  $\tau_p$  calculé précédemment correspond à la silice non-densifiée, et a été employée en première approximation. Le temps de relaxation du matériau densifié peut être différent : McKenzie *et al.* [64] ont observé que  $\tau_p$  diminue quand le taux de densification augmente. Plus récemment, Cornet *et al.* [66] ont observé l'évolution de  $\tau_p$  de la silice densifiée, et ce en effectuant des recuits à plusieurs températures variant de 500°C à 900°C. Ils ont observé que l'évolution est la même que celle décrite par McKenzie pour la silice densifiée par compression hydrostatique à température ambiante. En effet, pour une température de recuit de 700°C,  $\tau_p$  est de 3335 s pour  $\Delta\rho/\rho_0 = 12 \%$  et de 175 s pour  $\Delta\rho/\rho_0 = 21 \%$ . Cependant, pour de la silice densifiée à haute température par presse belt (entre 420°C et 1020°C), l'évolution s'inverse et la relaxation est plus rapide quand le taux de densification résiduelle augmente :  $\tau_p =$

410 s pour  $\Delta\rho/\rho_0 = 9,2\%$  et  $\tau_p = 9300$  s pour  $\Delta\rho/\rho_0 = 16,5\%$ . Le sens de variation dépend donc du type de sollicitation, mais les auteurs ne donnent pas d'explication à ce phénomène. La question est de savoir comment varie le temps de relaxation en fonction du taux de densification résiduelle dans le cas de la silice densifiée par choc laser. Là encore, des mesures de spectroscopie Raman résolues en temps permettraient de suivre l'évolution de la microstructure au cours du temps, et ainsi donneraient accès à cette information.

Le phénomène de relaxation thermique en face avant permet d'apporter une explication à l'évolution du taux de densification dans les trois échantillons considérés. Nous pouvons maintenant nous en servir pour comprendre l'origine des de la signature Raman de la silice choquée par laser.

## 5. Lien avec la signature Raman.

Nous avons observé au paragraphe III que sur le spectre Raman de la silice choquée par laser, pour un même taux de densification seule la surface sous la bande D2 est différente de celle de la silice densifiée par compression hydrostatique (écart maximal compris entre 180 % et 1170 % d'augmentation). Dans les paragraphes précédents, nous avons détaillés les effets thermomécaniques induits lors de l'expérience de choc laser. L'onde de choc commence par porter le matériau à haute pression et à haute température. L'onde de détente qui suit ramène la silice à la pression ambiante, et ramène la température à une valeur plus basse mais qui reste élevée. Dans cet état, la silice se refroidit ensuite par conduction thermique jusqu'à température ambiante sur un temps très court (de l'ordre de 1 s). Ce refroidissement va "figer" le matériau dans sa configuration structurale juste après la détente, changeant probablement sa température fictive. McMillan *et al.* [156] et Guerette *et al.* [61], [157] montrent que l'intégrale de la bande D2 n'augmente pas dans de la silice portée à haute température ou à haute pression et à haute température. L'origine de l'augmentation de la surface sous la bande D2 est donc ailleurs. La littérature [67]–[69] indique qu'une augmentation de la température fictive de la silice provoque une augmentation de la surface sous la bande D2 pouvant aller jusqu'à 375 % pour une température fictive variant de 900°C à 1500°C. Cette augmentation est d'un ordre de grandeur inférieur à l'écart maximal observé entre la silice densifiée par laser et la silice densifiée par compression hydrostatique (1170 %). Le rapide refroidissement de la silice portée à très haute température par le choc a ainsi très certainement causé une augmentation de la température fictive beaucoup plus importante que celles atteintes dans les études citées (où la  $T_f$  maximale est de 1725°C [68]), qui serait alors la cause de l'importante augmentation de la surface de la bande D2. Martinet *et al.* [68] présente une équation reliant l'intégrale de la bande D2 à la température fictive, donnée par la relation (50), où  $A_{D2}$  est l'aire de la bande D2,  $A_{totale}$  est la surface totale du spectre et  $T_f$  la température fictive.

$$\frac{A_{D2}}{A_{totale}} = 2,9T_f \cdot 10^{-5} - 0,021 \quad (50)$$

En l'appliquant au spectre Raman de l'échantillon Ps\_HF, celui-ci étant celui qui atteint les plus hautes variations de l'intégrale de D2, cette relation donne une température fictive hypothétique de 2825 K au point le plus densifié. Cette valeur est supérieure à celle de 1690 K trouvée par le calcul du temps de relaxation et qui correspond à l'ordre de grandeur de la température atteinte après le passage de l'onde de détente. La température fictive du matériau est donc certainement inférieure à cette valeur hypothétique de 2825 K, montrant que l'augmentation de ce paramètre ne suffit pas à expliquer l'augmentation de l'intégrale de la bande D2. Une autre origine possible de cette augmentation est donnée par Cornet *et al.* [66], qui observent que l'intégrale de la bande D2 varie de façon non-monotone lors de la relaxation thermique de la silice densifiée. Dans les premiers instants de la relaxation, cette intégrale augmente, puis elle se met à diminuer. Ce même phénomène peut donc se produire lors de la relaxation thermique de la silice densifiée par choc laser, et le refroidissement aurait figé la structure avant que les petits anneaux ne disparaissent.

Le caractère dynamique de la sollicitation peut également avoir un effet sur la proportion d'anneaux à 3 tétraèdres, et donc sur l'intégrale de la bande D2. Nous avons vu à la partie III de ce chapitre que les sollicitations dynamique (choc laser, impact de plaque, gravure par laser) montraient toutes une importante augmentation de ce paramètre. Il est possible que les hautes vitesses de déformations mises en jeu lors de ces expériences ( $10^6\text{s}^{-1}$  à  $10^9\text{s}^{-1}$ ) provoquent la formation de petits anneaux. Le refroidissement rapide qui suit le choc les empêche alors de se réassembler en anneaux plus grands.

## 6. Différences entre le régime femtoseconde et le régime picoseconde.

Les échantillons Fs\_HF et Ps\_Hf ont tous les deux subi une relaxation sur les premiers  $\mu\text{m}$  de profondeur. Cependant, la taille de la zone affectée par cette relaxation est bien plus grande sur l'échantillon Ps\_HF, faisant environ  $6\ \mu\text{m}$  d'épaisseur (contre  $3\ \mu\text{m}$  pour l'échantillon Fs\_HF). Comme présenté au Chapitre 2., une impulsion longue (telle que l'impulsion utilisée sur l'échantillon Ps\_HF) génère un choc beaucoup plus maintenu dans le temps qu'une impulsion courte (utilisée sur l'échantillon Fs\_HF), car l'onde de détente est générée plus tardivement. Du fait de la modification de la vitesse du son, cette onde de détente va s'étaler, ce qui crée un faisceau de détente. Plus le choc est maintenu plus ce faisceau est étalé lorsque sa partie avant (appelée la "tête de détente") rattrape le front de l'onde de choc. Avec un choc plus maintenu et un faisceau de détente plus étalé, le phénomène d'amortissement hydrodynamique prends plus de temps pour atténuer l'intensité du choc. De cette façon, même si la pression de choc initial est du même ordre de grandeur entre les tirs Fs\_HF et Ps\_HF, une plus large portion de ce dernier aura été exposée à des conditions de hautes pressions et de hautes températures (figure 94). Dans l'hypothèse de l'existence d'une température "seuil", celle-ci serait donc atteinte sur une épaisseur plus importante lors d'une impulsion longue, expliquant la dimension plus importante de la zone I.

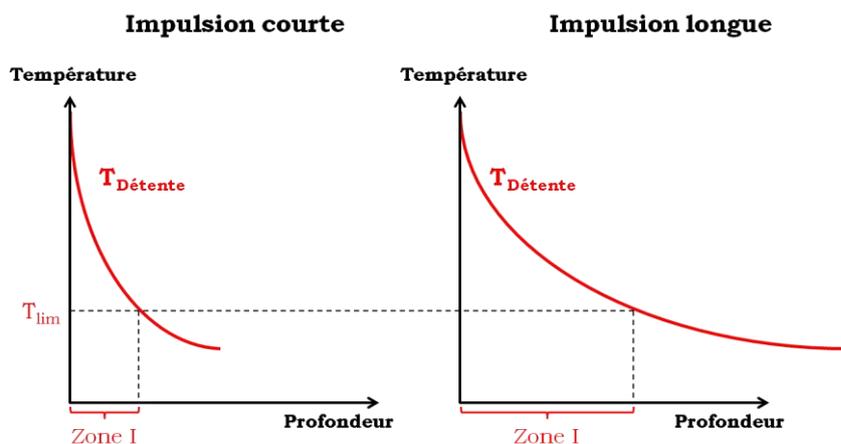


Figure 94. Différence de tailles de l'épaisseur relaxée entre les impulsions courtes et les impulsions longues. La zone I représentée correspond au domaine où le taux de densification ainsi que la variation des paramètres du spectre Raman diminuent en se rapprochant de la surface, telle que décrit à la fin de la partie I.

## 7. Changements de phases sous choc généré par impulsion laser.

Lors de l'augmentation de la pression et de la température, un autre facteur à prendre en compte est la possibilité d'un changement de phase de la silice sous choc. Gleason *et al* [104], [105] ont montré que dans un verre de silice des nano cristaux de stishovite se forment sous l'effet du choc, pour des pressions de choc se situant entre 19 et 34 GPa et générées par des impulsions laser de 10 ns. La stishovite est une phase cristalline particulière de la silice, dont la masse volumique est  $4,29\ \text{g/cm}^3$  [158]. Lors de la détente ces nano phases cristallines disparaissent et après l'expérience le verre est récupéré à l'état de poudre, ce qui empêche de savoir s'il est densifié ou non. Tracy *et al.* [99] ont observé les mêmes transitions de phases pour des pressions de choc strictement supérieures à 34 GPa, générés par des impacts de projectiles en LiF allant de 1,8 km/s à 5,6 km/s. Dans nos expériences les

échantillons sont récupérés à l'état de verre de silice densifiée, donc non-cristallins, ce qui est le même état que celui des échantillons de Gleason *et al.* et Tracy *et al.* une fois l'expérience terminée. De plus les ordres de grandeur des pressions de choc atteintes dans notre étude (estimées précédemment à  $P > 25 \text{ GPa}$  pour Fs\_HF et Ps\_HF et  $P < 25 \text{ GPa}$  pour Fs\_BF) sont similaires à celles mises en jeu par ces auteurs [99], [104], [105] ( $5 \text{ GPa} < P < 33 \text{ GPa}$  et  $12 \text{ GPa} < P < 63 \text{ GPa}$ ). Il est donc intéressant de s'interroger sur un possible changement de phase sous choc.

Nous utilisons le diagramme de phase de la silice utilisé par Gleason *et al.*, qui a été tracé à partir des données disponibles dans la littérature [158], [159], sur lequel on superpose les données de la courbe d'Hugoniot de la silice données au Chapitre 2. (voir figure 95). La silice choquée aux pressions estimées (25 GPa) doit subir au moins une transformation en stishovite sous choc. Ensuite, le passage de l'onde de détente ramène la pression à la pression ambiante (proche de 0) et la température à  $T_{\text{détente}}$ . Si la pression de choc est supérieure à 25 GPa, la détente entraîne le passage du matériau dans l'état liquide (en utilisant les données pression - température post-choc de Gibbons et Ahrens [141]). À ce moment-là le phénomène de relaxation thermique décrit précédemment entre en jeu. La question principale posée par cette comparaison est liée à la différence entre nos travaux et ceux de Gleason *et al.* et Tracy *et al.* : nous avons utilisé des impulsions de 350 fs et 600 ps, soit des durées bien plus courtes que les impulsions de 10 ns de Gleason et les chocs de 100 ns générés par impact par Tracy. Dans ces conditions, il est logique de se demander si la cristallisation a eu le temps de se faire, car leurs travaux montrent un temps de nucléation de cristaux de l'ordre de  $1,4 \pm 0,4 \text{ ns}$ . Là encore le seul moyen de répondre à cette question serait de réaliser des mesures de diffraction aux rayons X résolues en temps sur de la silice choquée par de telles impulsions, qui n'ont pas été réalisées par faute de moyens dans le temps imparti.

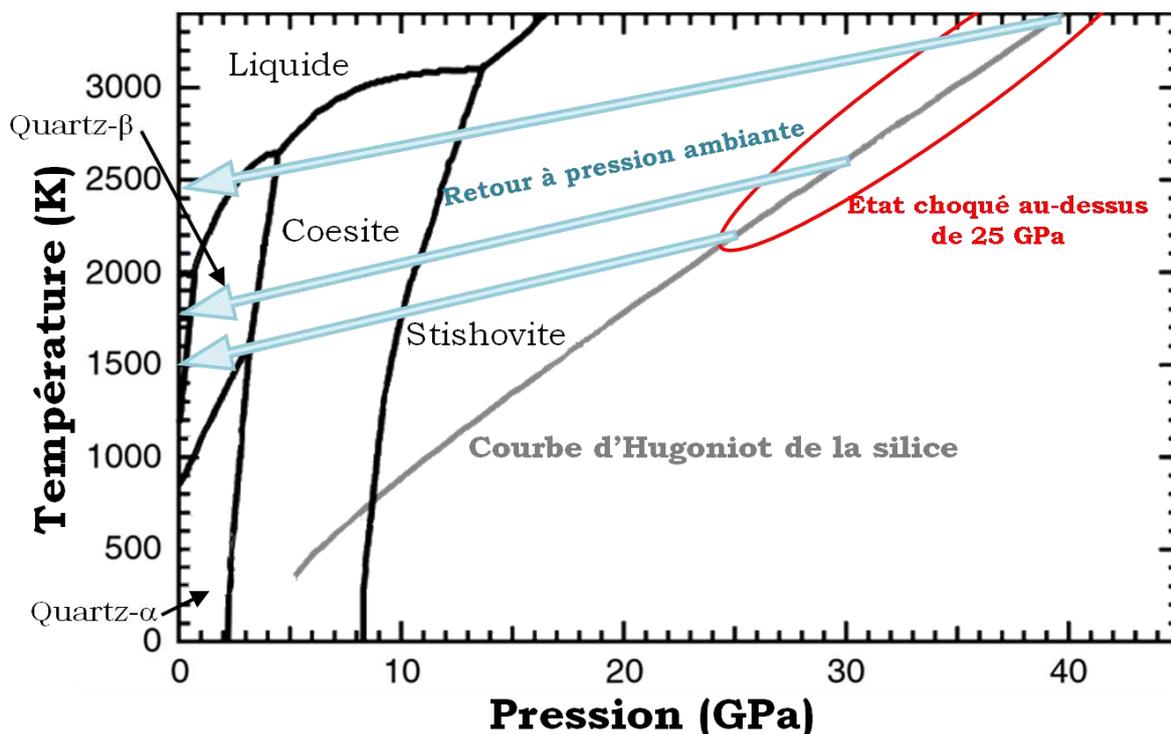


Figure 95. Diagramme de phase de la silice sur le plan pression-température superposé avec les données de la courbe d'Hugoniot tracé par Gleason *et al.* [105] à partir de données issues de Ahrens *et al.* et Akins *et al.* [158], [159]. Les flèches montrent les conditions approximatives de retour à pression ambiante (Gibbons et Ahrens [141]).

## 8. Dynamique moléculaire : augmentation de température et cristallisation.

Abordons enfin la comparaison expériences-simulations par dynamique moléculaire en termes de chemin thermodynamique et de changement de phase. La figure 96 montre que lors de la

simulation du choc dans la silice, le matériau atteint des températures sous choc allant de 1650 K à 2300K pour des pressions de choc comprises entre 30 GPa et 40 GPa (flèches bleues). Ces températures obtenues par simulation sont proches de celles déterminées par Gibbons et Ahrens [141], qui sont elles-mêmes comprises entre 1753 K et 2453 K dans le même intervalle de pressions de choc (voir tableau 14). La silice simulée suit donc un chemin thermodynamique (P,T) similaire à celui estimé dans le cas réel ( $P > 25 \text{ GPa}$  pour  $Fs\_HF$  et  $Ps\_HF$  ;  $P < 25 \text{ GPa}$  pour  $Fs\_BF$ ). À noter que lors des simulations par dynamique moléculaire, la température post-choc est égale à la température sous choc, ce qui est différent de la réalité.

Lors des simulations de choc dans la silice par dynamique moléculaire au CEA/DAM/DIF, une compression par onde de choc dépassant 8 GPa amène le matériau dans un état thermodynamique proche de la stishovite (voir les points rouges sur la figure 96). La stishovite est une phase cristalline particulière de la silice, dont la masse volumique est  $4,29 \text{ g/cm}^3$  [158] qui n'est constituée que d'octaèdres [160] et qui est métastable à pression ambiante [161], [162]. Dans ces simulations de dynamique moléculaire, la structure du matériau dans l'état choqué n'est pourtant composé au maximum que de 21 % d'octaèdres et non de 100 %, et ne peut donc être considéré comme étant de la stishovite. L'origine de cette absence d'octaèdres est sans doute liée à la faible durée de maintien dans l'état choqué. En effet, rappelons que durant ces simulations, il ne s'écoule qu'une nanoseconde entre la génération du choc et le retour aux conditions de pression et de température ambiante. Or, Gleason *et al.* [104] déterminent que la valeur minimale du temps de nucléation de cristaux de stishovite sous choc est de  $1,4 \pm 0,4 \text{ ns}$ . Par comparaison, les simulations de dynamique moléculaire de la silice sous choc faites par Shen *et al.* [103] montrent la nucléation de cristaux de stishovite dans l'état choqué. Cette nucléation s'initie 0,2 ns après le choc, et la structure est complètement cristallisée qu'au bout de 1,5 ns, pour une pression de choc de 58,7 GPa. Shen *et al.* ont simulé le choc par la technique du choc multi échelle « Multiscale Shock Technique » (MSST) [163], qui consiste à simuler l'application d'un choc mais sans que celui-ci soit suivi d'une onde de détente. Leur temps de nucléation est inférieur à celui déterminé expérimentalement par Gleason *et al.*, mais nous manquons de données pour déterminer lequel est le plus proche de la réalité. Dans nos simulations, l'onde de détente est prise en compte et ramène ainsi trop vite le matériau à pression nulle avant que la cristallisation complète n'ait eu le temps de se produire.

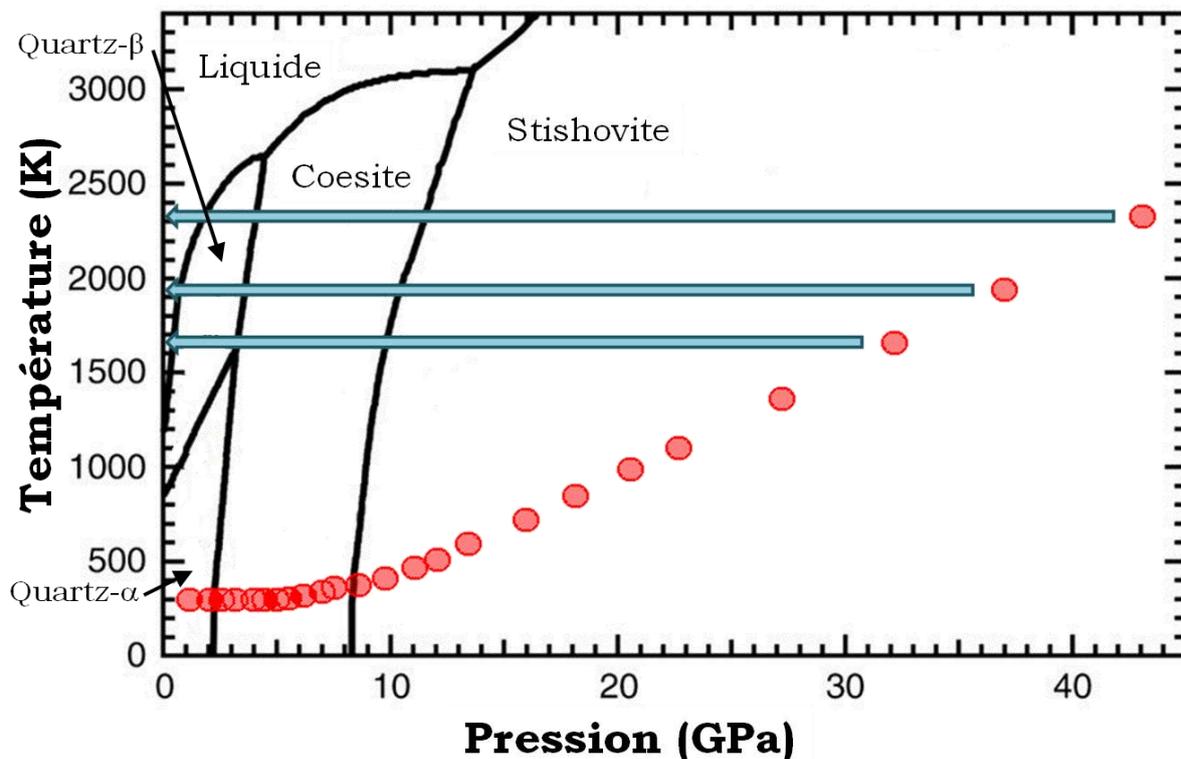


Figure 96. Diagramme de phase de la silice. Les points rouges représentent les états atteints derrière l'onde de choc lors de chaque simulation par dynamique moléculaire, et les flèches bleues sont le trajet thermodynamique lors du passage de l'onde de détente. La température reste constante lors de la détente, contrairement à ce qu'indiquent les données expérimentales.

## Synthèse.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les changements structuraux entraînés par le passage d'une onde de choc dans la silice sans création d'endommagement. Ces changements structuraux ont été étudiés en profondeur par spectroscopie Raman sur la zone affectée, soit quelques dizaines de micromètres. Ce procédé a mis en évidence la présence d'une densification résiduelle post choc de la silice, qui se manifeste par un décalage des bandes R et D2, une réduction de largeur de R et une importante augmentation de la surface sous la bande D2. En particulier, l'augmentation de l'intégrale sous la bande D2 est bien plus importante dans la silice choquée que dans les autres sollicitations à taux de densification équivalent, montrant une grande augmentation de la concentration d'anneaux à trois tétraèdres. Trois méthodes de calcul du taux de densification à partir du spectre ont été testées, deux d'entre elles se basant sur le décalage d'une seule raie, et la troisième se basant sur l'intégrale du spectre. Cette troisième méthode s'est révélé être celle qui minimise l'incertitude tout en se rapprochant le plus des valeurs maximales issues de la littérature. De plus, il semble être possible de relier le taux de densification à la variation relative de l'intégrale de la bande D2 par une relation linéaire, ce qui donnerait une méthode spécifique à la silice densifiée par choc laser.

En étudiant les variations du taux de densification en fonction de la profondeur, nous avons montré que le phénomène de densification évolue de façon différente en fonction de l'échantillon étudié : dans l'échantillon Fs\_BF la densification est maximale sur la face avant, et décroît progressivement en s'enfonçant sous la surface, alors que dans les deux autres, l'état le plus déformé est sous la surface. Pour essayer de comprendre ce phénomène, nous nous sommes tournés vers la littérature, où les auteurs ayant étudié la densification sous choc ont observé qu'à haute pression la silice subissait une relaxation de sa déformation. Les auteurs de ces travaux ont supposé que l'origine de cette relaxation serait la température résiduelle derrière l'onde de détente, dont la valeur serait suffisante pour causer une relaxation thermique des déformations. Par une analyse des temps caractéristiques de relaxation et de diffusion thermique, nous avons montré que cette explication est possible, et que cette relaxation apparaîtrait pour des pressions de choc supérieures à 25 GPa.

Nous avons également comparé les résultats obtenus expérimentalement à des résultats de simulations du comportement sous choc de la silice par dynamique moléculaire. Ceux-ci permettent d'obtenir des informations sur des éléments non-visibles par spectroscopie Raman ainsi que sur l'état de la microstructure pendant le choc. Leurs résultats ont montré des tendances similaires aux nôtres du point de vue structural, avec cependant des valeurs différentes. Du point de vue thermomécanique, la simulation indique que pour des pressions de choc supérieures à 32 GPa, correspondant à une température post-choc de 1650 K, la silice se trouve à l'état liquide avant le refroidissement, expliquant l'absence de densification. À des pressions comprises entre 16 GPa et 32 GPa, le matériau se relaxe partiellement après le choc. L'ordre de grandeur de ces valeurs est le même que celui issu de la comparaison entre relaxation et conduction thermique, confirmant la cohérence de l'hypothèse de la relaxation thermique.

Pour aller plus loin dans cette étude, il serait nécessaire de faire des expériences de choc laser instrumentées de façon à avoir une mesure résolue en temps de la température et de la pression. Cela permettrait de connaître le niveau de pression et de température sur la face avant, et d'en déduire si le temps caractéristique de relaxation est suffisamment élevé pour que ce phénomène soit suffisamment prononcé pour causer la baisse de densification sur la face avant. Les données présentes dans la littérature à ce sujet sont à des pressions trop élevées (100 GPa au minimum), qui ne correspondent pas à la gamme de pression que nous souhaitons. Utiliser un laser d'impulsion plus longue (quelques ns) permettrait de faciliter la mesure de la pression, et ainsi de pouvoir obtenir le taux de densification en fonction de la pression. De plus, des mesures de spectroscopie Raman résolues en temps

permettraient d'observer l'évolution de la microstructure au cours de la sollicitation. De tels spectres pourraient donner des éléments de comparaison avec la microstructure "sous choc" obtenue par simulation par dynamique moléculaire au CEA/DAM/DIF. Avec une résolution temporelle suffisante, ils permettraient d'observer l'éventuelle cristallisation et la cinétique de relaxation, et ainsi de savoir à quel moment correspond l'augmentation de la bande D2. Une campagne expérimentale prévoyant une mesure résolue en temps de la célérité du choc et de la vitesse matérielle (de façon à en déduire la pression de choc) a été effectuée en Décembre 2017, mais les résultats obtenus n'étaient pas exploitables.



# Chapitre 5. Damage and peridynamic simulations.

## Introduction.

When we increase the laser power even further, silica glass isn't only densified, as fracture is generated. This chapter presents the study of damage generated by laser-induced shocks in the silica samples during the ELFIE 2016 campaign. This study is done both experimentally and numerically. In a first part the post-mortem investigation results are presented. This part of the study was done with both optical microscopy and micro-tomography, and revealed some unexpected damage patterns in the bulk of the glass sample. In a second part we try to replicate the observed damage with simulation. Peridynamics, an innovative numerical simulation technique, is tested as a prospective approach to try to provide possible explanations for some of the observed damage.

## I. Experimental study of damage.

Damage in the shocked samples was investigated by two complementary post-mortem techniques : optical microscopy and micro-computed X-ray tomography. The first one is dedicated to external examination, while the other is used to study internal damage patterns, that are inaccessible by transparency.

### 1. Optical Microscopy : front and rear-face damage.

Optical microscopy was used because it enables to fully characterise the external state of the shocked samples. This post-mortem analysis was done with a Keyence VHX 5000 optical microscope and revealed a wide variety of damage types on both front and rear-faces. As shown in figure 97 the silica samples displayed three types of front-face damage, numbered from 1 to 3. Type 1 corresponds to an almost undamaged front-face, type 2 to a partly damaged front-face with some intact areas, and finally type 3 to a completely pulverised crater. The rear-faces only have two damage types : undamaged and spalled, the main distinction being the size of the spalled area.

In the following paragraph we distinguished the results obtained with femtosecond laser impulses from those obtained with picosecond impulses. In the femtosecond shots displayed in figure 97 three laser flux domains could be defined : below  $0,4 \text{ PW/cm}^2$ , between  $0,4$  and  $1,0 \text{ PW/cm}^2$ , and above  $1,0 \text{ PW/cm}^2$ . In the low flux domain the silica samples were all in state 1, and in the high flux domain they were all in state 3. But in the intermediate domain there was no clear limit for apparition and disappearance of states 1, 2 and 3.

Also, the rear-faces of samples shocked with femtosecond impulses are mainly undamaged, and only on those shocked in the high flux domain do we observe traces of spalling damage.

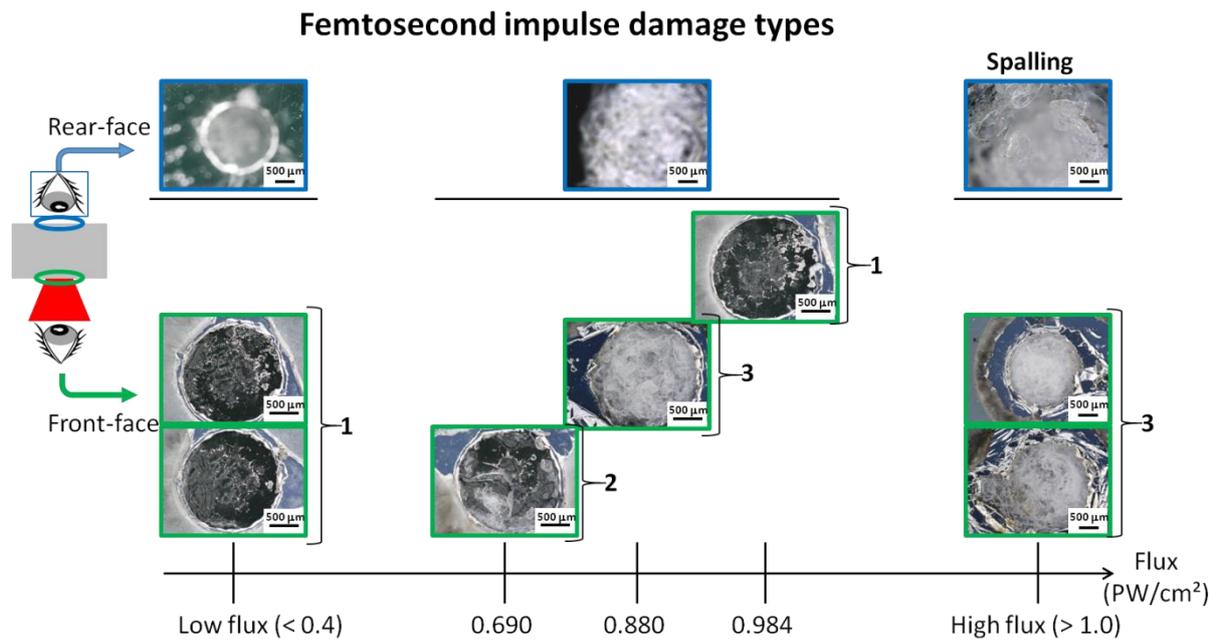


Figure 97. Optical microscope (Keyence VHX 5000) pictures of the damage types on both front (green frames) and rear (blue frames) faces of the femtosecond shots of silica samples shocked by lasers against the laser flux of the corresponding impulses. The zooms ranged from x100 to x200. Three front-face damage types were identified and numbered from 1 to 3. Type 1 : undamaged silica; Type 2 : partly damaged silica with some intact areas; Type 3 : pulverised crater. The only observed rear-face damage types were : intact and spalling damage.

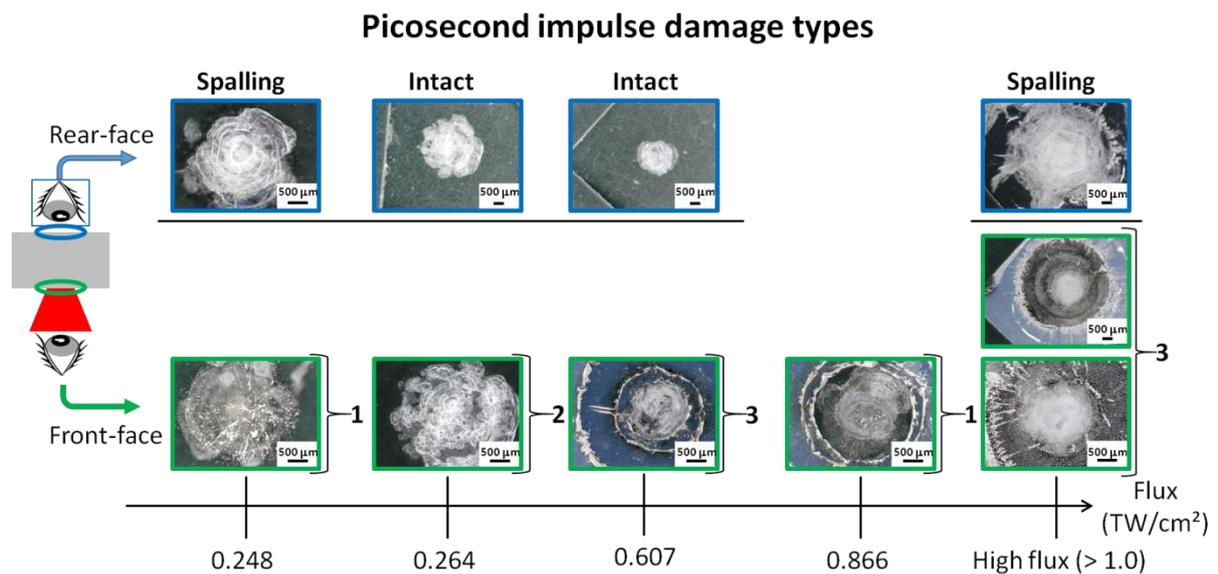


Figure 98. Optical microscope (Keyence VHX 5000) pictures of the damage types on both front (green frames) and rear (blue frames) faces of the picosecond shots of silica samples shocked by lasers against the laser flux of the corresponding impulses. The zooms ranged from x50 to x100. Three front-face damage types were identified and numbered from 1 to 3. Type 1 : undamaged silica; Type 2 : partly damaged silica with some intact areas ; Type 3 : pulverised crater. The only observed rear-face damage types were intact and spalling damage.

In the case of picosecond laser impulses shots (figure 98) only two domains were observed : below 1,0 TB/cm<sup>2</sup> and above that value. In the high flux domain all samples were in state 3, but in the

low flux domain damage types 1, 2 and 3 can be observed at various flux values without any clear limit.

In addition, samples shocked with picosecond impulses display spalling damage in both flux domains. And once again, even though only spalling damage is observed in the high flux domain, there is no clear limit of spall generation in the low flux one.

Optical microscopy proved to be ill-suited to observe the internal damage. Indeed, even though silica glass is a transparent material, the most damaged samples have a complex 3-D internal damage pattern, and this method can't show more than the presence of multiple cracks that superimpose themselves (as seen in figure 99 d). Therefore, micro-computed tomography was used, as it can give a high resolution three-dimensional characterisation of the cracks in a wide range of materials.

## 2. X-ray micro-computed tomography : intern damage.

Micro-computed X-ray tomography (called "micro-CT" henceforth) measurements were conducted with a SkyScan 1173 X-ray to have a complete description of damage in the silica samples impacted by laser.

Two specific samples were chosen as being representative of the external damage types observed with optical microscopy. Both were shocked by a picosecond laser impulse and their thickness identical so that they have as little differences as possible. One was shocked the high flux domain ( $6,01 \text{ TW/cm}^2$ , later called "sample HF") and the other in the low flux domain ( $0,61 \text{ TW/cm}^2$ , later called "sample LF"). Their thicknesses was  $1,84 \text{ mm}$ . This choice was made to focus the study on the effect of stress differences on the damage pattern.

As seen in figure 99 a) and e), both front-faces of the HF and LF samples are white-coloured pulverised circle areas of diameters  $1,78 \text{ mm}$  and  $1,4 \text{ mm}$  respectively. The rear-face of sample HF (figure 99 b) and c)) displays marks of heavy spalling damage, with a  $2,5 \text{ mm}$  diameter zone of ejected matter. It also has obvious signs of internal damage underneath the surface. The rear-face of sample LF is intact (figure 99 f)). All these information are summarised in tableau 16.

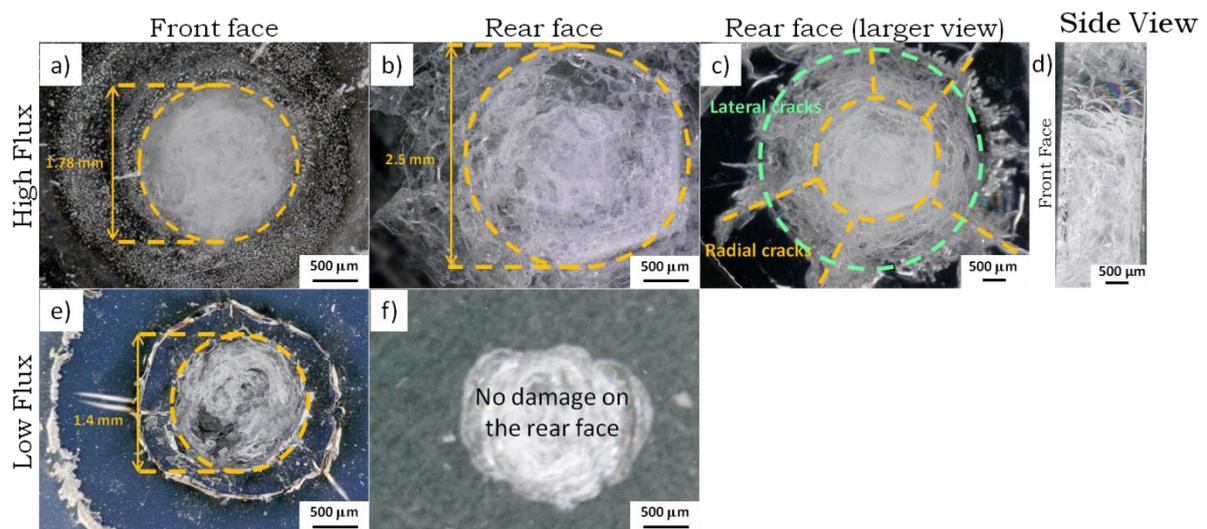


Figure 99. Optical microscope pictures of the front (left) and rear (middle and right) faces of samples HF (top) and LF (bottom) shot during the ELFIE 2016 laser campaign taken with a x100 zoom on pictures a), b), d), e), f) and a x50 zoom on picture c). Picture f) shows only the front-face damage by transparency through the glass, the rear-face being intact. The front and rear-face damages are highlighted by circles. On c) the radial cracks are evidenced by dotted lines. The grey areas near the damaged zones on the front-faces on a) and e) are the remnants of the aluminium coating. The damage visible on e) is the internal damage seen by transparency through the side of the whole sample.

Sample Name	Thickness	Energy flux	Front-face damage diameter	Rear-face damage diameter
HF	1,839 mm $\pm$ 0,01	6,012 TW/cm <sup>2</sup>	1,78 mm	2,50 mm
LF	1,835 mm $\pm$ 0,01	0,607 TW/cm <sup>2</sup>	1,40 mm	None

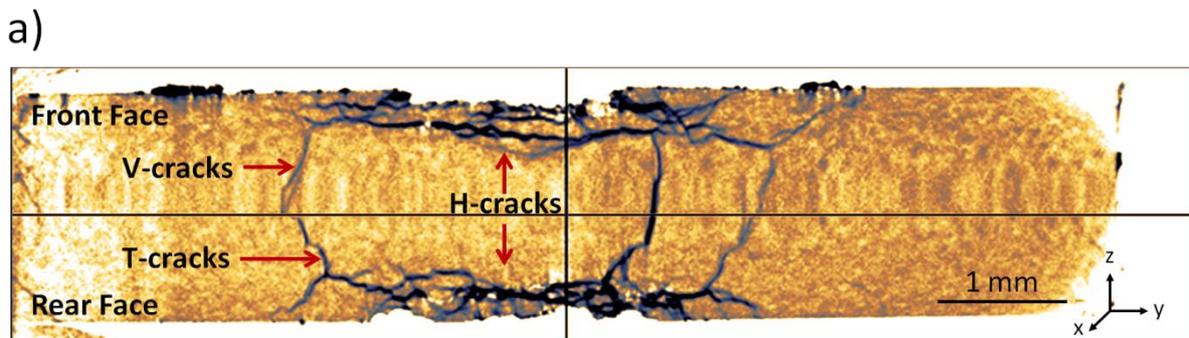
Tableau 16. Names and characteristics of the two experimental shots that were chosen to be representative of the damage behaviors. The front and rear-face damage dimensions were measured with the software imageJ on optical microscopy and profilometry measurements.

The micro-CT investigation was done with a voxel resolution of 6,5  $\mu$ m and an angle step of 0,2°. During the scan, the X-ray tube voltage and current were set to 80 kV and 80  $\mu$ A respectively. The measurements were executed without any filter, and for each scan a flat field correction was applied. Also, in order to enhance the contrast, the HF sample was submerged in a dye penetrant solution for 24 hours in primary vacuum conditions prior to the scan. This penetrant was composed of 15 grams of zinc iodide, 2,5 ml of distilled water, 2,5 ml of isopropyl and 2,5 ml of Kodak photo solution. The micro-CT scan images were then reconstructed using the NRecon software and the post-processing was performed with CTvox and Data Viewer.

The X-Ray micro-CT scan results for sample HF are presented in figure 100. They revealed several internal damage modes that optical microscopy couldn't show. Underneath both surface damage zones on front and rear-faces there are two networks of cracks parallel to the faces ("Horizontal cracks" or "H-cracks" see figure 100 a)). Also, inside the sample there is a system of interconnected 'vertical' cracks separating a column-shaped damaged section of the sample from the rest ("Vertical cracks" or "V-cracks" and "Tilted cracks" or "T-cracks" visible in figure 100 a) and b)).

Finally the scan showed the presence of radial cracks initiating along the boundary of the column-shaped zone and propagating towards the free side surfaces (visible in figure 100 b)).

On figure 101 we present eight vertical cuts of the HF sample along the planes represented on the left of the figure with various angles. All these planes have the same vertical axis, centred on the middle of the front face damage. In all of these cuts, the horizontal, vertical and tilted cracks are present. Inspection of these cross-sectional cuts can be used to quantify the variability and non-uniformity of the fracture morphology, which will be done in a later subsection IV.3.



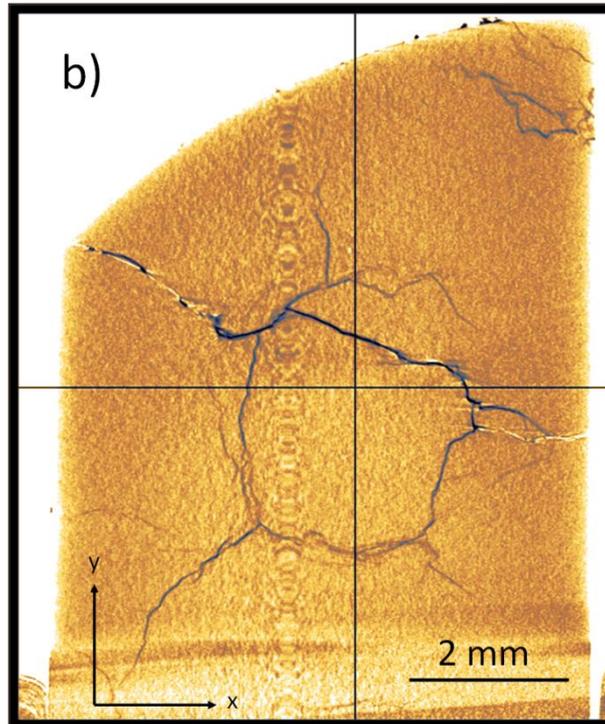


Figure 100. Damage types and dimensions observed on sample HF micro-CT scan. a) represents a cut view in the z-y plane, with both front and rear-faces outlined. The front and rear-face surface damage are visible in the centre of the picture and the V, T and H-cracks are labelled. b) is a cut in the x-y plane. The damaged zones are emphasized by a black colour while the intact part is kept in orange.

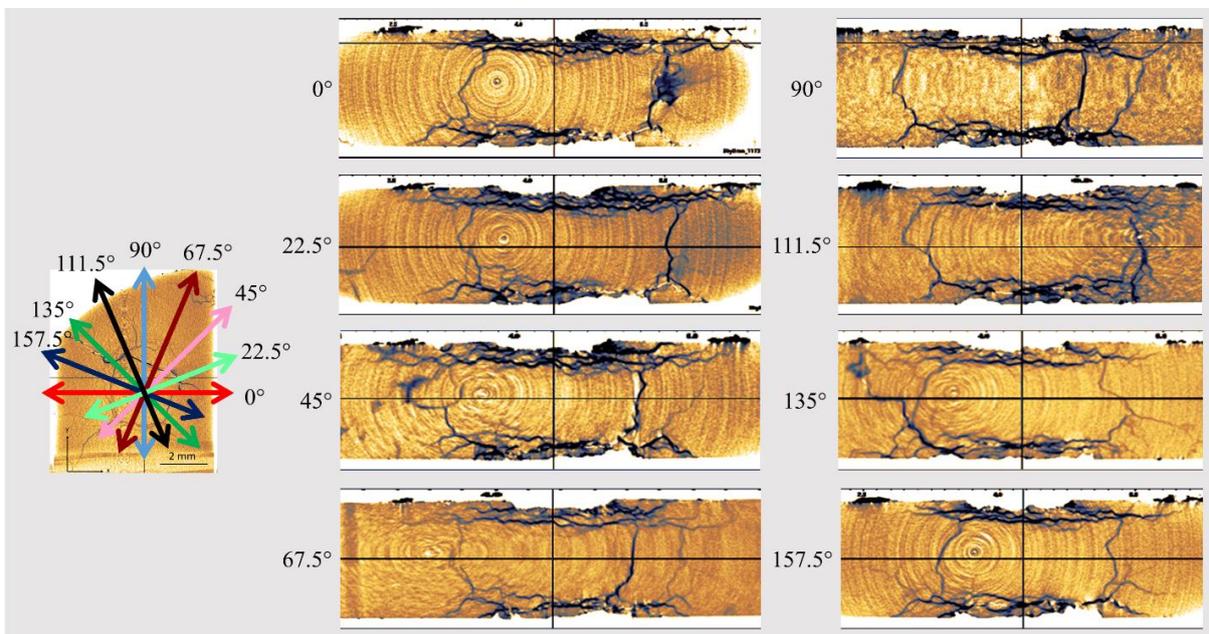


Figure 101. Micro-CT cross-sections of HF sample. On the left, a top view (x-y plane) of the sample is shown with eight different planes passing through z-axis. On the right, the side views of each of the eight vertical planes with the horizontal, vertical and tilted cracks are presented.

The scan of sample LF highlighted the lack of damage in the bulk of the sample. The only visible damage is on the surface, the scan giving no further results compared to optical microscopy.

### 3. Comparison with typical shock-induced damage.

Both post-mortem investigation techniques revealed several damage behaviours inside the most damaged sample studied. Among those, front-face damage and rear-face spallation are common types of damage in shock experiments (see Chapitre 2. ). But X-ray micro-CT revealed complex patterns that seem specific to silica glass. Indeed, internal cracks are not typical shock-induced damage, and the mechanism that generates them is unknown. De Ressaiguier observed a damage pattern similar to the H- and T- cracks on soda-lime glass [101], [164], but his observations were also post-mortem.

In order to have a better understanding of the phenomena involved in nucleation and propagation of the observed internal damage a method to observe the glass behaviour during shock experiment is required. However, although the experiment were instrumented with side-view shadowgraphy, this diagnostic proved to be ill-suited for the task of monitoring dynamic damage generation for two main reasons: (i) It lacks the necessary spatial resolution, and (ii) it captures an image of light integrated on the whole thickness of the sample. So an in-situ observation proved impossible to make.

In the absence of an experimental method to capture three-dimensional transient crack initiation and propagation, a numerical simulation technique was employed to replicate the observed damage pattern and understand its origins.

## II. Peridynamic Modelling.

Traditional mechanical simulation formulations are limited in their approach of damage. Damage generates discontinuities (for example : crack edges) which are not easy to handle with a stress-strain formalism. In addition, they usually need to have an idea of where the crack originates, and its propagation needs a crack growth law. Current problem under consideration requires a simulation method that can handle a large number of concurrently occurring discontinuities that may grow in complex patterns under dynamic conditions, without prior knowledge of their origins. In these regards, peridynamic formulation is well-suited for this study, as it is designed to predict damage under dynamic conditions.

On the other hand, peridynamic approach is rather new as compared to other computational approaches (e.g. finite element method) and its effectiveness in the modelling of shock experiments is still to be determined. Current work is also a prospective approach to make preliminary assessment of the utility of peridynamics in this specific field.

### 1. Peridynamic formulation.

Peridynamic theory [165]–[167] is a non-local reformulation of continuum mechanics using integral forms. This removes the mathematical artefacts generated by using spatial derivatives in the presence of discontinuities such as cracks or material interfaces in the substrate.

In this study we use the bond-based implementation of peridynamics which was first introduced by Silling [165]. The solution domain is divided into material points with a constant grid spacing value. Each material point interacts with all the others contained within a finite distance called the *horizon* or  $\delta$ , as described in figure 102. This includes not only the nearest neighbours, but also those that are then considered in the *family* that affects the material point. A bond links two material points when they interact with each other. In this work the horizon value was set at  $\delta = 3 \times$  grid spacing.

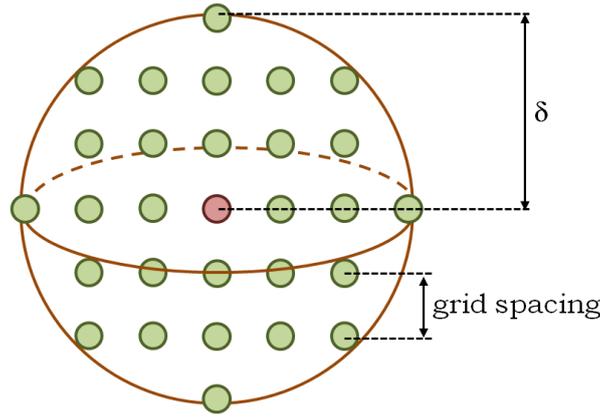


Figure 102. Two-dimensional illustration of bond-based peridynamics. The horizon value in this case is  $\delta = 3 \times \text{grid spacing}$ . The central material point (in red) is linked to all the material points (in green) contained in a  $\delta$  radius sphere centred on it.

The equation of motion of a material point  $\mathbf{x}$  at a time  $t$  is given by equation (51) :

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \int_H \{T(\mathbf{x}, t; \mathbf{x} - \mathbf{x}') - T(\mathbf{x}', t; \mathbf{x}' - \mathbf{x})\} + \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \quad (51)$$

Where  $\rho$  and  $\mathbf{b}$  are respectively the mass density and body force vector.  $H$  is the neighbourhood of  $\mathbf{x}$  where the members of its family ( $\mathbf{x}'$ ) are present. The displacement vector  $\mathbf{u}$  results from the interaction between the material point  $\mathbf{x}$  with the points  $\mathbf{x}'$  due to the force vectors  $T(\mathbf{x}, t; \mathbf{x} - \mathbf{x}')$  and  $T(\mathbf{x}', t; \mathbf{x}' - \mathbf{x})$ , respectively the forces exerted by  $\mathbf{x}$  on  $\mathbf{x}'$  and by  $\mathbf{x}'$  on  $\mathbf{x}$ . Details of this formulation are discussed in much more detail in [166], [167]. figure 103

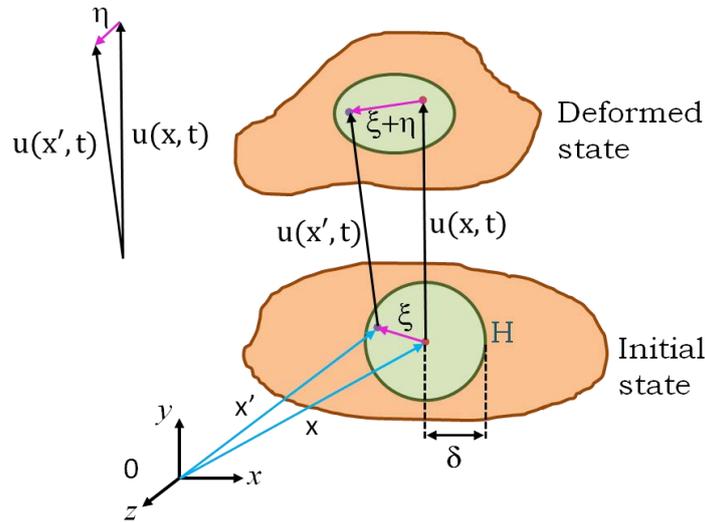


Figure 103. Visual representation of the difference between initial and deformed states in peridynamic formulation.  $\xi = \mathbf{x}' - \mathbf{x}$  and  $\eta = \mathbf{u}(\mathbf{x}', t) - \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ .

## 2. Damage in peridynamics.

The term  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ , labeled  $\xi$ , represents the relative position vector between  $\mathbf{x}$  and  $\mathbf{x}'$ . Similarly, a relative displacement  $(\mathbf{u} - \mathbf{u}')$ , named  $\eta$ , is calculated, where  $\mathbf{u}'$  is the displacement vector of the points  $\mathbf{x}'$  (see figure 103). With these definitions one can construct a scalar value named *stretch*, labeled  $s$ , between two interacting material points, and given by equation (52) :

$$s = \frac{|(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - (\mathbf{u} - \mathbf{u}')| - |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = \frac{|\xi + \eta| - |\xi|}{|\xi|} \quad (52)$$

This stretch is comparable to normal strain in classical continuum theory. The constitutive relationship linking the applied force and the resulting stretch between two material points have been derived for various models (see [167]–[169] for more details). When the solution domain is subjected to external stimuli, both force and stretch arise. Two different relationship types can be chosen between both, as illustrated in figure 104. In both these material models, bond force and stretch are linked by a linear law, followed in the micro-plastic mode by a flat law after a certain force value (named *yield force*  $f_y$  for lack of a better term). When a critical stretch value is reached, the bond is terminated. This value is named *critical stretch* ( $s_{cr}$ ). In the micro-plastic behaviour, if the bond force reaches the yield force, the unloading follows a linear path parallel to the original loading curve, much similar to classical plastic behaviour. The micro-plastic material behaviour implemented in the current bond-based peridynamic approach used in this study is a simple material model representing plastic behaviour; it does not include rigorous implementations of classical continuum mechanics plasticity formulations.

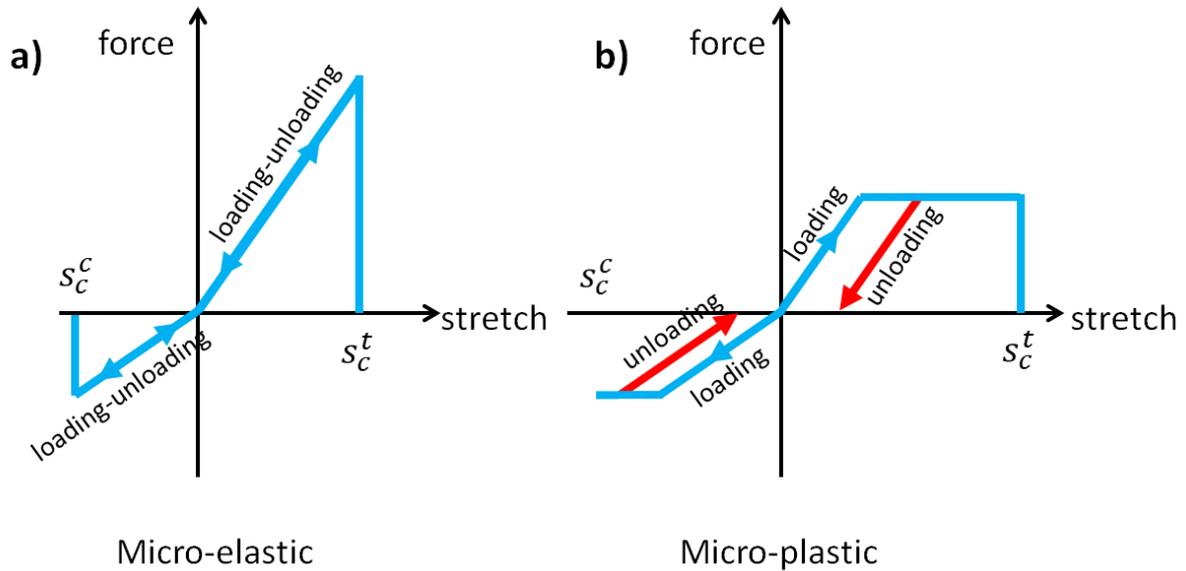


Figure 104. Force-stretch constitutive laws in peridynamics formulation for the micro-elastic (a) and micro-plastic (b) behaviours.

The critical stretch  $s_{cr}$  is the value at which a bond is terminated. A relationship between the fracture energy  $G_0$ , the bulk modulus  $K$ , the horizon value  $\delta$  and the critical stretch  $s_{cr}$  was established in [170] and is given by equations (53) and (54) in 3D and in 2D bond-based peridynamic formulation, respectively. This relationship however is not entirely reliable, and it is considered best to obtain the critical stretch value through comparison between simulation and experiment.

$$s_{cr} = \sqrt{\frac{5G_0}{9K\delta}} \quad (53)$$

$$s_{cr} = \sqrt{\frac{G_0}{\left(\frac{6}{\pi}\mu + \frac{16}{9\pi^2}(K - 2\mu)\delta\right)}} \quad (54)$$

When a bond breaks it can never be reconstructed, and all the forces it underwent are redistributed to all the other bonds linked to the material point. These bonds can in turn break under the added load. During a peridynamic simulation, the number of broken bonds linked to every material point is monitored at each time step. This permits the determination of a scalar parameter, named *damage*, labelled  $\varphi$  for each material point by equation (55). This damage parameter varies between 0 and 1, 0 being its value when all its bonds are intact (i.e. no damage) and 1 corresponding to a floating material point, disconnected from all its family members.

$$Damage = \frac{\Sigma \# \text{Number of broken bonds}}{\Sigma \# \text{Number of initial bonds}} \quad (55)$$

At the beginning of a simulation, all the material points have a damage value of 0. During the simulation, the damage parameter of every material point is then calculated at each time step. A damage value close to 0,5 means that approximately half the bonds of the corresponding material point have been terminated, which is typically what will happen during a crack propagation (as illustrated in figure 105). In this study, a damage value greater than 0,4 is considered a potential site for a crack face.

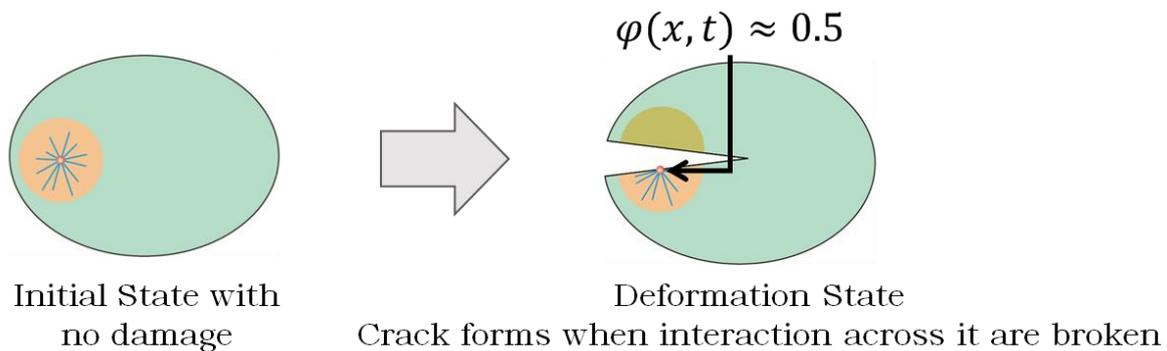


Figure 105. Crack propagation in a peridynamic grid. Approximately half the bonds linked to the material points on its sides are broken during the propagation.

### 3. Material definition and limitations.

In this formulation of peridynamics a material is defined by a few parameters only : density, bulk modulus, yield stress and critical stretch. The Poisson's ratio is fixed for all materials (at  $\nu = 0,25$ ) and there is no way of defining the brittleness or ductility besides the choice between the two kinds of constitutive laws (see figure 104).

In addition, this formulation is purely mechanical. There are no aspects of temperature or energy, and the equation of state of the material can't be taken into account.

Considering all this, the following study can't solve the shock physics problem. But what it can do is potentially give a possible scenario for the generation and propagation of the observed fracture.

### III. First attempt of laser-induced shocks in Peridynamics : 3D simulations.

The first attempt at using peridynamics to replicate shock-generated damage in silica glass were performed with a three-dimensional model. The benefit of this approach is that it can potentially cover every aspects of the experimental damage pattern, while a two-dimensional approach would be limited to the axisymmetric aspects.

## 1. Peridynamic model.

The peridynamic grid used in this approach was a cylinder of 6 mm in diameter and 1,83 mm high, so that its dimensions are as close as possible to those of the actual samples. The grid spacing between each material point was 30  $\mu\text{m}$ , resulting in nearly 1,97 million material points. A visual representation of this peridynamic grid is shown in figure 106.

The cylindrical grid is entirely made of silica glass to match the experimental conditions. The mass density is set up to  $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$  and the bulk modulus to the value at room temperature  $K = 36,3 \text{ GPa}$  as described by Pabst *et al* [9]. In addition, the fracture energy ranging from 3,7 to 5  $\text{J/m}^2$  as tabulated in [171]. The fracture energy value of 3,76  $\text{J/m}^2$  was found to yield satisfactory results leading to a critical stretch value of  $s_{\text{cr}} = 0,8 * 10^{-3}$ . The yield stress was set to  $\sigma_y = 24 \text{ GPa}$  after a trial-and-error process.

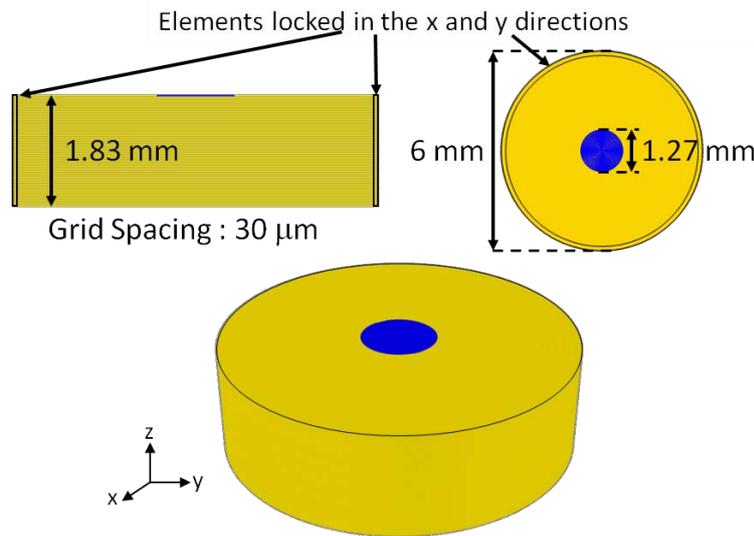


Figure 106. 3D peridynamic grid dimensions and boundary conditions. The loading conditions are applied on the blue circle on the front-face to represent the laser-irradiated spot. The elements on the circumferential vertical boundary are locked in the x and y directions.

To represent the fact that this grid replicates an element of a wider structure, the material points on the circumferential side of the grid are locked in the x and y directions (as seen in figure 106 the shock will propagate in the z direction) so that matter doesn't interpenetrate itself.

## 2. Loading conditions.

The silica glass substrate had to be subjected to shock-type loading. Unfortunately the current peridynamic code has no established method to replicate the loading conditions generated by the expansion of a plasma cloud after a laser impact. Instead, in order to keep the simulations as close as possible to the experiments, the laser-matter interaction on the aluminium coating was simulated with Esther ([93], [94] a 1-D laser-matter interaction simulation code developed by the CEA). This gave variations of the pressure and material velocity as function of time. Shockwave theory was then used to predict the mechanical loading after a wave interacts with the interface between two different materials (in this case the aluminium coating and the fused silica sample, see Chapitre 2. The silica glass Hugoniot curve was provided with literature data [95]–[98]. Unfortunately in the case of sample HF the pressure reached was higher than any existing values available. Thus the Hugoniot curve of silica was extrapolated using a second order polynomial, so that the pressure and material velocity levels could be estimated. The material velocity against time profiles for both samples are presented in figure 107.

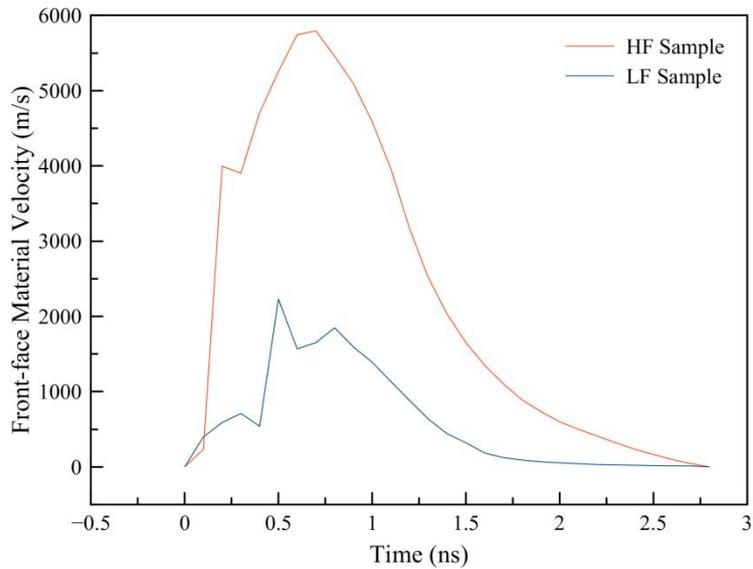


Figure 107. Velocity against time profiles that were used as an input on the front-face in the first peridynamic simulations of shots HF and LF. At 2,8 ns the nodes are released back into the main mesh.

Three different spatial distributions were used, to try to replicate different possible energy distribution on the laser focal spot: (1) a perfect top-hat distribution, (2) a top-hat with curved sides (called a "derby cap"), and (3) a Gaussian distribution, as seen in figure 108.

The areas under the three velocity profiles in figure 108 were kept equal to each other for each studied sample (HF or LF) so that the total incoming energy is the same between cases. The time step for all these simulations was set up at 0,1 ns, for simulation duration purposes.

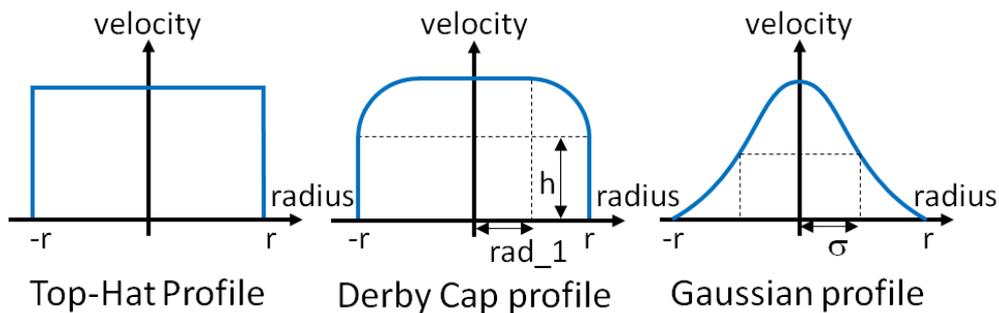


Figure 108. 2D representation of all three different velocity distributions applied on the front-face of the peridynamic grid. The radius value 'r' is the radius of the circle corresponding to the laser-irradiated zone. The values of rad\_1 and h on the 'derby cap profile' and  $\sigma$  on the 'Gaussian profile' are user-defined.

### 3. Damage Results.

The 3D simulation damage results for both HF and LF loading conditions are presented in figure 109 and figure 110 respectively. On the HF results, the damage covers the majority of the substrate, representing a 3 millimetre-wide column originating from the front face and that extends to the rear-face. The damage also covers the entire rear-face, and seems like it would expand even further if the diameter of the grid was higher. There is no major difference between the three different distributions, all of them generating an almost complete destruction of the substrate.

The LF simulation damage consists in a cone-shape originating from the front-face and propagating in the thickness of the grid up until the two-thirds of the thickness. The rear-face damage consists of radial cracks originating from the centre of the rear-face and propagating outwards, accompanied with subsurface damage. A damaged circular area is located in the centre of the rear-face. It is bigger with the top-hat and derby-cap profiles and is similar to spalling damage. With the Gaussian profile the damage cone originating from the front-face covers a smaller area but the damage parameter is significantly higher inside it compared to the other profiles. The rear-face spalled area is much smaller on the other hand, and the subsurface cracks near the rear-face covers a slightly smaller area. As the energy is mostly concentrated on the centre of the irradiated area with a Gaussian profile, this result is expected, as the damage is also mostly concentrated on the central vertical axis. The result given by the top-hat and the derby-cap profiles are overall extremely similar to one another. The Gaussian profile gives different damage results. In addition, the top-hat and derby-cap damage results are the ones that are closer to the experiment, both in terms of shapes and dimensions.

When compared to the experimental damage presented in section I of this chapter, similarities between the two are observed. The front-face and rear-face surface damage shapes and aspects are reproduced by the peridynamics simulations. Indeed, the front-faces of both HF and LF samples consist in white-coloured pulverised circles, indicating that these zones were submitted to high damage. The front-face damage dimensions also match between experiment and simulation, as the damage zone diameter for samples HF and LF are respectively 1,78 mm and 1,4 mm on the actual samples and 3 mm and 1,6 mm on the simulation. On the other hand the intern and rear-face damage dimensions don't match between the simulation and experiment. On the actual HF sample the intern damage is limited to the H, V and T cracks, and it is inexistent on the LF sample, while the simulation clearly shows a shattered HF sample and a LF sample with intern damage.

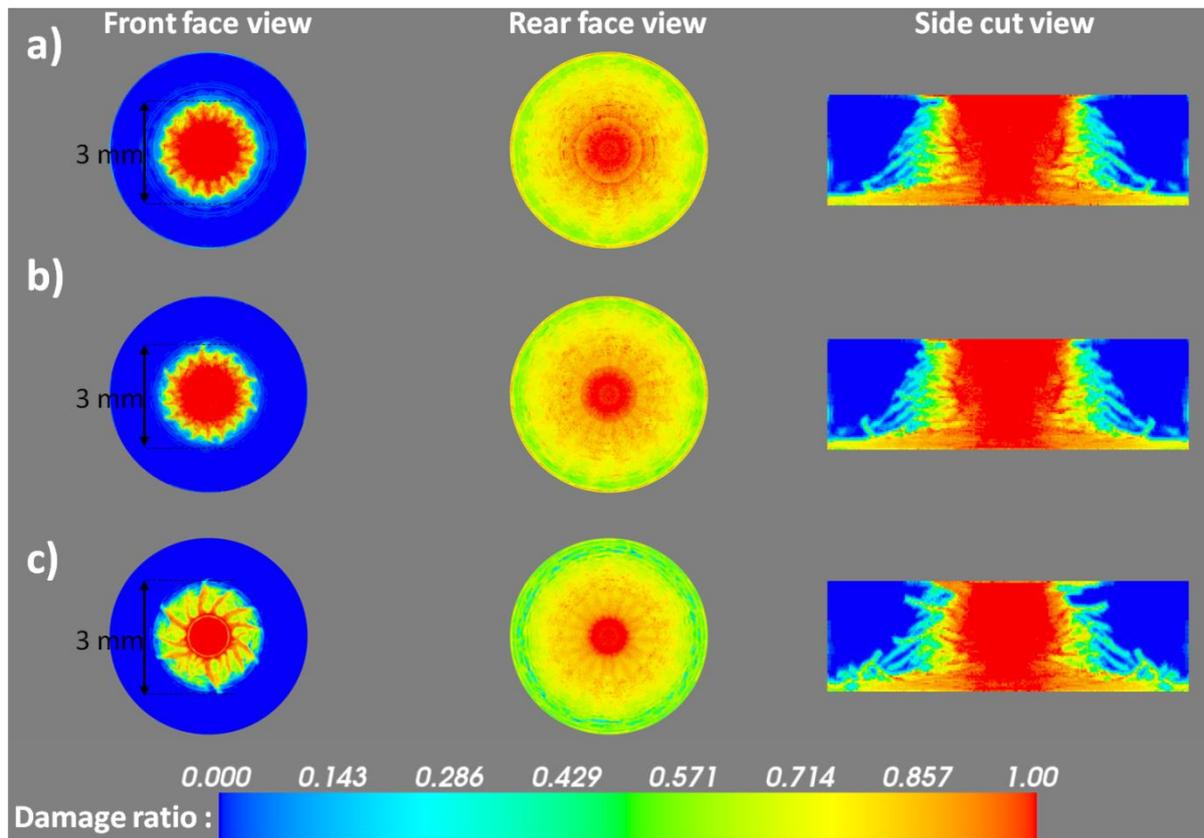


Figure 109. Peridynamic-simulated damage with HF loading conditions using respectively a) the top-hat profile b) the derby-cap profile and c) the Gaussian profile. On the side views the front-face is at the top and the rear-face at the bottom.

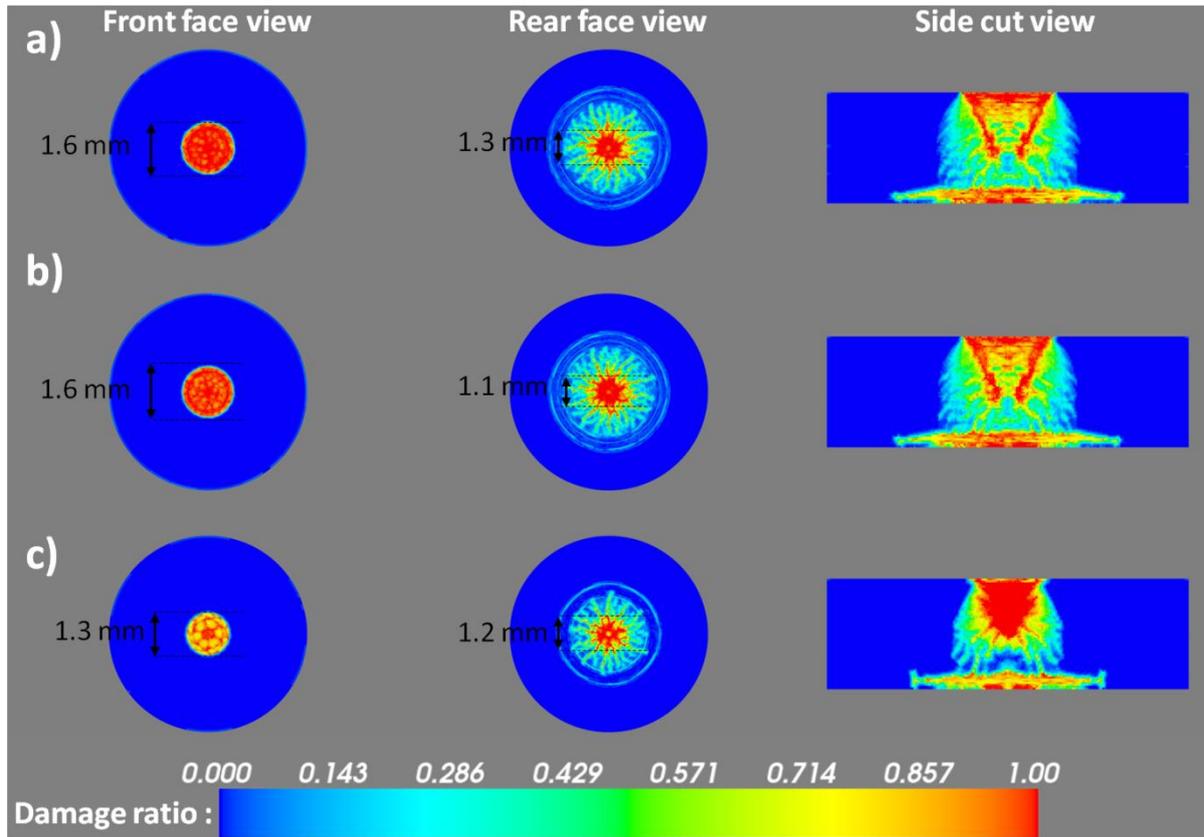


Figure 110. Peridynamic-simulated damage with LF loading conditions using respectively a) the top-hat profile b) the derby-cap profile and c) the Gaussian profile. On the side views the front-face is at the top and the rear-face at the bottom.

Overall, the damage obtained in the peridynamics modelling is too high compared to the experimental one. One of the reasons that can explain this is that we assumed that the energy brought by the laser impulse was entirely dissipated through damage generation. This hypothesis doesn't take into account the densification effect. In addition the current peridynamics formulation doesn't handle temperature effects. So, to try to take these effects into account, a 'viscous damping' parameter was added to the simulations.

In peridynamics formulation, viscous damping is a user-defined parameter ranging between 0 and 1. At each time step, the velocity of each material point is multiplied by the said coefficient. In the current study, it was defined by taking the LF case and finding the viscous damping parameter value at which no damage above 0,4 was left near the rear face; a value of 0,9989 was found to satisfy this requirement. Figure 111 shows the results of LF and HF simulations when taking this damping coefficient into account. The top-hat profile was used, as it was shown that it is one of the two that give the damage results that are the closest to reality.

The LF simulation presented in figure 111 a) is very close to the experimental damage pattern. The damage is a 1,5 mm disc located on the front surface, which is very close to the 1,40 mm damaged zone of the actual LF sample. Unfortunately the HF shot wasn't as well simulated with the same mesh properties. The damage result in figure 111 b) is considerably reduced when compared to the simulations without viscous damping (figure 109), as there is no rear surface damage (be it spalling or radial cracks), and no damage above 0,4 inside the sample save from a thin layer of damaged material points right underneath the rear surface and parallel to it. Compared to the experiment this simulation result also doesn't display the 'vertical' cracks that link both front and rear surfaces together.

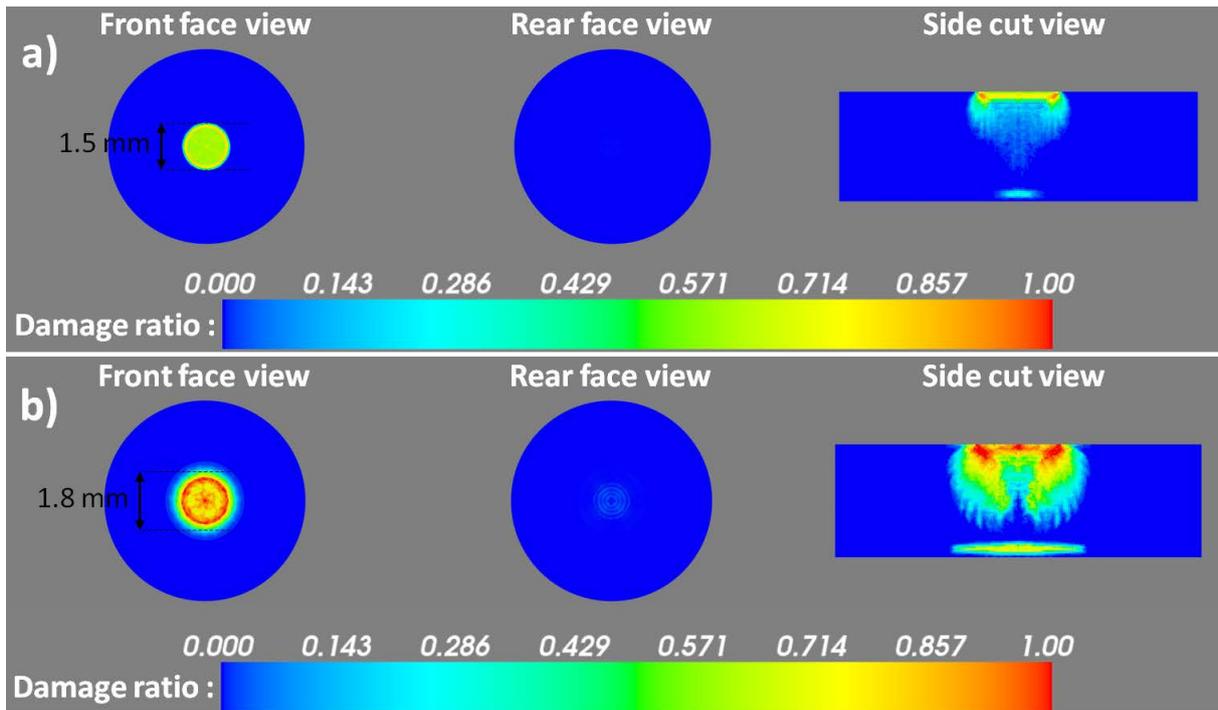


Figure 111. Peridynamic-simulated damage with LF (a) and HF (b) loading conditions with a top-hat profile and a viscous damping coefficient of 0,9989. On the side views the front-face is at the top and the rear-face at the bottom.

#### IV. Second attempt: 2D impact simulations.

The initial attempt with a three-dimensional peridynamic grid, with the velocity profile calculated using a 1-D shock physics code applied to a large area on the laser impact surface did not capture the experimental damage pattern. Possible contributing factors include the possibility of the mesh being too coarse. However, reducing the grid size would be computationally prohibitive. Using a two-dimensional approach instead of a three-dimensional one allows for much finer peridynamic grid with a much smaller grid spacing. The limitation of the 2-D approach is that the results will not capture the non-axisymmetrical aspects of the experimentally observed damage (e.g. radial cracking).

##### 1. Peridynamic model.

In the 2-D peridynamic approach, the grid was a rectangle flat surface 6 mm long and 1,824 mm high, representing a vertical cross-section of the 3-D grid presented in the previous section (see figure 106). This new grid is schematically presented in figure 112. The new grid spacing value is 8 $\mu$ m.



Figure 112. Two-dimensional peridynamic grid. The orange line on the top side represents the laser-impacted region.

The material mass density and bulk modulus at room temperature are the same as before, that is  $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$  and  $K = 36,3 \text{ GPa}$  respectively [9]. But the critical stretch is now  $e_{crit} = 2,1 * 10^{-3}$  as defined by equation (53) and the yield stress is 7 GPa. The simulation ran for 15000 time steps of  $\delta t = 0,26 \text{ ns}$  each, that is 3900 ns, for sample HF, and 35000 time steps of  $\delta t = 0,052 \text{ ns}$  for sample LF. This time, the nodes on the right and left sides are free in the x and y directions.

## 2. Loading conditions.

Observing the amount of excessive damage in 3-D simulations raises another important question: does applying the velocity boundary conditions based on 1-D shock physics simulation code over a large area on the 2-D and/or 3-D peridynamic grid represent the laser impact correctly? In shock physics code, the medium is 1-D, a line, and the impact surface is represented as a single point. There is no experimental evidence that the whole laser spot, a large circular area in 3-D, a line in 2-D, is moving with the same velocity during the laser impact. Such an assumption may lead to gross overestimation of the energy introduced to the silica substrate. Additionally, the current peridynamic formulation doesn't take densification behaviour of silica into account; a portion of the incoming energy is used to densify the glass in the experiments. In the absence of densification behaviour, the incoming energy contributes to elastic deformations and damage in the peridynamic simulations. However, the percentage of incoming energy used for densification in the experiments is not clear, therefore it is not possible to make an informed judgement about the importance of the densification behaviour influence on the fracture patterns.

In light of the 2-D and 3-D results and their mismatch with the experimental observations, the objective of the peridynamic portion of the study was modified to find loading conditions that lead to simulated damage that is as close as possible to the experimental damage.

In the modified approach, the shock was generated through mechanical impact rather than directly applying velocity to the surface material points. This method may be considered suitable as laser impulses were already used as surrogate to hypervelocity impacts (Chapitre 2. ).

The impactor was made of a numerical material that is near rigid, with a density of  $\rho = 2,649 \text{ g/cm}^3$ , a yield stress of  $\sigma_y = 800 \text{ MPa}$ , and a bulk modulus of  $K = 548 \text{ GPa}$ . Further, the impactor was not allowed to fail in an effort to minimize the different mechanisms of energy dissipation associated with the impactor; this simplifies for identifying and keeping track of how the energy is partitioned during the impact.

The required impact velocity in peridynamic simulations was found by utilizing the concept of action [172] in conjunction with the Esther simulations. The action  $S$  is defined by :

$$S = \int L dt = \int (E_c - E_p) dt \quad (56)$$

Where  $L$  is the Lagrangian,  $E_c$  is the kinetic energy and  $E_p$  is the potential energy. The goal is to find mechanical impact conditions that transfers a certain amount of energy, dictated by Esther simulations, over time to the substrate. Therefore, the definition of action given in Equation (56) is modified to include only the action of the kinetic energy. It is assumed that the particle velocity of the impact face predicted by Esther is uniformly observed across the laser spot. Based on the particle velocity and the duration of the loading, action of the kinetic energy for a single layer of material points underneath the laser spot is found; this quantity is denoted by  $S_{Esther}^{HF}$  and  $S_{Esther}^{LF}$  for high and low flux laser impact cases, respectively. Peridynamic impact simulations were then performed to match these target action of the kinetic energy values by changing the initial impactor velocities iteratively. In the peridynamic simulations, the kinetic energies of the single layer of material points underneath the laser spot were integrated over time and compared to the target Esther values in each

iteration for convergence. The Esther action of kinetic energy values were found to be:  $S_{\text{Esther}}^{\text{HF}} = 3,36 \times 10^{-12}$  Js and  $S_{\text{Esther}}^{\text{LF}} = 2,29 \times 10^{-13}$  Js.

A cylindrical impactor with a diameter of 1,27 mm, shown in figure 113 b), was used for the peridynamic simulation of HF laser impact. This simulation predicted shallow V-cracks and rear-face spallation with no T-cracks. The results were deemed to be unsatisfactory. It was then hypothesized that the pressure distribution on the laser-irradiated zone may not be uniform as evidenced by the impact face damage and discoloration (see figure 99). A number of impactor shape profiles were tested to obtain those that captured most of the experimental damage pattern, as seen in figure 113 c) for the HF shot. The projectile is made of a solid cylinder combined with a ring with a wider radius. The final simulation result reproduces the V- and T- cracks, and also the rear-face H-cracks. While a considerable amount of front-face damage is predicted, the morphology of the damage is not a perfect match for the experimentally observed front-face damage.

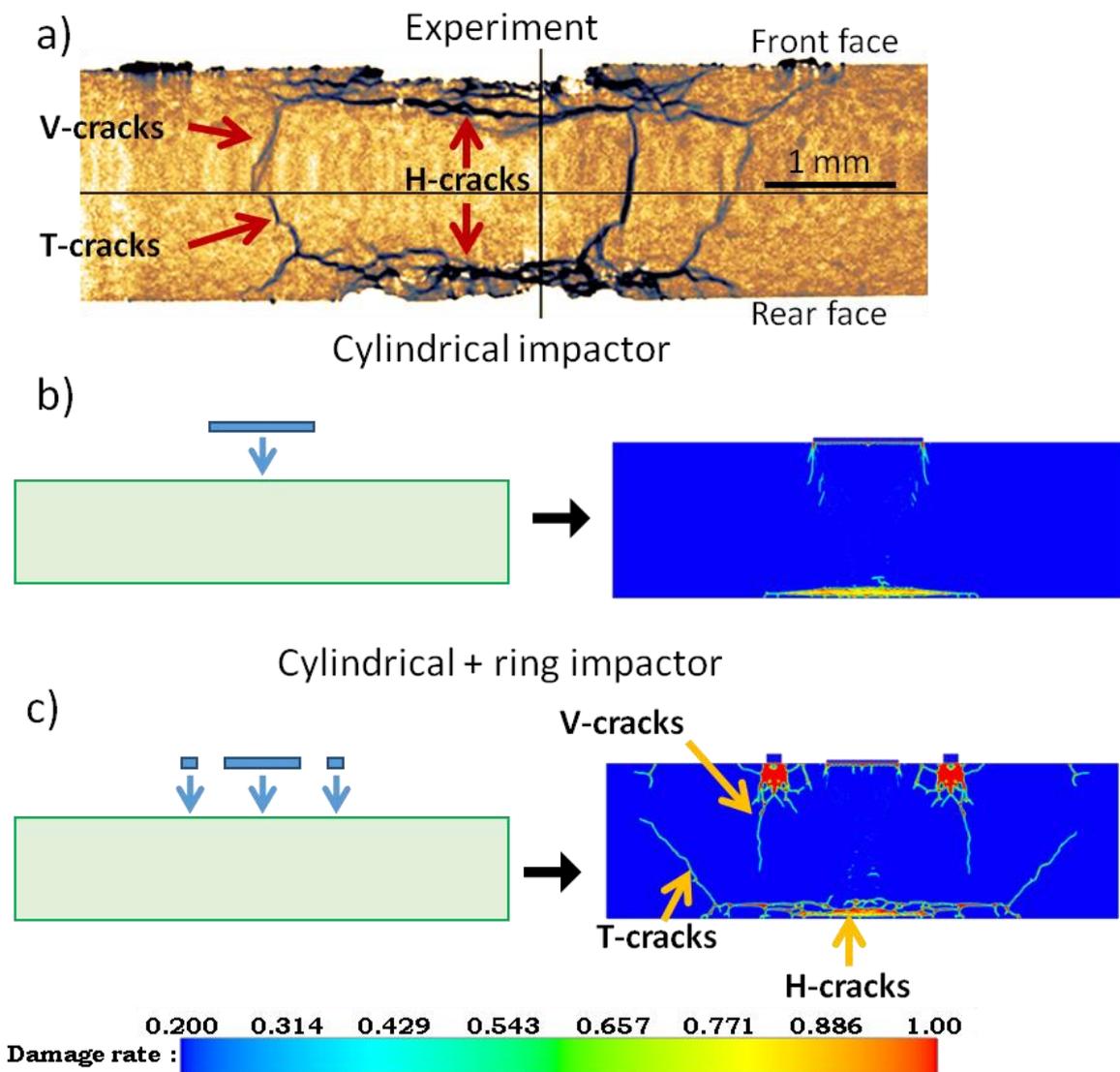


Figure 113. HF shot damage comparison between experiments and simulation. The experiment picture was taken from a micro-CT measurement and represents the damage in the x-z plane. The H, V and T cracks are highlighted. a) is the final damage in the experiment, with H, V and T cracks identified. b) is the final simulated damage done by a purely cylindrical impactor. c) is the final simulated damage done by an impactor made of a cylinder and a ring. The damage rate scale varies from 0,2 to 1, as described in II.2.

The impactor shape profile that captures best the damage for the LF shot is triangular, as seen in figure 114. The damage is significant on the front face while the rest of the substrate keeps a very low damage parameter.

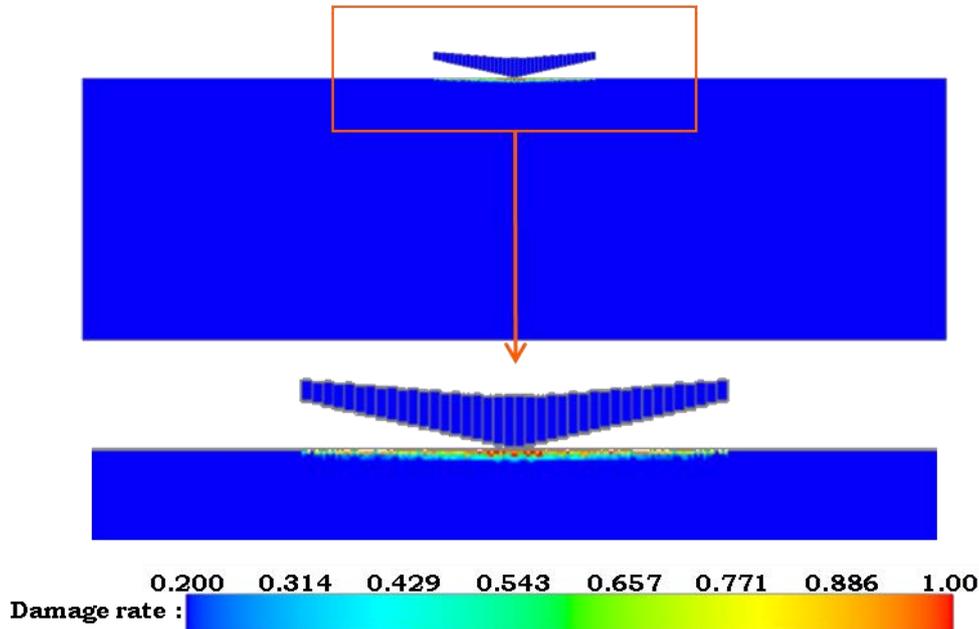


Figure 114. LF 2D simulation final damage with a triangular impactor. The damage is concentrated on the front-face of the grid. The damage rate scale varies from 0,2 to 1, as described in II.2.

The peridynamic action of kinetic energy values for the impactor shape profiles shown in figure 113 c) and figure 114 are, respectively,  $S_{\text{Esther}}^{HF} = 3,44 \times 10^{-12}$  Js and  $S_{\text{Esther}}^{LF} = 2,16 \times 10^{-13}$  Js. The corresponding percent differences against the Esther-calculated values are therefore 2,38 % and 5,68 % for HF and LF cases, respectively.

Both impactor shapes are presented with their dimensions on figure 115. Schematics of what the peridynamic impactor configuration for the HF sample would mean in terms of the surface pressure on the sample are presented in figure 116. The three-dimensional pressure distribution at an instance on the surface is shown in figure 116 a) as applied by the peridynamic impactors of figure 115 a) and figure 116 c). A view of the sketch exposing the half-symmetry plane is included in figure 116 b) for clarity. It should be noted that the peridynamic impactors lead to surface pressure profiles that are varying in time as schematically shown in figure 116 d). Although not sketched, the pressure distribution due to the peridynamic impactor configuration for the LF sample shown in figure 115 b) can be constructed both in space and time.

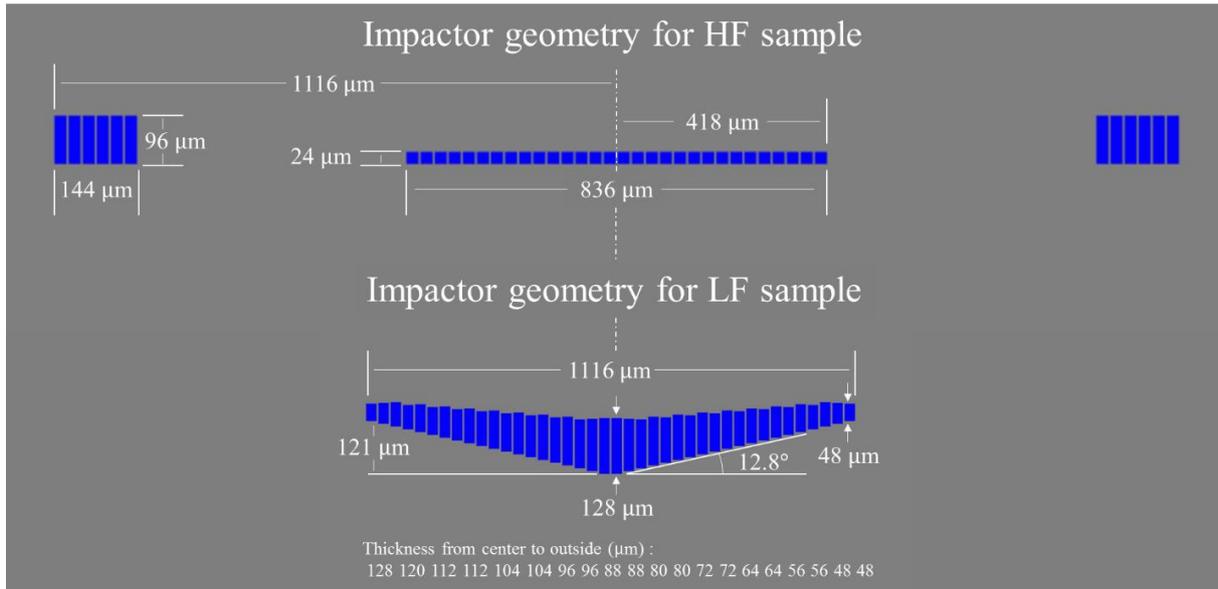


Figure 115. Impactor shape profiles used in peridynamic simulations for (a) high flux (HF), and (b) low flux laser impact.

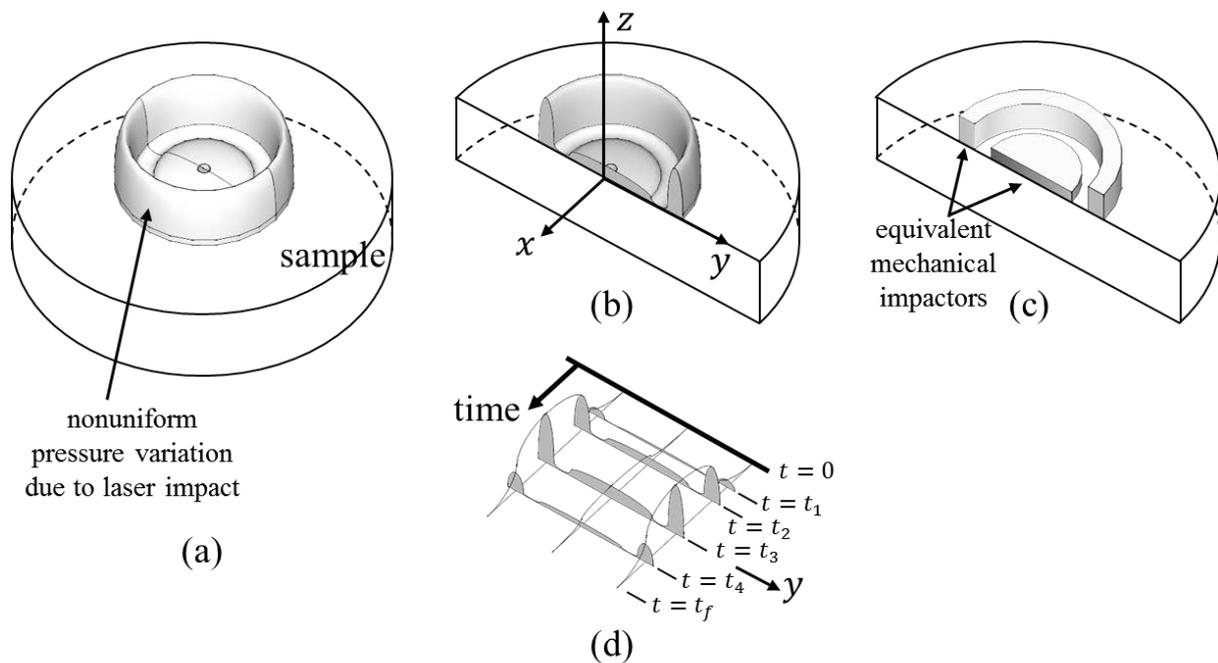


Figure 116. Physical interpretation of the HF impactor profile used in PD simulations: (a) Hypothetical pressure distribution on the sample surface due to HF laser impact at an instant, (b) cross-sectional view of the sample and the pressure field, (c) equivalent peridynamic impactors to simulate the nonuniform transient pressure, and (d) schematic representation of time variation of surface pressure.

### 3. Damage results.

The experimental and peridynamic damage of shot HF presented in figure 113 a) and c) are similar in terms of general shape. As mentioned in Chapitre 5. IV.2, V-cracks, T-cracks and rear-face H-cracks are present in both with some differences. The main difference is that the front-face H-cracks are not reproduced by the simulation. Instead the simulated front-face damage is concentrated under the projectiles, while the material points on the front-face between them is almost intact. This is most

certainly due to the material behaviour in the first micrometers of the front face, governed by shock physics model that simulations failed to capture. As a result the V-cracks don't have the same position and don't propagate with the same angle between both damage patterns. Consequently they do not cross the T-cracks midway through the thickness in the simulation like they do in the experiment.

In order to quantitatively compare both experiment and simulations, we chose several damage and fracture characteristics, sketched on figure 117 and defined in tableau 17, that we then measured in both cases. The horizontal, vertical and tilted cracks are highlighted for each experimental cross-cut section are on figure 118. The experimental value of each characteristic is given by the average of all eight cross-cuts. Based on these characteristics, peridynamic predictions are compared to experiments in tableau 18.

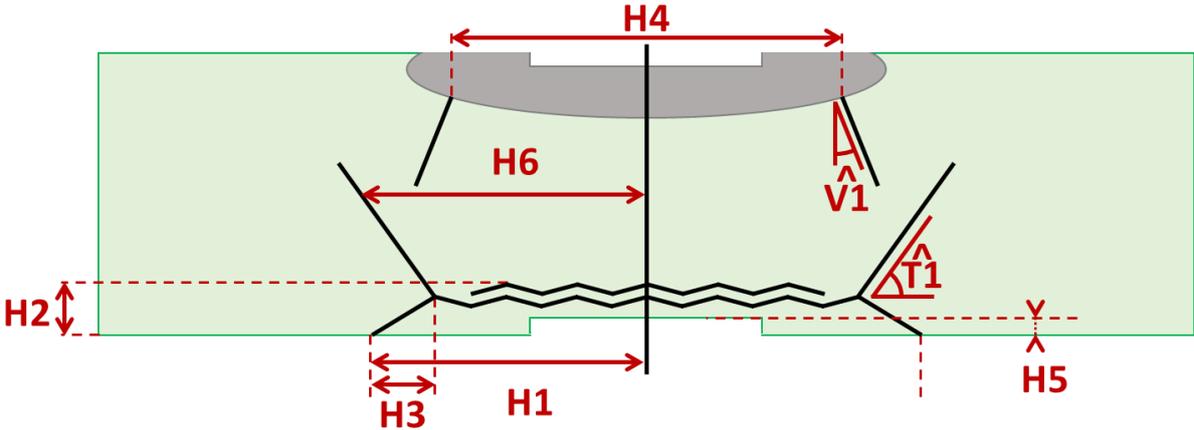


Figure 117. Specific parameters defined for quantification of damage characteristics.

Parameter	Description
H1	Radius of the rear face horizontal cracks.
H2	Depth of the rear face horizontal crack measured from the rear face surface.
H3	Horizontal distance between rear face horizontal crack turning point and its intersection with the rear face.
H4	Distance between the two opposing starting points of the vertical cracks near the front (impacted) face.
H5	Depth of the rear face spalled region measured from the rear face surface.
H6	Distance between the two opposing tilted cracks.
V1	The angle between the vertical cracks and the vertical axis measured near the front (impact) face.
T1	The angle between the tilted cracks and the horizontal axis measured near the rear face.

Tableau 17. Descriptions of the parameters defined in figure 117.

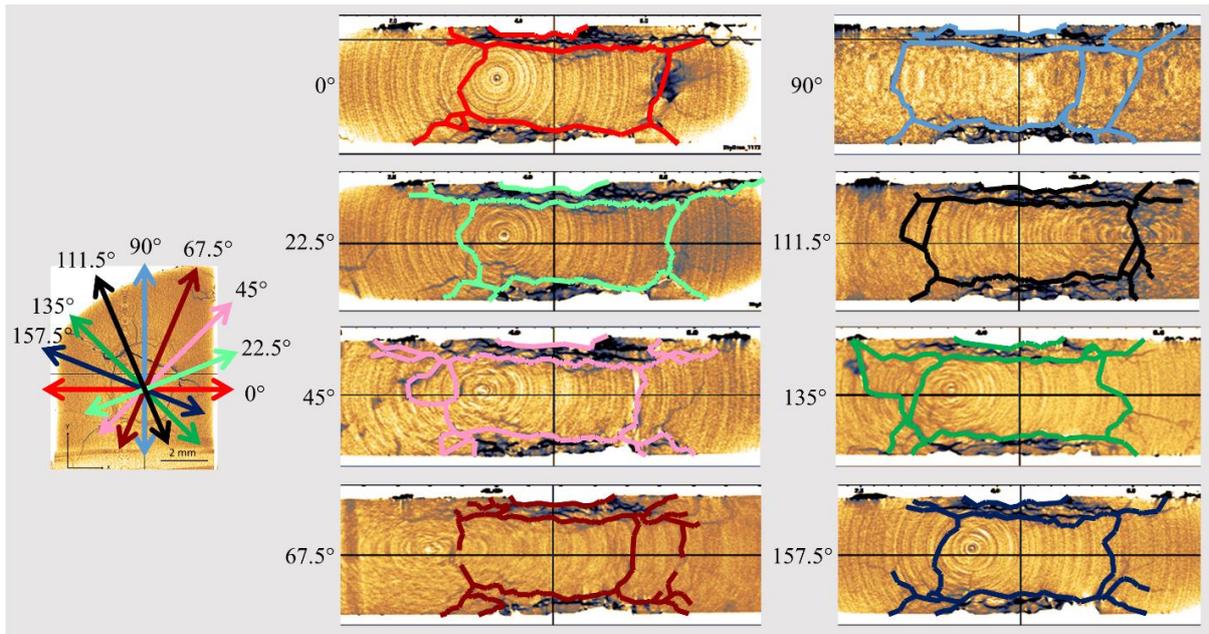


Figure 118. Horizontal, vertical and tilted cracks observed in micro-CT scan of HF sample highlighted with thicker lines shown in selected eight vertical planes passing through z-axis. The orientation of the vertical planes are shown in the top view of the sample on the left.

Parameter	Experiment	Simulation	% difference
H1	$1920 \pm 212 \mu\text{m}$	$1875 \mu\text{m}$	2,4 %
H2	$379 \pm 11,5 \mu\text{m}$	$246 \mu\text{m}$	35,2 %
H3	$493 \pm 181 \mu\text{m}$	$173 \mu\text{m}$	184,8 %
H4	$2874 \pm 275 \mu\text{m}$	$2290 \mu\text{m}$	20,3 %
H5	$0 - 200 \mu\text{m}^1$	$69 - 118 \mu\text{m}$	69,5 % <sup>2</sup>
H6	$1558 \pm 190 \mu\text{m}$	$1247 - 2376 \mu\text{m}^3$	34,4 % <sup>2</sup>
V1	$19,4 \pm 16,2^\circ$	$14,5^\circ$	33,9 %
T1	$62,7 \pm 16,8^\circ$	$53,0^\circ$	18,3 %

<sup>1</sup> The experimental rear-face damage depth is highly heterogeneous, therefore the range is given.

<sup>2</sup> This number was calculated by considering the maximum values of both experiment and simulation.

<sup>3</sup> The H6 value in the simulation varies between the V-cracks (lower) and the T-cracks (higher).

Tableau 18. Quantified fracture characteristics of HF sample observed in the experiment and corresponding simulation predictions. Definitions of the parameters are given in figure 117 along with their descriptions in tableau 17.

The average experimentally measured radius of the horizontal cracks H1 is  $1920 \mu\text{m}$ , its corresponding predicted value being  $1875 \mu\text{m}$ . The distance between the two opposing starting points

of the vertical cracks near the front, H4, is predicted as  $2290\ \mu\text{m}$  as opposed to the average experimental value of  $2874\ \mu\text{m}$ . Another important measure is the distance between the two opposing tilted cracks, H6, which is experimentally measured as  $1558\ \mu\text{m}$  on average compared to the peridynamic prediction of a range of  $1247 - 2376\ \mu\text{m}$ . The percent difference between the experiments and predictions for H1, H4 and H6 are calculated as 2,4 %, 20,3 % and 34,4 %, respectively.

Other characteristics have a much higher variation. the rear face damage depth related distances H2 and H5 as well as the horizontal distance travelled by the rear face horizontal crack after it turns towards the free surface, H3, exhibit greater differences between the experiments and simulations (35,2 %, 69,5 % and 184,8 % respectively). These distances are small compared to the other distances measured (H1, H4 and H6) therefore the differences between the experiments and simulations lead to higher percent difference values. Finally, the two characteristic angles of interest V1 and T1 are found to have a 33,9 % and 18,3 % difference respectively.

The fracture paths identified in figure 118 in the eight vertical planes are combined and plotted on top of each other, shown in figure 119 a), to establish the variability of the damage morphologies observed. In addition, the peridynamic predicted fracture paths are plotted in dark on top of the experimentally observed fracture paths plotted in lighter grey in figure 119 b).

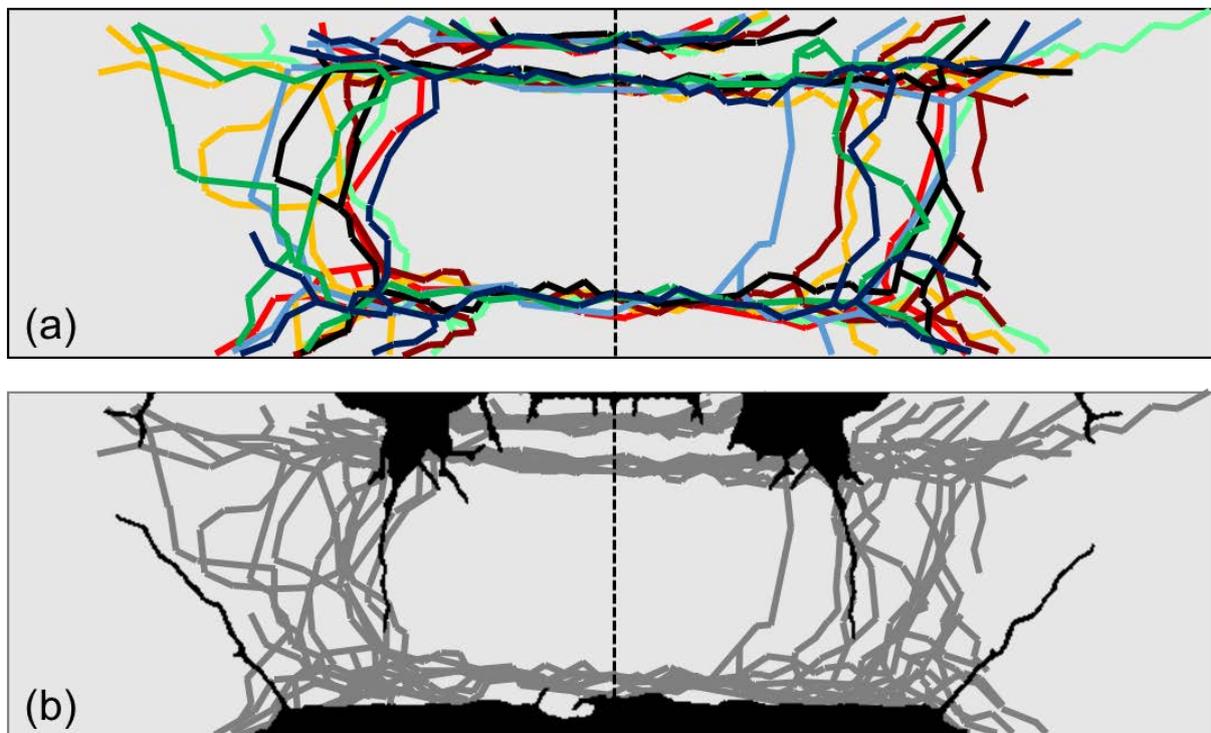
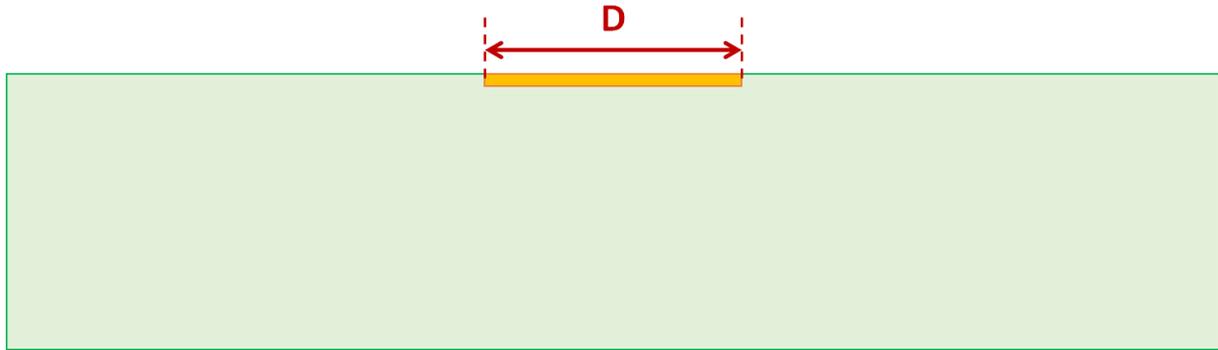


Figure 119. (a) Experimentally observed fracture paths in HF sample on eight vertical planes examined plotted on top of each other, and (b) the peridynamic fracture predictions (dark) plotted on top of the experimentally observed fractures (light grey).

In the case of the LF shot, the comparison is much easier. In both experiment and simulation the only damaged zone is located on the front-face, directly under the impact (see figure 120). Its diameter is  $1400\ \mu\text{m}$  long on the actual sample and  $1120\ \mu\text{m}$  long in the simulation, which makes a 25 % difference.



	Experiment	Simulation	Difference
D	1400 $\mu\text{m}$	1120 $\mu\text{m}$	25%

Figure 120. Size comparison of the only common damage pattern between the microscope observation (named "experiment") and the peridynamic simulation on shot LF.

The peridynamic approach was able to capture the majority of the experimentally observed damage modes qualitatively. The spalled region, the V-cracks, T-cracks and rear-face H-cracks of the HF shot were present, as well as the surface damage zone on the LF sample. In addition the order of magnitudes of their dimensions are close to each other. However, quantitative comparison between the experiment and the simulation shows non-negligible differences in a number of geometric size measurements related to damage. Considering the complexity of the multi-mode damage manifestation in the sample, irregular sample geometry, and uncertainties involved in quantitative understanding of the energy imparted on the sample by the laser plasma explosion, the peridynamic predictions are satisfactory. Simulations of other samples tested under conditions different than the current HF and LF would improve the knowledge and understanding of the laser-matter interaction and subsequent damage initiation and propagation.

## V. Discussion.

Simulations performed using the peridynamic approach provide data for convenient visualisation of the wave propagation and of the damage apparition in the grid at multiple time steps. In the following subsections, the shockwaves are visualised by plotting the contours of horizontal ( $x$ ) and vertical ( $z$ ) velocity components in combination with the damage contours. These velocity and damage overlapping plots allow exploration of how the propagation of the waves is correlated with the initiation and propagation of H-, V- and T- cracks.

However, this discussion shall be limited to the HF sample. Indeed, the generation of the front-face damage of the LF sample happens during the impact. The shockwaves that are formed at this moment reach the rear-face, but they do not generate any other damage like in the HF simulation.

### 1. V-cracks initiation.

Series of plots given in figure 121 show a damage and  $x_3$  velocity contours under the ring impactor immediately after the beginning of the impact event. The cracks initiate near the edges of the impactor due to shearing in the vertical direction, and propagate downwards. As the elastic waves from multiple contact points between the impactor and the substrate intersect, a complex system of fractures with a vertical symmetry plane appears directly underneath the impactor. Once the elastic waves initiated by the cylindrical impactor at the center of the top surface arrive and intersect with the existing crack system, a single prominent V-crack appears and propagates downwards. The initial propagation of the V-crack stops approximately 280 ns after the impact.

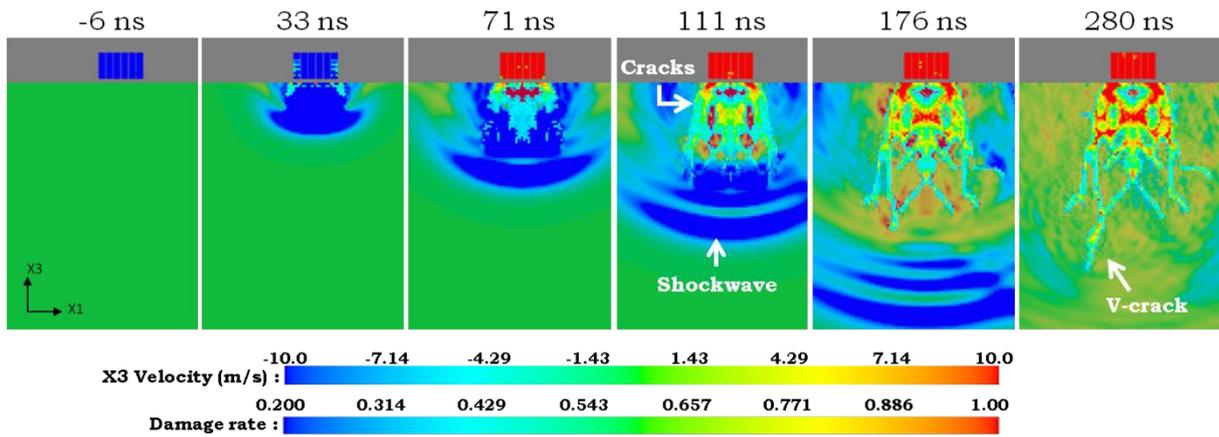


Figure 121. Time series of a V-crack under the ring-impactor during its initiation. In these pictures the damage parameter is superimposed to the z velocity of the material points. The indicated time is counted after the impact.

## 2. H-cracks initiation.

When the initial shockwave hits the rear-face damage starts to appear underneath the rear surface. Shock theory [see Chapitre 2. I] states that the interaction between the reflected wave and the incident release wave generates tension, which can itself create spalling. The rear-face fracture that appears on the simulation immediately after the reflection of the shockwave is therefore most likely due to this phenomenon. But, as seen in figure 122, after the initial clear spall fracture, a network of thinner cracks appear above it, which are also due to the tension caused by the crossing of the waves. These additional cracks are the H-cracks that slowly grow into those earlier seen in figure 113.

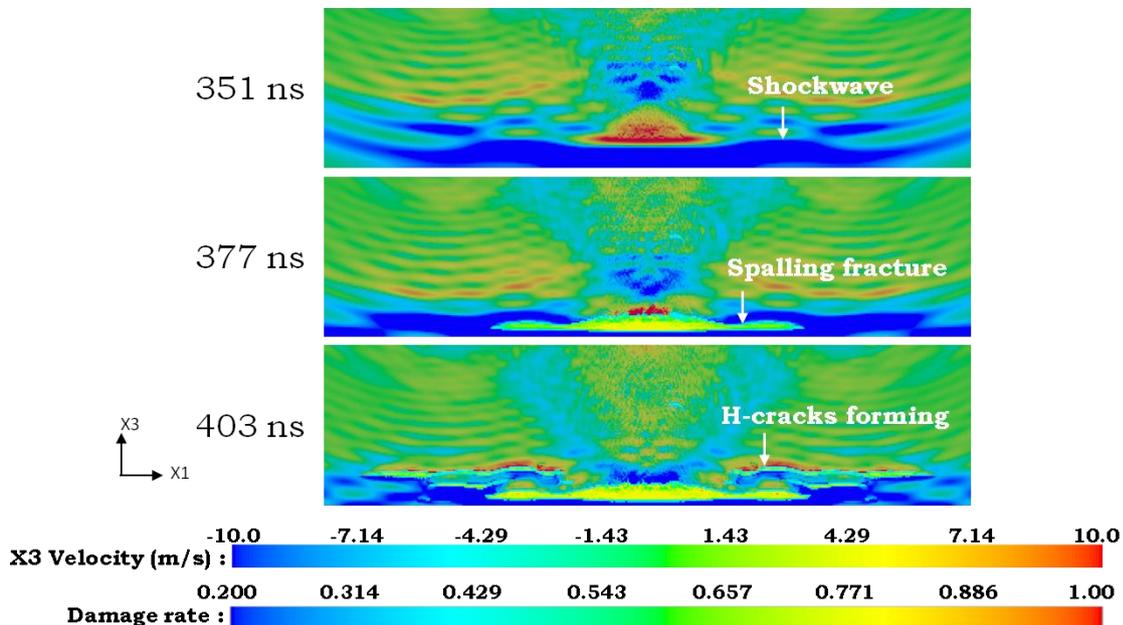


Figure 122. Apparition of the rear-face H-cracks in the simulation. The damage parameter is superimposed to the z velocity of the material points to see the shockwave. The shockwave is localised on the first picture, and the damage starts appearing on the second picture. The indicated time is counted after the impact.

### 3. T-cracks initiation.

The T-cracks are formed even later than the H-cracks. On the simulation, their initiation is located at the horizontal extremities of the H-cracks. As seen in figure 123 b), these cracks are initially horizontal, but after a few time steps they start to curve upwards.

The observation of the wave propagation prior to initiation enables to identify that the T-cracks start to curve up when two specific waves cross each other. These waves are the shockwave initiated on the far end of the ring-impactor and reflected on the side, and the release wave initiated on the edge of the cylindrical impactor (as shown in figure 123 a)). The wave reflection pattern at the V-crack initiation time makes it difficult to see the intersection of individual waves clearly. In order to verify this hypothesis, the locations of the aforementioned shock and release wave fronts originating at different locations were quantified.

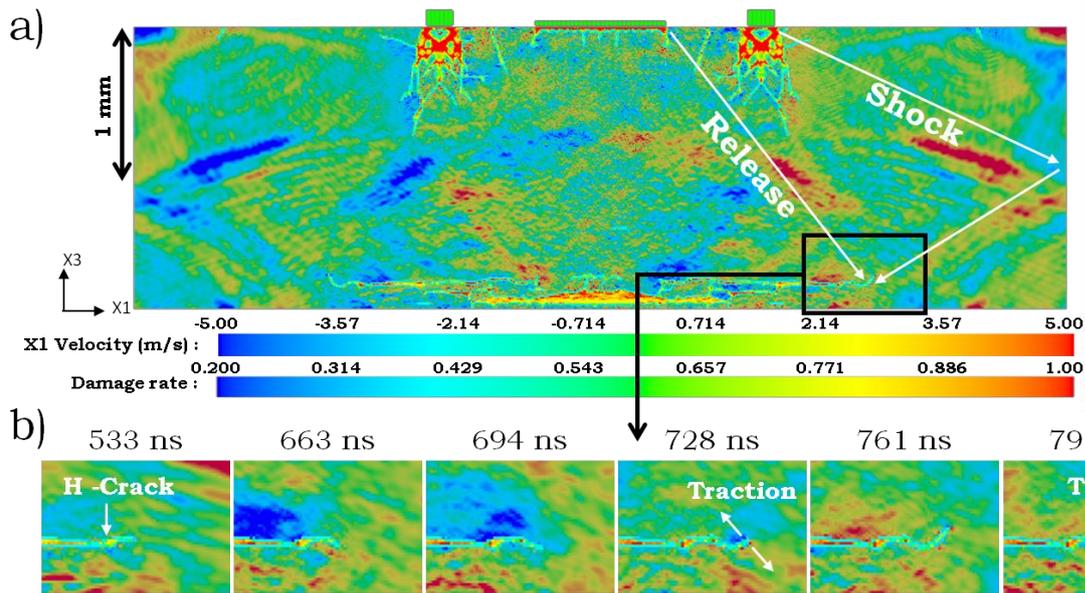


Figure 123. Mechanisms of the generation of the T-cracks. The damage parameter is superimposed to the x velocity of the material points to enhance the traction on the horizontal axis. a) View of the whole substrate to show the general phenomenon. b) Detailed view of the moment when the T-crack starts to curve up. The indicated time is counted after the impact.

The velocities of these waves were measured in the simulation. The shockwave front travels at  $C_s = 5,16 \text{ km/s}$ , and the release wave front at  $C_r = 3,07 \text{ km/s}$ . In order for the two waves meet at the V-crack initiation site, they have to cover the distances indicated by arrows in figure 123 a). These distances were found to be  $L_s = 3,581 \mu\text{m} \pm 0,027$  (shockwave initiated on the far end of the ring-impactor and reflected on the side) and  $L_r = 2,080 \pm 0,018 \mu\text{m}$  (the release wave initiated on the edge of the cylindrical impactor). Based on the measured distances and wave velocities, the predicted times for the waves to arrive at the initiation site were found to be  $\Delta t_s = 0,694 \pm 0,005 \mu\text{s}$  for the shock wave to cover the distance  $L_s$ , and  $\Delta t_r = 0,678 \pm 0,006 \mu\text{s}$  for the release wave to cover  $L_r$ . These numbers are compared to the times at the moment when the T-cracks start curving up in the peridynamic simulations, which are observed to be  $\Delta t_{s,PD} = 0,705 \pm 0,010 \mu\text{s}$  for the shockwave, and  $\Delta t_{r,PD} = 0,686 \pm 0,010 \mu\text{s}$  for the release wave. The difference between the time to T-crack initiation based on the velocity/distance relationship for the shock and release waves and the actual predicted value are within their uncertainty ranges.

### 4. V and T-cracks propagation over time.

The mechanisms described in the paragraphs a) and c) are only associated with the initiation of the vertical and tilted cracks. Indeed, the simulation shows that their growth rate is not constant.

Instead their growth happens in bursts, with periods when their length is constant and periods when they propagate.

As illustrated in figure 124 a), the V-cracks end their initial extension  $t = 280$  ns after impact until  $t = 1424$  ns. Then they propagate again between  $t = 1424$  ns and  $1567$  ns, after which their growth stops again.

The behaviour of the T-cracks follows the same pattern. Their initial growth stops at  $t = 793$  ns after impact, and they don't propagate any further until  $t = 923$  ns. At this moment they start growing at a steady rate until  $t = 1242$  ns. This is illustrated in figure 124 b).

Unfortunately, at these moments, the wave reflections pattern is too complicated to discriminate which wave is responsible for which crack. But this progression in bursts indicate that the crack growth of V and T-cracks is due to the meeting of lingering reflected waves. Because of the several cracks and the two-dimensional effects, there are numerous waves propagating in the substrate. It is hypothesized that meeting of lingering waves in certain directional configurations in the vicinity of an existing crack tip may create favourable conditions for propagation of the V and T-cracks.

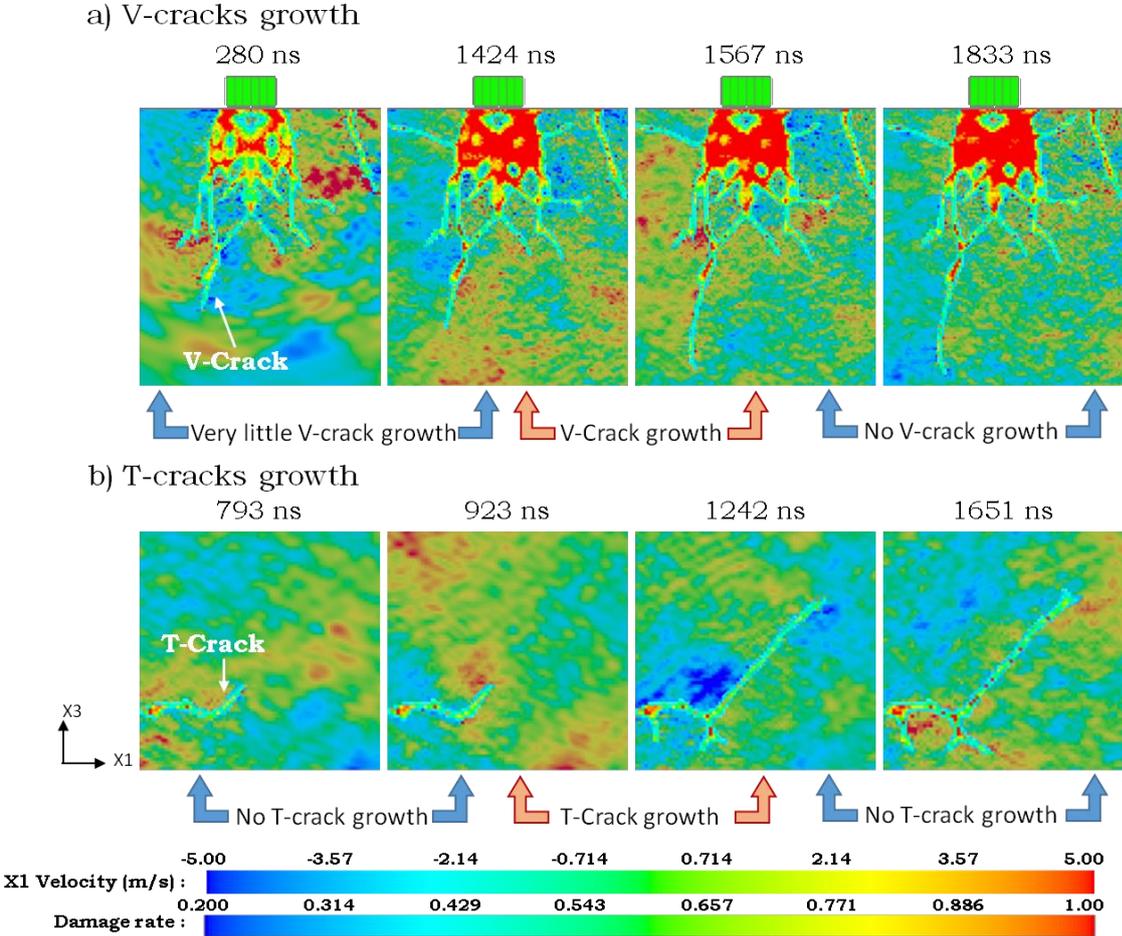


Figure 124. Illustration of the non-constant growth rate of the V-cracks (a) and the T-cracks (b). The damage parameter is superimposed to the x velocity of the material points to enhance the traction on the horizontal axis. All times are counted after the impact.

**5. Damage mechanisms in literature.**

The mechanisms suggested by the peridynamics simulations give a possible scenario for the generation of the V-cracks, T-cracks and rear-face H-cracks. As stated in paragraph I.3 De Ressaéguier [101], [164] also observed T-cracks and rear-face H-cracks in soda-lime glass shocked by laser

impulse. Although his observations were only post-mortem, he made some hypothesis to explain their origin.

The H-cracks appearance mechanism suggested by [101], [164] relates to the spalling phenomenon in glass. Spalling happens when the release waves 1 and 1' cross each other at the  $x_r$  position and generate tension stress superior to the spall stress  $\sigma_r$ , for a specific time  $\Delta t_r$ , as represented on the diagrams of figure 125. When fracture occurs, the compression waves 2 and 2' are formed, moving at the speed  $C_L$ , and "relax" the tension stresses. In metals these waves are faster than the release waves, and therefore spalling damage is limited to the surrounding of  $x_r$  (figure 125 a)). But in glasses, the velocity of waves 1 and 1' presented in [101], [164] is close to the sound speed  $C_L$ , so relaxation is more progressive. The whole gray area of figure 125 b) is then subjected to an almost identical traction history. This causes multiple cracking in this zone, and the generation of new compression waves that gradually relax the stresses.

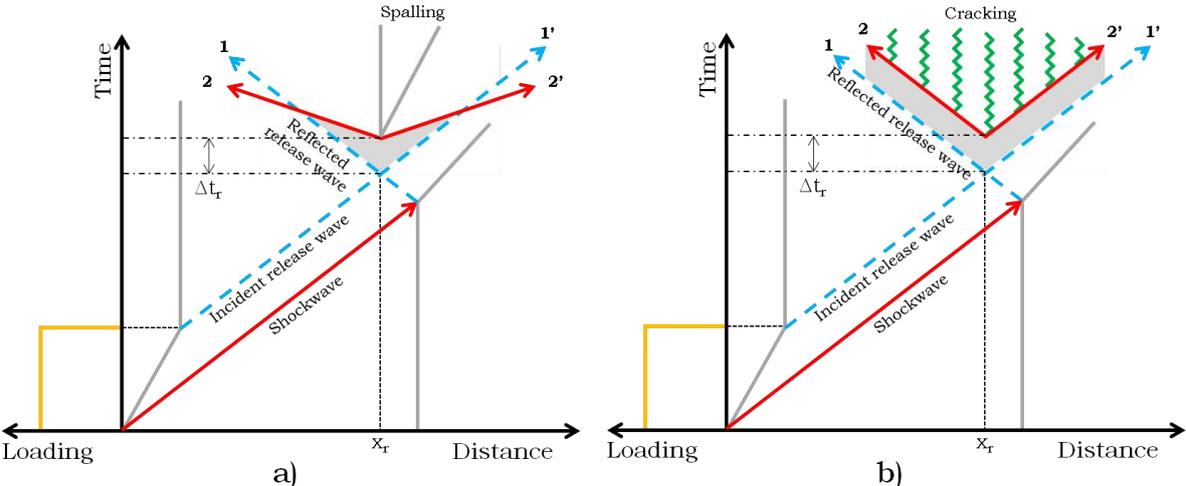


Figure 125. Schematic representation of the spalling phenomenon (a) in metallic materials and (b) in glass-type materials according to [101].

This explanation is in accordance with the peridynamics simulation. Indeed, as presented in paragraph 2, the H-cracks appear when the initial shockwave interacts with the rear-face. The theory presented in [101], [164] and the simulation show the same phenomena at the same moment.

De Ressaiguié also proposed an explanation for T-cracks, based on the "crack-branching" phenomenon. It is characteristic of brittle materials, and happens when the propagation speed reaches the maximum limit. If the traction stress continues to increase, then the crack separates in two secondary cracks, as illustrated in figure 126. They propagate at a lower speed and with a slope angle with the direction of the initial crack.

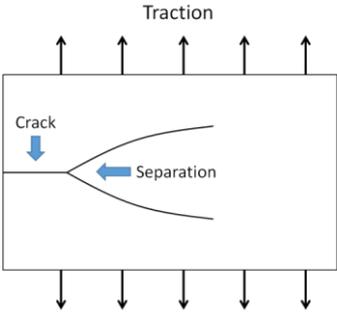


Figure 126. Illustration of the crack-branching phenomenon, which occurs in brittle materials submitted to very high tension stresses. The crack starts on the left edge, and propagates towards the right. It then separates when its propagation velocity reaches a certain limit.

There is indeed a secondary crack in the CT-scan and on the final peridynamic damage that has approximately the same origin point than the T-cracks. But in the crack-branching phenomena the two secondary cracks appear simultaneously. Yet, in figure 124 b), we can clearly see that the T-crack appeared before this secondary crack, which itself appeared between  $t = 923$  ns and  $t = 1242$  ns. Therefore the peridynamics simulation and the theory proposed by De Ressaúguier in [101] are in disagreement. In the absence of in-situ observations, it is impossible to discriminate one in favour of the other. It should be noted that the explanations proposed by De Ressaúguier in [101] regarding crack branching refer to idealized situations where an already existing crack perpendicular to the loading direction branches. By the time T-cracks evolve from the H-cracks in the peridynamic simulations, the wave landscape is highly complex and transient, which is likely the case in-situ. While De Ressaúguier [101], [164] provides valuable insight under highly idealized configurations, its direct quantitative application to the problem under consideration is questionable.

In addition, in [101], [164], De Ressaúguier didn't observe extensive front-face damage in laser-impacted soda-lime glass. In his work, the front-face damage is limited to the irradiated surface and a very thin layer under it. This is different from the current observations in silica glass, where the front-face is subject to damage even with low flux impulses.

Presence of failure waves was not encountered in experiments or in peridynamics simulations in the current work. According to Brar *et al* [112] failure waves are specific waves that propagate in a stressed brittle material, where the material is intact ahead of the wave and comminuted behind it. They are slower than the shockwave (as illustrated in figure 127). They are one of the main study subjects of glass failure in dynamic conditions. Kanel *et al* ([114], [118]) studied this phenomenon and compared it to a detonation wave. But their exact origin and nature are unknown, and are subject to debate. As none of the shocked samples was recovered in a pulverised state it is certain that this phenomenon did not happen in the experiments of the current study.

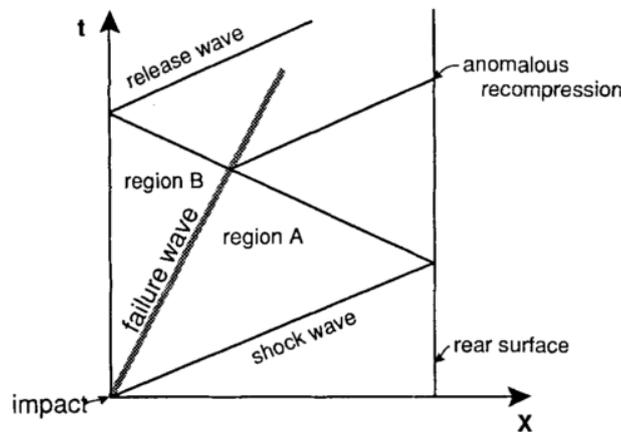


Figure 127. Distance-time diagram (taken from [112]) illustrating the way a failure wave propagates and impacts the other waves in the material.

Overall, the 2-D peridynamics simulation is in good agreement with the experimental results found in this study and in [101], [164]. It revealed that the origin of some of the internal damage (the H-cracks) are caused by the initial shockwave propagation and to the brittleness of the material. On the other hand, the T-cracks are caused by wave reflections on the sides, and are therefore linked to the geometry of the target. Therefore, according to the peridynamics simulations, targets larger than the ones used in this study may have T-cracks with different geometric characteristics or may not be present at all. This is the subject of future testing.

The peridynamic implementation used in this study does not take into account the temperature effects present in shock events. In addition, a material is defined by its density, bulk modulus, yield stress and critical stretch. Although some work has been performed in the area of implementation of

equations of state in peridynamics [173] current work does not include such formulation. As a result, densification of the silica under shock loading is not represented in the model.

## Summary.

In this chapter, we focused on the mechanisms responsible for damage nucleation and propagation in silica. First, a post-mortem investigation was carried out, and revealed that the damage was not limited to the exterior of the samples. Indeed, a network of intern cracks was highlighted by micro-computed tomography. It was chosen to use numerical simulations with peridynamic formulation to try to understand these particular damage patterns. This choice was also motivated by the will to prospect the applicability of peridynamic formulation in shock-loading problems.

The first problem was to represent the laser impact condition in the mechanical simulation, which still remains an open question. In the current work, laser conditions (energy distribution, spot size, impulse duration) are used in a 1-D shock physics code to predict the impact surface particle velocity variation. This velocity profile was then specified on the surface nodes of a 3-D peridynamic model as boundary condition, which led to larger than expected amount of damage. Each step (i.e., experiment to 1-D shock physics to peridynamics) introduce their own set of assumptions and simplifications that, when compounded, may have led to such departures from the observed failure behaviours. Later, the nature of involvement of the peridynamic approach in the study was modified to provide possible explanations on the specific mechanisms at play in initiation and propagation of different fracture modes. While maintaining relationship with the 1-D shock physics predictions, 2-D peridynamic simulations were able to capture most fracture morphologies observed in the experiments qualitatively, and to a certain degree quantitatively.

In order to increase the fidelity of peridynamic approach in its application to laser impact damage problems, a number of additional items should be considered: (1) In-situ measurement of surface velocities, both the impact and free surfaces if possible. (2) Exploration of surface pressure distribution, both in space and in time, during the laser impact. (3) Implementation of equation of state behaviour for silica in peridynamic framework. (4) Performing peridynamic simulations of silica samples impacted under different laser conditions.



Il est à présent temps, dans cette dernière partie de conclure sur ces travaux de thèse, fruit de trois ans d'études, et d'aborder les aspects inachevés pouvant être à l'origine de recherches futures.

## Conclusion générale.

Cette thèse s'inscrit dans le projet ANR GLASS portant sur l'amélioration des outils expérimentaux et numériques servant à étudier le comportement des verres d'oxyde à base de silice sous choc produit par laser. Elle a pour but d'effectuer l'étude expérimentale du verre de silice sous choc, en utilisant à la fois des diagnostics *in situ* et des examens post-mortem (permis par l'utilisation des lasers pouvant répliquer les conditions de chargement des impacts hypervéloces) tels que la spectroscopie Raman ou la micro-tomographie aux rayons X. De plus, cette étude est menée de façon à pouvoir effectuer un dialogue avec des résultats de simulation de choc par dynamique moléculaire (effectuées au CEA/DAM/DIF) et par peridynamic (effectuées à la VCU).

Pour ce faire, nous avons commencé par effectuer des expériences de choc laser en restant dans le domaine élastique sur l'installation GCLT du CEA/DAM/DIF. Des mesures de vélocimétrie de la face avant par VISAR combinées au calcul de la célérité de l'onde de choc par visualisation transverse ont permis de tracer des points de la courbe d'Hugoniot. Ces points montrent une bonne correspondance avec ceux issus de la littérature et des simulations du comportement de la silice sous choc faites par dynamique moléculaire. D'autres tirs, effectués sur l'installation ELFIE du LULI, ont mis en évidence un étalement de l'onde élastique en une rampe. Cet étalement a pour origine la baisse de compressibilité de la silice entre 0 et 2 à 4 GPa, et est également reproduit par les simulations dans le domaine élastique.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la déformation permanente du verre causée par le passage du choc, sans que le matériau ne soit endommagé. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie Raman afin d'analyser les changements structuraux causés par des expériences de choc effectués sur l'installation ELFIE. Plusieurs spectres ont ainsi été enregistrés sur une ligne parallèle au sens de propagation de l'onde et partant du centre de la surface choquée. L'évolution de la bande R du spectre Raman montre que l'angle inter-tétraédrique moyen est réduit par rapport à sa valeur initiale dans la zone affectée par le choc, et que sa plage de variation est également réduite. De plus, l'évolution de la bande D2 indique une forte augmentation de la concentration des anneaux à trois tétraèdres. Là encore, les résultats de simulation par dynamique moléculaire ont mené à des observations similaires, montrant une augmentation de la concentration des anneaux à trois tétraèdres au détriment des anneaux à six tétraèdres (cependant sans que les proportions de ces variations ne soient identiques entre les résultats expérimentaux et numériques). Ce travail a ainsi permis d'avoir une bonne compréhension des modifications microstructurales générées par une onde de choc grâce aux résultats de spectroscopie Raman et aux résultats de simulation par dynamique moléculaire. De plus, les simulations donnent des informations qui ne sont pas accessibles expérimentalement, comme l'évolution de la proportion structurale de chaque type d'anneaux sous choc (avant la relaxation), ainsi que la proportion des anneaux pour lesquels la spectroscopie Raman ne donne pas d'information (anneaux à 5 tétraèdres et plus). Nous avons ensuite cherché à connaître le taux de densification de la silice choquée par impulsion laser. Trois méthodes, issues de la littérature et permettant de calculer le taux de densification à partir du spectre Raman ont été utilisées pour cela. Sur les spectres correspondant au taux de densification maximal, une seule de ces méthodes a permis de calculer une valeur proche de celle de 11 % donnée par la littérature et par simulation numérique. De plus, pour les échantillons ayant subi les intensités laser les plus élevées, le taux de densification maximal est atteint sous la surface, entre 3  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  de profondeur. Pourtant, les ondes de choc étant affectées par le phénomène d'amortissement hydrodynamique, la pression de choc est maximale sur la surface choquée, et décroît avec la profondeur. Cette évolution non-linéaire du taux de densification en fonction de la profondeur renvoie aux résultats de la littérature et des simulations, pour lesquels le taux de densification atteint un maximum pour une pression de choc comprise entre 14 GPa et 26 GPa, avant de décroître jusqu'à 0 % pour des pressions plus élevées. Cette décroissance est expliquée par une relaxation de l'état de déformation de la silice, causée par l'élévation de la température lors du choc. Plus précisément, dans les zones proches de la surface la température résiduelle post-choc est

suffisamment élevée pour que le phénomène de relaxation thermique ait le temps d'opérer avant leur refroidissement. Cette relaxation due à l'augmentation de la température lors du choc est également observée sur les résultats de simulation par dynamique moléculaire.

Nous avons également étudié le phénomène d'endommagement produit par choc laser. Dans ce but, des échantillons de verre de silice ont été endommagés au cours des expériences de choc laser sur l'installation ELFIE. La forme de cet endommagement a été caractérisée en surface par microscopie optique, et en volume par micro-tomographie aux rayons X. Différents types de fissures ont été ainsi observés sur l'échantillon le plus endommagé : des fissures parallèles aux faces avant et arrières et des fissures perpendiculaires qui traversent l'épaisseur de l'échantillon. Ces dernières étant non-conventionnelles, nous nous sommes tournés vers la simulation numérique pour identifier leurs origines. La peridynamic, une méthode de simulation conçue pour simuler l'endommagement dans des matériaux solides, a été sélectionnée dans cet objectif. Cette méthode est basée sur des équations intégrales utilisant la deuxième loi de Newton pour calculer les déplacements des éléments constituant l'échantillon simulé. Elle est capable de modéliser l'apparition de schémas de fissuration complexes sans loi de propagation de fissure. La peridynamic étant récente, elle a été également utilisée dans une démarche prospective pour évaluer ses performances lors de son application au domaine des chocs. Une première approche utilisant un échantillon tridimensionnel et un chargement issu de simulations de l'interaction laser-matière a échoué, l'endommagement simulé étant trop important. Selon toutes probabilités cet échec est dû à la simplicité de la loi de comportement du matériau modélisé par rapport à celle du matériau réel, et à la non prise en compte du phénomène de densification. Nous avons alors changé de stratégie en choisissant d'employer un chargement capable de répliquer au mieux le schéma d'endommagement obtenu expérimentalement. Cette seconde approche, effectuée cette fois sur un échantillon bidimensionnel axisymétrique, nous a mené à générer le choc par l'impact d'un projectile constitué d'un cylindre et d'un anneau (pour l'échantillon le plus endommagé) et d'un projectile de forme conique (pour l'échantillon le moins endommagé). La plupart des fissures observées sur l'échantillon réel ont pu ainsi être qualitativement reproduites. La différence relative de la dimension des fissures entre l'expérience et la simulation est comprise entre 2,4 % (pour les plus grandes fissures) et 185 % (pour les plus petites), cependant la forme globale reste bien reproduite. La simulation a de plus permis d'observer le processus de nucléation et de propagation de ces fissures. Les fissures horizontales en face arrière sont ainsi causées par l'apparition de contraintes de traction lors de l'interaction entre l'onde de détente se propageant derrière l'onde de choc et la réflexion de cette onde de choc sur la face arrière (phénomène d'écaillage). Les fissures perpendiculaires aux faces avant et arrière ont été initiées par le croisement d'ondes de choc et de détente réfléchies sur les faces latérales de l'échantillon. Ces dernières fissures se propagent ensuite par à-coups, lorsque la réflexion multiple des ondes de choc et de détente sur les faces avant, arrières et latérales génèrent les conditions idéales. Cette modélisation a ainsi fourni un scénario possible pour l'apparition des différents types de fissures observées sur l'échantillon réel, et montre l'intérêt de la peridynamic dans le cadre de l'étude de l'endommagement sous choc. Elle a toutefois ses limites, car ni l'augmentation de température, ni la densification ni la loi de comportement réelle du matériau ne sont prises en compte. Ces différences avec la réalité sont selon toutes probabilités à l'origine de l'utilisation de projectiles ayant une forme si spécifique.

## Perspectives.

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

Les dépouillement des mesures *in situ* effectuées sur l'installation ELFIE ont révélé que la durée du chargement est trop courte pour permettre d'en déduire l'état choqué à la création de l'onde de choc. Du fait de cette faible durée de chargement, les appareils de mesure *in-situ* employés (visualisation transverse et vélocimétrie) n'ont pas pu enregistrer de mesures avant que l'onde de choc ne soit atténuée. Dans de futures études, il pourrait être intéressant d'employer des impulsions de quelques ns, afin que ces mesures soient possibles, avec des intensités suffisantes pour atteindre le domaine de déformation permanente. Ainsi, il serait possible d'obtenir un plus grand nombre de résultats reliant le taux de densification résiduelle de la silice à la pression de choc que ce qui existe à l'heure actuelle

dans la littérature. Il serait également intéressant d'effectuer des mesures de tomographie aux rayons X et de spectroscopie Raman résolue en temps (technique notamment employée par Saint-Amans *et al.* [174]). Cela permettrait d'avoir des informations à la fois sur l'état microstructural de la silice dans l'état choqué, sur les éventuels changements d'état ainsi que sur la cinétique de modification de la structure. Ces mesures pourraient ensuite être comparées aux données structurales de l'état choqué fournies par les simulations de dynamique moléculaire.

Le taux de densification résiduelle lui-même a été évalué en utilisant des méthodes disponibles dans la littérature qui ont été employées telles quelles au cours de notre étude. Cependant, elles sont calibrées sur des spectres Raman de silice densifiée par compression hydrostatique quasi-statique. Pour être plus adaptée à l'étude de la silice choquée, elles pourraient être calibrées sur les résultats de spectroscopie Raman sur silice choquée effectuées par Sugiura *et al* [82] et Okuno *et al* [107].

Du côté de l'étude de l'endommagement, nous avons vu que même si les résultats numériques obtenus par peridynamic permettent de reproduire en grande partie la géométrie de l'endommagement expérimental, le modèle numérique est encore très simple. En particulier, la loi de comportement du matériau n'est pas reproduite. Des résultats récents [173] présentent un modèle de peridynamic plus avancé, permettant l'implémentation d'une loi de comportement plus détaillée, dans le cas d'un impact. Il serait donc intéressant d'employer cette formulation plus récente en l'appliquant à la silice choquée, afin de voir si elle permet de se rapprocher encore plus du résultat expérimental. En particulier, la géométrie du projectile utilisé pour reproduire l'endommagement de l'échantillon réel (anneau + cylindre ou cône) sera peut-être amenée à changer.

Cette étude pourrait être couplée à une campagne expérimentale où la géométrie des échantillons serait contrôlée (épaisseur, longueur, largeur), de façon à en étudier l'influence sur l'endommagement. Il s'agissait d'un des objectifs de la campagne d'essai effectuée en décembre 2017, mais les problèmes techniques rencontrés ont empêché de mener cette étude à bien.

## Bibliographie.

- [1] P. E. Nebolsine, "Laser simulation of hypervelocity impact," *14th Aerosp. Sci. Meet.*, p. 52, 1976.
- [2] A. N. Pirri, "Theory for laser simulation of hypervelocity impact," *Phys. Fluids*, vol. 20, no. 2, pp. 221–228, 1977.
- [3] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre: science et technologie*. 2005.
- [4] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Edition Masson, Paris, 1982.
- [5] J. Zarzycki, "Glass structure," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 52, no. 1–3, pp. 31–43, 1982.
- [6] M. J. Richardson and N. G. Savill, "Derivation of accurate glass transition temperatures by differential scanning calorimetry," *Polymer (Guildf.)*, vol. 16, no. 10, pp. 753–757, 1975.
- [7] R. Le Parc, C. Levelut, J. Pelous, V. Martinez, and B. Champagnon, "Influence of fictive temperature and composition of silica glass on anomalous elastic behaviour.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 32, pp. 7507–7527, 2006.
- [8] R. Brückner, "Properties and structure of vitreous silica. I," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 5, no. 3, pp. 177–216, 1970.
- [9] W. Pabst and E. Gregorová, "Elastic properties of silica polymorphs - A review," *Ceramics-Silikáty*, vol. 57, no. 3, pp. 167–184, 2013.
- [10] S. R. Elliott, "Medium-range structural order in covalent amorphous solids," *Nature*, vol. 354, no. 6353, pp. 445–452, 1991.
- [11] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [12] B. Hehlen, "Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 2, p. 025401, 2010.
- [13] F. L. Galeener, "Planar rings in glasses," *Solid State Commun.*, vol. 44, no. 7, pp. 1037–1040, 1982.
- [14] M. Guerette *et al.*, "Structure and Properties of Silica Glass Densified in Cold Compression and Hot Compression.," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 15343, 2015.
- [15] N. S. Shcheblanov, B. Mantisi, P. Umari, and A. Tanguy, "Detailed analysis of plastic shear in the Raman spectra of SiO<sub>2</sub> glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 428, pp. 6–19, 2015.
- [16] P. Y. Huang *et al.*, "Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 1081–1086, 2012.
- [17] C. Büchner *et al.*, "Ultrathin silica films: The atomic structure of two-dimensional crystals and glasses," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 30, pp. 9176–9183, 2014.
- [18] R. Renou, L. Souldard, E. Lescoute, C. Dereure, D. Loison, and J.-P. Guin, "Silica Glass Structural Properties under Elastic Shock Compression: Experiments and Molecular Simulations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 24, pp. 13324–13334, 2017.
- [19] R. H. Doremus, "Physical Solubility of Gases in Fused Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 9, pp. 461–462, 1966.
- [20] G. Malavasi, M. C. Menziani, A. Pedone, and U. Segre, "Void size distribution in MD-modelled silica glass structures," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 3, pp. 285–296, 2006.
- [21] B. E. Warren and J. Biscece, "the Structure of Silica Glass By X-Ray Diffraction Studies," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 49–54, 1938.
- [22] C. V. Raman, "A new radiation," *Indian J. Phys.*, vol. 2, pp. 387–398, 1928.
- [23] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, "Spectrométrie Raman," 1999.
- [24] M. Hass, "Raman spectra of vitreous silica, germania and sodium silicate glasses," *J.*

- Phys. Chem. Solids*, vol. 31, no. 3, pp. 415–422, 1970.
- [25] R. J. Hemley, “Pressure dependence of Raman spectra of SiO<sub>2</sub> polymorphs:  $\alpha$ -quartz, coesite, and stishovite,” in *High-pressure research in mineral physics*, 1987, pp. 347–359.
- [26] P. Gillet, A. Le Cléac’h, and M. Madon, “High-temperature raman spectroscopy of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> Polymorphs: Anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperatures,” *J. Geophys. Res.*, vol. 95, no. 90, pp. 635–655, 1990.
- [27] P. Colomban, “Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano / microhétérogènes Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano / microhétérogènes,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2013.
- [28] A. Jorio, E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, C. A. Achete, and R. B. Capaz, “Measuring disorder in graphene with the G and D bands,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2980–2982, 2010.
- [29] V. Mazet, “Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de la ligne de base et du spectre de raies,” *These Dr. l’Université Henri Poincaré*, 2005.
- [30] C. Le Losq, D. R. Neuville, R. Moretti, and J. Roux, “Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry: Implications for the study of explosive volcanism,” *Am. Mineral.*, vol. 97, no. 5–6, pp. 779–790, 2012.
- [31] D. R. Neuville, D. de Ligny, and G. S. Henderson, “Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 78, no. 1, pp. 509–541, 2014.
- [32] P. F. McMillan, “Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy,” *Am. Mineral.*, vol. 69, pp. 622–644, 1984.
- [33] C. Coussa, “Etude du verre d’oxyde LBG,” *Thèse Dr. l’Université Claude Bernard-Lyon 1*, 2008.
- [34] P. N. Sen and M. F. Thorpe, “Phonons in AX<sub>2</sub> glasses: From molecular to band-like modes,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 8, pp. 4030–4038, 1977.
- [35] A. Rahmani, M. Benoit, and C. Benoit, “Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 18, p. 21, 2003.
- [36] C. Martinet *et al.*, “Permanently densified SiO<sub>2</sub> glasses: a structural approach,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 32, p. 325401, 2015.
- [37] P. F. McMillan and B. Piriou, “The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 53, no. 3, pp. 279–298, 1982.
- [38] P. F. McMillan, B. Piriou, and A. Navrotsky, “A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, no. 11, pp. 2021–2037, 1982.
- [39] C. Meade and R. Jeanloz, “Frequency-dependent equation of state of fused silica to 10 GPa,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 1, pp. 236–244, 1987.
- [40] P. W. Bridgman and I. Šimon, “Effects of Very High Pressures on Glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 4, p. 405, 1953.
- [41] K. I. Kondo, S. Iio, and A. Sawaoka, “Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 4, pp. 2826–2831, 1981.
- [42] K. Suito, M. Miyoshi, T. Sasakura, and H. Fujisawa, “Elastic properties of obsidian, vitreous SiO<sub>2</sub> and Vitreous GeO<sub>2</sub> under high pressure up to 6 GPa,” in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, 1992, pp. 219–225.
- [43] C. S. Zha, R. J. Hemley, H. K. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade, “Acoustic velocities

- and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 18, pp. 13105–13112, 1994.
- [44] C. Sonnevile, T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon, “Polyamorphic transitions in silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 382, pp. 133–136, 2013.
- [45] H. M. Cohen and R. Roy, “Effects of Ultra high Pressures on Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 10, pp. 523–524, 1961.
- [46] E. B. Christiansen, S. S. Kistler, and W. B. Gogarty, “Irreversible Compressibility Of Silica Glass As A Means Of Determining The Distribution Of Force In High-Pressure Cells,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 45, no. 4, pp. 172–177, 1963.
- [47] J. D. Mackenzie, “High-pressure Effects on Oxide Glasses : I, Densification in Rigid State,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 10, pp. 461–470, 1963.
- [48] T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda, and A. Moréac, “Poisson’s ratio and the densification of glass under high pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 22, pp. 1–4, 2008.
- [49] V. Keryvin *et al.*, “Constitutive modeling of the densification process in silica glass under hydrostatic compression,” *Acta Mater.*, vol. 62, no. 1, pp. 250–257, 2014.
- [50] T. Deschamps *et al.*, “Permanent densification of compressed silica glass: a Raman-density calibration curve,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 2, p. 025402, 2013.
- [51] C. Sonnevile *et al.*, “Progressive transformations of silica glass upon densification,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 12, 2012.
- [52] H. Sugiura and T. Yamadaya, “Raman scattering in silica glass in the permanent densification region,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 144, pp. 151–158, 1992.
- [53] B. Champagnon, C. Martinet, C. Coussa, and T. Deschamps, “Polyamorphism: Path to new high density glasses at ambient conditions,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 44–46, pp. 4208–4211, 2007.
- [54] L. P. Dávila *et al.*, “Transformations in the medium-range order of fused silica under high pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 20, p. 205501, 2003.
- [55] M. Grimsditch, “Polymorphism in Amorphous Si O 2,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 26, pp. 2379–2381, 1984.
- [56] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen, “Raman spectroscopy of SiO<sub>2</sub> glass at high pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 6, pp. 747–750, 1986.
- [57] A. Kailer, K. G. Nickel, and Y. G. Gogotsi, “Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, no. 10, pp. 939–946, 1999.
- [58] A. Perriot *et al.*, “Raman microspectroscopic characterization of amorphous silica plastic behavior,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 596–601, 2006.
- [59] C. L. Rountree, D. Vandembroucq, M. Talamali, E. Bouchaud, and S. Roux, “Plasticity-induced structural anisotropy of silica glass,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 19, pp. 1–5, 2009.
- [60] T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi, “Differential strain and residual anisotropy in silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 10, 2013.
- [61] M. Guerette, M. R. Ackerson, J. Thomas, E. B. Watson, and L. Huang, “Thermally induced amorphous to amorphous transition in hot-compressed silica glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 19, pp. 1–11, 2018.
- [62] D. Walker, “Lubrication, gasketing, and precision in multianvil experiments,” *Am. Mineral.*, vol. 76, pp. 1092–1100, 1991.
- [63] H. T. Hall, “The Belt : Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus,” 1954.
- [64] J. D. Mackenzie, “High Pressure Effects on Oxide Glasses: II, Subsequent Heat Treatment,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 10, pp. 470–476, 1963.
- [65] S. Yoshida, J.-C. Sangleboeuf, and T. Rouxel, “Quantitative evaluation of indentation-

- induced densification in glass,” *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 12, pp. 3404–3412, 2005.
- [66] A. Cornet, V. Martinez, D. de Ligny, B. Champagnon, and C. Martinet, “Relaxation processes of densified silica glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 146, no. 9, p. 094504, 2017.
- [67] A. E. Geissberger and F. L. Galeener, “Raman studies of vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 6, pp. 3266–3271, 1983.
- [68] C. Martinet, V. Martinez, C. Coussa, B. Champagnon, and M. Tomozawa, “Radial distribution of the fictive temperature in pure silica optical fibers by micro-Raman spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, pp. 15–19, 2008.
- [69] R. Le Parc, B. Champagnon, P. Guenot, and S. Dubois, “Thermal annealing and density fluctuations in silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 293–295, no. 1, pp. 366–369, 2001.
- [70] F. Zimmermann *et al.*, “Ultrashort pulse laser processing of silica at high repetition rates—from network change to residual strain,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 233–238, 2016.
- [71] M. Heili *et al.*, “The dependence of Raman defect bands in silica glasses on densification revisited,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 1659–1666, 2015.
- [72] H. Kakiuchida, K. Saito, and A. J. Ikushima, “Refractive index, density and polarizability of silica glass with various fictive temperatures,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 43, no. 6 A, 2004.
- [73] H. Kakiuchida, K. Saito, and A. J. Ikushima, “Fictive-temperature dependence of structural relaxation in silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 3, pp. 1705–1708, 2003.
- [74] Y. Bellouard, E. Barthel, A. A. Said, M. Dugan, and P. Bado, “Scanning thermal microscopy and Raman analysis of bulk fused silica exposed to low-energy femtosecond laser pulses,” *Opt. EX*, vol. 16, no. 24, pp. 19520–19534, 2008.
- [75] J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud, and D. M. Krol, “Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses,” *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 21, pp. 1726–1728, 2001.
- [76] J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, and D. M. Krol, “Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, pp. 367–372, 2003.
- [77] S. Vukelić, P. Kongsuwan, S. Ryu, and Y. L. Yao, “Ultrafast Laser Induced Structural Modification of Fused Silica—Part II: Spatially Resolved and Decomposed Raman Spectral Analysis,” *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 132, no. 6, p. 061013, 2010.
- [78] A. Zoubir *et al.*, “Laser-induced defects in fused silica by femtosecond IR irradiation,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 22, p. 224117, 2006.
- [79] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, “Thermal and shock induced modification inside a silica glass by focused femtosecond laser pulse,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 2, p. 023503, 2011.
- [80] N. S. Shcheblanov, M. E. Povarnitsyn, K. N. Mishchik, and A. Tanguy, “Raman spectroscopy of femtosecond multipulse irradiation of vitreous silica: Experiment and simulation,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 5, p. 054106, 2018.
- [81] Y. Niu, K. Han, and J. Guin, “Locally Enhanced Dissolution Rate as a Probe for Nanocontact- Induced Densification in Oxide Glasses,” *Langmuir*, vol. 28, no. 29, pp. 10733–10740, 2012.
- [82] H. Sugiura, R. Ikeda, K. Kondo, and T. Yamadaya, “Densified silica glass after shock compression,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 4, p. 1651, 1997.
- [83] E. Orowan, “Fracture and strength of solids,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 12, 1949.
- [84] T. F. Soules, “Models Of Glass Strength And Relaxation Phenomena Suggested By Molecular Dynamic Simulations,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, pp. 315–330, 1985.

- [85] R. Ochoa, T. P. Swiler, and J. H. Simmons, “Molecular dynamics studies of brittle failure in silica: effect of thermal vibrations,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 128, no. 1, pp. 57–68, 1991.
- [86] K. Muralidharan, J. H. Simmons, P. A. Deymier, and K. Runge, “Molecular dynamics studies of brittle fracture in vitreous silica: Review and recent progress,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 18, pp. 1532–1542, 2005.
- [87] B. A. Proctor, I. Whitney, J. W. Johnson, T. R. Society, R. Society, and P. Sciences, “The Strength of Fused Silica,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 297, no. 1451, pp. 534–557, 1967.
- [88] B. Varughese, Y. K. Lee, and M. Tomozawa, “Effect of fictive temperature on mechanical strength of soda-lime glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 241, no. 2–3, pp. 134–139, 1998.
- [89] M. Sakai and R. C. Bradt, “Fracture toughness testing of brittle materials,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 53–78, 1993.
- [90] Y. B. Zeldovich and Y. P. Raizer, “Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena,” 1964.
- [91] M. A. Meyers, *Dynamic Behavior of Materials*. Edited by John Wiley and sons, 1994.
- [92] A. Benuzzi, “GENERATION DE HAUTES PRESSIONS PAR CHOC LASER: APPLICATION A LA MESURE D'EQUATIONS D'ETAT.,” 1997.
- [93] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard, “Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 16, pp. 165406-1-165406-6, 2005.
- [94] S. Bardy *et al.*, “Numerical Study of Laser Ablation on Aluminium for Shock Waves Applications : Development of a suitable model by comparison with recent experiments,” *Opt. Eng.*, vol. 56, no. 1, pp. 011014-1-011014-8, 2017.
- [95] C. L. Mader *et al.*, *Los Alamos Series on Dynamic Material Properties*. Edited by Staney P. Marsh, 1980.
- [96] H. Sugiura, “Dynamic response of fused quartz in the permanent densification region,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 5, p. 3375, 1981.
- [97] L. C. Chhabildas and D. E. Grady, “Shock loading behaviour of fused quartz,” in *Shock waves in Condensed matter*, 1983, pp. 175–178.
- [98] C. S. Alexander, L. C. Chhabildas, W. D. Reinhart, and D. W. Templeton, “Changes to the shock response of fused quartz due to glass modification,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 35, no. 12, pp. 1376–1385, 2008.
- [99] S. J. Tracy, S. J. Turneure, and T. S. Duffy, “In situ X-Ray Diffraction of Shock-Compressed Fused Silica,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, no. 13, p. 135702, 2018.
- [100] J. Wackerle, “Shock-Wave Compression of Quartz,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 3, p. 922, 1962.
- [101] T. De Ressaigui, “Etude expérimentale et numérique du comportement de matériaux de type verre soumis à des ondes de choc,” Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1993.
- [102] J. D. Kleeman and T. J. Ahrens, “Shock-Induced Transition of Quartz to Stishovite,” *J. Geophys. Res.*, vol. 78, no. 26, pp. 5954–5960, 1973.
- [103] Y. Shen, S. B. Jester, T. Qi, and E. J. Reed, “Nanosecond homogeneous nucleation and crystal growth in shock-compressed SiO<sub>2</sub>,” *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 1, pp. 60–65, 2015.
- [104] A. E. Gleason *et al.*, “Ultrafast visualization of crystallization and grain growth in shock-compressed SiO<sub>2</sub>,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–6, 2015.
- [105] A. E. Gleason *et al.*, “Time-resolved diffraction of shock-released SiO<sub>2</sub> and diaplectic glass formation,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 8–13, 2017.

- [106] J. Arndt, U. Hornemann, and W. F. Müller, “Shock-wave densification of silica glass,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 12, pp. 1–7, 1971.
- [107] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, and C. Willaime, “A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 26, no. 4, pp. 304–311, 1999.
- [108] R. R. Burt and E. L. Christiansen, “Hypervelocity impact testing of transparent spacecraft materials,” *International Journal of Impact Engineering*, vol. 29, no. 1–10, pp. 153–166, 2003.
- [109] V. F. Solinov, “Study of defects in quartz glass with the action of high-velocity microparticles on port-holes,” *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*, vol. 67, no. 7–8, pp. 234–237, 2010.
- [110] G. I. Kanel, A. Molodets, and A. Dremin, “Investigation of Singularities of Glass Under Intense Compression Waves,” *Combust. Explos. Shock waves*, vol. 13, no. 6, pp. 772–777, 1977.
- [111] Z. Rosenberg, D. Yaziv, and S. Bless, “Spall strength of shock-loaded glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 8, p. 3249, 1985.
- [112] S. J. Bless, N. S. Brar, G. I. Kanel, and Z. Rosenberg, “Failure Waves in Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 4, pp. 1002–1004, 1992.
- [113] N. S. Brar, “Failure Waves in Glass and Ceramics under Shock Compression,” in *Shock Compression of Condensed Matter 1999, 2000*, vol. 505, no. 1, pp. 601–606.
- [114] G. I. Kanel, A. A. Bogatch, S. V. Razorenov, and Z. Chen, “Transformation of shock compression pulses in glass due to the failure wave phenomena,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5045–5052, 2002.
- [115] G. I. Kanel, S. V. Razorenov, A. S. Savinykh, A. Rajendran, and Z. Chen, “A study of the failure wave phenomenon in glasses compressed at different levels,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 2005, p. 113523, 2005.
- [116] G. I. Kanel, S. V. Razorenov, and V. E. Fortov, “A failure wave phenomenon in brittle materials,” *Jt. 20th AIRAPT–43th EHPRG, Karlsruhe/German*, 2005.
- [117] G. I. Kanel, “Failure Waves in Shock-Compressed Glasses,” in *Shock Compression of Condensed Matter*, 2006, vol. 845, pp. 870–875.
- [118] G. I. Kanel *et al.*, “Phenomenological Description of the Failure Waves in Glasses,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 955, pp. 751–754, 2007.
- [119] T. De Ressaiguier and M. Boustie, “Dynamic fracture of glass materials under shockwaves induced by pulsed laser irradiation at very short durations,” *Le J. Phys. IV*, vol. 1, pp. C7-91-C7-96, 1991.
- [120] Y. Michel, J. M. Chevalier, C. Durin, C. Espinosa, F. Malaise, and J. J. Barrau, “Hypervelocity impacts on thin brittle targets: Experimental data and SPH simulations,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 33, no. 1–12, pp. 441–451, 2006.
- [121] S. V. Rasorenov, G. I. Kanel, V. E. Fortov, and M. M. Abasehov, “The Fracture Of Glass Under High-Pressure Impulsive Loading,” *High Press. Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 225–232, 1991.
- [122] M. J. Davis, “Laser-Shock-Induced Spall and the Intrinsic Strength of Glass,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 364–373, 2016.
- [123] R. J. Trainor, J. W. Shaner, J. M. Auerbach, and N. C. Holmes, “Ultrahigh-pressure laser-driven shock-wave experiments in aluminum,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 17, pp. 1154–1157, 1979.
- [124] R. Ecault *et al.*, “Experimental and numerical investigations of shock and shear wave propagation induced by femtosecond laser irradiation in epoxy resins,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 9, p. 095501, 2015.
- [125] Y. B. S. R. Prasad *et al.*, “Shock wave propagation in soda lime glass using optical

- shadowgraphy,” *Pramana*, vol. 87, no. 1, p. 9, 2016.
- [126] L. M. Barker and R. E. Hollenbach, “Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 4669–4675, 1972.
- [127] P. Mercier, J. Benier, A. Azzolina, J. M. Lagrange, and D. Partouche, “Photonic doppler velocimetry in shock physics experiments,” *J. Phys. IV*, vol. 134, pp. 805–812, 2006.
- [128] P. Mercier *et al.*, “PDV measurements of NS and FS laser driven shock experiments on solid targets,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1195, no. 2009, pp. 581–584, 2009.
- [129] R. Ecault *et al.*, “Observation of the shock wave propagation induced by a high-power laser irradiation into an epoxy material,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 23, pp. 235501-(8pp), 2014.
- [130] L. M. Barker, “The accuracy of visar instrumentation,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 833, no. 1998, pp. 833–836, 1998.
- [131] R. Renou *et al.*, “Investigating Ramp Wave Propagation inside Silica Glass with Laser Experiments and Molecular Simulations,” *Tech. Mech.*, vol. 38, no. 1, pp. 97–103, 2018.
- [132] M. R. Vukcevic, “A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 11, no. 1, pp. 25–63, 1972.
- [133] J. Schroeder, T. G. Bilodeau, and X.-S. Zhao, “Brillouin and raman scattering from glasses under high pressure,” *High Press. Res.*, vol. 4, no. 1–6, pp. 531–533, 1990.
- [134] M. T. Dove, M. J. Harris, A. C. Hannon, J. M. Parker, I. P. Swainson, and M. Gambhir, “Floppy modes in crystalline and amorphous silicates,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 1070–1073, 1997.
- [135] K. Trachenko and M. T. Dove, “Compressibility, kinetics, and phase transition in pressurized amorphous silica,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 6, pp. 1–11, 2003.
- [136] A. M. Walker *et al.*, “The origin of the compressibility anomaly in amorphous silica: A molecular dynamics study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 27, 2007.
- [137] A. N. Clark, C. E. Leshner, S. D. Jacobsen, and S. Sen, “Mechanisms of anomalous compressibility of vitreous silica,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 17, pp. 1–6, 2014.
- [138] D. R. Tallant, T. A. Michalske, and W. L. Smith, “The effects of tensile stress on the Raman spectrum of silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 106, no. 1–3, pp. 380–383, 1988.
- [139] R. Renou *et al.*, “Understanding Shock Induced Glass Densification using Molecular Dynamics Simulation,” *To be Publ.*, pp. 1–9.
- [140] M. B. Boslough, “Postshock Temperatures in Silica,” *J. Geophys. Res.*, vol. 93, pp. 6477–6484, 1988.
- [141] R. V. Gibbons and T. J. Ahrens, “Shock metamorphism of silicate glasses,” *J. Geophys. Res.*, vol. 76, no. 23, pp. 5489–5498, 1971.
- [142] G. a. Lyzenga, T. J. Ahrens, and a. C. Mitchell, “Shock temperatures of SiO<sub>2</sub> and their geophysical implications,” *J. Geophys. Res.*, vol. 88, no. 2, pp. 2431–2444, 1983.
- [143] S. A. Raikes and T. J. Ahrens, “Post-shock temperatures in minerals.,” *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, vol. 58, no. 3, pp. 717–747, 1979.
- [144] O. V. Aryasova and Y. M. Khazan, “Characteristic time of thermal and diffusional relaxation,” *Геофизический журнал*, pp. 99–104, 2015.
- [145] R. G. McQueen and S. P. Marsh, “Equation of state for nineteen metallic elements from shock-wave measurements to two megabars,” *J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 7, pp. 1253–1269, 1960.
- [146] O. S. Narayanaswamy, “A model of structural relaxation in glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*,

- vol. 54, no. 10, pp. 491–498, 1971.
- [147] G. W. Scherer, “Theories of relaxation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1–3, pp. 75–89, 1990.
- [148] M. Tomozawa, A. Koike, and S. R. Ryu, “Exponential structural relaxation of a high purity silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 40–41, pp. 4685–4690, 2008.
- [149] T. Doualle, L. Gallais, P. Cormont, D. Hébert, P. Combis, and J.-L. Rullier, “Thermo-mechanical simulations of CO<sub>2</sub> laser-fused silica interactions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 11, p. 113106, 2016.
- [150] H. T. Smyth, H. S. Skogen, and W. B. Harsell, “Thermal Capacity of Vitreous Silica,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 327–328, 1953.
- [151] S. T. Yang, M. J. Matthews, S. Elhadj, V. G. Draggoo, and S. E. Bisson, “Thermal transport in CO<sub>2</sub> laser irradiated fused silica: in situ measurements and analysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 10, p. 103106, 2009.
- [152] K. L. Wray and T. J. Connolly, “Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 11, pp. 1702–1705, 1959.
- [153] W. D. Kingery, “Thermal conductivity: XII, temperature dependence of conductivity for single-phase ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. July 1955, pp. 251–255, 1955.
- [154] D. G. Hicks, T. R. Boehly, J. H. Eggert, J. E. Miller, P. M. Celliers, and G. W. Collins, “Dissociation of liquid silica at high pressures and temperatures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 2, 2006.
- [155] R. G. Kraus *et al.*, “Shock vaporization of silica and the thermodynamics of planetary impact events,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 117, no. E9, pp. 1–22, 2012.
- [156] P. F. McMillan, B. T. Poe, P. H. Gillet, and B. Reynard, “A study of SiO<sub>2</sub> glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, no. 17, pp. 3653–3664, 1994.
- [157] M. Guerette and L. Huang, “A simple and convenient set-up for high-temperature Brillouin light,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 27, p. 275302, 2012.
- [158] T. J. Ahrens, “Mineral physics and crystallography : a handbook of physical constants,” 1995.
- [159] J. A. Akins, “Dynamic compression of SiO<sub>2</sub> : A new interpretation,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 29, no. 10, p. 1394, 2002.
- [160] M. Sugiyama, S. Endo, and K. Koto, “The crystal structure of stishovite under pressure up to 6 GPa,” *Mineral. J.*, vol. 13, no. 7, pp. 455–466, 1987.
- [161] B. J. Skinner and J. J. Fahey, “Observations on the inversion of Stishovite to silica glass,” *J. Geophys. Res.*, vol. 68, no. 19, pp. 5595–5604, 1963.
- [162] V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, and S. V. Popova, “The kinetics of the transition of the metastable phases of SiO<sub>2</sub>, stishovite and coesite to the amorphous state,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 136, no. 3, pp. 241–248, 1991.
- [163] E. J. Reed, “Electron-ion coupling in shocked energetic materials,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 3, pp. 2205–2211, 2012.
- [164] T. De Ressaiguiet and F. Cottet, “Experimental and numerical study of laser induced spallation into aluminum and copper targets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 77, pp. 7533–7538, 1995.
- [165] S. A. Silling, “Reformulation of elasticity theory for discontinuities and long-range forces,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 48, no. 1, pp. 175–209, 2000.
- [166] S. A. Silling, M. Epton, O. Weckner, J. Xu, and E. Askari, *Peridynamic states and constitutive modeling*, vol. 88, no. 2. 2007.
- [167] E. Madenci and E. Oterkus, *Peridynamic Theory and Its Applications*, vol. 1. 2014.
- [168] J. T. Foster, S. A. Silling, and W. Chen, “Viscoplasticity using peridynamics,” *Int. J.*

- Numer. Methods Eng.*, vol. 81, no. 2009, pp. 1242–1258, 2010.
- [169] S. A. Silling and R. B. Lehoucq, “Peridynamic theory of solid mechanics. Advances in Applied Mechanics,” *Adv. Appl. Mech.*, vol. 44, pp. 73–168, 2010.
- [170] S. A. Silling and E. Askari, “A meshfree method based on the peridynamic model of solid mechanics,” *Comput. Struct.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 1526–1535, 2005.
- [171] J. P. Lucas, N. R. Moody, S. L. Robinson, J. Hanrock, and R. Q. Hwang, “Determining fracture toughness of vitreous silica glass,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 32, no. 5, pp. 743–748, 1995.
- [172] L. N. Hand and J. D. Finch, *Analytical Mechanics*. Cambridge University Press, 1998.
- [173] S. A. Silling, M. L. Parks, J. R. Kamm, O. Weckner, and M. Rassaian, “Modeling Shockwaves and Impact Phenomena with Eulerian Peridynamics,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 107, pp. 47–57, 2017.
- [174] C. Saint-Amans, “In-situ Raman spectroscopy and high- speed photography of a shocked triaminotrinitrobenzene based explosive,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. January 2015, p. 023102, 2015.



**Titre :** Comportement mécanique des verres sous choc produit par interaction laser matière : une approche expérimentale et numérique multi échelles.

**Mots clés :** Verre de silice, Chocs lasers, Densification, Spectroscopie Raman, Fissuration, Peridynamic.

**Résumé :** Le verre de silice ( $\text{SiO}_2$ ) est un des matériaux les plus couramment utilisés dans notre société moderne. Il est notamment employé dans des structures à haut niveau de risque, telles que les verrières d'engins spatiaux ou les protections d'équipements optiques. Cette thèse est effectuée dans le cadre du projet ANR GLASS, qui a pour objectif de faire évoluer les moyens servant à en étudier le comportement sous chargement dynamique (hautes pressions et hautes vitesses de déformations). Elle est focalisée sur l'étude expérimentale de la silice dans ce domaine, afin notamment de permettre un dialogue efficace entre expériences et simulations. Pour cela, la silice est impactée par une impulsion laser de haute puissance, générant une onde de choc qui se propage dans le matériau. Une première étude faite avec des résultats de mesures *in situ* de la propagation d'ondes de choc dans le verre permet d'obtenir des points de l'équation

d'état du matériau. Ensuite, des mesures de spectroscopie Raman sont effectuées sur les échantillons impactés pour observer les modifications permanentes de leur structure atomique. Elles mettent en évidence une densification du matériau choqué et la relaxation thermique du verre dans les zones ayant subi les plus hautes pressions lors du choc. Cet effet est causé par l'importante élévation de température pendant le chargement. Ces résultats montrent une bonne correspondance avec des études numériques effectuées dans le cadre du projet ANR. Enfin, des mesures de microtomographie aux rayons X montrent l'existence d'un réseau de fissures à l'intérieur de certains échantillons. Des simulations numériques de peridynamic, une formulation spécialisée dans l'étude de l'endommagement, fournissent un scénario possible pour leur formation.

**Title :** Mechanical behavior of glasses submitted to shockwaves produced by laser-mater interaction : an experimental and numerical multi-scale approach.

**Keywords :** Fused silica, Laser shocks, Densification, Raman spectroscopy, Cracking, Peridynamic.

**Abstract :** Fused silica ( $\text{SiO}_2$ ) is one of the most commonly used materials in our modern society. Among other uses, it is the main component of highly critical structures like spacecraft windows or shields for optical equipments. This PhD thesis is done within the context of the ANR GLASS project, whose objective is to model the behavior of this material from the atomic cluster to the whole structure under dynamic loading (high pressures and high strain rates). Its main objective is to conduct an experimental study of fused silica in this loading domain to enable an efficient dialog between experiments and simulations. To this end, samples of fused silica are impacted with high-power laser impulses, generating a shockwave that propagates in the material. A first study is done with *in situ* results of shockwave propagation in fused silica, giving some data

of the equation of state. Subsequently, Raman spectroscopy is used to observe the atomic structure modifications in shocked samples. These measurements show that silica glass is densified in the shocked area, and also that the zones where the highest pressures were applied are subjected to thermal relaxation. This last effect is caused by the important increase in temperature during the shock loading. All these results are in accordance with those of numerical simulations performed within the ANR project. Finally, X-Ray microtomography highlights complex fracture patterns inside some of the shocked samples. Numerical simulations using peridynamic formulation, a method specialized in the study of fracture patterns, provide a possible scenario for the formation and propagation of these cracks.