

Dynamique de fissuration à basse vitesse des matériaux vitreux

Fabrice Célarié

▶ **To cite this version:**

Fabrice Célarié. Dynamique de fissuration à basse vitesse des matériaux vitreux. Mécanique [physics.med-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT : . tel-00007583

HAL Id: tel-00007583
https://theses.hal.science/tel-00007583

Submitted on 2 Dec 2004

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.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation Doctorale : Physique de la matière condensée
Ecole Doctorale : Sciences chimiques et physiques

présentée et soutenue publiquement

par

Fabrice CELARIE

Le 22 octobre 2004

Titre :

DYNAMIQUE DE FISSURATION A BASSE VITESSE

DES MATERIAUX VITREUX

_____

JURY

Mme Elisabeth Bouchaud,	Examinateur
M. Joachim Deubener,	Examinateur Invité
M. Christian Frétigny,	Rapporteur
M. Francis Larché,	Examinateur
M. Christian Marlière,	Directeur de thèse
M. Stéphane Roux,	Rapporteur
M. Sheldon M. Wiederhorn,	Examinateur

Résumé : Cette thèse porte sur le régime de fracturation à faible vitesse (corrosion sous contraintes) d'échantillons de matériaux vitreux. Le système expérimental basé sur la microscopie à force atomique (AFM) permet de caractériser *in-situ* et en atmosphère contrôlée, la propagation d'une tête de fissure aux échelles caractéristiques (sub-micrométriques) des hétérogénéités de structure du matériau. Ce travail est divisé en trois parties :

1. La propagation de la fissure dans des vitrocéramiques a été étudiée par AFM en fonction de leur degré de dévitrification. Des écarts à la propagation rectiligne ont été mis en évidence. Dans le matériau le plus dévitrifié, la fissure contourne les cristaux nanométriques engendrant des contraintes de torsion et de cisaillement ce qui accroît d'autant la résistance à la rupture du matériau.

2. En utilisant la microscopie AFM, nous avons montré que la propagation de la fissure dans des matériaux vitreux –étudiés à des températures très inférieures à la température de transition vitreuse- se faisait, au devant de la tête de fissure, par un processus de nucléation, croissance et la coalescence de *nano*-cavités d'*endommagement*. La mise en évidence expérimentale de ce phénomène de ductilité du verre à l'échelle nanométrique est un résultat novateur faisant un lien entre les mécanismes de fissuration des matériaux ductiles (métaux) et fragiles (verres). La différence se situe au niveau des échelles de longueur des cavités, respectivement micrométriques et nanométriques.

3. Enfin, l'étude de la fissuration d'un verre contenant des ions alcalins révèle une migration, à l'échelle nanométrique, d'espèces chimiques au voisinage immédiat de la fissure. Cette migration s'observe sous la forme d'apparition et de croissance de nodules de dimensions nanométriques. Le champ de contrainte mécanique local, le taux d'humidité relative, ainsi que le temps de séjour de la tête de fissure dans une zone non fissurée du matériau, sont des paramètres essentiels pour le contrôle de ces phénomènes de diffusion à l'échelle nanométrique. Les processus physico-chimiques impliqués (comme la diffusion locale d'ions sodium) ont été étudiés.

L'étude *in-situ* de la fissuration des matériaux vitreux aux échelles de longueur caractéristiques des hétérogénéités est d'une importance capitale pour comprendre et améliorer les propriétés mécaniques du verre, matériau qui est à l'heure actuelle de plus en plus utilisé dans de multiples domaines.

Abstract: This thesis is focused on the small velocity crack regime (stress corrosion) in vitreous material samples. The experimental set-up allows us to track the propagation of the crack tip in pure mode I (opening mode) by means of optical and atomic force (AFM) microscopes in real time, *in-situ* conditions and in a carefully controlled atmosphere. Then we were able to investigate the vicinity of the crack tip at the typical length scales (sub-micrometric) characterizing internal heterogeneities of the studied materials. This work is divided in three parts:

1. Crack propagation in glass-ceramics at different structural states (from a pure glassy state to unglassy one) was studied by AFM. Deviations from linear propagation were observed and interpreted. In the most un-glassy material, the crack runs around the nanometric crystals inducing torsion and shearing stresses and consequently causing an increase in material toughness.

2. By using AFM experiments done on glasses at a high magnification level and at temperatures far below the glass transition temperature, the presence of *nanoscale damage* cavities ahead of the so-called stress-corrosion crack 'tip' was revealed. Such a ductile fracture mechanism, widely observed in the case of metallic materials at the micrometer scale, might be also at the origin of the striking similarity of the morphologies of fracture surfaces of glass and metallic alloys at different length scales. This innovative result establishes a link between the crack mechanisms involved in ductile (metals) and brittle materials (glasses). Differences take place on length scales of the damage cavities, respectively micrometric and nanometric.

3. Finally, AFM studies of crack propagation in glasses containing alkali ions revealed migration, at the nanometer scale, of chemical species in the vicinity of the crack 'tip'. The local mechanical stress field, the relative humidity as well as the residence time of the crack's head in a non-fractured zone of the material, are crucial parameters for the control of these diffusion phenomena at the nanometer scale. The implied physico-chemical processes (for instance local migration of sodium ions) were studied.

The *in-situ* study of crack propagation in the low speed regime in vitreous materials at the pertinent length scale is a key step for further understanding and improving mechanical properties of glasses.

Introduction ---- *1*
1 Le contexte ---- *4*
1.1 Le verre ou une organisation à courte distance ---- **4**
1.1.1 Quelques verres historiques. ---- 4
1.1.2 L'état vitreux ---- 6
1.1.3 Les verres d'oxydes ---- 8
1.1.4 Les surfaces ---- 14
1.2 La propagation de fracture sub-critique ---- **15**
1.2.1 Introduction ---- 15
1.2.2 Rupture fragile ---- 16
1.2.3 La corrosion sous contrainte ---- 25
1.3 Conclusion ---- **29**
2 Approche expérimentale ---- *31*
2.1 Objectifs ---- **31**
2.2 Le Microscope à Force Atomique (AFM) ---- **32**
2.2.1 Introduction ---- 32
2.2.2 Principaux constituants d'un AFM ---- 32
2.2.3 Les forces mises en jeu ---- 36
2.2.4 Mode de fonctionnement ---- 38
2.2.5 Principaux types d'imagerie en mode contact intermittent. ---- 40
2.3 L'initiation de la fissure ---- **42**
2.3.1 Montage DCDC ---- 42
2.3.2 Atmosphère contrôlée ---- 44
2.3.3 Platine d'application des contraintes ---- 45
2.3.4 Dispositif d'interférométrie ---- 47
2.3.5 Préparation des échantillons ---- 48
2.4 Traitement d'images ---- **49**
2.4.1 Caméra Optique ---- 49
2.4.2 Microscope à force atomique ---- 52
2.5 Conclusion ---- **54**
3 Influence de la microstructure sur la propagation d'une fissure dans une vitrocéramique ---- *57*
3.1 Introduction ---- **57**
3.2 Taux de dévitrification des vitrocéramiques ---- **58**
3.2.1 Procédé de dévitrification ---- 58
3.2.2 Vitrocéramiques de type Aluminosilicate de Lithium (LAS) ---- 59
3.2.3 Diffraction des rayons X ---- 60
3.2.4 Observation des microstructures ---- 62
3.3 Propagation non rectiligne ---- **64**
3.3.1 Trajectoire de la fissure ---- 64
3.3.2 Influence de la microstructure ---- 68
3.3.3 Amélioration des propriétés mécaniques ---- 68
3.4 Conclusion ---- **71**

4 La nanoductilité ---- *74*

4.1 Introduction ---- **74**

4.2 Dépression en tête de fissure ---- **75**
4.2.1 Mise en évidence des déformations ---- 75
4.2.2 Zone d'élasticité non-linéaire ---- 83

4.3 Cavités d'endommagements ---- **86**
4.3.1 Nucléation, Croissance, Coalescence ---- 86
4.3.2 Analogie métaux/verre ---- 87

4.4 Discussion ---- **91**

5 Diffusion localisée ---- *95*

5.1 Introduction ---- **95**

5.2 Migration en régime I ---- **96**
5.2.1 Premières observations ---- 96
5.2.2 Influence de la contrainte ---- 98
5.2.3 Rôle du taux d'humidité relative ---- 106
5.2.4 Rôle capital du facteur temps ---- 109

5.3 Analyse chimique ---- **110**
5.3.1 Matière sortant de la fissure ---- 110
5.3.2 Couche superficielle ---- 113
5.3.3 Analyse EDX (Energy Dispersive X Ray analysis) ---- 117
5.3.4 Analyse à la microsonde ionique. ---- 120
5.3.5 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) ---- 120
5.3.6 Spectroscopie Raman ---- 123
5.3.7 Diffraction Rayons X. ---- 126

5.4 Discussion ---- **128**

Conclusion ---- ***131***

Bibliographie ---- ***134***

Annexe Publication ---- ***138***

Remerciements

Ce mémoire concrétise trois années de thèse effectuée au Laboratoire des Verres de l'Université de Montpellier 2. Je tiens tout d'abord à remercier Ian Campbell et Walter Kob directeurs successifs du LDV pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie tout particulièrement, Christian Marlière pour toutes les discussions que nous avons eues ensemble. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et la confiance qu'il a su me témoigner. Je lui dois beaucoup pour l'ensemble de cette thèse.

Je remercie chaleureusement Jean Phalippou pour les précieux conseils qu'il a su me donner mais également toute l'équipe Matériau notamment Florence Despetis, Thierry Woignier et Pascal Etienne qui m'ont fait partager leurs expériences.

Je remercie Elisabeth Bouchaud, Silke Prades, Claude Guillot et Daniel Bonamy du SPCSI du CEA Saclay pour les nombreuses et passionnantes conversations que nous avons eues dans le cadre de notre collaboration.

Je remercie Christian Frétigny de l'ESPCI et Stéphane Roux de l'UMR CNRS/St-Gobain pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi que Elisabeth Bouchaud, SPCSI, CEA, Saclay, Joachim Deubener de l'université TU-Clausthal, Francis Larché du GDPC, Montpellier et Sheldon M. Wiederhorn du NIST à Gaithersburg, USA, et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Ce travail doit beaucoup au personne de l'équipe technique pour qui j'ai la plus grande estime, notamment Emmanuel Arnould, Bernard Delettre, Jean-Marc Fromental, Guillaume Prévot, Gille Roudil, Pierre Solignac et Rémy Vialla.

Je tiens également à remercier tous les étudiants stagiaires avec qui j'ai eu l'occassion de travailler : Lorenzo, Adrien, Bachir, Fabrice, Jean, Samir, Taoufik, Aude.

Je remercie les membres du GDPC à Montpellier où j'ai passé la majeure partie de ma thèse, en particulier Ahmed Zahab, Philippe Poncharal, Robert Almairac, Jean-Louis Sauvajol et bien entendu la personne avec qui j'ai partagé pendant trois ans le bureau et l'AFM, Matthieu Paillet.

Chapitre 1

Le contexte

1 Le contexte

1.1 Le verre ou une organisation à courte distance

1.1.1 Quelques verres historiques.

Ce type de matériau existe dans l'univers depuis la nuit des temps, par exemple, les météorites récoltés contiennent parfois des particules vitreuses. Sur Terre, on trouve une très faible quantité de substances à l'état vitreux. Pour que de tels matériaux puissent être obtenus par la nature, il faut un apport énergétique important tel qu'un impact de météorite (tectite), une éruption volcanique (obsidienne) ou la foudre frappant un tas de sable contenant les minéraux adéquats (fulgurite). Parmi les roches éruptives, l'une des plus communes est l'obsidienne (cf. figure 1.1) qui sera le premier « verre » que l'humanité découvrira et travaillera pour en faire des pointes de flèches ou des couteaux et ce, il y a plus de 100 000 ans.



Fig. 1.1 – Pointe de lance préhistorique taillée dans un verre volcanique (obsidienne) retrouvée en Colombie Britannique.

La fabrication artisanale du verre a été découverte il y a près de 5 000 ans. On raconte qu'un marchand phénicien, transportant du nitre (nitrate de sodium) et n'ayant pu trouver de pierres pour édifier un foyer, utilisa des blocs de son chargement sur le sable de la plage où il se trouvait. Sous l'action de la chaleur, le nitre et le sable se mirent à fondre et il eut la surprise de découvrir la formation d'une substance translucide. Le verre artificiel était né. On sait que dans l'ancienne Mésopotamie (l'Iraq et le nord-est de la Syrie d'aujourd'hui), on fabriquait des perles de verre environ 2 500 ans avant Jésus-Christ. Les premiers objets utilitaires en verre (coupes, bols, bouteilles) remontent à 1 500 ans avant notre ère. C'est à partir de cette époque que l'Egypte fut reconnu comme un centre verrier très avancé. Les

objets étaient réalisés à l'unité, autour d'un noyau d'argile qui servait de moule et que l'on cassait ensuite pour les libérer. Ils étaient réservés aux pharaons et à la noblesse. Le soufflage du verre à travers une canne creuse fut probablement inventé en Syrie ou Palestine, peu avant l'ère chrétienne et se répandit rapidement à partir du 1er siècle après Jésus-Christ. Les romains participèrent à l'expansion des techniques verrières en Europe.

Jusqu'au 11e siècle, les techniques de fabrication évoluent peu mais, lors de la construction des cathédrales en Europe, les techniques de coloration des verres connaissent un développement considérable avec la fabrication des vitraux (cf. figure 1.2).



Fig. 1.2 – Vitrail de la chapelle Saint-Austremoine en Auvergne (13e Siècle). Afin d'obtenir des couleurs, on rajoute des minéraux pendant la cuisson tels que le fer pour du vert, du cobalt pour du bleu, du cuivre pour du rouge…

Venise devient à partir du 10e siècle un centre verrier incontournable, notamment les ateliers de Murano qui aujourd'hui encore fascinent les amateurs d'art verrier. En France, c'est sous l'impulsion de Louis XIV que des Maîtres Verriers italiens s'installent en Haute Normandie et y créent des ateliers de fabrication de bouteilles, flacons et gobelets. Colbert anoblit les Maîtres Verriers et fonde les Manufactures de Saint-Gobain. Le *verre cristal*, destiné à imiter l'éclat du cristal et contenant un fort pourcentage de plomb, fut inventé en Bohème au 17e siècle.

Aujourd'hui, le verre est fabriqué industriellement dans des usines verrières. L'automatisation de la fabrication des verres creux et l'avènement de l'obtention de verres plats par flottage (procédé Float) favorisent l'accroissement considérable des quantités de productions permettant ainsi aux verres d'occuper une place indispensable dans l'économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique, etc.). Le verre apporte également

des solutions originales aux nouvelles technologies (laser, téléphonie sur fibres optiques, conversion d'énergie).

1.1.2 L'état vitreux

1.1.2.1 Les matériaux vitreux

Un verre est un liquide sous-refroidi dont on prend soin d'éviter la cristallisation. Il est à noter que tous les composés chimiques ne peuvent pas vitrifier. Certains éléments chimiques (tels que le phosphore, le soufre et le sélénium) se situant dans les groupes V et VI de la classification périodique peuvent vitrifier isolément. Il existe un grand nombre de substances vitrifiables telles que les chalcogénures (As-S, P-Se, …), les halogénures ($BeFe_2$, $ZnCl_2$), les sels fondus (K_2CO_3-$MgCO_3$,…), les composés organiques (méthanol, glycérol…), les polymères organiques (polyéthylène, polystyrène…), certains alliages métalliques (Fe-B, Ni-Nb) et les oxydes (SiO_2, GeO_2, B_2O_3,…). Ces derniers sont fabriqués en quantité industrielle, notamment les verres silicatés.

On voit qu'un grand nombre d'éléments chimiques n'ayant aucun lien de parenté évident peuvent être obtenus à l'état vitreux. On ne peut donc pas limiter l'aptitude à la vitrification à la seule nature chimique d'un matériau. La vitesse à laquelle un liquide sera refroidi, c'est-à-dire la vitesse de trempe, est un paramètre important. Cette vitesse dépendra de la diffusivité thermique, du transfert de rayonnement, de la forme géométrique, des conditions de surface et en tout premier lieu du volume de l'échantillon.

Il est également possible de former un verre à partir d'une phase liquide sans utiliser la technique de refroidissement rapide. On peut citer les réactions de précipitation et de coprécipitation, les réactions de polymérisation ainsi que les dépôts électrolytiques.

On peut également obtenir un verre à partir d'une phase gazeuse ou bien à partir d'un solide cristallisé par un processus d'amorphisation.

1.1.2.2 Transition vitreuse

Le mot « verre », dans le langage courant, définit un objet transparent et fragile (verre de table, verre à vitre, verre à lunette, etc.). Dans un contexte scientifique, le verre est un solide non-cristallin présentant la faculté de passer progressivement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température (phénomène de transition vitreuse). L'observation de l'évolution d'une variable thermodynamique, telle que le volume spécifique ou bien

l'enthalpie, en fonction de la température met en évidence deux comportements différents (cf. figure 1.3).

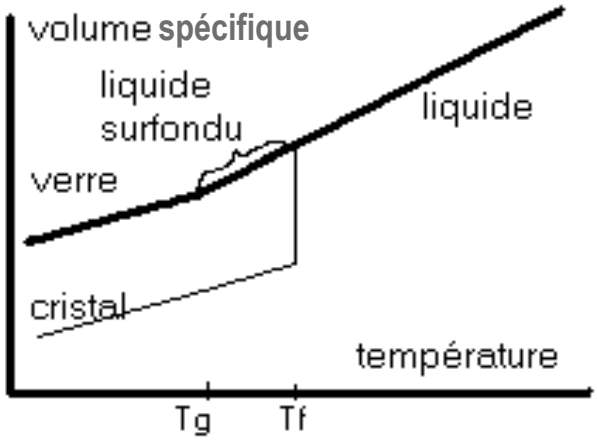


Fig. 1.3 – Définition de la température de transition vitreuse Tg en observant la variation du volume spécifique en fonction de la température. Tf correspondant à la température de fusion.

Lorsqu'un liquide, initialement porté à une température élevée, subit un refroidissement, on constate dans un premier temps une diminution du volume spécifique (contraction). Les atomes modifient leurs positions relatives afin de minimiser l'énergie libre du système lors des variations de température. Aussi longtemps que le temps de réajustement atomique (temps de relaxation) n'est pas trop grand par rapport au taux de variation des sollicitations externes (variations de température) le système est en équilibre.

En atteignant la température de fusion (point de solidification), deux phénomènes peuvent se produire : une cristallisation peut engendrer une discontinuité dans l'évolution du volume spécifique, ou alors, on évite la cristallisation en passant par l'état d'un liquide surfondu. Dans ce cas, la variation du volume spécifique et de l'enthalpie évolue de la même manière qu'un liquide sans discontinuité. Le liquide surfondu est un état métastable dans lequel une substance est dans un état dont la structure se rapproche de celle de l'état liquide, bien que l'on soit à une température inférieure à sa température de fusion. On a alors une viscosité qui augmente très rapidement, ce qui rend le réarrangement des unités structurales de plus en plus difficile jusqu'à une certaine température Tg. A cette température, le temps de relaxation nécessaire afin d'atteindre l'équilibre de configuration croît brutalement. La limite liquide/solide vitreux s'établit, de manière conventionnelle, à une viscosité d'environ 10^{15} Pa.s.

En dessous de cette température les temps de relaxation sont si importants que les positions des atomes peuvent être considérées comme figées. On obtient ainsi un matériau dont la configuration atomique ne peut plus atteindre l'enthalpie libre minimum. L'entropie de configuration est maintenue à une valeur constante définie lors du passage de la transition vitreuse Tg. Cette valeur n'est pas fixe et varie en fonction de la vitesse de refroidissement influençant les propriétés du matériau telles que la densité.

Des études de la structure locale d'une silice modèle, par simulation numérique de dynamique moléculaire, montrent qu'il existe une « signature » structurale de la transition vitreuse [1]. Elle peut être interprétée en terme de frustration géométrique. De plus, le même type de simulation montre que l'histoire du verre (vitesse de trempe, vieillissement,...) influence également la structure locale du verre [2]. Les paramètres d'obtention d'un verre jouent un rôle crucial sur l'organisation atomique du verre. Nous allons maintenant nous attarder sur la définition des verres d'oxydes.

1.1.3 Les verres d'oxydes

1.1.3.1 Les oxydes formateurs de réseau

Ils sont peu nombreux et peuvent former à eux seuls un verre par refroidissement. Ce sont par exemple SiO_2, P_2O_5, GeO_2, B_2O_3, As_2O_3 …

Le verre d'oxyde le plus couramment utilisé et étudié est la silice SiO_2 avec comme élément structural de base un tétraèdre formé de 4 anions O^{2-} avec un cation Si^{4+} en son centre. Dans les diverses formes cristallisées de la silice (quartz, cristobalite…), ces tétraèdres s'organisent selon divers réseaux périodiques, l'ordre à longue distance résulte de la reproduction à l'infini d'un même motif. Ces tétraèdres s'organisent de manière à ce que chaque sommet soit commun à deux tétraèdres pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble. Ce lien se fait exclusivement par le sommet, il n'y a ni face ni arête commune.

Lors de l'obtention d'un verre, la silice ne cristallise pas mais se solidifie sous forme d'un réseau amorphe d'unités structurales tétraédriques (cf. figure 1.4). La distribution des angles ainsi que la longueur des liaisons ne sont pas conservées, ce qui conduit à une désorganisation dans l'espace. Il n'y a donc pas d'ordre à longue distance au-delà de quelques nanomètres.

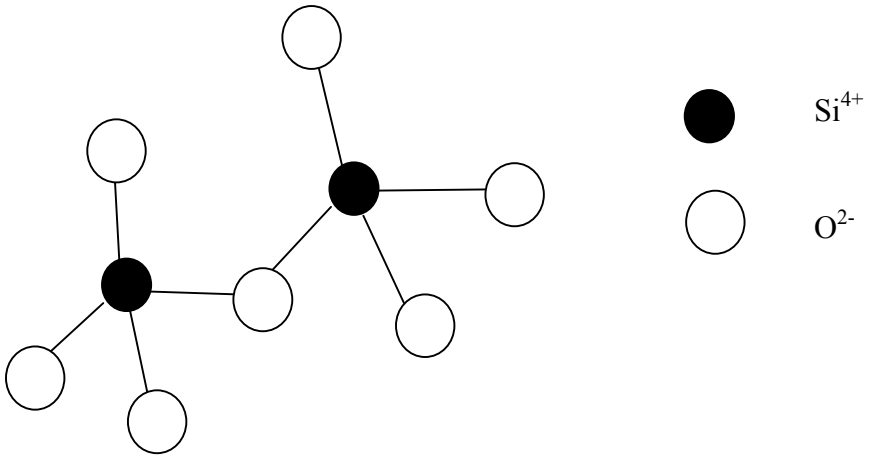


Fig. 1.4 – Schéma de la structure tétraédrique de la silice

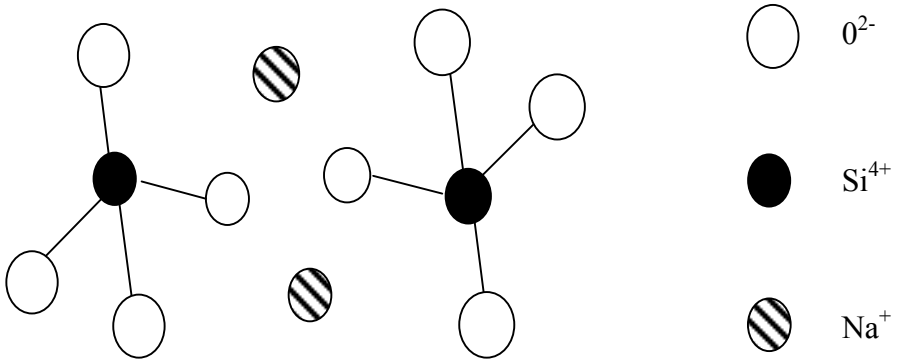


Fig. 1.5 – Schéma de l'introduction d'un oxyde modificateur de réseau : Na2O.

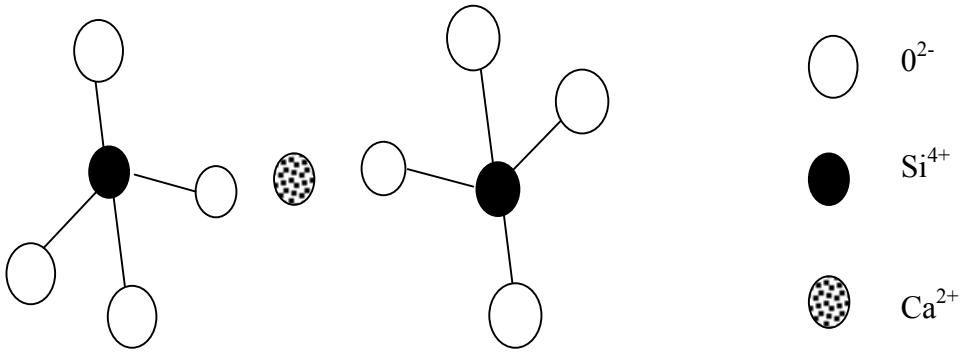


Fig. 1.6 – Schéma de l'introduction d'un oxyde alcalino-terreux dans le réseau de Silice

Par définition, un oxygène qui relie deux atomes est appelé oxygène pontant. Dans le cas d'une matrice de silice, les deux atomes en question sont des atomes de silicium. C'est à partir de ces oxygènes pontants que se crée un réseau dense et désordonné qui est à l'origine de la formation du verre de silice. D'autre part, un des atomes de silicium peut très bien être remplacé par un autre atome tel que le germanium sans pour autant modifier structurellement le verre.

Il existe cependant des oxydes qui ne participent pas à la formation d'un réseau, mais qui ont une action de dépolymérisation du réseau, ils portent le nom de modificateur de réseau.

1.1.3.2 Oxyde modificateur de réseau

Ce sont les oxydes d'alcalins (Li_2O, Na_2O, K_2O…) et d'alcalino-terreux (MgO, CaO, BaO…). Ces oxydes provoquent la modification du réseau de silice et en particulier une dépolymérisation du réseau. Il faut cependant noter que le comportement est différent entre les oxydes d'alcalins et ceux d'alcalino-terreux.

Quand on introduit un oxyde alcalin dans une matrice de silice (cf. figure 1.5), un atome d'oxygène initialement pontant crée une liaison ionique avec l'alcalin, l'oxygène devient alors non pontant. Lors de l'introduction de molécules de Na_20, on a pour chacune d'elles la formation de deux oxygènes non pontants. Par opposition à un oxygène pontant, un oxygène non pontant est relié à un seul atome de silicium. Les deux charges négatives des oxygènes sont compensées par la présence d'une paire de cations Na^+ assurant la neutralité électrostatique de l'ensemble. Ainsi la structure du réseau est modifiée (dépolymérisation), ce qui entraîne des modifications des propriétés et du comportement du verre (diminution de la température de fusion, diminution de la durabilité chimique du verre). Pour des raisons d'économie d'énergie, les industriels du verre rajoutent des alcalins afin de diminuer la température de fabrication. D'autre part, une trop grande quantité d'alcalins entraîne une impossibilité à la vitrification, par exemple dans le système SiO_2-Na_2O la formation des verres n'est possible qu'entre 0 et 47% molaire de Na_2O.

Les oxydes alcalino-terreux préservent davantage le réseau (cf. figure 1.6). En effet, la compensation des deux charges positives de l'ion alcalino-terreux impose la présence de deux tétraèdres, ce qui rétablit à minima la connexion du réseau. Les deux tétraèdres ne sont plus reliés directement entre eux par des liaisons covalentes avec un atome d'oxygène pontant

mais par deux liaisons ioniques entre chacun des atomes d'oxygènes non pontants et un ion alcalino-terreux.

Ainsi les propriétés d'un tel verre sont différentes, c'est un verre plus durable qu'un verre d'oxyde alcalin. Plusieurs types de cations peuvent évidemment coexister dans la structure. N'étant pas liés par des liaisons covalentes au réseau constitué par les tétraèdres de silice, les cations peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice vitreuse. Dans certains verres, comportant dans leur composition des alcalins et alcalino-terreux, on soupçonne une structure en canaux dans lesquels les ions seraient concentrés.[3-5]. Les simulations numérique de verre binaires Na_2O-4(SiO_2) montre des canaux de diffusion dans lesquels les atomes de sodium se déplacent par saut thermiquement activés entre des sites préalablement occupés par d'autres atome de sodium [3].

Il existe des oxydes tels que Al_2O_3, PbO, ZnO, ZrO_2, TiO_2... qui, selon les conditions, peuvent jouer à la fois le rôle de modificateur de réseau mais aussi celui de formateur de réseau. On les appelle oxydes intermédiaires.

En résumé, on peut obtenir un nombre important de verres d'oxydes dont les propriétés varieront en fonction de leur composition chimique.

1.1.3.3 Organisation à courte distance

Maintenant que nous venons de voir les différents constituants d'un verre d'oxyde, on constate que deux approches sont possibles afin de caractériser la structure du verre. Une de ces approches est basée sur des modèles ou hypothèses structurales, approche que l'on retrouve dans les travaux de Lebedev [6] (modèle des cristallites), de Zachariasen [7] (modèle des réseaux) et de Dietzel [8] (modèle de force de champ).

Un grand nombre d'études expérimentales ont également été réalisées. On peut citer les travaux de Mozzi [9], Zarzyki [10] et Waseda [11] sur la diffusion-diffraction des rayons X, les travaux de Wicks [12] sur la diffraction de neutrons, ou les études par méthodes spectroscopiques telles que la résonance magnétique nucléaire d'Eckert [13], la résonance de spin d'électrons de Griscom [14], la spectroscopie d'absorption des rayons X étendus de Greaves [15], la spectroscopy Mössbauer de Kurkjian [16].

Les résultats de ces études expérimentales correspondent aux modèles théoriques. Il en résulte une organisation à courte distance pour des structures d'une taille comprise entre 0,4

et 0,5 nm. Cette distance correspond au diamètre des anneaux qui sont constitués de 3 à 9 tétraèdres. Ces anneaux forment des réseaux aléatoires.

1.1.3.4 Défauts de réseau dans le verre

Un milieu désordonné comme le verre d'oxyde, n'ayant pas d'ordre à longue distance (> 1,5 nm), ne permet pas de parler de défauts de réseau étendu tels que les dislocations dans les métaux. Seul peut être retenu le concept de défaut ponctuel. Trois possibilités apparaissent alors :

- Des lacunes. Absence de certains atomes à des positions prévues normalement. Il est peu probable qu'un atome de silicium manque. Par contre les lacunes sont plus courantes pour un oxygène pontant et surtout non pontant car ils sont plus faiblement liés.
- Des interstitiels. Des atomes supplémentaires à des positions différentes de celles attendues normalement. La nature ouverte du réseau rend difficile la définition d'un tel phénomène. Un oxygène non pontant accompagné d'un cation alcalin pourrait être considéré comme étant un interstitiel par rapport au réseau de la silice pure.
- Des substitutionnels. Remplacement par des atomes de nature différente à ceux normalement présents dans le réseau. Ce cas est fréquent pour la silice, où des impuretés (Ge^{4+}, Al^{3+}, P^{5+}, etc.) viennent occuper les sites des ions Si^{4+}. Dans le cas où la charge est différente de celle de Si, par exemple Al^{3+}, une compensation locale est nécessaire : elle est assurée par la présence d'un ion alcalin (généralement Li^{+} ou Na^{+}) ou un proton.

1.1.3.5 Propriétés

Le verre est un matériau que l'on rencontre de plus en plus dans la vie courante. Il convient donc de connaître ses propriétés physiques afin de pouvoir l'utiliser de manière ingénieuse. Le tableau 1.1 compare les propriétés mécanique, électrique et thermique du verre avec d'autres matériaux couramment utilisés.

On peut noter qu'il existe une variation de propriétés à l'intérieur de la famille de matériaux vitreux, en fonction de la composition chimique du verre. La structure détaillée des verres à composants multiples est encore largement mal connue. On connaît peu la répartition des cations modificateurs dans le réseau. Les propriétés des verres varient donc d'une composition à une autre. Tout de même, on peut de manière qualitative assigner aux différents oxydes une influence sur les propriétés des verres ainsi formés.

Pour les oxydes formateurs de réseau, on note que SiO_2 diminue le coefficient de dilatation thermique, améliore la tenue mécanique mais augmente la température d'élaboration. B_20_3 diminue également le coefficient de dilatation et augmente la résistance mécanique à l'abrasion. P_2O_5 élève la transparence dans l'ultraviolet et abaisse celle dans l'infrarouge, il diminue par contre la résistance chimique du verre.

Les oxydes modificateurs de réseau, en dépolymérisant le réseau (cf. chapitre 1.2.3.2), permettent d'abaisser la température d'élaboration. Pour le cas de l'oxyde Na_2O, qui est le plus employé industriellement, il abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique, et diminue la résistance chimique. LiO_2 est très actif pour favoriser la germination de cristaux dans la matrice vitreuse (dévitrification). CaO est un ingrédient essentiel pour les verres industriels puisqu'il améliore la résistance chimique des verres sodosilicatés en diminuant fortement leur solubilité. MgO améliore la tenue du verre à haute température.

	Module d'Young E (GPa)	Coefficient de Poisson	K_{IC} (MPa . $m^{1/2}$)	Résistivité à 20 °C (Ω . m)	Coefficient de dilatation linéaire (10^{-6}/K)	Conductibilité thermique (W/m . K)
Acier inoxydable	190-200	0,27	50-170	7.10^{-7}	11-16	16-26
Alliage d'aluminium	70-80	0,34	25-350	$3,4.10^{-8}$	20-24	120-200
Béton	30-50	0,1-0,2	0,2	10^9	7-14	0,1-2
Bois	10-15	0,35-0,4	0,5-1	10^{14}-10^{16}	2-11	0,2-0,4
Verre de Silice pure	95	0,17	1	$>10^{18}$	0,5	0,5-2
Verre sodo-calcique	65-75	0,18	0,7-0,8	10^9-10^{11}	3-9	0,5-2

Tab. 1.1 – Tableau comparant les propriétés mécanique, électrique et thermique des principaux matériaux utilisés dans la vie courante.

Les oxydes intermédiaires tels que Al_2O_3 permettent de travailler à plus haute température, améliorent les résistances mécanique et chimique, augmentent le coefficient de diffusion des ions alcalins et diminuent la tendance à la démixtion (création de plusieurs

phases non cristallines de compositions différentes dans un même verre). ZnO augmente la dureté des verres silicatés. PbO augmente l'indice de réfraction (c'est pour cela qu'il entre dans la composition du « verre cristal »), la résistivité électrique à forte teneur et il entre dans la composition des verres protecteurs contre les rayons X. TiO_2 augmente l'indice de réfraction, et favorise la séparation de phase, d'où son utilisation dans les vitrocéramiques, et améliore la résistance aux acides.

1.1.4 Les surfaces

La surface d'un verre est le résultat de son interaction avec l'environnement. La composition du verre, le mode de fusion et de mise en forme imposent des conditions initiales à partir desquelles les couches superficielles évoluent selon un processus dynamique complexe.

Pour un verre flotté dont une surface repose, lors de la fabrication, sur un bain d'étain en fusion, l'autre étant en contact avec l'air ambiant, on montre [17] une diminution de 1% de Na et une augmentation de 1% en Si, lorsqu'à partir du volume on se rapproche de la surface en contact avec l'air. La diminution en Na commence lorsqu'on est à 10 µm de la surface.

En plus d'une légère variation de composition entre la surface et le volume, on a également la formation d'une couche superficielle sur les surfaces. En effet, lorsqu'un solide est placé au contact d'un gaz, il se produit une surconcentration de la phase gazeuse à l'interface. Ce processus porte le nom d'adsorption, il se fait de manière spontanée et s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système $\Delta G < 0$. En même temps, la mobilité de la phase adsorbée décroît $\Delta S < 0$, il s'en suit $\Delta H < 0$, c'est-à-dire que le processus est exothermique. A température ambiante, la surface d'un verre de silice comporte des groupements OH superficiels et une couche de H_2O moléculaire adsorbée physiquement.

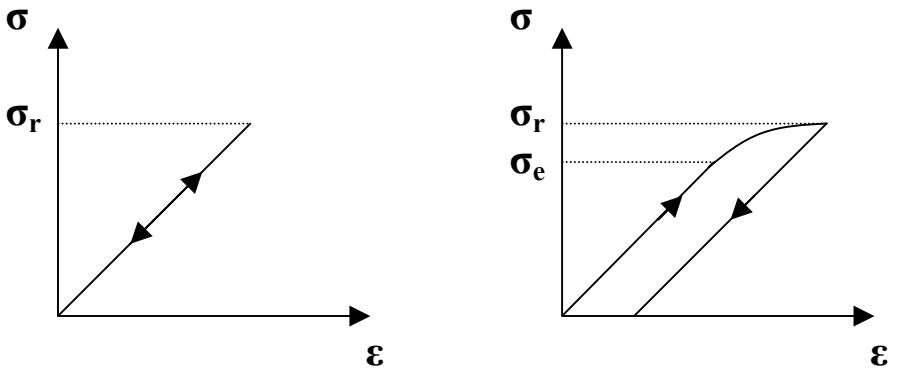
De plus, la surface joue un rôle déterminant sur la résistance mécanique du verre car la fracture est souvent liée à l'activation, par des contraintes d'extension, de failles superficielles. Par des traitements thermiques adéquats, les couches superficielles du verre sont mises dans un état de précontrainte de compression. On améliore ainsi la résistance mécanique du matériau. Il est également possible d'obtenir le même résultat en réalisant des trempes chimiques. Nous reviendrons plus tard sur cette technique (cf. chapitre 5).

Maintenant que nous avons une vision précise du type de matériau étudié, regardons quelles sont mécanismes liées à la fracturation à basse vitesse d'un matériau tel que le verre.

1.2 La propagation de fracture sub-critique

1.2.1 Introduction

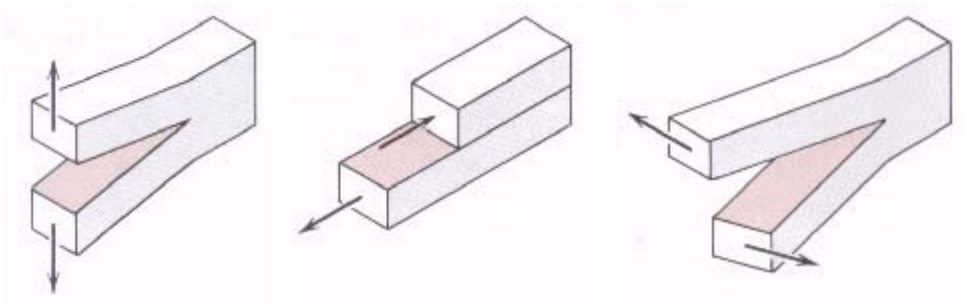
La fragilité mécanique du verre est évidente mais difficile à définir de manière qualitative. Un matériau dit fragile se déforme de manière élastique jusqu'à rupture, contrairement aux métaux qui sont des matériaux ductiles présentant une déformation plastique avant rupture (cf. figure 1.7).



Matériaux fragile Matériaux ductile

Fig. 1.7 – Comparaison de l'évolution de la contrainte (σ) en fonction de la déformation (ε). Pour un matériau fragile, on atteint la contrainte de rupture σ_r à la suite d'une déformation purement élastique (réversible). Pour un matériau ductile, il se déforme de manière élastique jusqu'à une valeur de limite d'élasticité σ_e puis on a une déformation plastique (irréversible) jusqu'à la rupture.

Il existe trois modes principaux de fracture (cf. figure 1.8), le mode I dit mode ouvrant, les modes II et III décrivant des phénomènes de glissement et de cisaillement. En général, une fracture résulte de la superposition de ces trois modes.



Mode I Mode II Mode III

Fig. 1.8 – Schéma montrant les trois modes de fracture : mode I (ouvrant), mode II (glissement), mode III (cisaillement).

L'approche des problèmes de mécanique linéaire de la rupture, présentée dans les chapitres suivants, est très souvent basée sur des modèles à deux dimensions.

- On parle de contraintes planes lorsque les seules contraintes non nulles sont dans le plan (x, y). C'est une approximation des équations de l'élasticité qui caractérise bien les problèmes où les contraintes hors du plan (x, y) sont négligeables face à celles contenues dans le plan. C'est le cas d'une plaque de faible épaisseur, soumise à une charge dans son plan (sans flexion).
- On parle de déformations planes lorsque les déplacements sont parallèles à un plan (x, y) et ne sont pas fonction de la position dans ce plan. C'est le cas d'un milieu, infini dans la direction z, auquel on applique des contraintes indépendantes de z, perpendiculairement à cette direction.

Pour passer des contraintes planes aux déformations planes, il suffit, de façon générale, de faire le changement suivant :

$$\nu \rightarrow \nu / (1-\nu)$$

Nous insisterons dans ce travail sur la propagation en mode ouvrant. Nous commencerons par décrire le mécanisme de rupture fragile puis nous entrerons ensuite plus en détail sur la fracture à basse vitesse. En effet, des fissures apparemment stationnaires (pour un observateur muni de moyens d'étude macroscopique ou microscopique) peuvent progresser à de très faibles vitesses, ce qui peut entraîner la rupture de l'objet à plus ou moins brève échéance.

1.2.2 Rupture fragile

1.2.2.1 Considération au niveau atomique

Classiquement, on exprime le phénomène de fracture comme un processus de séparation d'un solide en deux parties, chacune étant limitée par une nouvelle surface dite surface de fracture. La contrainte nécessaire pour séparer un solide en deux parties dépend des forces qui assurent la cohésion du matériau. On définit ainsi la résistance cohésive théorique du verre σ_{th}.

La résistance cohésive théorique dépend des forces de liaison qui existent entre les atomes de la structure. On considère ainsi souvent le processus de fracture comme la succession de ruptures de liaisons inter-atomiques. On modélise les interactions inter-atomiques par la fonction potentielle de Morse qui décrit les variations d'énergie potentielle U d'un atome en fonction de la distance inter-atomique (cf. figure 1.9). On fait alors l'hypothèse que le verre est un solide covalent.

L'utilisation d'un potentiel de Morse pour modéliser les interactions inter-atomiques permet d'écrire:

$$U=U_o[e^{-2a\,(x-xo)}-2e^{-a\,(x-xo)}] \qquad (1)$$

Pour pouvoir rompre les liaisons inter-atomiques, la contrainte appliquée localement doit être supérieure à la contrainte de cohésion qui existe entre les atomes. On définit donc la résistance cohésive comme la contrainte maximale σ_{th}, c'est-à-dire pour $\partial^2U/\partial x^2=0$.

De plus, U_0 dépend de l'énergie de surface γ des surfaces créées par la fracture. En effet, à l'équilibre, la diminution de l'énergie potentielle est égale à l'énergie de surface « consommée », γ, par la création des deux surfaces de fracture.

$$2\gamma = -\int \partial U/\partial x \, dx \; = \; -U_0 \qquad (2)$$

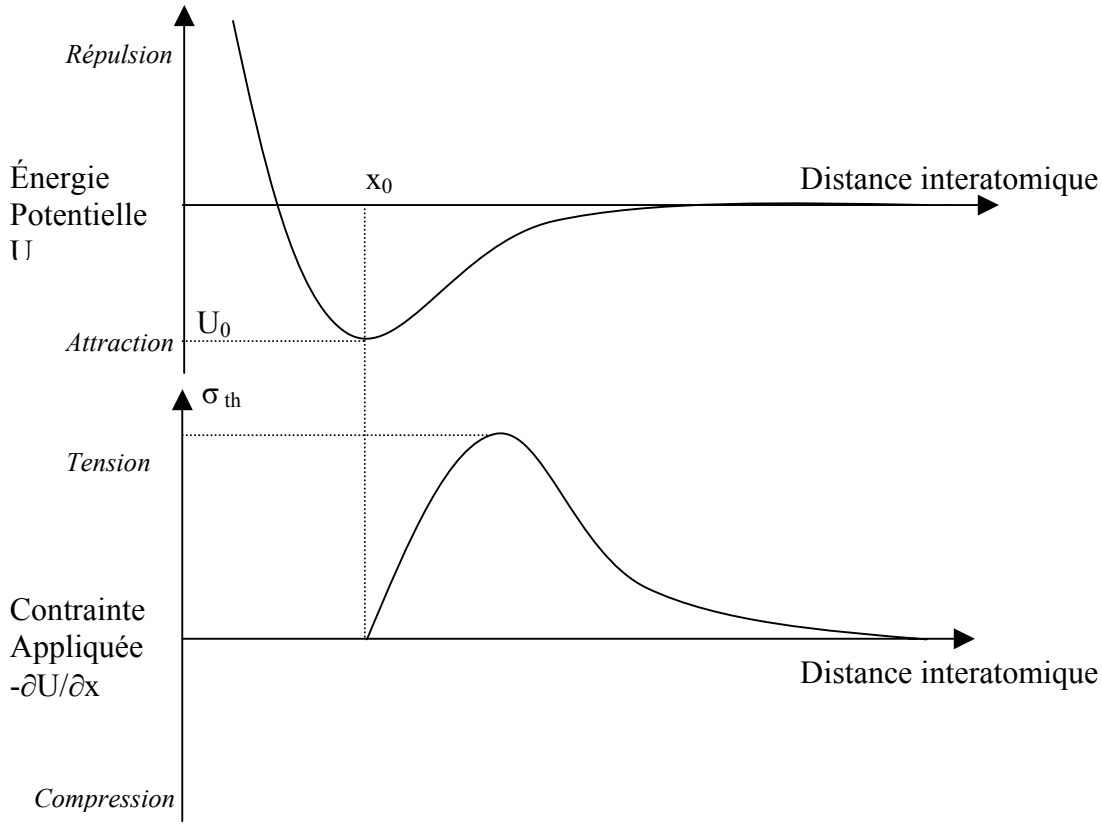


Fig. 1.9 – Variation du potentiel énergétique U et de la force cohésive en fonction de la distance inter-atomique. x_0 correspond à la distance d'équilibre et U_0 au potentiel d'équilibre. Ce sont des paramètres caractéristiques du matériau en l'absence de contraintes.

La loi de Hooke nous permet de relier la courbure de U au module de Young E grâce à la relation :

$$d\sigma = E\,(dx/x_o). \tag{3}$$

On peut alors écrire,

$$E = x_o(\partial^2 U/\partial x^2)_{x=xo} = 2a^2 x_o U_0. \tag{4}$$

Ainsi, σ_{th} est obtenue pour le maximum de $(\partial U/\partial x)$ qui est obtenu pour :

$$(x-x_o) = (\ln 2)/a \tag{5}$$

On peut donc écrire que,

$$\sigma^2 th = a^2 U_o{}^2/4 \tag{6}$$

En conclusion, nous pouvons dire que la résistance cohésive du verre est égale à :

$$\sigma_{th} = (E\gamma/4x_o)^{1/2} \tag{7}$$

Cependant, les valeurs théoriques de la résistance cohésive du verre que l'on peut déterminer à partir de la formule établie ci-dessus restent très éloignées des valeurs mesurées expérimentalement. En effet, les valeurs expérimentales sont 100 à 1000 fois inférieures à celles calculées théoriquement. C'est Griffith en 1921 qui propose une explication à cet écart entre la théorie et l'expérience.

1.2.2.2 Théorie de Griffith

Griffith [18] est le premier à introduire le concept de micro-fissures qui seraient présentes dans tous les verres courants et qui agiraient comme concentrateurs de contraintes,

diminuant ainsi la valeur théorique de rupture. Pour cela il a utilisé les travaux d'Inglis [19] (1913) qui a calculé la répartition des contraintes dans une plaque mince comportant un trou elliptique et soumise à une tension uniforme. Ainsi, il a démontré que la contrainte maximale était produite au sommet du grand axe de l'ellipse et était égale à :

$$\sigma_{MAX} = \sigma\,(1+2a/b) = \sigma\,[1+2(a/\rho)^{1/2}] \qquad (8)$$

où 2a correspond au grand axe de l'ellipse, 2b au petit axe de l'ellipse et ρ au rayon de courbure minimale obtenue sur le grand axe de l'ellipse, $\rho = b^2/a$ (cf. figure 1.10).

L'expression (8) peut se ramener à $\sigma_{MAX} = 2\sigma(a/\rho)^{1/2}$ dans le cas où a>>b. On peut donc en déduire que la résistance de la plaque dépend seulement du rapport des axes de l'ellipse et que le rapport $2(a/\rho)^{1/2}$ agit comme un facteur de concentration des contraintes. De plus, ce facteur augmente avec l'excentricité de l'ellipse, donc si l'excentricité est très importante, le facteur de concentration des contraintes tend vers l'infini et donc, dans ce cas, des contraintes extérieures très faibles suffiront à amorcer la fracture du verre.

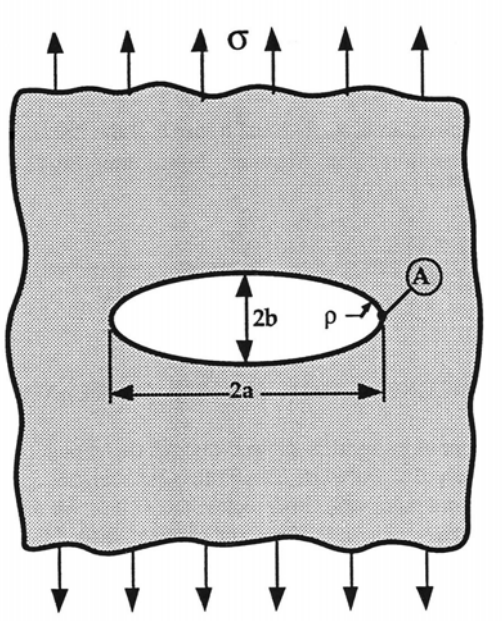


Fig. 1.10 – Plaque contenant une cavité elliptique, soumise à une tension uniaxiale uniforme σ. 2a correspond au petit axe de l'ellipse, 2b au grand axe de l'ellipse et ρ au rayon de courbure elliptique

Griffith introduit ensuite un concept d'équilibre énergétique. Pour cela il considère la fissure comme un système thermodynamique réversible.

Considérons un corps élastique contenant une fissure de longueur 2a et soumis à des contraintes appliquées à ses surfaces extérieures. Le problème est alors d'évaluer la configuration du système qui minimise l'énergie totale, configuration dans laquelle la fissure serait en équilibre. Il faut dans un premier temps déterminer l'énergie totale U_T du système. Pour ce faire, on s'intéresse aux termes de l'énergie susceptibles de varier lorsque la fissure se propage légèrement. En général, l'énergie associée à la formation d'une fissure peut être décomposée en un terme mécanique et un terme lié aux surfaces créées.

Griffith établit alors un bilan énergétique en posant que le travail W résultant de l'action des forces extérieures s'oppose à l'énergie élastique U_E emmagasinée par le solide ainsi qu'à l'énergie de surface U_S due aux surfaces nouvellement créées. Pour une taille de fissure donnée, l'énergie totale du système U_T est donc :

$$U_T = \underbrace{(-W + U_E)}_{E_{MECA}} + U_S \qquad (9)$$

E_{TOT} E_{SURF}

Griffith suppose que pour faire progresser une fissure, il faut que l'énergie élastique due à l'extension de la fissure soit supérieure à l'énergie de surface que demande la création de deux nouvelles surfaces libres (surfaces de fracture).

Ainsi, si $dU_T/da = 0$, le système est à l'équilibre; si $dU_T/da < 0$, la fissure progresse; si $dU_T/da > 0$, la fissure a tendance à se résorber.

Dans le cas de la figure 2.10 avec une cavité elliptique infiniment mince ($\rho \rightarrow 0$) de longueur 2a, sous tension uniforme σ, Griffith exprime le travail des forces extérieures W en configuration contrainte plane :

$$W = 2\, U_E \qquad (10)$$

On en déduit immédiatement $E_{MECA} = -U_E$

En intégrant les résultats de l'équation (8), on obtient une expression pour l'énergie élastique emmagasinée dans le solide par unité de longueur du front de fracture.

$$U_E = \pi a^2 \sigma^2 / E \qquad \text{E=module de young.} \qquad (11)$$

Pour l'énergie de surface, Griffit écrit, toujours par unité de longueur du front :

$$U_S = 4a\gamma \tag{12}$$

L'énergie totale du système peut alors s'écrire :

$$U_T = 4a\gamma - \pi a^2\sigma^2/E \tag{13}$$

La contrainte critique σ_C à appliquer sur le matériau pour qu'une fissure de longueur a puisse se propager s'obtient en posant $\partial U_T/\partial x = 0$ (cf. figure 1.11), ce qui conduit à :

(Contraintes planes) $$\sigma_C = (2E\gamma/\pi a)^{1/2} \tag{14}$$

De la même manière, on obtient une expression semblable, pour une configuration en déformation plane, puisque seule l'énergie élastique change. Il suffit de remplacer le terme E par $E / (1-\nu^2)$. On obtient alors :

(Déformations planes) $$\sigma_C = (2E\gamma/\pi(1-\nu^2)a)^{1/2} \tag{15}$$

Enfin, Griffith a procédé à un ensemble d'expériences qui ont validé son approche théorique.

Ainsi, nous pouvons conclure que les défauts ou les microfissures, présents dans le matériau, agissent comme des concentrateurs de contraintes. La fracture survient lorsque ces contraintes internes atteignent des valeurs critiques.

Pour déterminer la résistance du matériau, il faut donc étudier la distribution des contraintes autour des fissures, c'est pour cela qu'on a défini le facteur d'intensité des contraintes.

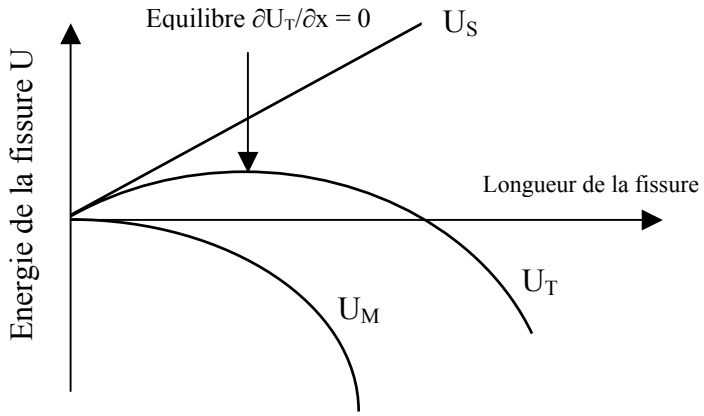


Fig. 1.11 – Variation de l'énergie mécanique U_M, de l'énergie de surface U_S et de l'énergie totale U_T en fonction de la longueur de fissure.

1.2.2.3 Facteur d'intensité des contraintes

Il faut attendre 1957 pour qu'Irwin [20] généralise le modèle de Griffith en observant la vitesse avec laquelle la contrainte tend vers l'infini à l'extrémité de la fissure. En se plaçant dans un système de coordonnées cylindriques (cf. figure 1.12), Irwin montre que les composantes σ_{ij} du tenseur des contraintes au voisinage de la tête de fissure peuvent s'écrire sous la forme d'un produit de 3 facteurs :

$$\sigma_{ij} = K\, f_{ij}(\theta) / (2\pi r)^{1/2} \qquad (16)$$

Le premier, K est appelé facteur d'intensité des contraintes. Il ne dépend que des conditions aux limites externes : de la géométrie de l'échantillon, de la longueur de la fissure ainsi que de la charge extérieure appliquée et de la façon dont elle est appliquée. Le deuxième, $f_{ij}(\theta)$ est une fonction donnant la variation angulaire. Le troisième représente la dépendance radiale. Elle est toujours inversement proportionnelle à $r^{1/2}$, quels que soient le mode ou la valeur de la charge et la géométrie de l'échantillon.

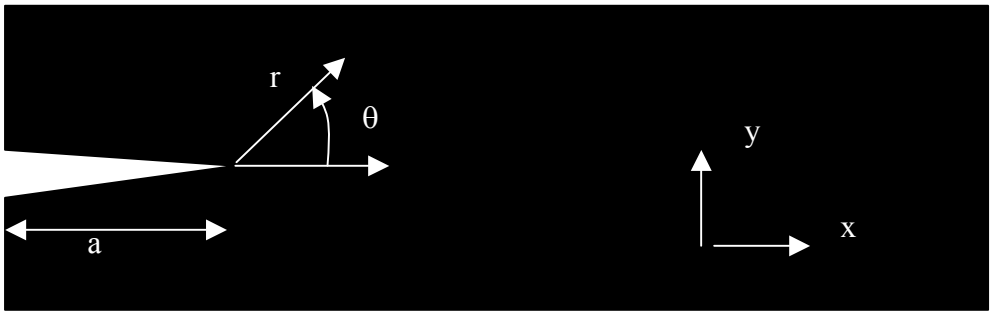


Fig. 1.12 – Représentation conventionnelle d'une fissure de longueur c se propageant dans un solide.

K_I est le facteur d'intensité des contraintes pour le mode I (mode ouvrant), il est de la forme :

$$\mathbf{K_I = Y\,\sigma\,a^{1/2}} \qquad (17)$$

avec Y comme facteur géométrique et σ pour la charge extérieure appliquée. K s'exprime en $MPa.m^{1/2}$.

1.2.2.4 Fracture des verres d'oxydes

Nous venons de voir que le comportement de la fracture dépend essentiellement de la contrainte exercée en tête de fissure, ceci étant caractérisé par le facteur d'intensité des contraintes.

Observons maintenant comment évolue la vitesse de fissuration en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour un matériau vitreux. Pour cela, observons le diagramme de la figure 1.13 reportant le logarithmique de la vitesse de propagation d'une fissure en fonction du facteur d'intensité des contraintes.

On voit clairement apparaître quatre régions révélatrices de mécanismes de propagation différents.

La région I correspond au phénomène de corrosion sous contrainte. La progression de la fissure résulte de l'attaque corrosive d'agents chimiques provenant du milieu environnant sur le réseau de silice présent en tête de fissure, lui-même affaibli par la contrainte appliquée. Les vitesses alors mesurées vont de quelques millimètres par seconde à quelques picomètres par seconde pour certains matériaux.

La région II se caractérise par un plateau, c'est-à-dire que la vitesse de propagation est indépendante de la valeur du facteur d'intensité des contraintes. Ceci s'explique classiquement par le fait que la vitesse de fissuration est limitée par la vitesse d'arrivée d'agents corrosifs provenant du milieu extérieur vers la pointe de fissure. La vitesse de propagation de la fissure est alors de l'ordre du millimètre par seconde.

La région III correspond aux grandes vitesses de propagation. La fracture devient incontrôlable. Les vitesses de propagation vont de quelques millimètres par seconde à quelques kilomètres par seconde. Ce type de fracture est indépendant de la composition du milieu environnant.

La région 0 est communément appelée « limite de fatigue » ou « seuil de facteur d'intensité des contraintes ». Pour une certaine valeur du facteur d'intensité des contraintes, la fissure ne semble plus progresser ou alors progresse mais à des vitesses si faibles qu'il est impossible de les mesurer avec les méthodes expérimentales disponibles. Ce type de comportement semble apparaître uniquement pour des matériaux contenant des ions alcalins ou alcalinoterreux.

Nous nous sommes surtout intéressés à l'étude des régions I et 0.

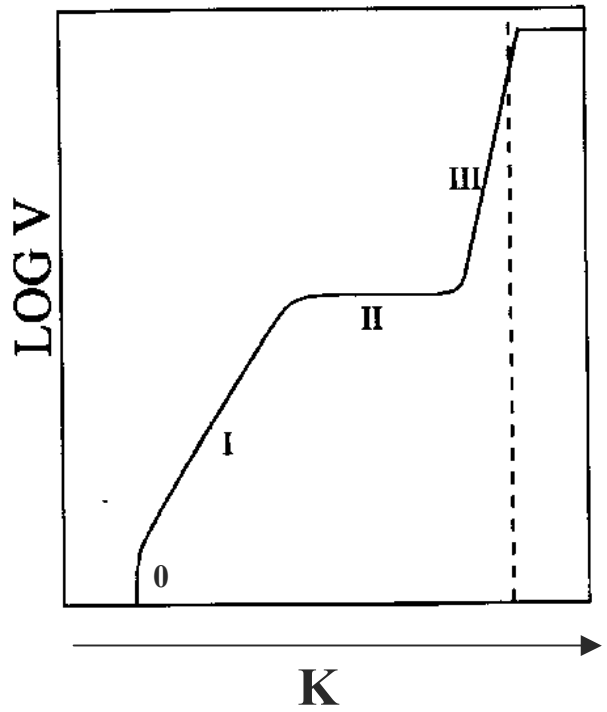


Fig. 1.13 – Diagramme des régimes de vitesse de propagation d'une fissure dans le verre. La vitesse étant reportée sur une échelle logarithmique en fonction du facteur d'intensité des contraintes. La région III correspond au régime de fracture instantanée. La région II est caractérisée par la vitesse d'arrivée en tête de fissure d'agent corrosif. La région I correspond au phénomène de corrosion sous contrainte. La région 0 est appelée limite de fatigue statique ou seuil du facteur d'intensité des contraintes. D'après [21].

1.2.3 La corrosion sous contrainte

1.2.3.1 Théorie de Charles et Hillig

C'est en 1962 que Charles et Hillig proposent la théorie de « corrosion sous contrainte » [22] afin d'expliquer les phénomènes de fatigue statique. Bien que les verres silicatés aient une bonne résistance à la corrosion, on ne peut empêcher une destruction du réseau de silice par des molécules corrosives telles que l'eau (hydrolyse). En l'absence de contrainte, la surface du verre est uniformément attaquée. Toutefois si la vitesse d'attaque chimique dépend de l'état de tensions existant autour d'une fissure, il peut en résulter une augmentation du caractère aigu de la fissure produisant finalement la rupture. A partir de cet hypothèse Charles et Hillig développe une relation décrivant un changement de géométrie du fond de fissure en fonction du temps, de la température et de la contrainte appliquée. Il en résulte la formulation mathématique de la vitesse v de fissuration :

$$v = v_o \, e^{[\{-\Delta E + (\sigma \, \Delta V/3) - Vm \, \gamma/\rho\}/RT]} \qquad (19)$$

ΔE=Energie d'activation de la réaction chimique en l'absence de contraintes.
ΔV=le volume d'activation.
Vm=volume molaire du verre.
γ =énergie de surface.
ρ=rayon de courbure à l'extrémité de la fissure.

Cette équation montre que, si les contraintes appliquées sont faibles, l'attaque est uniforme sur les surfaces de fracture, ce qui conduit à augmenter le rayon de courbure ρ de la pointe de fissure (émoussage).

Par contre, si on augmente la contrainte on aura une attaque chimique plus importante là où les contraintes sont les plus élevées. Dans ce cas la pointe de fissure devient de plus en plus aiguë.

1.2.3.2 Approche de Michalske

Michalske s'intéresse tout particulièrement à l'interaction entre les molécules corrosives et le réseau constitué des tétraèdres de silice. Il étudie d'une manière énergétique la réaction d'hydrolyse d'une liaison oxygène silicium (cf. figure 1.14).

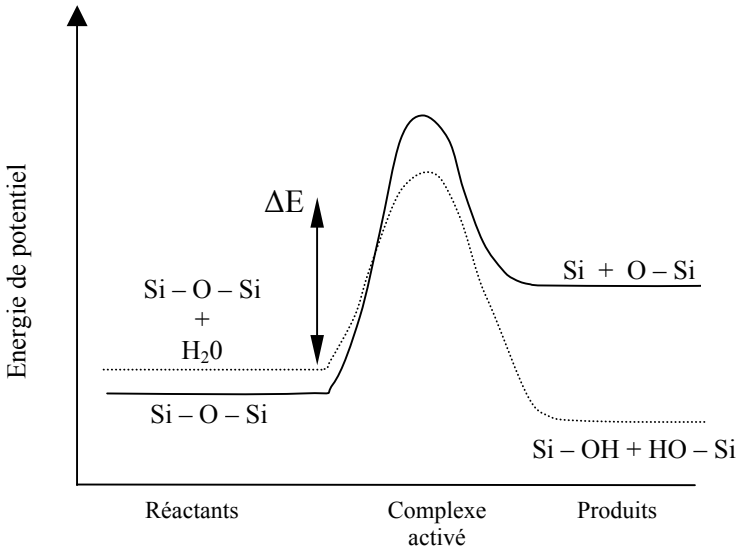


Fig. 1.14 – Représentation de la réaction liée à la rupture d'une liaison dans de la silice. La ligne pleine correspond à une rupture dans le vide et la ligne en pointillé nécessite la présence de molécule d'eau. D'après [23].

Pour briser une liaison Si-O, la barrière énergétique ΔE est plus importante dans le vide qu'en présence de molécule d'eau [23]. Ceci s'explique par un mécanisme d'adsortion d'eau sur les groupes Si-O-Si, ces derniers étant étirés par les contraintes mécaniques. On aura donc une molécule d'eau qui hydrolysera la liaison Si-O-Si et formera un groupe silanol Si-OH + HO-Si .

De plus il montre que la taille de la molécule corrosive peut être un facteur limitant. Il faut que cette molécule puisse atteindre le front de fissure [24].

1.2.3.3 Influence du taux d'humidité sur la vitesse de propagation

Afin de définir la notion de corrosion sous contrainte, observons dans un premier temps l'influence du taux d'humidité sur la vitesse de propagation d'une fissure. Les travaux de Wiederhorn [21] ont montré un décalage vers des vitesses supérieures lorsque le taux d'humidité augmente (cf. figure 1.15).

En haussant le pourcentage d'humidité relative, la densité de molécules d'eau par unité de volume augmente et de ce fait, la probabilité de trouver une molécule d'eau en tête de fissure est accrue. L'avancée du front de fissure en est donc accélérée.

Dans le diagramme en échelle semi-logarithmique, les courbes décrivant le régime I sont linéaires et de même pente. Ceci s'explique par le fait que cette pente est liée à la nature chimique des liaisons du réseau vitreux.

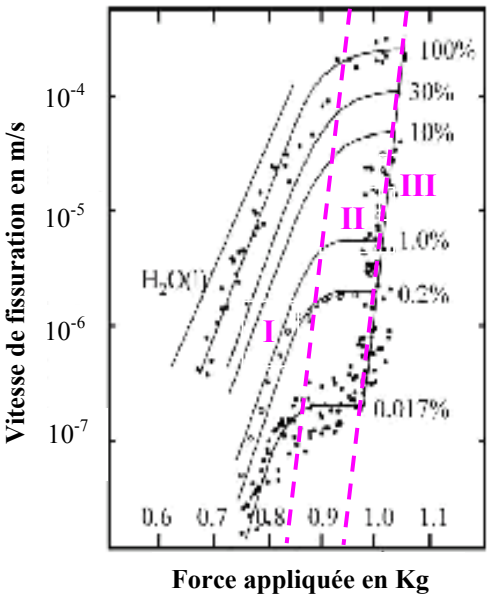


Fig. 1.15 – Influence de l'accroissement du pourcentage du taux d'humidité sur la vitesse de propagation de la fissure dans un verre SiO_2-Na_2O-CaO. D'après [21]

Cette dépendance exponentielle de la courbe décrivant la région I ainsi que le décalage constaté lors de la variation de la concentration de molécules d'eau sont en parfait accord avec la théorie de Charles-Hillig [22]. Nous voyons donc le rôle essentiel que jouent les molécules d'eau dans le cas d'une vitesse de fissuration inférieure au mm/s.

1.2.3.4 Influence de la température

Wiederhorn [25] constate également une augmentation de la vitesse de fissuration lorsqu'on plonge un échantillon dans de l'eau liquide et lorsqu'on augmente la température du bain. Comme pour le taux d'humidité, les courbes sont parallèles. Ces travaux montrent également, pour des verres de type silico sodocalicique, qu'en augmentant de la température le passage de la région I à la région 0 s'opère pour des vitesses plus importantes.

A partir de ces données montrant l'influence de la température, la vitesse de fissuration en région I peut être ajustée à l'aide de l'équation suivante :

$$v = v_0 \, e^{[(-E^* + bK_I) / RT]} \qquad (20)$$

E* étant l'énergie d'activation apparente pour une contrainte nulle et qui varie pour les verres d'oxydes entre 0,1056 MJ/mol et 0,139 MJ/mol.

b est une constante modulant le facteur d'intensité des contraintes, elle varie entre 0,11 et 0,216.

En règle générale, dans la pratique, une simplification de l'équation précédente est utilisée pour décrire le régime I :

$$v = A K_I^n \quad (21)$$

A et n sont des constantes définies expérimentalement. n est appelé facteur de susceptibilité chimique.

1.2.3.5 Influence de la composition

L'effet de la composition d'un verre pour le régime de corrosion sous contrainte est complexe (cf. figure 1.16).

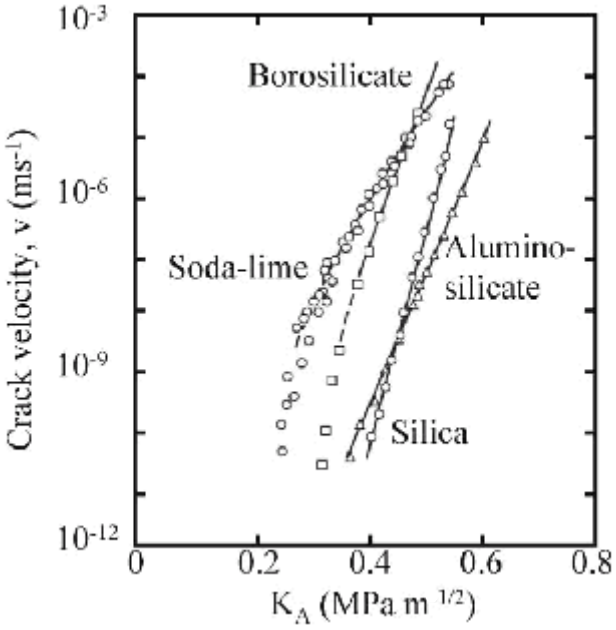


Fig. 1.16 – Influence de la composition du verre sur les vitesses de fissuration. Le mécanisme de fissuration dépend de la composition chimique du verre. D'après [25]

Pour les verres de type « float glass » et borosilicate les courbes suivent un comportement exponentiel pour une vitesse $v > 10^{-7}$ m.s^{-1}. En deçà, la vitesse décroît très rapidement (régime 0). Les verres de type aluminosilicate et silice pure, ne semblent pas posséder de « seuil » en contrainte à partir duquel la vitesse décroît très rapidement. Peut être en existe-t-il un, cependant il sera difficile à mettre en évidence avec des mesures utilisant des techniques macroscopiques ou microscopiques.

1.3 Conclusion

Nous venons de définir le verre, en décrivant ses conditions d'obtention, sa structures ainsi que le rôle joué par les différents éléments chimiques qui le compose.

Les mécanismes de rupture fragile ont ensuite été abordés. Dans le cas du verre nous avons décrit les différents régimes de vitesses de fissuration. Le régime de corrosion sous contrainte nous intéresse plus particulièrement. Il est caractérisé par une très faible vitesse de propagation de fissure (10^{-6} à 10^{-12} $m.s^{-1}$ voir encore plus faible) et le rôle essentiel des agents corrosifs (en règle générale des molécules d'eau).

Du fait de ces faibles vitesses, ce régime est difficile à étudier de manière expérimentale, il faut être capable de mesurer une très faible vitesse de propagation. Une meilleure caractérisation d'un tel phénomène physique pourrait permettre d'améliorer la résistance mécanique de ce matériau.

En développant un système expérimental performant, que nous allons décrire dans le chapitre suivant, nous avons essayé d'analyser le comportement du verre, à l'échelle nanométrique, lorsque celui-ci est soumis à un phénomène de corrosion sous contrainte.

Chapitre 2

Approche expérimentale

2 Approche expérimentale

2.1 Objectifs

Nous venons de voir, à la fin du chapitre précédent, l'intérêt qu'il y a à caractériser le comportement d'une fracture dans un régime de propagation subcritique. Afin d'étudier le domaine des très basses vitesses, on a le choix entre deux types d'expériences. Le premier consiste à suivre la fissure à l'aide de techniques usuelles (microscope optique ou projection de lumière au travers d'un échantillon afin de suivre sur un écran la progression de la fissure) pendant un temps très long, tandis que le deuxième type d'expérience propose de caractériser la fissure en augmentant la résolution spatiale des images acquises, diminuant ainsi les temps de pose. Par exemple, avec un microscope optique, pour mesurer une vitesse de propagation de 10^{-9} m/s, il faut attendre plus d'une heure et vingt minutes entre deux relevés successifs de longueur de fissure à cause de sa faible résolution spatiale. Avec un microscope à force atomique, par contre, on mesure une telle vitesse en une minute.

Au cours de ce travail de thèse nous allons principalement utiliser le principe du deuxième type d'expérience. L'utilisation d'un microscope à force atomique qui, de par sa très haute résolution spatiale, nous permet d'appréhender le matériau aux échelles caractéristiques des hétérogénéités de quelques nanomètres (ou en deçà) à la dizaine de micromètres, est une idée récente [26-28]. De plus l'utilisation d'un montage nous permettant, via une platine d'application des contraintes, de contrôler la vitesse de propagation de la fissure est d'un intérêt capital pour atteindre rapidement de faibles vitesses de propagation. A tout ceci s'ajoutent un dispositif interférométrique qui nous permet de connaître avec précision la longueur de la fissure (donnée indispensable pour mesurer le facteur d'intensité des contraintes) ainsi qu'un contrôle de l'atmosphère de travail. Nous avons donc à notre disposition un banc expérimental nous permettant de suivre *in situ* et en temps réel la tête de fissure dans une large gamme de vitesse de propagation.

L'objectif de ce travail sera donc d'observer et d'analyser par des traitements d'images adéquats le comportement de divers matériaux vitreux vis à vis de la fissuration à très basse vitesses.

2.2 Le Microscope à Force Atomique (AFM)

2.2.1 Introduction

Le microscope à force atomique fait partie de la jeune famille des microscopes à champ proche également appelée famille des microscopes à sonde locale. C'est en 1981 que le premier appareil de cette gamme, le Microscope à Effet Tunnel (MET ou STM en anglais) fut mis au point. G. Bining et H. Rohrer eurent le prix Nobel pour cette invention [29-31]. Ils observèrent le courant tunnel entre une surface conductrice et une fine pointe en métal (effet tunnel). Le courant tunnel constitue l'interaction de champ proche et l'image est obtenue en enregistrant les déplacements de la pointe lorsqu'on maintient un courant constant pendant le balayage. Pour la première fois il fut possible de rendre visibles individuellement dans l'espace réel des atomes sur une surface quasi-plane.

Le STM, par définition, peut seulement imager des surfaces conductrices ce qui limite son application aux métaux et aux semi-conducteurs. L'avènement du microscope à force atomique (MFA ou AFM en anglais), développé en 1985 par Bining, Quate et Gerbe, permit d'élargir aux matériaux non conducteurs l'imagerie atomique [32]. Comme pour le STM, une pointe très fine est approchée de la surface à analyser, mais plutôt que d'appliquer une différence de potentiel et de mesurer le courant tunnel, la force entre la pointe et la surface est mesurée.

On cherche à mesurer l'interaction s'exerçant entre deux corps en fonction de leur distance de séparation. Les travaux de Tabor et Israelachvili [33], concernant la mesure des forces intermoléculaires, sont à la base du principe de fonctionnement de l'AFM. On peut dans une première approximation assimiler le système levier-pointe à un système masse-ressort. Il est donc facile de modéliser l'interaction pointe surface. De part cette relative simplicité et de ses performances, l'AFM connaît un grand succès auprès de la communauté scientifique. Dans ce chapitre, nous allons commenter succinctement les caractéristiques du microscope à force atomique utilisé.

2.2.2 Principaux constituants d'un AFM

Le microscope à force atomique sur lequel nous avons réalisé ces travaux de recherche est un D 3100 Scanning probe microscope fabriqué par Digital Instruments-Veeco. L'AFM est couplé à un microscope optique qui permet de réaliser les mises au point mais aussi et surtout, un suivi microscopique des phénomènes apparaissant sur l'échantillon. Le principe

est relativement simple. Une pointe sonde est positionnée sur un microlevier-lame de ressort. Lorsque celle-ci est approchée au voisinage d'une surface, une force va alors s'appliquer au microlevier et le faire se courber. La déflexion est alors proportionnelle à la force appliquée.

2.2.2.1 Levier-Pointe

Pour mesurer les interactions entre une surface et quelques atomes, on utilise une petite poutre, appelée levier (*cantilever* en anglais), encastrée à un côté et comportant une pointe à l'autre extrémité. Les leviers font typiquement quelques centaines de micromètres de long et quelques micromètres de large et d'épaisseur. Les pointes ont une hauteur de quelques micromètres mais seul l'apex, d'une dimension de quelques dizaines de nanomètres, interagit avec l'échantillon à analyser. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé des pointes en silicium de type Olympus (référence : OMCL-AC160TS-W ; cf. figure 2.1). Le levier fait 160 µm de long pour 50 µm de large. Sa fréquence de résonance est située aux alentours de 300 kHz et la constante de raideur est d'environ 40 N/m. Il est encastré sur un support de 3,4 mm de long, 1,6 mm de large et 0,3 mm d'épaisseur.

La pointe est située au bout du levier (cf. figure 2.2) et est constituée d'un mono-cristal de silicium de forme tétraédrique pointu. Sa hauteur est comprise entre 7 et 15 µm, son rayon est inférieur à 10 nm et elle est inclinée d'un angle inférieur à 35° par rapport au levier. La présence de cet angle impose un angle de direction de balayage préférentiel (cf. figure 2.3). En effet la forme du bout de la pointe déterminera le profil de la ligne de balayage. Lorsque le dispositif, constitué par la pointe, le levier et le support où ce dernier est encastré, est attaché à l'AFM, il se trouve incliné d'un angle de 10° par rapport à l'horizontale (cf. figure 2.3 coupe B-B'). Donc en présence de relief sur la surface, on obtiendra une erreur minimum pour un sens de balayage selon l'axe du levier. En revanche, le balayage selon l'axe perpendiculaire à l'axe du levier, donne lieu à un artefact de géométrie légèrement plus important que dans le cas précédent. Il est préférable d'utiliser ces pointes pour un balayage selon l'axe du levier (ligne de coupe B-B', angle de direction de balayage égal à 0°) car on limite ainsi les artefacts dus à la géométrie de la pointe. De plus, ces pointes ont un faible rayon de courbure et sont relativement dures pour un prix raisonnable.

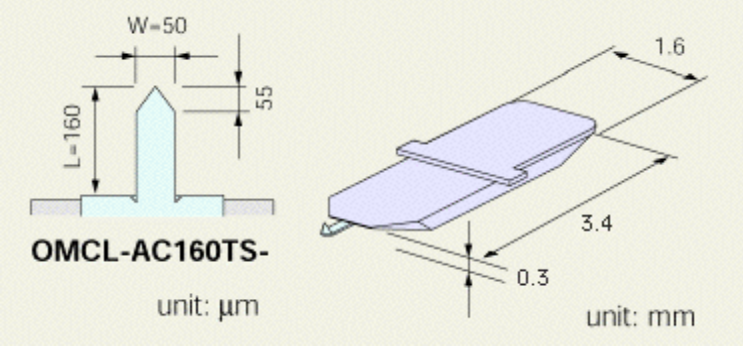


Fig. 2.1 – Caractéristique géométrique du levier en silicium et de son support utilisé au cours de cette étude.

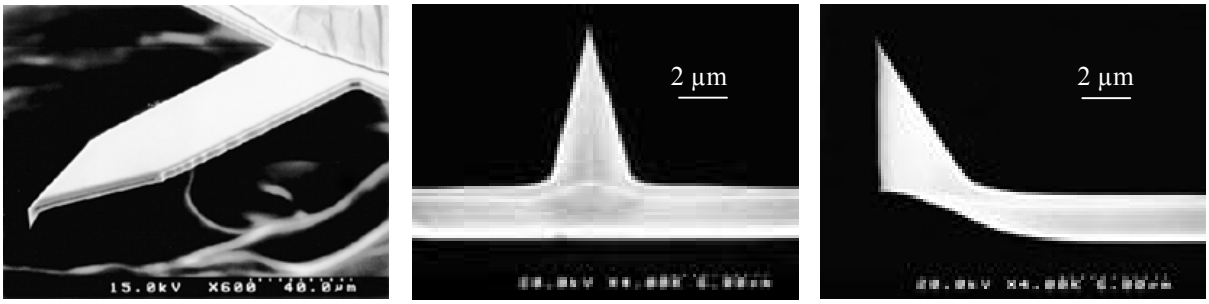


Fig. 2.2 – Images MEB du levier et de la pointe de forme tétraédrique. L'image de gauche représente le levier avec à son extrémité gauche, la pointe qui va servir à imager nos surfaces. L'image du centre représente une vue de face de la pointe (selon l'axe principal du levier) et l'image de droite, une vue de profil où l'on voit l'angle de 35° que fait la pointe avec le levier.

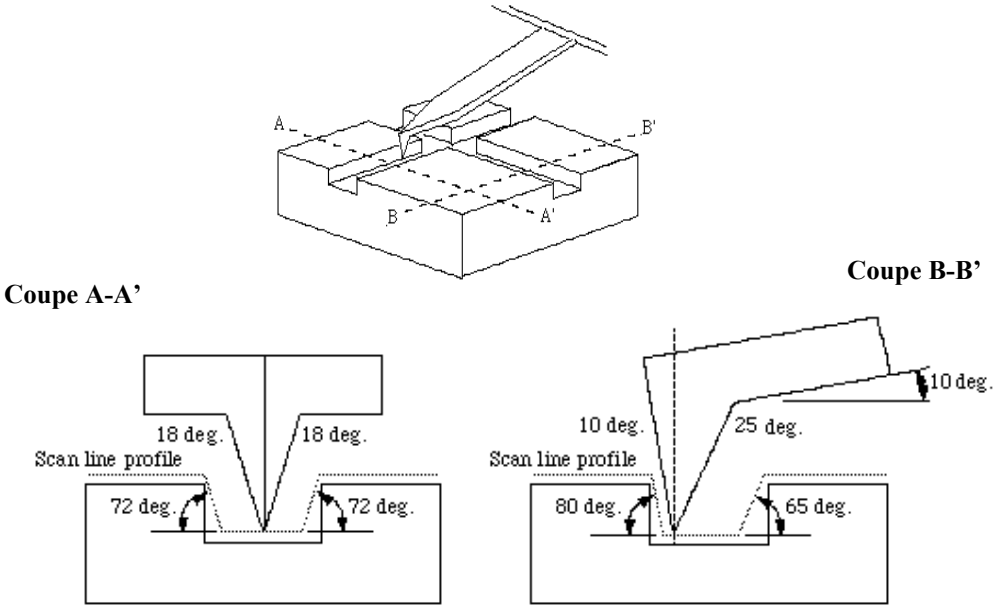


Fig. 2.3 – Mise en évidence de l'influence de l'angle de direction de balayage. La coupe A-A' correspond à un angle de balayage de 90°. La coupe B-B' correspond à un angle de balayage de 0°. Dans notre étude, la fissure se propageant selon la direction B-B', nous utiliserons un angle de balayage de 90° afin d'éviter que la pointe se coince à l'intérieur de la fracture, endommageant ainsi la géométrie de l'apex.

D'autre part, au cours de ce travail nous allons imager une fissure pratiquement rectiligne. Le dispositif mis en place nous impose une fissure se propageant selon l'axe du levier (cf. figure 2.3 coupe B-B'). Si on balaie avec un angle de direction de balayage nul (minimisation des artefacts) on abîme la pointe car celle-ci risque de pénétrer à l'intérieur de la fissure. Tout au long de cette étude nous présenterons donc des images réalisées avec un angle de balayage à 90° (cf. 2.3 coupe A-A'). Cela nous permet de balayer perpendiculairement à la fissure, minimisant ainsi l'usure de la pointe.

2.2.2.2 Photodiode

Afin de connaître la position relative du levier on utilise un faisceau laser dirigé vers celui-ci qui réfléchit le rayon incident sur un système de photodiodes à 2 ou 4 cadrans. Pour les photodiodes 2 cadrans, la différence des tensions délivrées par les photodiodes est proportionnelle à la déflexion angulaire du levier dans le plan de coupe B-B' (figure 2.3). Dans le cas de photodiodes 4 cadrans, en plus de la déflexion, on peut accéder aux mouvements de torsion du levier qui se produisent lorsque la pointe, par exemple, sera soumise à un phénomène de friction (cas du mode contact, cf. figure 2.4). Des variations d'angles d'inclinaisons du levier de l'ordre de 10^{-5} radians sont mesurables.

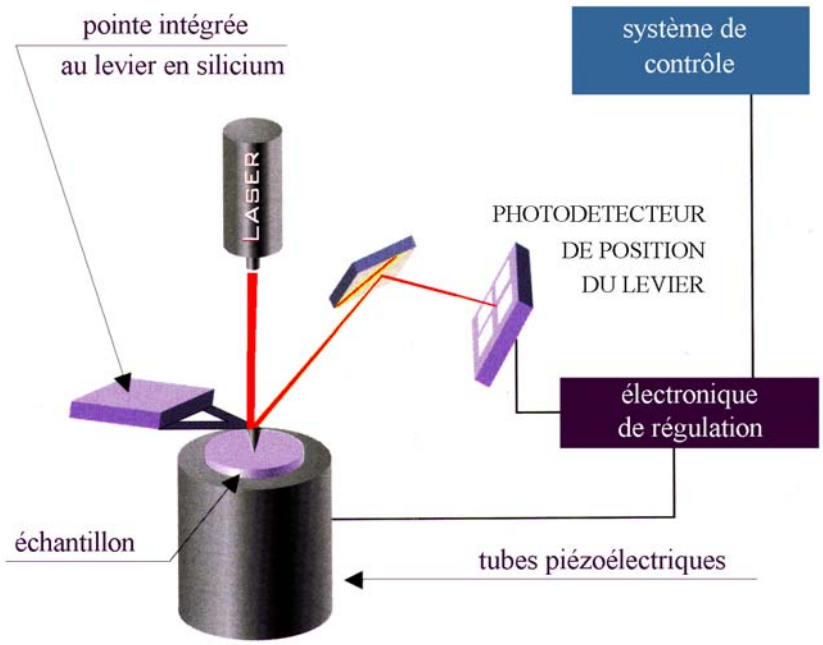


Fig. 2.4 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique. Un faisceau laser vient se réfléchir sur la partie supérieure de la pointe. Le rayon incident est envoyé via un miroir sur un photodétecteur à 4 cadrans.

2.2.2.3 Céramiques piézoélectriques

Le levier peut être déplacé dans les trois dimensions par rapport à l'échantillon fixe, à l'aide de tubes piézoélectriques dont la sensibilité est de l'ordre de 1 à 100nm/V. Les tensions de commande sont contrôlées avec une précision de l'ordre du millivolt, ce qui permet des déplacements avec une précision inférieure à l'angström selon l'axe perpendiculaire au plan de balayage et de l'ordre du nanomètre dans ce plan. Sur certains types de microscopes à force atomique c'est l'échantillon que l'on déplace sous la pointe fixe. Dans notre cas l'échantillon est fixe, c'est la pointe qui possède 3 degrés de liberté. Les principaux problèmes des tubes piézoélectriques résultent des phénomènes d'hystérésis liées à la non linéarité de la relation tension-déformation (cf. figure 2.5) et à la dérive généralement thermique. Les déviations à la linéarité sont d'autant plus importantes que les tensions appliquées sont élevées. Dans notre étude, ces problèmes se manifestent sous forme de dérives visualisables entre deux images consécutives. Afin de minimiser cet effet il convient d'augmenter ou de diminuer les offsets de manière progressive et de laisser acquérir quelques images afin de stabiliser le système avant d'interpréter les images obtenues.

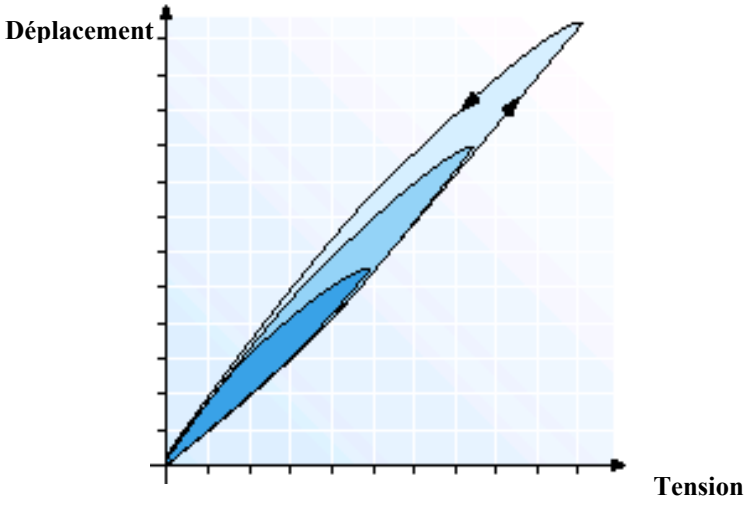


Fig. 2.5 – Courbes d'hystérésis de la relation tension déplacement pour des tubes piézoélectriques.

2.2.3 Les forces mises en jeu

Les forces qui s'exercent entre la pointe et la surface peuvent être de natures très variées (Van der Waals, électrostatiques, répulsion à courte distance…) (cf. figure 2.6). Elles dépendent, d'une part, de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon, mais aussi de la nature de la pointe et de l'échantillon. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire l'étude

de surfaces de verres d'oxydes sous atmosphère contrôlée, les forces principales mises en jeu sont :

Les forces attractives :

- Les forces de Van der Waals, dont l'ordre de grandeur est 1 à 20 nanoNewton, elles ont une portée de quelques dizaines de nanomètres.
- Les forces capillaires, dont l'ordre de grandeur est une centaine de nN et qui résultent de la présence d'eau ou d'autre substrat à la surface de l'échantillon. Après contact, un ménisque se forme et exerce entre la pointe et la surface une force attractive.
- Les forces électrostatiques (qui peuvent être également répulsives) dépendent de la polarité entre la pointe et l'échantillon.

Les forces répulsives :

- Elles correspondent aux forces coulombiennes de répulsion de courte portée et ne concernent qu'un petit nombre d'atomes à l'extrémité de la pointe. La présence de ces forces s'explique par l'impossibilité des nuages électroniques des atomes à s'interpénétrer.

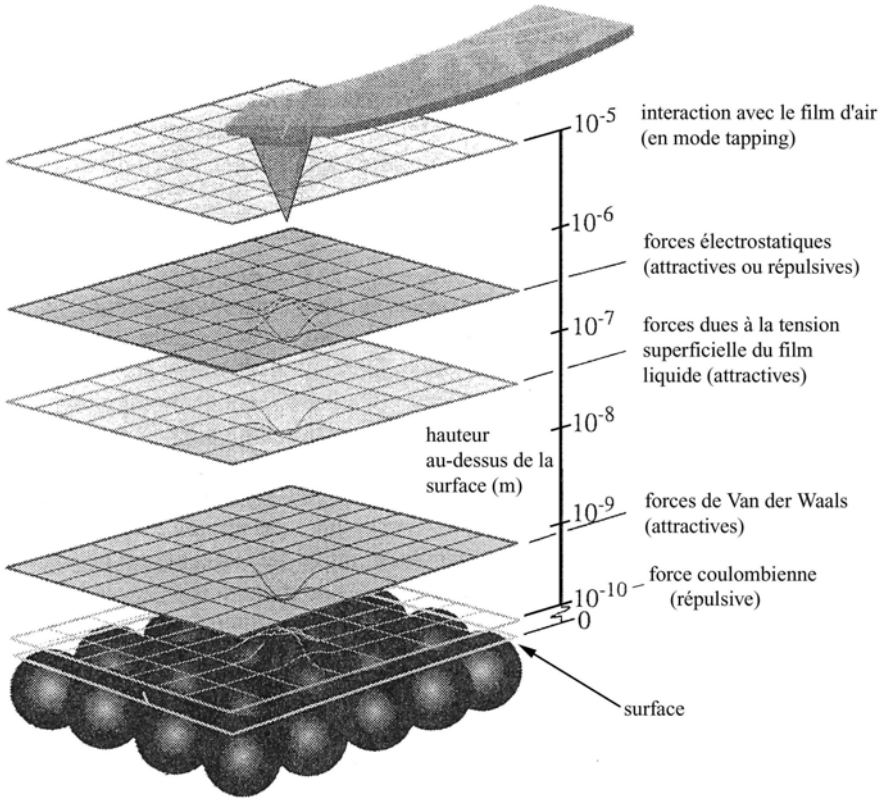


Fig. 2.6 – Schéma représentant les principales forces (attractives ou répulsives) mises en jeux et leurs distances d'action lorsqu'une pointe de microscope à force atomique s'approche d'une surface.

Il est important de noter que les forces mises en jeu dépendent aussi de la forme de la pointe, c'est-à-dire de la quantité d'atomes qui interagissent avec la surface.

2.2.4 Mode de fonctionnement

On peut réaliser des mesures selon deux grandes familles de mode de fonctionnement : statique et dynamique (cf. figure 2.7).

Dans le mode dit statique, la pointe est toujours en contact avec la surface et on mesure la déformation statique du levier (soit en déflexion pour le mode « contact », soit en torsion pour le mode « force latérale »). La position d'équilibre du levier est obtenue, en chaque point de la surface, quand la force de rappel liée à l'élasticité du levier est en équilibre avec la force d'interaction entre la pointe et la surface.

Dans le mode dit dynamique, on excite le levier par une oscillation sinusoïdale. Le comportement du levier peut être caractérisé par sa courbe de résonance qui relie l'amplitude d'oscillation du levier à la fréquence d'excitation. Le facteur de qualité mesure le rapport entre l'énergie stockée par période dans l'oscillateur et l'énergie qu'il est nécessaire de lui fournir pendant cette même période pour maintenir l'oscillation en régime stationnaire. Ainsi plus le facteur de qualité est grand, plus l'oscillateur sera sensible à de faibles variations de l'interaction entre la pointe et la surface lorsque celle-ci arrivera à proximité.

Si la pointe reste en contact avec la surface on est alors en configuration « modulation de force ». On mesure la variation de la fréquence de résonance du levier afin d'en déduire la raideur de contact du matériau analysé [34].

Si on fixe l'amplitude d'oscillation ainsi que la phase de l'oscillateur à $-\pi/2$, on travaille alors en modulation de fréquence (FM-AFM). On mesure deux termes :

- l'amplitude d'excitation qu'il est nécessaire de fournir pour maintenir constante l'amplitude d'oscillation (elle est uniquement fonction des pertes d'énergie de l'oscillateur).
- le déplacement de la fréquence de résonance qui dépend uniquement des interactions conservatives.

Si on fixe la fréquence d'excitation ainsi que l'amplitude d'excitation, on travaille en mode « modulation d'amplitude », communément appelé « tapping » (AM-AFM). On mesure également deux termes :

- les variations d'amplitude d'oscillation qui résulte des interactions entre l'oscillateur et l'échantillon, mais également de l'amortissement lié à cette interaction car la mesure est réalisée à une valeur d'excitation fixée.
- la variation de phase

Pour choisir le mode de fonctionnement le mieux adapté il faut d'abord savoir ce que l'on veut imager.

Dans notre cas ce seront des surfaces relativement planes (rugosité quadratique moyenne ou RMS ≈ 0,2 nm), présentant certaines hétérogénéités, à l'échelle nanométrique (voir micrométrique) et surtout une fine dépression au milieu de cette surface (fissure).

Premièrement, il faut choisir si nous allons travailler en mode statique ou dynamique. Nos expériences pouvant durer plus d'un mois, en limitant les changements de pointe, le mode statique nous a semblé inadapté. En effet la pointe risque d'être endommagée rapidement à cause des bords saillants des lèvres de la fissure. Le mode dynamique nous a donc semblé le mieux adapté.

Maintenant, il nous faut choisir entre le fonctionnement en modulation de fréquence (FM-AFM) ou en modulation d'amplitude (AM-AFM). D'un point de vue purement technique la réponse de l'oscillateur FM-AFM est la plus simple, car le déplacement de la fréquence et le coefficient d'amortissement (défini à partir de l'amplitude d'excitation fournie au système et l'amplitude d'oscillation du levier) constituent des mesures directes et séparées des interactions conservatives et des pertes d'énergies. Il n'y a pas d'ambiguïté sur le traitement. De plus, le fonctionnement FM-AFM a une telle sensibilité qu'on peut contrôler la distance pointe-surface à quelques picomètres (une variation de fréquence de quelques Hertz correspond à une variation d'une dizaine de picomètres). Une telle sensibilité en fait un outil de choix pour imager les structures atomiques des matériaux isolants. Cependant, d'un point de vue pratique, pour réaliser des images de surface avec le mode FM-AFM, les conditions sont beaucoup trop drastiques. Dès lors que les interactions attractives pointe/surface seront suffisamment grandes au regard des propriétés viscoélastiques de l'échantillon, il sera impossible d'imager la surface. C'est pourquoi nous avons utilisé tout au long de ce travail le mode AM-AFM. Bien qu'il soit difficile d'interpréter quantitativement les mesures fournies

par un tel mode de fonctionnement, il est néanmoins le mieux adapté à nos conditions expérimentales.

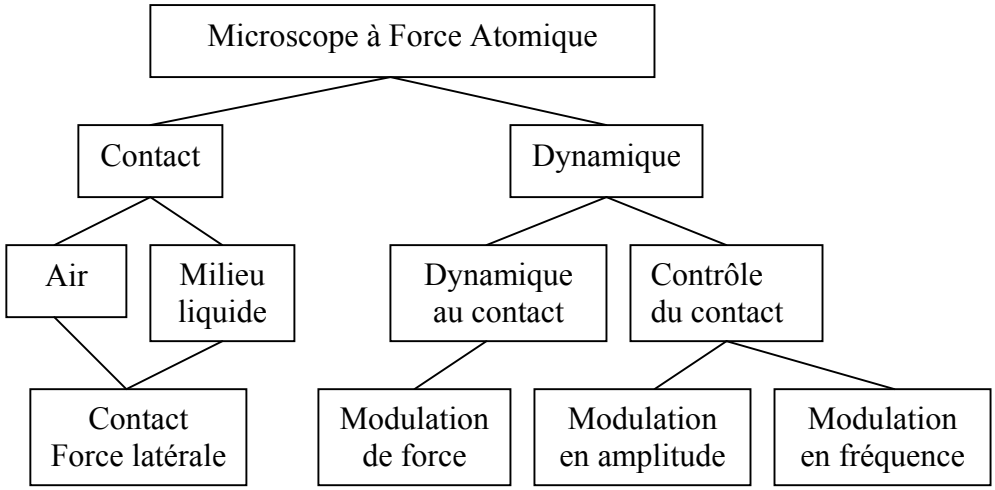


Fig. 2.7 – Graphique mettant en évidence les différents modes de fonction d'un Microscope à Force Atomique.

2.2.5 Principaux types d'imagerie en mode contact intermittent.

2.2.5.1 Image de hauteur

Dans le mode « tapping » nous venons de voir que nous allons travailler avec la méthode où les deux paramètres fixés sont : la fréquence d'oscillation de l'excitation et son amplitude. Lors du balayage de la surface le système électronique de pilotage va chercher à garder constante l'amplitude d'oscillation du levier. Lorsque le système détecte une variation dans l'amplitude (relief présent sur la surface), une boucle de contre réaction agit sur la céramique piézo-électrique relative à l'axe z afin de récupérer la valeur de la consigne de l'amplitude d'oscillation fixée. La valeur du déplacement vertical engendré par la dilatation ou la contraction de la céramique piézo-électrique permet d'obtenir la variation de hauteur du relief présent sur la surface. Cette prise de données effectuée en chaque point sondé par la pointe lors du balayage de la surface, permet de donner l'image de hauteur de la surface réelle étudiée. La résolution verticale de ces images est de l'ordre de 0,1 nm.

2.2.5.2 Image de phase

Le mode Contact Intermittent permet de mettre en évidence des variations du déphasage entre le signal de l'oscillation excitatrice et le signal d'oscillation du levier mesuré

(cf. figure 2.8). Ces variations de phase procurent des informations extrêmement intéressantes sur la nature du matériau en surface à l'échelle nanométrique rarement atteintes par d'autres techniques que celle de la microscopie à champ proche.

L'imagerie de phase va beaucoup plus loin que la simple cartographie de surface. On peut la définir comme étant une image de l'énergie dissipée par le système pointe-échantillon. Elle dépend des variations de viscoélasticité et des différences d'adhésion du couple pointe-échantillon.

La caractérisation d'un tel signal dépend également des conditions d'expérimentation, c'est-à-dire en fonction de l'amplitude d'oscillation libre et de la réduction de cette amplitude. Il convient d'être prudent quant à l'interprétation quantitative de telles images.

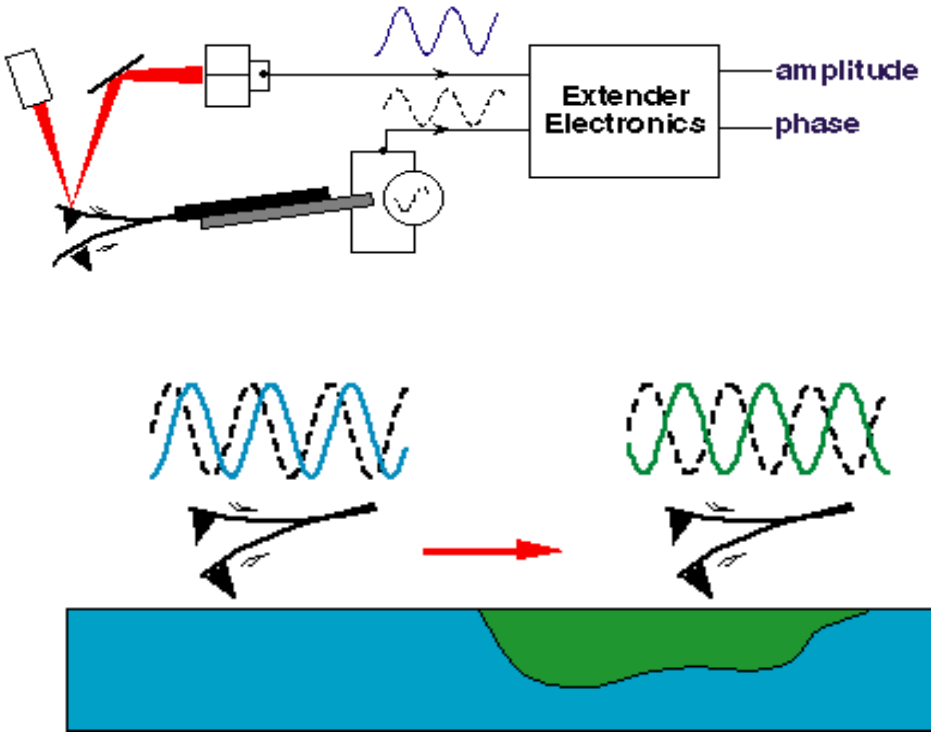


Fig. 2.8 – Schématisation de l'imagerie de phase. Le graphique du haut montre qu'un système électronique compare la mesure du signal d'oscillation du système levier-pointe (trait plein) avec le signal sinusoïdal contrôlant l'oscillation du système levier-pointe. Le schéma du bas montre que lorsqu'on a une surface plane (donc pas de variations d'amplitude), un déphasage apparaît lorsque la pointe passe, par exemple, d'un type de matériau à propriétés viscoélastiques données à un autre. On visualise grâce au signal de phase la dissipation d'énergie du levier.

2.2.5.3 Image d'amplitude

Ce type d'image, même s'il n'apporte pas en soit d'informations fines sur les propriétés physiques du matériau étudié, est en revanche très utile pour l'optimisation des réglages des

nombreux paramètres liés à l'acquisition d'images AFM. L'image d'amplitude correspond à la différence d'amplitude d'oscillation mesurée entre l'amplitude d'oscillation de consigne et l'amplitude d'oscillation détectée. On l'appelle également signal d'erreur. Afin d'obtenir l'image la plus représentative de la surface balayée il convient de minimiser le bruit mesuré sur cette image. En jouant sur les paramètres disponibles (gain des boucles de contre réaction, vitesse de balayage…) on essaye d'optimiser au mieux l'allure de ce signal.

2.2.5.4 Courbe de force (également appelée courbe d'approche-retrait)

Le principe des courbes d'approche-retrait en mode « tapping » consiste à arrêter le balayage en se positionnant à un endroit précis sur la surface. La pointe est située à une certaine distance au-dessus de la surface. Elle oscille à sa fréquence de consigne avec une certaine amplitude A. On descend progressivement la pointe tout en mesurant l'amplitude d'oscillation. Lorsqu'on est suffisamment proche de la surface on constate une réduction de l'amplitude d'oscillation. Puis, on entre en contact avec la surface. On détecte ce contact en observant le signal de phase qui varie de manière caractéristique.
Après avoir réalisé cette approche, la pointe est retirée progressivement. L'amplitude d'oscillation augmente pour atteindre sa valeur d'origine.

2.3 L'initiation de la fissure

2.3.1 Montage DCDC

La méthode d'application de la contrainte choisie est connue sous le nom de Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) [35] mise au point par Janssen en 1974. Elle nécessite un échantillon de forme parallélépipédique à bases carrées, de dimensions 40mm * 4mm * 4mm, percé d'un trou débouchant, de 1 mm de diamètre, au centre d'une des faces de 4 mm * 40 mm.

Lorsque l'on applique une contrainte de compression uniforme sur les bases de l'échantillon, le trou agit comme un défaut et concentre les contraintes. Il est possible de montrer que, localement, dans le plan de symétrie de l'échantillon contenant l'axe du trou, les contraintes appliquées sont en tension dans la direction perpendiculaire à ce plan.

Ces contraintes de traction initient deux fissures symétriques de part et d'autre du trou, selon le mode ouvrant I. Ces fissures se propagent alors dans le plan de symétrie de l'échantillon contenant l'axe du trou.

Pour cette géométrie d'échantillon, il est possible de calculer la relation qui permet de déterminer le facteur d'intensité des contraintes en fonction des paramètres géométriques de l'échantillon et de la longueur de la fissure. C'est le polynôme que nous dénommons « polynôme de Janssen » :

$$K_I = \sigma\,(a)^{1/2} / (0.375\,(c/a) + 2)$$

Ce polynôme est valable si et seulement si on a une longueur de fissure qui répond au critère suivant :

$$6 < (c/a) < 12$$

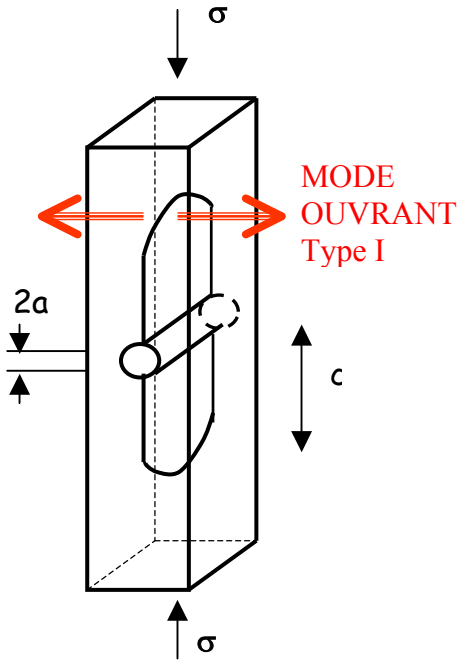


Fig. 2.9 – Schéma du dispositif Double Cleavage Drilled Compression (DCDC). σ représente la contrainte extérieure appliquée, *a* correspond au rayon du trou central débouchant et *c* à la longueur de fissure. L'application d'une contrainte sur les sections carrées de notre échantillon permet d'initier deux fissures symétriquement au trou central, celles-ci se propagent en mode ouvrant.

Les avantages d'un tel type de montage sont multiples :

- Il permet d'appliquer des contraintes extérieures en compression sur le verre (facilement réalisable expérimentalement) tout en étant en mode I en tête de fissure.
- Il y a auto-initialisation de la fissure lors de l'augmentation des contraintes.

- La propagation de la fissure est stable après une initiation instable de courte durée. En effet, d'après le polynôme de Janssen, plus la longueur de la fissure devient importante, plus le facteur d'intensité des contraintes devient *faible* et donc plus la vitesse de propagation de la fissure *diminue* pour un échantillon donné.
- L'encombrement géométrique est suffisamment faible ce qui nous permet de mettre un tel dispositif sous un AFM commercial.

2.3.2 Atmosphère contrôlée

L'atmosphère régnant autour de l'échantillon joue un rôle important sur les phénomènes de fracture et de corrosion du verre (cf. chapitre 1). Il est donc capital pour nous de pouvoir la contrôler. A cet effet a été mis en place un système de contrôle d'atmosphère.

Pour cela on utilise un système de piège à eau qu'on plonge dans un bain thermostaté. De l'azote pur et sec est envoyé au travers de ce piège à eau afin d'obtenir un taux d'humidité contrôlé. On peut également n'introduire que de l'azote sec afin de vidanger la boîte à gants. Celle-ci est en Plexiglas (cf. figure 2.10) de façon à pouvoir visualiser le bon déroulement de la manipulation. Elle possède un volume d'à peu près un mètre cube, elle repose sur le marbre où est posée la table anti-vibration supportant l'AFM.

Un système de poulies fixées au mur permet de la soulever. Dans un premier temps un système de potence fixée au châssis du système permettait de soulever la boîte à gants. Dans un souci de lutte contre les vibrations parasites nous avons éliminé la potence qui jouait le rôle de bras de levier amplifiant les vibrations parasites extérieures.

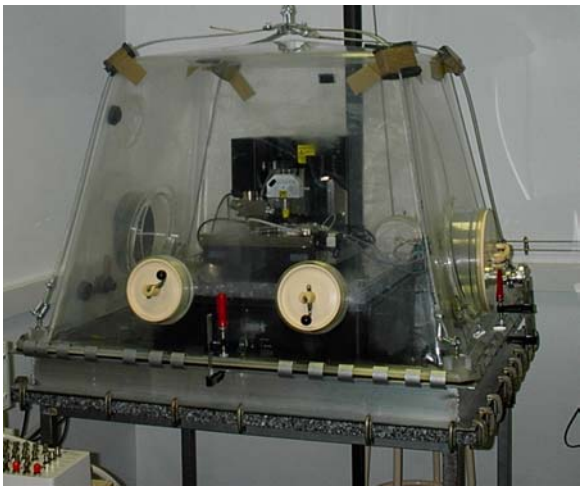


Fig. 2.10 – Photo de la boite à gants à l'intérieur de laquelle circule en permanence notre mélange d'azote et de vapeur d'eau. Grâce à ce dispositif on peut atteindre un taux d'humidité variant de 0% à 70% avec une précision de plus ou moins 2%.

Durant la manipulation, la boîte à gants est hermétiquement fermée de façon à pouvoir obtenir une atmosphère contrôlée. Enfin, un système de vannes à réglages fins permet de régler le flux d'arrivée de gaz. Ce flux est constant tout au long de la procédure expérimentale.

Nous utilisons de l'azote car il s'agit d'un gaz inerte qui n'interagit donc pas avec l'échantillon. Grâce à ce procédé, on peut faire varier le taux d'humidité dans l'enceinte de la boîte à gants (de 5% à 70%). Une sonde permet la mesure du taux d'humidité (± 2%). Un système contrôle la pression sous la cloche. Nous travaillons d'une expérience à l'autre en légère surpression (légèrement supérieure à la pression atmosphérique). Tout ceci est placé dans une salle climatisée à une température constante de 22°C.

2.3.3 Platine d'application des contraintes

Elle est constituée d'un moteur qui permet de déplacer par l'intermédiaire d'engrenages et d'une vis sans fin deux mâchoires entre lesquelles nous plaçons notre échantillon (cf. figure 2.11).

Afin de compenser les défauts de parallélisme entre les petites faces (4 mm * 4 mm) de nos échantillons ainsi que les défauts de parallélisme entre les deux mâchoires, nous avons introduit une liaison rotule (cf. figure 2.12). Une des mâchoires présente en son extrémité une bille en acier qui prend appui sur un parallélépipède métallique, lui-même en contact avec l'échantillon. Nous obtenons ainsi une répartition homogène des contraintes sur notre échantillon tout en évitant d'avoir un système hyperstatique.

Un logiciel élaboré au sein du laboratoire par Jean-Marc Fromental (assistant ingénieur maintenance environnement échantillon) permet de contrôler la vitesse de déplacement des mâchoires. Un capteur de force placé sur la platine mesure la charge appliquée à l'échantillon.

La platine d'application des contraintes repose sur un support platine qui est mobile, ce qui permet de recentrer la tête de fissure dans le champ d'étude. En effet, il est impératif, lorsque la fissure sort du champ d'investigation, de pouvoir déplacer l'échantillon afin de continuer à suivre la tête de fissure grâce à la caméra optique dans un premier temps, puis grâce au couple caméra optique/AFM dans un second temps. Lorsque l'on réalise un déplacement, un système d'électrovannes commande l'arrivée d'azote, ce qui surélève le support platine et évite donc tout frottement lors des déplacements par création d'un coussin d'air.

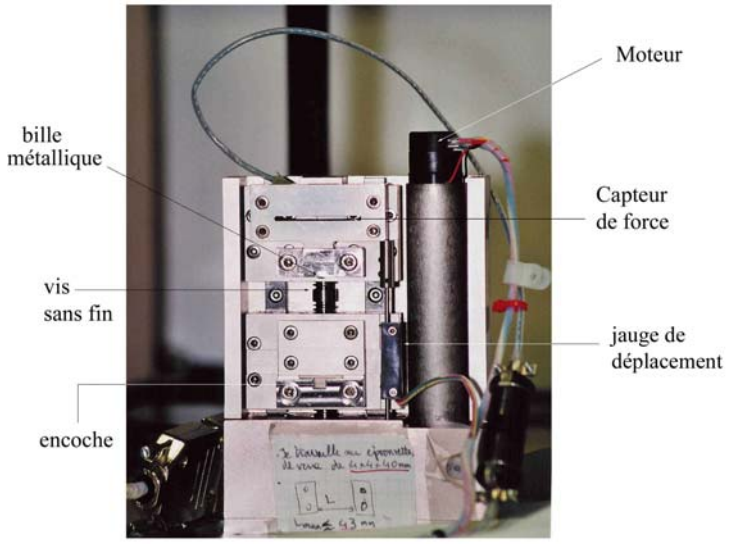


Fig. 2.11 – Platine d'application des contraintes. Elle est dotée d'un capteur de force et d'une jauge de déplacement. Les deux mors sont mis en mouvement par un moteur entraînant la rotation d'une vis sans fin.

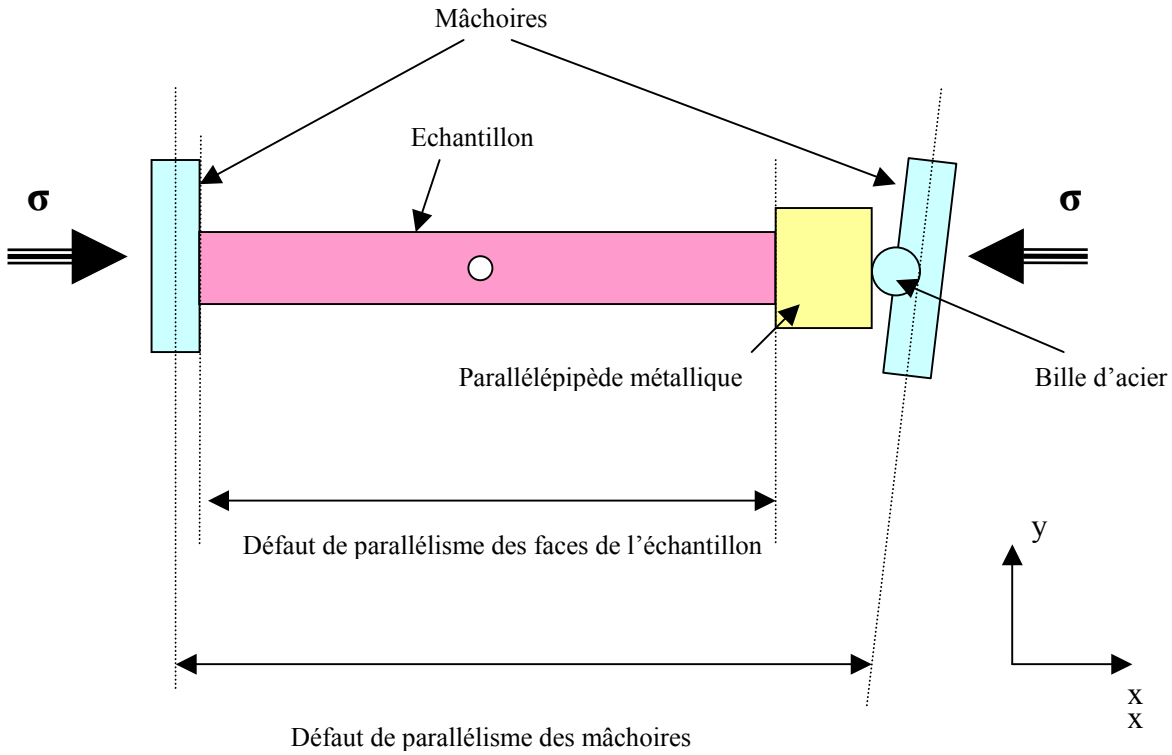


Fig. 2.12 – Montage de la platine d'application des contraintes. Dans un système de compression une liaison rotule permet d'éviter que le mécanisme soit hyperstatique. Le contact bille d'acier / parallélépipède métallique joue ce rôle.

2.3.4 Dispositif d'interférométrie

Les déplacements de la platine sont obtenus par deux moteurs pas à pas du système AFM (un pour l'axe x et l'autre pour l'axe y). Lorsqu'on impose un déplacement à la platine, par exemple 500 µm, on constate, par recoupement d'images fournies par la caméra optique, que le déplacement réel de la platine correspond à 480µm. Cette erreur sur le déplacement n'est pas régulière, elle varie en fonction de la distance à parcourir et de la vitesse à laquelle se fait le déplacement. De cette distance de déplacement, on en déduit la longueur de fissure qui est primordiale pour déterminer le facteur d'intensité des contraintes K_I. On a donc décidé d'éliminer cette source d'erreur en introduisant un dispositif nous permettant de mesurer de manière indépendante les déplacements de la platine.

Avec l'aide de Pierre Solignac (ingénieur électronicien), Guillaume Prévot (assistant ingénieur en instrumental) et Gilles Roudil (technicien conception d'instruments fabrication mécanique), on a mis en place un système dérivé de l'interféromètre de Michelson (cf. figure 2.13). Un faisceau laser est envoyé sur un miroir réflecteur qui dévie de 90 ° le faisceau. Un miroir séparateur permet d'obtenir deux faisceaux laser, un servira à la mesure sur l'axe x et l'autre à la mesure sur l'axe y. Pour ces deux mesures de déplacement (x et y) la démarche qui suit est identique.

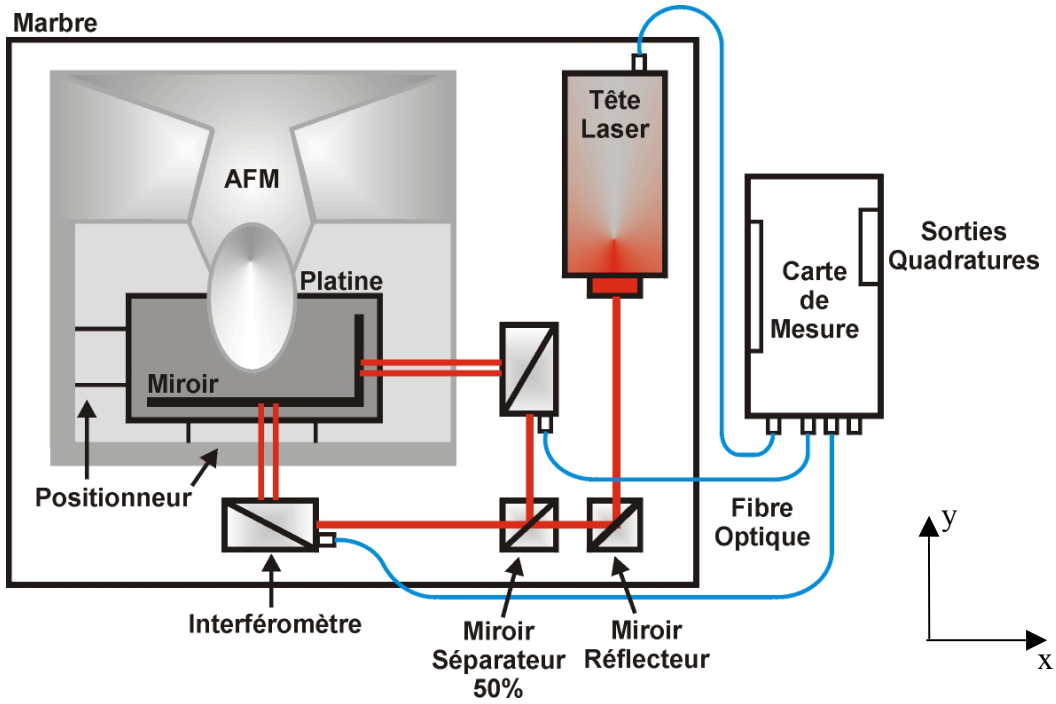


Fig. 2.13 – Schéma du dispositif d'interférométrie dérivé de l'interféromètre de Michelson. Grâce à ce dispositif on peut connaître le déplacement du système support-platine avec une précision de plus ou moins 10 nm.

La source de lumière est un laser hélium-néon soumis à un champ magnétique qui provoque par effet Zeeman une émission lumineuse sur deux fréquences f_1 et f_2. Une tension alternative à la fréquence f_2 - f_1 sert de référence. Seul le signal f_1 est envoyé sur le miroir mobile. Lors du déplacement de celui-ci on a modification de f_1 de $\pm\Delta f$ par effet Doppler. On obtient une tension à la fréquence f_2 - $f_1 \pm \Delta f$ que l'on compare au signal de référence. Une carte de mesure nous permet de déterminer la variation de fréquence qui est égale au produit de la vitesse de déplacement par le nombre de longueur d'onde. En intégrant la variation de fréquence au cours du temps on obtient un déplacement. Grâce à un logiciel, la position en x et en y de la platine peut être connue en temps réel. On obtient ainsi une précision de plus ou moins 10 nm sur chacun des deux axes horizontaux de déplacement.

2.3.5 Préparation des échantillons

Nous avons porté une attention toute particulière à chacune des étapes de préparation de nos échantillons. Tous les verres que nous avons utilisés sont des verres fabriqués par des industriels, garantissant ainsi une grande homogénéité de propriétés. Nous n'avons donc pas pu contrôler le procédé de fabrication.

Les échantillons de « float glass » sont issus de verres plats d'une épaisseur brute de fabrication voisine de 4 mm. Afin d'obtenir des parallélépipèdes de 4 mm * 4 mm * 40 mm, Bernard Delletre (opticien de précision du laboratoire de verre) a effectué une découpe de ces plaques de 4 mm d'épaisseur. Pour les autres échantillons (silice, aluminosilicate) la découpe a été faite dans un gros volume. Un polissage de précision a été réalisé en finissant avec de la poudre de diamant sur les 4 faces de 4 mm* 40 mm. Puis un trou a été percé au centre de la surface de 4 mm * 40 mm non-issue de la découpe préalablement décrite (pour le « float glass »). Ces échantillons sont stockés dans la pièce climatisée de la salle AFM.

Avant chaque début d'essai (un essai pouvant durer plus d'un mois), un protocole de préparation des surfaces des échantillons a été rigoureusement suivi :

Un premier nettoyage à l'alcool et ultra-sons est effectué.

Suivent alors des rinçages soigneux sous ultrasons avec une eau de très grande pureté (eau millipore).

On répète ensuite toute la procédure décrite dans le paragraphe précédant mais en remplaçant l'alcool par un nettoyant basique.

Puis muni de gants non poudrés, on frotte énergiquement les surfaces de notre échantillon avec un coton imbibé de la solution aqueuse de nettoyant basique et de carbonate

de calcium. On rince à l'eau millipore et on remet le tout dans le bain à ultra sons avec de l'eau millipore pendant 3 minutes. On rince une dernière fois et on place le tout dans le Becher rempli d'eau millipore.

Une minute après (le temps d'arriver dans la salle où se déroulent les expériences AFM), on sèche l'échantillon à l'aide d'un pistolet à pression d'azote pur. L'échantillon est alors rapidement placé entre les mâchoires de la platine d'applications des contraintes en imposant une précontrainte de 200N (afin de maintenir l'échantillon en position). On introduit alors la platine d'application des contraintes à l'intérieur de la boîte à gants et on commence immédiatement à purger l'atmosphère en envoyant un flux constant d'azote pur. Une fois que le taux d'humidité est quasi nul (typiquement 1 jour après), on utilise le piège à eau décrit paragraphe 2.3.2 pour obtenir le taux d'humidité souhaité. C'est alors qu'on peut initier notre fissure.

2.4 Traitement d'images

Une fois que la fissure est amorcée, son suivi commence. Pour cela nous utilisons d'une part les images acquises par le microscope optique et d'autre part, les images obtenues par microscopie à force atomique. Les premières nous permettent de mesurer des vitesses allant de 10^{-5} à 10^{-9} m/s alors que les images de l'AFM nous renseignent sur les phénomènes se produisant aux échelles nanométriques et nous permettent de mesurer des vitesses allant de 10^{-9} à 10^{-12} m/s et en-deçà.

2.4.1 Caméra Optique

2.4.1.1 Caractéristiques

Le microscope D3100 de Digital Instrument est fourni avec une caméra numérique de résolution 680 pixels * 510 pixels montée sur un microscope optique. Un zoom nous permet de varier le champ des surfaces examinées de 915 µm * 686 µm (Gros Grossissement *G.G.*) à 140 µm * 105 µm (Faible Grossissement *F.G.*). Le champ observé varie au cours des essais qui vont suivre. Nous utiliserons les deux types d'images suivantes :

- « *G.G.* » est utilisé en début d'expérience lorsqu'on initie la fissure. Ceci nous permet de mesurer des vitesses allant de 10^{-5} à 10^{-7} m/s.
- « *F.G.* » nous sert à mesurer des vitesses allant de 10^{-7} à 10^{-9} m/s. On l'utilise également afin de repérer la tête de fissure avant d'engager la pointe du microscope à force atomique.

Lorsqu'on acquiert des images avec le microscope à force atomique il est alors impossible de visualiser la fissure à l'aide du microscope optique car le levier de l'AFM cache la fissure.

2.4.1.2 Repérage de la tête de fissure

Typiquement, le signal brut mesuré en chaque point de l'image optique est codé en 8 bits. Les images présentent, pour une fissure allant de la gauche vers la droite, un trait sombre horizontal tel qu'on peut le voir sur l'image (a) de la figure 2.14. La mise au point est effectuée sur la surface de notre échantillon, le trait noir matérialise donc l'intersection de la fracture avec la surface libre de notre échantillon. L'éclairage est assuré par une fibre optique envoyant un faisceau de lumière dans le champ optique de la caméra. Il apparaît sur l'image des variations de contraste dues à la non uniformité d'éclairement de notre dispositif. On effectue une correction des inhomogénéités lumineuses en ajustant par un polynôme d'ordre 2 la ligne moyenne (calculée sur l'ensemble des lignes de l'image) qu'on retire ensuite à chacune des lignes (cf. figure 2.14 (b)), puis on effectue un lissage par filtrage gaussien (cf. figure 2.14 (c)). Afin d'optimiser la binarisation on réalise une image des gradients verticaux permettant de mettre en valeur la variation de contraste due à la présence de la fissure (cf. figure 2.14 (d)). S'en suit une binarisation et une érosion-dilatation des objets binarisés éliminant ainsi les petits artefacts (cf. figure 2.14 (e)). A partir de cette image on définit des critères de sélection (objet horizontal, partant du bord gauche de l'image….) afin de n'avoir qu'un objet binarisé sur l'image. On obtient ainsi l'objet « fracture » proprement dit (cf. figure 2.14 (f)). Il ne reste plus qu'à définir les coordonnées de la tête de fissure en relevant la position du pixel blanc le plus à droite de l'image (cf. figure 2.14 (g)).

La position en pixel de la tête de fissure étant connue, on réajuste en fonction de la taille du zoom la valeur en micromètres de la position de la tête de fissure par rapport au centre de l'image. Lors du traitement informatique on réalise, en parallèle, un film montrant, d'une croix rouge, pour chaque image traitée, la position calculée par ce programme de traitement d'images. On peut ainsi contrôler la validité des données obtenues.

2.4.1.3 Calcul de la vitesse en fonction du facteur d'intensité des contraintes.

Un logiciel d'acquisition nous permet d'enregistrer à la fréquence souhaitée les images fournies par la caméra optique. Lorsque la fissure avance rapidement on peut enregistrer les images jusqu'à une fréquence d'environ 20 Hz.

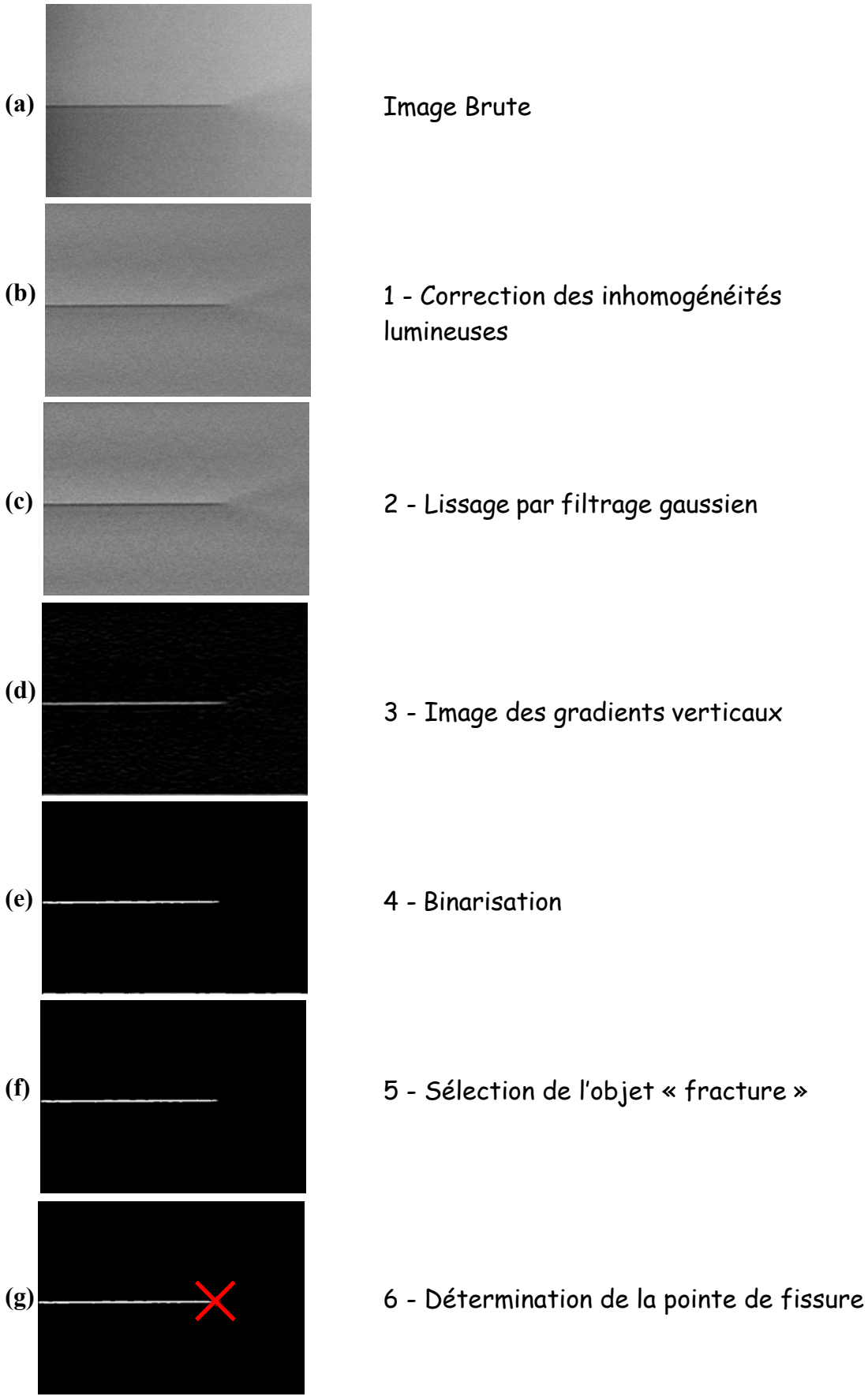


Fig. 2.14 – Traitement d'images nous permettant d'automatiser le calcul de vitesse d'avancée d'une fissure. On part d'une image brute (a) d'une taille de 140 µm * 105 µm codée en 8 Bit et on finit le traitement de l'image en repérant, sur un objet binarisé représentant la fissure, la position de la tête de fissure (g).

En plus des images optiques acquises on enregistre pour chacune d'entre elles un fichier texte dans lequel sont répertoriées toutes les informations utiles et nécessaires, c'est-à-dire : le temps d'acquisition de l'image (mois, jour, heure, minute, seconde, milliseconde), la position en micromètres par rapport au trou central de l'échantillon donnée par l'interféromètre et la valeur de la force mesuré par la platine d'application des contraintes.

A partir de ces données et de celles obtenues par le traitement des images, vu précédemment, on en déduit, d'une part, la vitesse de propagation de la fissure et, d'autre part, en utilisant le polynôme de Janssen, la valeur du facteur d'intensité des contraintes K_I.

2.4.2 Microscope à force atomique

La problématique du traitement des images obtenues par microscopie à force atomique est sensiblement la même que pour la caméra optique. Il nous faut relever la position de la tête de fissure sur l'image afin de déterminer la vitesse de propagation de fissure. La chose est relativement plus complexe ici car, contrairement au microscope optique, nous n'avons pas une image instantanée de la fissure. Comme il a été vu précédemment (cf. chapitre 2.2), l'acquisition d'une image se fait point par point (axe de balayage rapide), ligne après ligne (axe de balayage lent). De plus, l'imagerie par microscopie à force atomique est soumise à la dérive des céramiques piézo-électriques (cf. chapitre 2.2.2.3), élément à prendre en compte pour calculer la vitesse de propagation de la fissure.

2.4.2.1 Acquisition d'images

L'acquisition d'une image AFM comprend l'enregistrement d'une multitude de paramètres. Le fichier brut ainsi obtenu est constitué d'un bandeau de texte contenant les divers paramètres utilisés pour acquérir les différents types d'images (hauteur, phase, amplitude) ainsi que les matrices contenant les données relatives à chacun des points de mesure.

Si on observe la représentation d'une matrice relative à la hauteur on obtient l'image présentée à la figure 2.15. On constate que l'image n'est pas horizontale mais qu'elle présente une inclinaison (de l'ordre du degré) gênante pour l'interprétation. Cette inclinaison a plusieurs sources notamment le fait qu'il est difficile d'avoir une surface d'étude rigoureusement parallèle au plan de balayage de notre pointe.

Afin de pallier à ce problème, on détermine une ligne moyenne calculée à partir de l'image brute qu'on ajuste à l'aide d'un polynôme d'ordre 1, 2 ou 3 (suivant la largeur de

balayage). Plus la surface présentera des reliefs variés et accidentés, plus le degré du polynôme sera élevé. Ensuite on soustrait ce polynôme à chaque ligne de notre image brute (procédé « flatten »), ce qui nous permet d'avoir une image représentative de la surface réelle et sur laquelle on va pouvoir effectuer des traitements d'images. On peut aussi résoudre ce problème en supprimant un plan moyen. Dans notre cas nous avons toujours utilisé un « flatten » d'ordre 1 car notre surface est suffisamment plane.

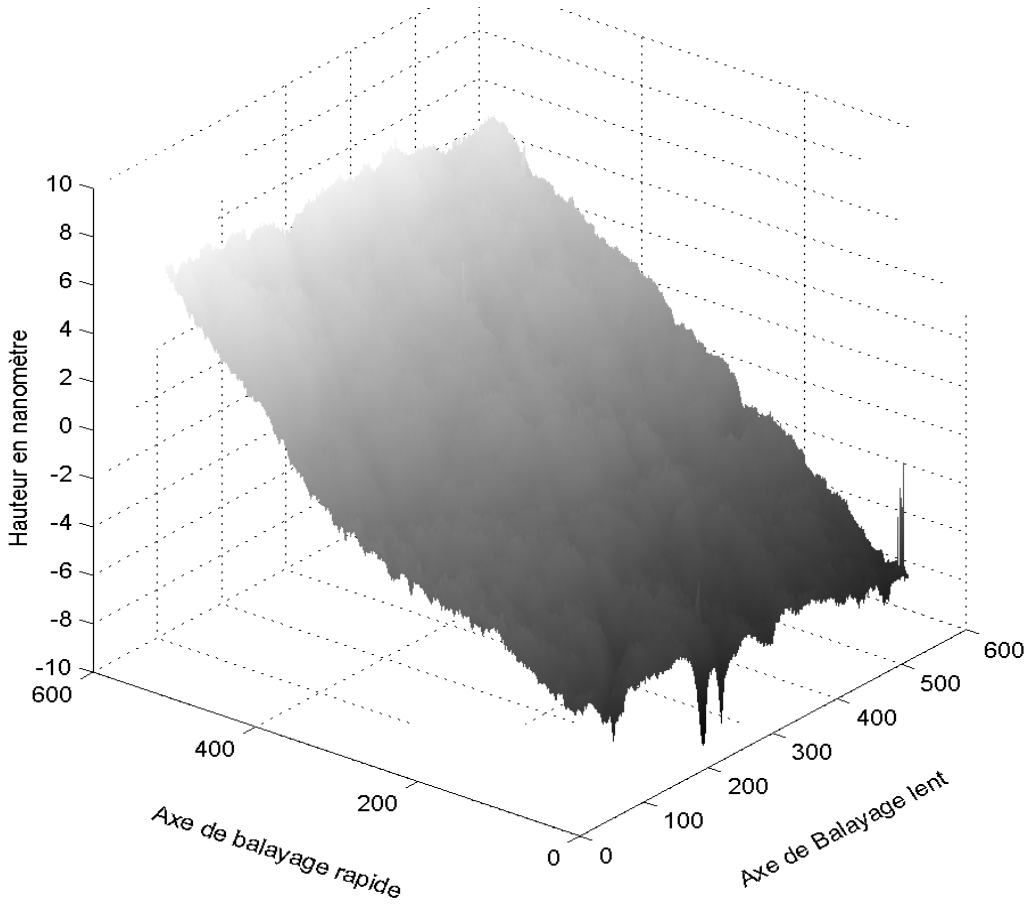


Fig. 2.15 – Image de hauteur n'ayant subi aucun traitement. Les axes de balayages rapide et lent sont gradués en pixels. On constate une inclinaison due en majeure partie à la différence de parallélisme entre le plan de balayage de la pointe et la surface de l'échantillon. On peut, ou soustraire un plan moyen, ou soustraire ligne à ligne un polynôme ajusté sur la valeur de la ligne moyenne.

2.4.2.2 Repérage de la tête de fissure

Une fois que nous avons effectué un « flatten » nous utilisons la même démarche que pour les images optiques. On détermine une valeur seuil, sur l'axe des hauteurs, qui va nous permettre de binariser l'image. Cette valeur va varier en fonction de la taille de l'image et du type de matériaux étudiés (rugosité). Un traitement d'érosion-dilatation est ensuite utilisé afin

d'éliminer les pixels uniques présents sur l'image. Maintenant on détermine l'objet fracture en établissant des critères (l'objet fracture doit toucher un bord de l'image, être plus long que large…). Enfin, on définit la tête de fissure comme étant le pixel de l'objet fracture le plus éloigné du bord de l'image (pour des surfaces balayées supérieures à 150 nm * 150 nm).

Connaissant la vitesse de balayage et la direction de balayage, on associe à la position de la tête de fissure un temps qui va nous permettre de calculer la vitesse.

2.4.2.3 Calcul de la dérive

Comme nous voulons déterminer une vitesse, il nous faut au moins deux images (A et B). Si le centre de l'image A est différent du centre de l'image B, sans qu'on ait imposé volontairement de déplacement, alors le calcul de la vitesse est erroné. Comme nous ne pouvons pas éliminer complètement cette dérive, nous allons donc la calculer pour la prendre en compte dans le calcul de vitesse. Pour cela on supprime le tiers central des images (où se situe la fracture) afin d'éliminer les modifications générées par l'avancée de la fissure. On obtient ainsi un tiers haut et un tiers bas pour l'image A et la même chose pour l'image B. Ensuite on calcule l'inter-corrélation entre le tiers haut de l'image A et le tiers haut de l'image B. Le décalage du sommet nous donne alors les valeurs de la dérive selon l'axe x et y. On répète l'opération pour la partie basse et on obtient des valeurs sensiblement égales. La moyenne de ces deux valeurs nous donne la dérive finale que nous introduisons dans nos calculs de vitesse.

2.5 Conclusion

Ce dispositif expérimental performant et novateur a subi des améliorations, tout au long de ce travail de thèse, dans le but d'augmenter la pertinence des résultats. Dans un souci de rigueur expérimentale nous avons constamment cherché à éliminer les bruits parasites extérieurs, mais également à mieux contrôler les paramètres mis à notre disposition (taux d'humidité, charge appliquée, déplacement de l'échantillon…).

Nous avons dû faire face à un grand nombre de problèmes (bruit parasite, mise en place de l'interféromètre…) qui ont pu être résolus grâce à la mobilisation des équipes techniques du laboratoire. Le caractère innovant de cette expérience a été une source de motivation supplémentaire.

Maintenant que nous venons de décrire notre dispositif expérimental, nous savons que nous sommes capables de mesurer des vitesses de propagation de fissures à la fois de manière

macroscopique mais également de manière nanométrique. Nous sommes également capables de faire varier de manière contrôlée les paramètres extérieurs mis à notre disposition (charge appliquée, taux d'humidité, positionnement de notre échantillon).

Nous allons donc, dans le chapitre suivant, appréhender le comportement de la fissure, à l'échelle nanométrique, dans des matériaux comprenant différentes micro(nano)structures.

Chapitre 3

Influence de la microstructure sur la propagation d'une fissure dans une vitrocéramique

3 Influence de la microstructure sur la propagation d'une fissure dans une vitrocéramique

3.1 Introduction

Généralement, en technologie verrière, on prend soin d'éviter la cristallisation ou la dévitrification accidentelle. Les compositions usuelles sont choisies de manière à éloigner de tels risques. Il existe cependant une classe de matériaux inorganiques, dits vitrocéramiques, qui sont obtenus par cristallisation contrôlée des verres.

Les vitrocéramiques sont des solides polycristallins obtenus par dévitrification contrôlée d'objets en verre préformés. Le processus de cristallisation peut être plus ou moins poussé. Des cristaux de très petites tailles sont uniformément répartis dans une phase vitreuse. Un programme de traitements thermiques rigoureusement contrôlés permet la cristallisation, qui résulte de la germination et de la croissance des phases cristallines à partir de la phase vitreuse homogène.

Au XVIIIème siècle, Réaumur fut le premier à produire des matériaux polycristallins à partir du verre. Il montre qu'en chauffant au rouge des bouteilles en verre dans un mélange de sable et de gypse ($CaSO_4$), on obtient un produit opaque ressemblant à la porcelaine. Cependant, Réaumur n'était pas parvenu à contrôler le processus de cristallisation, les matériaux ainsi produits avaient une faible résistance mécanique due à la grosseur des grains et leur aspect géométrique avait changé suite aux traitements thermiques. Peu d'intérêt est porté à ce type de matériau et c'est 200 ans plus tard que les travaux de recherche effectués chez Corning Glass Work aux Etats-Unis ont conduit au développement des vitrocéramiques sous leurs formes actuelles. Stookey a développé un grand domaine de composition de verres qui contenaient du TiO_2 comme agent nucléant. C'est en 1957 que les vitrocéramiques sont apparues sur le marché en tant que produit technique industriel.

Un très grand nombre de systèmes vitreux conduisant à des vitrocéramiques ont été étudiés et de nouvelles compositions sont régulièrement proposées. Notre étude porte sur un système utilisé pour la production industrielle des vitrocéramiques, ce sont les

vitrocéramiques de type aluminosilicate de lithium LiO_2-Al_2-SiO_2(LAS). De par leurs très faibles coefficients de dilatation thermique (verre ≈ 6.10^{-6} K^{-1}, vitrocéramique ≈ 8.10^{-7} K^{-1}), leur utilisation va de la vaisselle à feu aux supports de miroirs indéformables pour l'astronomie. Nous allons tout d'abord étudier et comprendre les différentes microstructures présentes dans ces matériaux puis, dans un second chapitre, mesurer et interpréter l'influence de ces microstructures sur la propagation de fissures.

3.2 Taux de dévitrification des vitrocéramiques

3.2.1 Procédé de dévitrification

Le processus de fabrication d'une vitrocéramique implique dans un premier temps la formation d'un verre dans la forme désirée suivant les méthodes traditionnelles de la technique verrière. Après un recuit, destiné à éliminer les contraintes internes, le verre est soumis à un traitement thermique soigneusement programmé qui entraîne la nucléation et la croissance de diverses phases cristallines.

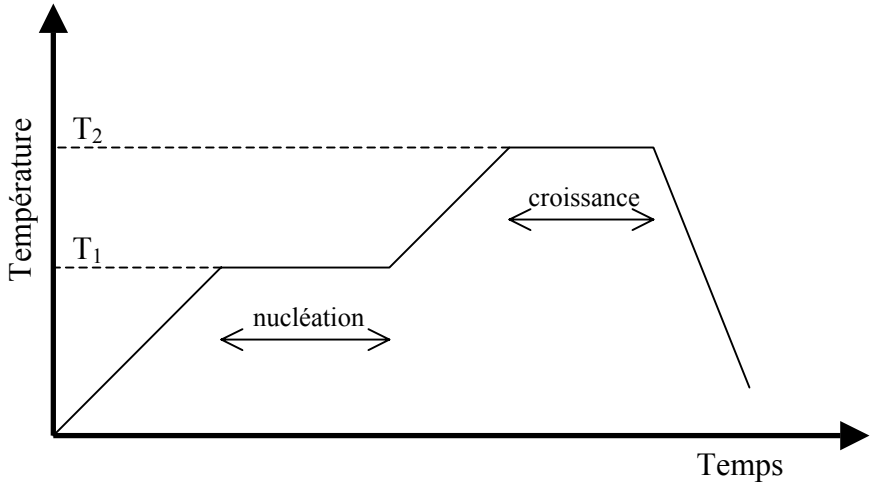


Fig. 3.1 – Traitement thermique révélant les deux étapes nécessaires à l'obtention d'une vitrocéramique. Un premier palier en température (T_1) correspond à la nucléation de cristaux. Un deuxième palier (T2) favorise la croissance de ces cristaux.

Une représentation schématique du traitement thermique est donnée figure 3.1. L'objectif de ce traitement est de convertir le verre en une céramique micro ou nano-cristalline ayant des propriétés supérieures à celles du verre d'origine. Il est nécessaire de produire une vitrocéramique contenant des cristaux de faibles dimensions répartis de façon homogène, car une microstructure à grains fins augmente la résistance mécanique.

La production d'un grand nombre de petits cristaux suppose une nucléation efficace, ce qui signifie qu'un contrôle attentif doit être exercé sur l'étape de nucléation. Ce premier stade du processus implique donc le chauffage du verre de la température ambiante (ou de la température de recuit) à la température de nucléation T_1 choisie. La température de nucléation optimale correspond au domaine de viscosité 10^{11}-10^{12} poises. La durée du traitement thermique de nucléation a des effets marqués sur la microstructure. Les verres susceptibles de former des vitrocéramiques contiennent généralement des agents nucléants, ce qui conduit à un processus de nucléation hétérogène : les nucléis sont chimiquement différents des cristaux de la nouvelle phase cristalline qui se développe ultérieurement. Les agents nucléants au sein de la phase vitreuse forment de petites cristallites qui constituent des hétérogénéités catalysant la formation de nucléi de la nouvelle phase cristalline.

Après le stade de nucléation, la température est augmentée jusqu'à la température de croissance optimale T_2, à une vitesse suffisamment lente pour permettre à la croissance cristalline de se produire, sans provoquer la déformation de l'échantillon. Cette température de croissance optimale correspond au développement maximum de la phase cristalline sans déformation du matériau par fluage. Elle est généralement située 25 à 50°C en dessous de la température de redissolution de la phase cristalline prédominante. Des périodes plus ou moins longues de maintien à cette température permettent d'obtenir le degré de cristallinité souhaité pour la vitrocéramique. Les embryons devenus germes grossissent ensuite par additions successives des atomes à la phase vitreuse, ce qui conduit à la formation de cristallites dont la croissance cristalline dépend de deux facteurs : la vitesse à laquelle la structure du verre peut être réarrangée dans le réseau périodique du cristal qui croît, et la vitesse à laquelle l'énergie libérée dans le processus de transformation de phase peut être éliminée, c'est-à-dire, la vitesse du flux thermique sortant de l'interface verre-cristal.

L'objet est ensuite refroidi jusqu'à l'ambiante à une vitesse qui peut être assez rapide car, grâce à leur haute résistance mécanique, les vitrocéramiques peuvent supporter de grands gradients de température.

3.2.2 Vitrocéramiques de type Aluminosilicate de Lithium (LAS)

L'objet de ce chapitre est de caractériser l'influence des microstructures sur la propagation de fissures. Pour cela nous avons pris un matériau de type aluminosilicate de lithium dont la composition chimique est approximativement : SiO_2 : 70 ; Al_2O_3 :20 ; Li_2O + MgO + ZnO : 6 ; TiO_2 + ZrO_2 : 4.

3.2.2.1 Traitement thermique

Ce verre est transparent mais légèrement jaunâtre. Sa température de transition vitreuse se situe vers 700°C. Après son élaboration, le verre subit un recuit d'élimination des contraintes à une température de 660°C pendant 1 heure. C'est à partir de ce verre recuit, que nous allons appeler « Verre A », que sont élaborées différentes vitrocéramiques (Vitro B, C et D). Pour cela nous avons réalisé divers traitements thermiques décrits dans le tableau 3.1.

Nom	Température T_1 / Durée du traitement t_1	Température T_2 / Durée du traitement t_2
Vitro B	700°C / 20 mn	800°C / 20 mn
Vitro C	750°C / 10 mn	900°C / 10 mn
Vitro D	750°C / 60 mn	950°C / 25 mn

Tableau 3.1 – Traitement thermique appliqué à l'échantillon de « Verre A » afin d'obtenir des vitrocéramiques au taux de dévitrification souhaité.

Ces vitrocéramiques sont de plus en plus opaques. Vitro D est opaque et blanche, phénomène dû à la forte concentration de la phase cristalline. Afin de caractériser les microstructures qui constituent ces matériaux, nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X.

3.2.3 Diffraction des rayons X

Lorsqu'un échantillon polycristallin est irradié par un rayonnement X de longueur d'onde λ, il y a diffraction par une famille de plans d'indices de Miller h k l de distance réticulaire d_{hkl} lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta$$

où θ est l'angle formé par le rayonnement incident et le plan de la famille {hkl}. L'angle de diffusion formé par le rayonnement incident et le rayonnement diffracté vaut 2θ. Lorsque l'échantillon tourne sur lui-même, les différentes familles de plans réticulaires se placent successivement dans les conditions de Bragg et donnent lieu à des pics d'intensité diffractée sur un diffractogramme.

Ainsi, les substances cristallines donnent des spectres de diffraction de rayons X bien définis et comportant des raies de diffraction distinctes. Ces raies représentent l'empreinte

digitale du corps étudié et elles peuvent être utilisées comme moyen d'identification des cristaux par comparaison avec les bases de données standards.

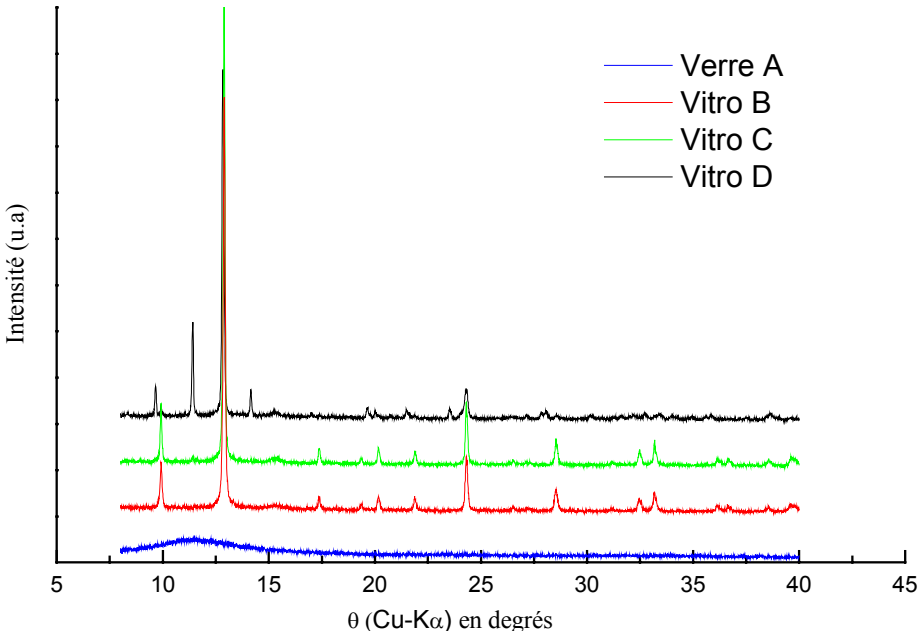


Fig. 3.2 – Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les vitrocéramiques. Un décalage vertical entre les différents spectres est volontairement introduit afin de mieux comparer les pics révélateurs de structures cristallines.

Nos analyses ont été réalisées au Laboratoire des Verres de l'Université de Montpellier 2. Les spectres obtenus sont présentés figure 3.2.

Le spectre de diffraction du Verre A, contrairement au spectre bien défini d'une substance cristalline, est caractérisé par l'absence complète de raies. Il ne comporte qu'un halo diffus caractéristique des substances amorphes.

Les spectres des Vitro B et C sont identifiés comme étant représentatifs de phases cristallines de type « β-quartz » ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$). Une intensité plus importante pour les pics correspondant à la Vitro C révèle une plus grande quantité de phases cristallines.

Le spectre correspondant à la Vitro D est représentatif de la phase cristalline de type « β-spodumène » ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$). Cette phase cristalline est considérée comme étant formée par « recristallisation » de la solution solide de « β-quartz » plutôt que par cristallisation directe du verre.

L'observation des surfaces de ces échantillons (après avoir suivi le protocole décrit dans le paragraphe 2.3.5) a ensuite été réalisée par microscopie à force atomique.

3.2.4 Observation des microstructures

La figure 3.3 montre les surfaces de nos échantillons. Pour le verre A on a une surface avec une rugosité RMS inférieure à 0,2 nm pour une surface de 1 µm². Pour les Vitro B, C et D on obtient respectivement 0,25 nm, 0,3 nm et 0,35 nm pour la rugosité RMS.

L'augmentation de la rugosité est due à la présence de cristaux. On en distingue quelques-uns au bas de l'image (d) de la figure 3.3 et un plus grand nombre sur l'image (f) de la même figure. Ils ont une forme sphérique (effet de pointe) d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Une étude par attaque d'acide fluorhydrique (avec des concentrations allant de 0,4 % à 2 %) a montré que l'on arrive à dissoudre la phase vitreuse mais que les sphères que l'on observe sur les images (d) et (f) de la figure 3.3 existent après l'attaque [36]. Ceci nous laisse supposer que ces sphères correspondent à nos cristaux de « β-quartz ».

Les images (g) et (h) de la figure 3.3 montrent la surface de l'échantillon opaque (Vitro D). On constate la présence de sphères ayant une taille légèrement supérieure aux précédentes. On peut les assimiler à des cristaux de « β-quartz » n'ayant pas cristallisé en phase « β-spodumène » [37].

De plus, la figure 3.4 montre l'image de hauteur et l'image de phase correspondantes d'une Vitro D. On voit nettement apparaître sur l'image de phase des grains de taille micrométrique. Alors que l'image de phase ne révèle pas de tels grains sur le verre A et les Vitro C et D.

Le fait que ce motif n'apparaisse pas sur l'image de hauteur est révélateur d'une différence d'énergie d'adhésion entre ces grains et les joints de grains [38]. Les vitrocéramiques B et C ne possèdent pas de telle microstructure. De plus les vitrocéramiques de type « β-spodumène » ont des microstructures finement granuleuses mais avec une taille de grains d'environ 1 µm. Il serait intéressant de réaliser, pour plusieurs échantillons, divers traitements thermiques, afin de générer des grains de taille variable. Il serait alors possible de les caractériser via le signal de phase du microscope à force atomique. Faute de temps nous n'avons pu approfondir l'étude de ces grains.

Maintenant que nous avons confirmé que nos échantillons ont des microstructures différentes, observons leurs comportements au regard de la fissuration.

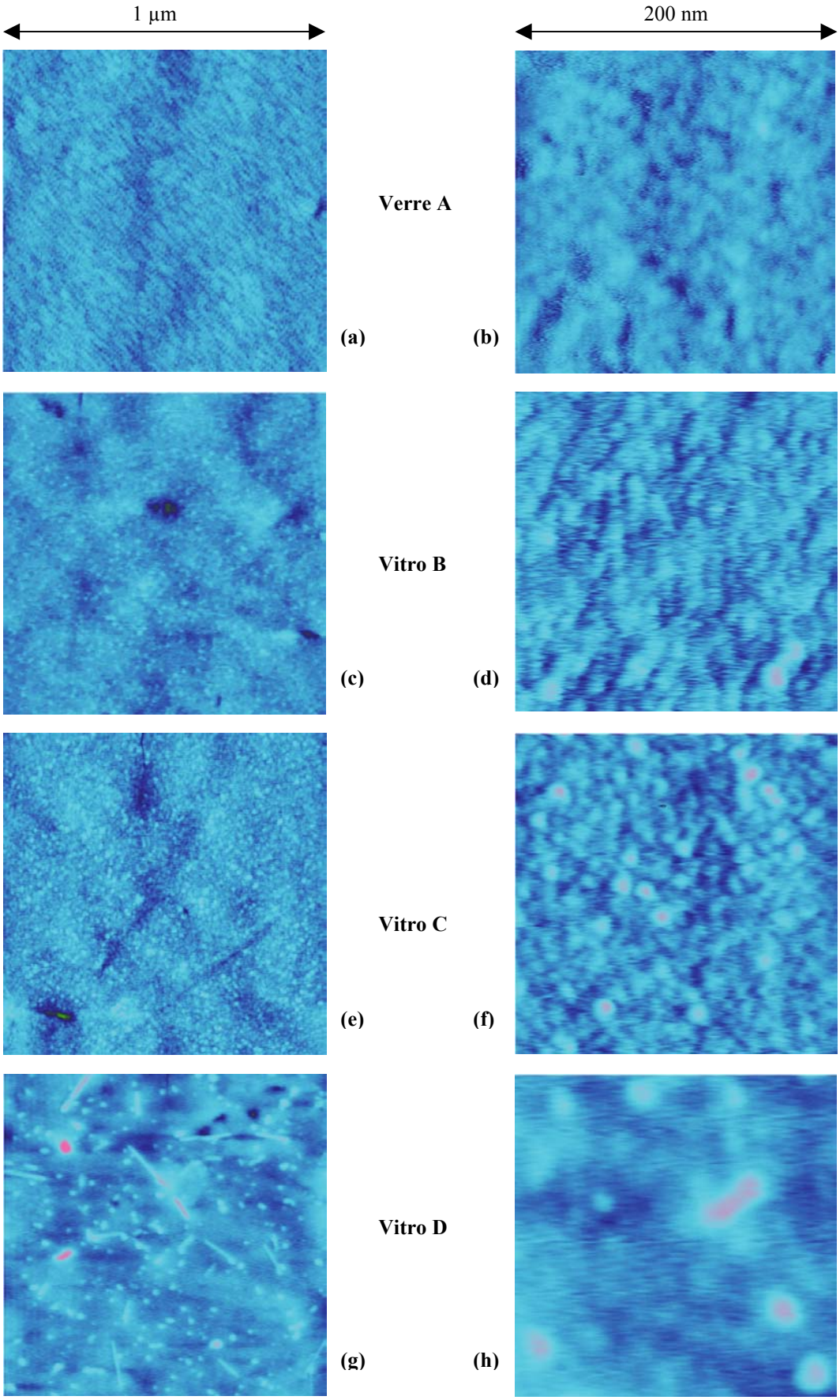


Fig. 3.3 – Image de hauteur des surfaces de nos 4 échantillons. Pour les images de 1 µm * 1 µm l'échelle de hauteur est de 5 nm. Pour les images de 200 nm * 200 nm l'échelle de hauteur est de 3 nm.

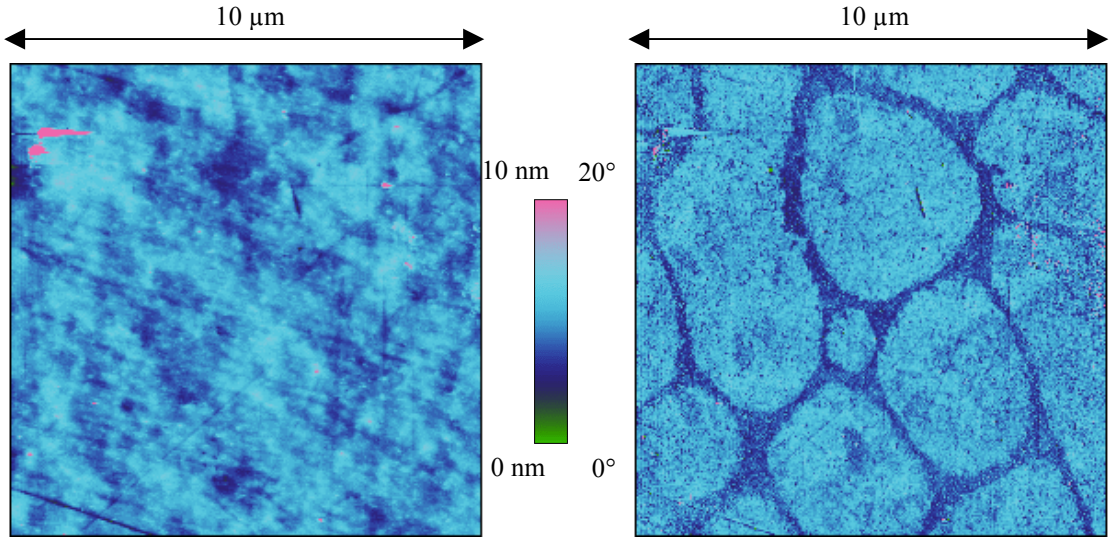


Fig. 3.4 – Image de hauteur et image de phase correspondante de la surface de l'échantillon Vitro D. On voit apparaître un motif sur l'image de phase qu'on ne retrouve pas sur l'image de hauteur. On visualise les grains et les joints de grains de cette vitrocéramique.

3.3 Propagation non rectiligne

3.3.1 Trajectoire de la fissure

Lors des expériences qui vont suivre nous avons travaillé avec une température et taux d'humidité relative constants, respectivement 22°C et 45%. Juste après avoir initié une fracture dans nos échantillons, la fissure se propage très rapidement. A mesure que sa longueur croît, la fissure ralentit. Lorsque la vitesse de propagation est de l'ordre de 10^{-8} m.s^{-1}, nous pouvons suivre la fissure à l'aide du microscope à force atomique.

En fonction de l'échantillon étudié, la trajectoire de la fissure va différer. La figure 3.5 montre la trajectoire typique que suit la fissure, pour une vitesse de propagation de quelques nanomètres par seconde, dans les quatre échantillons étudiés. On note que dans un verre amorphe (Verre A) la fissure se propage de manière rectiligne. Dans les Vitro B et C la fissure commence à dévier légèrement d'une trajectoire rectiligne. Enfin, dans un échantillon fortement dévitrifié (Vitro D), on voit que la fissure oscille fortement autour d'une trajectoire moyenne.

Notons cependant que toutes ces images ont une taille latérale de 1 µm * 1 µm. Il est évident que si l'on suit la fissure avec des techniques ayant une résolution micrométrique, on ne constatera pas d'écart à la trajectoire rectiligne. On peut donc parler d'effet d'échelle concernant l'avancée de la fissure. En effet, la figure 3.6 est révélatrice d'un tel aspect.

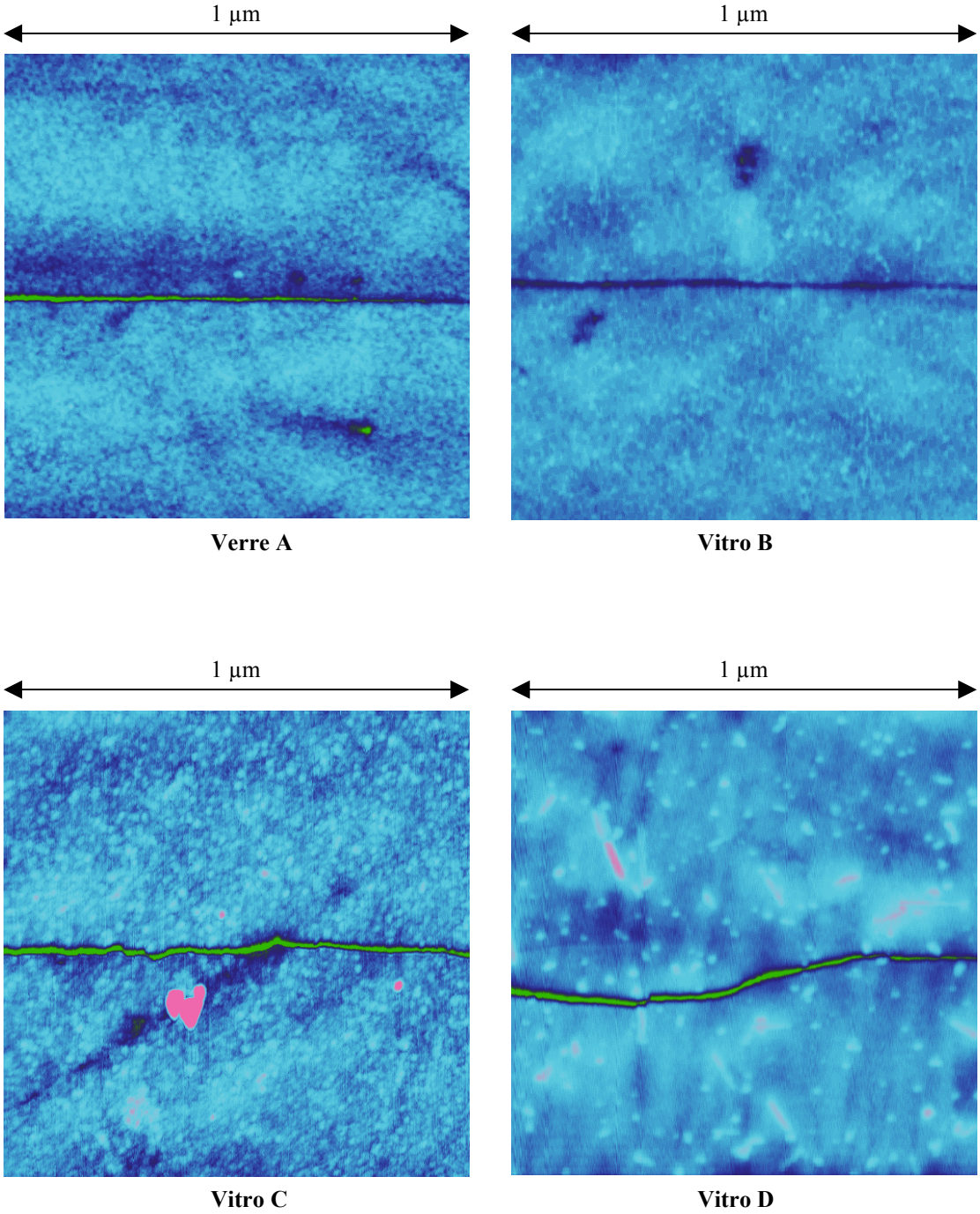


Fig. 3.5 – Images de hauteur avec la même échelle verticale (5 nm). Pour toutes ces images la fissure se propage de la gauche vers la droite à une vitesse de quelques nanomètres par seconde. Lorsqu'on augmente le taux de dévitrification d'un verre, la fissure ne suit plus une trajectoire rectiligne.

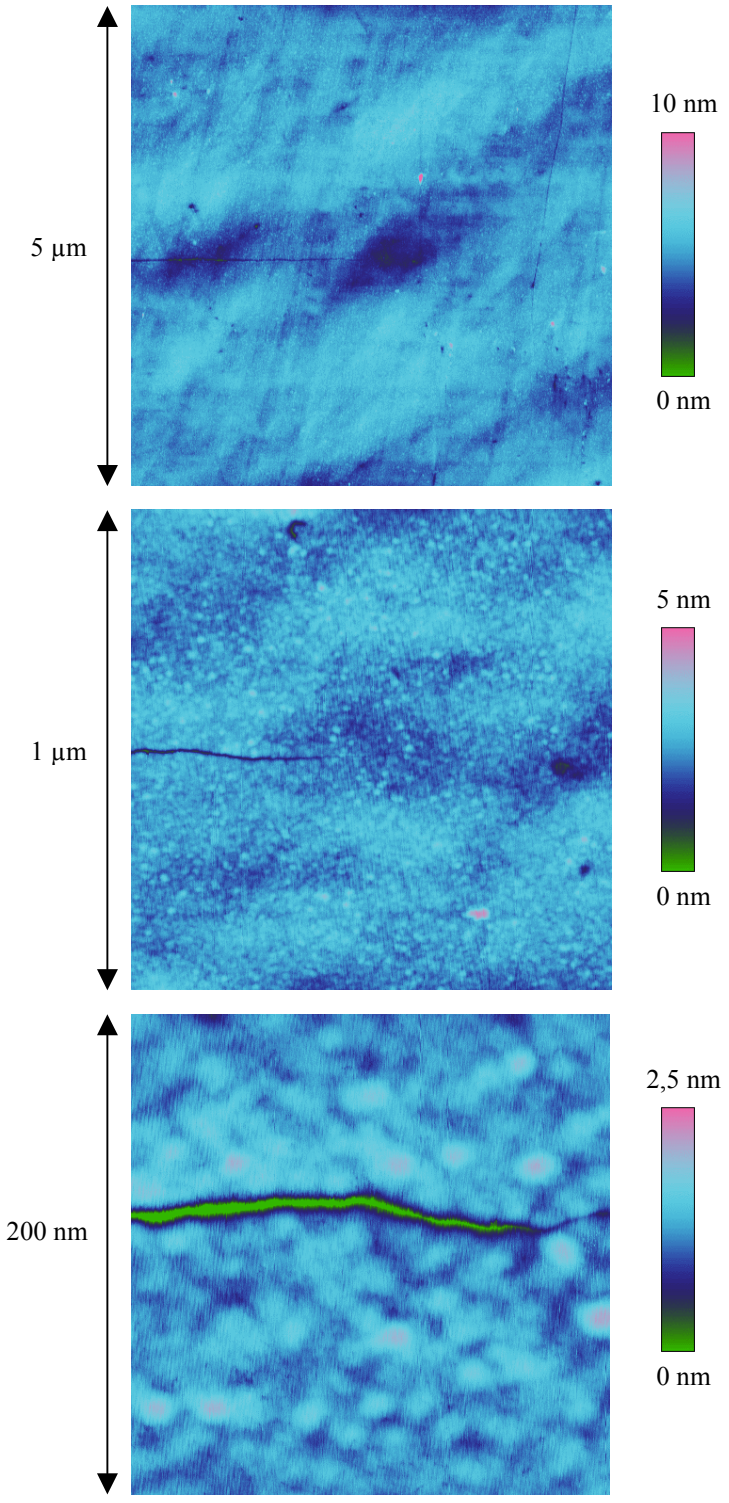


Fig. 3.6 – Images de hauteur réalisées sur l'échantillon Vitro C. On augmente progressivement la résolution des images. A 5 µm la trajectoire paraît rectiligne alors qu'à 200 nm on voit qu'elle ne l'est plus.

Si l'on suit l'avancée de la fissure, dans un échantillon de type Vitro C, avec des images ayant une taille de 5 µm * 5 µm, la fissure semble avancer de manière rectiligne. En augmentant la résolution, la fissure avance en changeant constamment de trajectoire. Elle avance avec une certaine « tortuosité ».

La « tortuosité » peut être définie comme étant le rapport entre la longueur du contour réel de la fissure et la longueur du contour effectif (cf. figure 3.7). La détermination du contour effectif s'obtient en approximant la lèvre de la fissure par un segment de droite et en prenant la valeur moyenne de la largeur de la fissure. En calculant la valeur de « tortuosité » en fonction de la taille de l'image pour l'échantillon de Vitro B, on obtient la figure 3.8, montrant l'évolution attendue, c'est-à-dire, lorsqu'on augmente la résolution des images, l'indice de tortuosité augmente. On définit ainsi un critère pertinent pour la propagation de la fissure dans un milieu hétérogène. Si on applique ce critère aux images de la figure 3.5 (taille 1 µm * 1 µm) on obtient les indices de tortuosité suivants :

Verre A : 1,00 Vitro B : 1,05 Vitro C : 1,20 Vitro D : 1,60

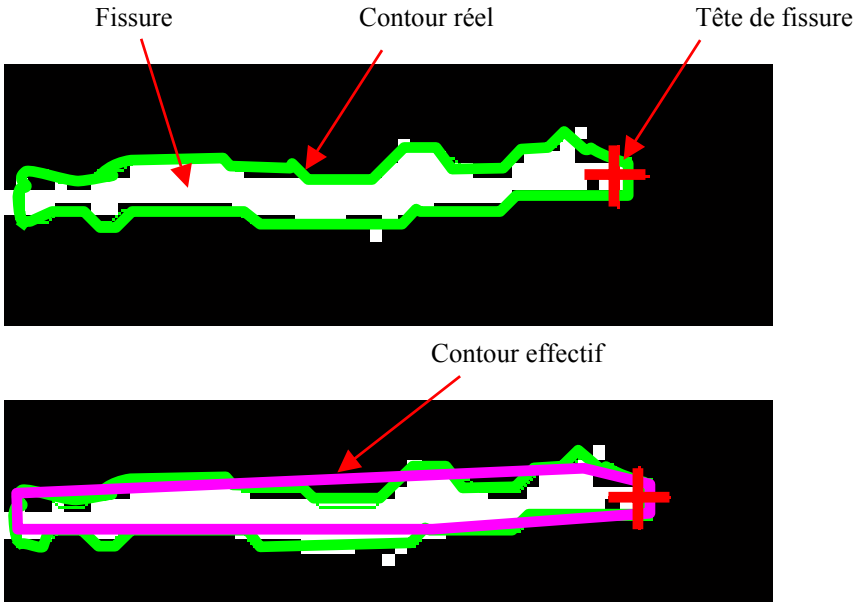


Fig. 3.7 – Définition de la « tortuosité ». Sur une image binarisée, la fissure apparaît en blanc. On mesure la longueur du contour réel, puis on définit la longueur du contour effectif en prenant la valeur moyenne de la largeur de la fissure. La tortuosité est alors définie comme étant le rapport entre le contour réel et le contour effectif.

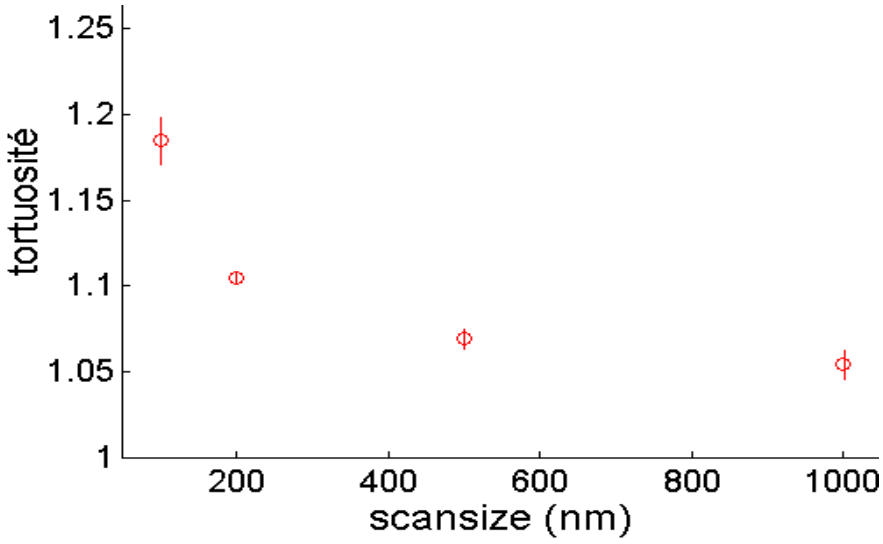


Fig. 3.8 – Evolution de l'indice de « tortuosité » en fonction de la taille de l'image. Lorsqu'on augmente la résolution spatiale, l'indice de tortuosité augmente. Cas d'une vitrocéramique type B.

3.3.2 Influence de la microstructure

Afin de comprendre pourquoi l'indice de tortuosité augmente avec le taux de dévitrification, observons ce qu'il se passe lorsque la fissure rencontre une hétérogénéité.

La figure 3.9 a été réalisée sur un échantillon type Vitro C pour une vitesse de fissuration de quelques nanomètres par seconde. A t = 0 la fissure se propage dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique. Sur la droite de l'image on voit qu'un cristal se situe sur la trajectoire de la fissure. La fissure dévie de sa trajectoire et contourne le cristal (t = 60 s). Elle se propage donc uniquement dans la phase amorphe, dans les conditions expérimentales choisies (propagation intergranulaire).

En conséquence, si on augmente le nombre de cristaux dans un échantillon, la fissure va se propager en s'écartant de plus en plus de sa trajectoire rectiligne. L'indice de tortuosité va donc croître.

3.3.3 Amélioration des propriétés mécaniques

Le fait que la fissure contourne les cristaux induit des composantes de cisaillement et de torsion (respectivement mode II et III) dans le facteur d'intensité des contraintes locales. Ceci tend à durcir localement le matériau [39].

La figure 3.10 représente le logarithme de la variation de la vitesse v en fonction du facteur d'intensité des contraintes K_I pour nos quatre échantillons. L'allure de ces courbes est compatible avec le modèle décrit par Wiederhorn (cf. chapitre 1.3.3.4).

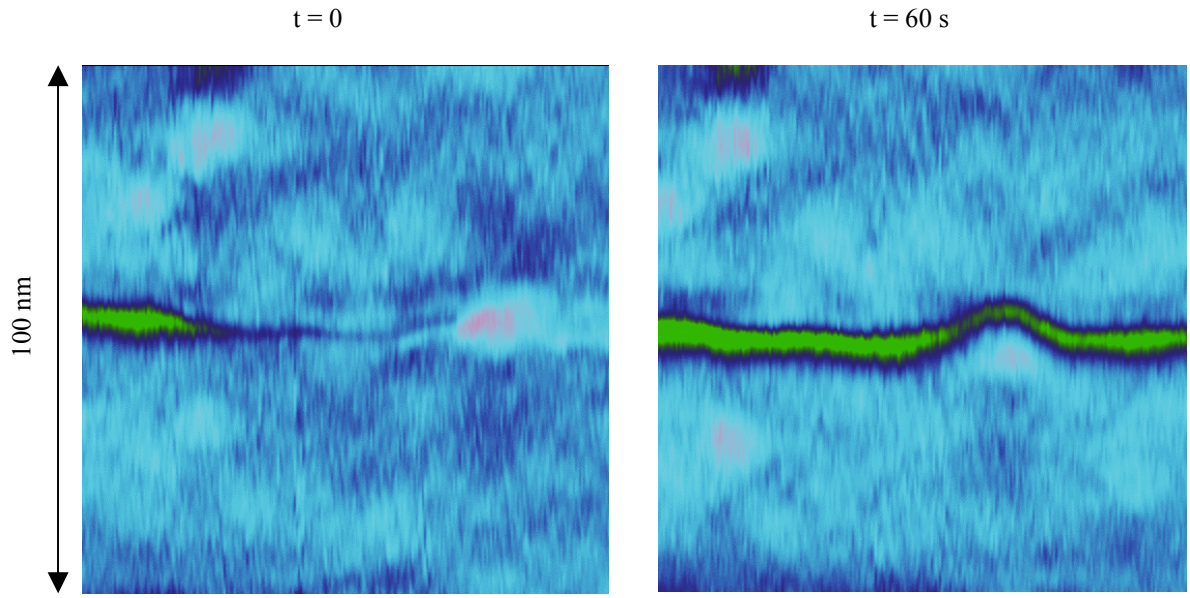


Fig. 3.9 – Images de hauteur avec la même échelle verticale (2 nm) réalisées sur l'échantillon Vitro C. La fissure se propage de la gauche vers la droite à une vitesse de l'ordre du nanomètre par seconde. La fissure rencontre un cristal sur sa trajectoire (t = 0), ne pouvant le traverser elle le contourne (t = 60 s).

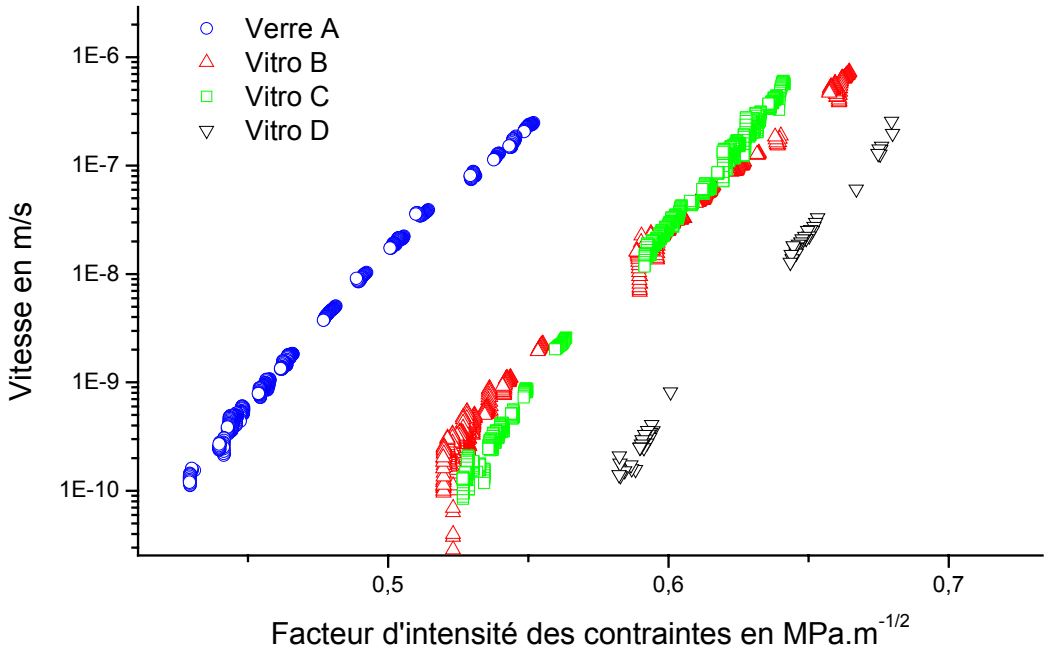


Fig. 3.10 – Graphique représentant la vitesse sur une échelle logarithmique en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour nos quatre échantillons.

Un décalage des courbes v (K_I) vers les K plus élevés s'observe lorsqu'on augmente le taux de dévitrification, ce qui correspond aux prédictions que nous avions établies : plus la « tortuosité » est grande, plus la résistance mécanique est importante. Des effets similaires liés à la taille des hétérogénéités ont été observés pour la fatigue des alliages métalliques [40].

Le tableau 3.2 montre la pente mesurée pour nos quatre courbes (log(v)=f(K))de la figure 3.10.

Verre A	Vitro B	Vitro C	Vitro D
28	26	31	32

Tab 3.2 – Valeur des pentes des droites de la figure 3.1 représentant la vitesse en fonction du facteur d'intensité des contraintes.

Le verre A et la vitro B ont sensiblement la même pente sur la figure 3.1. De plus, la tortuosité est très faible dans ces deux matériaux. On a donc une phase majoritaire avec très peu de cristaux (pour la vitro B). La fissure se propage en pur mode I et l'utilisation du « polynôme de Janssen » pour déterminer le facteur d'intensité des contraintes est cohérente.

En revanche, la tortuosité relevée pour la vitrocéramique de type C rend plus problématique l'utilisation de ce polynôme afin de caractériser la vitesse d'avancée de fissure en fonction du facteur d'intensité des contraintes. Ceci peut engendrer des modifications dans la pente de la courbe.

Quel que soit l'échantillon, les images AFM montrent que la fissure se propage uniquement dans la phase amorphe. Les pentes obtenues sur la figure 3.1 sont très voisines pour le verre A et la vitro, ce qui tend à montrer que les réactions chimiques impliquées dans le processus de corrosion sous contrainte sont identiques : on peut donc en conclure que les compositions chimiques des phases vitreuses des échantillons verre A et vitro B sont très proches. Cette remarque n'est plus valable pour les échantillons vitro C et vitro D de pentes voisines mais supérieures à celles du premier groupe. Cet effet est vraisemblablement dû à une modification chimique légère de cette phase vitreuse.

Il faut également noter que, les mesures de vitesses sur Vitro D sont difficiles car il arrive fréquemment que la fissure « cherche son chemin ». La figure 3.11 en est un exemple. A t = 0 la fissure semble vouloir se diriger vers le haut de l'image. Elle n'avance pas pendant plus de 500 secondes ($v < 0.01$ nm.s^{-1}) alors qu'auparavant elle se propageait à une vitesse de 1 nm.s^{-1}. A t = 600 secondes une nouvelle fissure apparaît en amont de la tête de fissure. A t = 700s la « nouvelle » fissure a parcouru 400 nm, ce qui équivaut à une vitesse 4 fois plus grande qu'auparavant (4 nm.s^{-1}). Ce phénomène a été observé plusieurs fois. Cette

discontinuité dans la vitesse de propagation demande à être étudiée plus en détail. Des études complémentaires sont nécessaires afin de valider ces deux courbes.

3.4 Conclusion

Un des problèmes de la fracture des matériaux fragiles vient du fait qu'il faut considérer la fissure à différentes échelles [41], de l'atome au volume macroscopique. En fabriquant des matériaux dont on arrive à contrôler la microstructure, nous abordons les problèmes à une échelle jusqu'alors très peu étudiée expérimentalement, mais que nous pouvons aborder maintenant grâce, notamment, à l'utilisation de techniques de microscopie à champ proche.

Nous arrivons à suivre en temps réel la fissure dans des matériaux de plus en plus dévitrifiés. De plus, nous réalisons des mesures sur une vitrocéramique optiquement opaque, là où les mesures par microscopique optique ou par projection de lumière sont impuissantes. Néanmoins, par la force des choses, nous sommes limités à l'observation des phénomènes de surface (intersection fracture/surface libre). Cependant le phénomène de tortuosité doit vraisemblablement exister dans le volume. La longueur de la fissure doit, en conséquence, être supérieure à celle qu'on mesure macroscopiquement par les méthodes optiques classiquement utilisées. Enfin, la présence de grains micrométriques dans Vitro D demanderait une étude complémentaire afin de voir si la fissure se propage de la même manière dans les grains et les joints de grains observés figure 3.4.

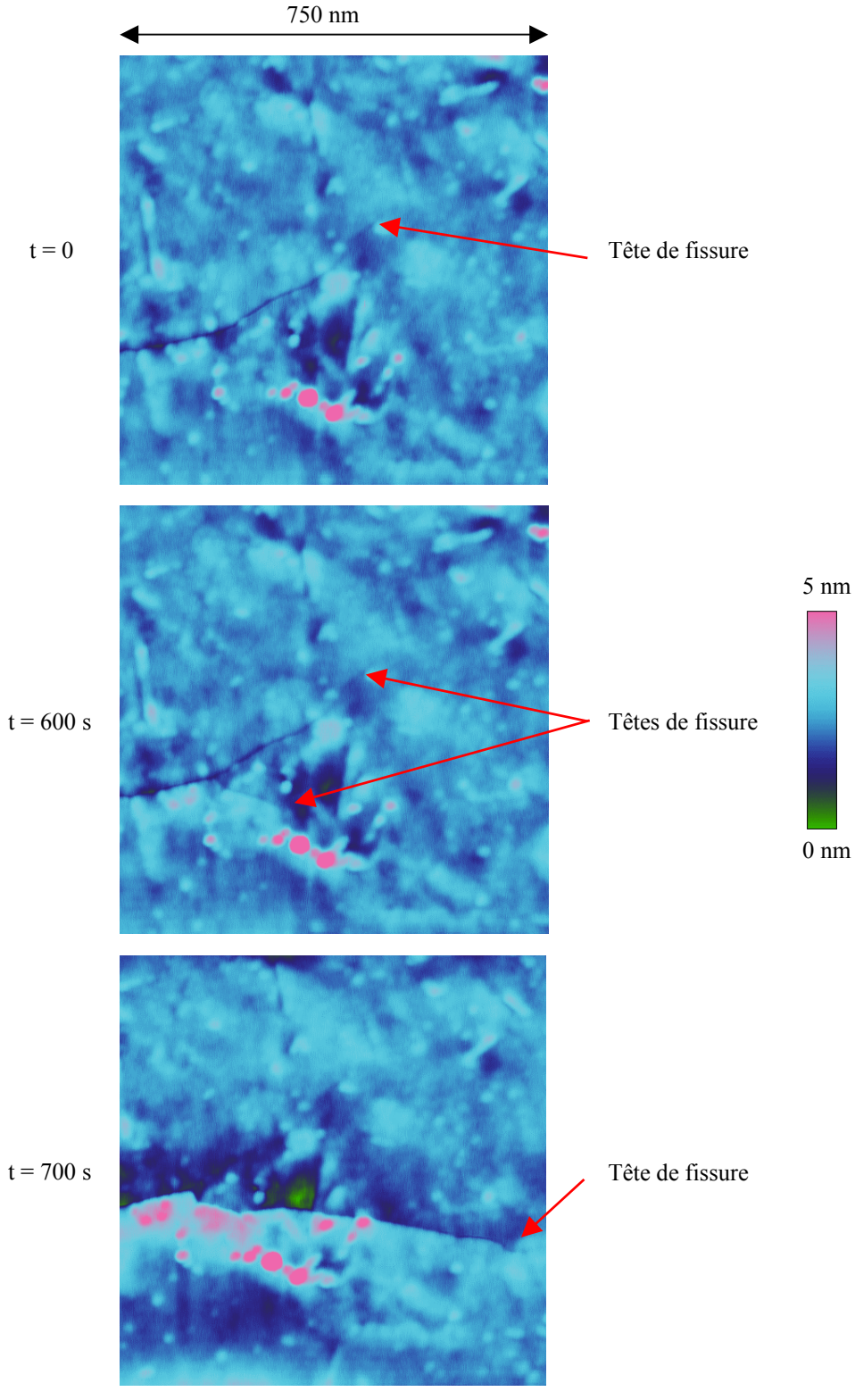


Fig. 3.11 – Images de hauteur réalisées sur Vitro D. La fissure se propage de la gauche vers la droite. On constate que la fissure emprunte dans un premier temps une trajectoire qu'elle abandonnera plus tard, phénomène engendrant une forte fluctuation dans la vitesse de propagation.

Chapitre 4

La nanoductilité

4 La nanoductilité

4.1 Introduction

Le verre est connu comme étant le matériau fragile par excellence. Bien qu'il semble se comporter à l'échelle macroscopique comme un solide élastique idéal, une étude attentive de son comportement à l'échelle nanométrique s'avère plus problématique. Selon la mécanique linéaire de la rupture, l'évolution de la contrainte présente une singularité à l'extrémité de la fissure, là où les processus de séparation de la matière prennent place. Irwin et Orowan [42] proposent en 1955 la présence d'une zone microscopique où des phénomènes non linéaires prendraient place.

La nature du processus physique responsable de la propagation d'une fissure fait l'objet de controverses et deux approches sont généralement considérées. La première suggère que la fracture se propage de manière dite fragile, même à l'échelle atomique. Ainsi, selon le modèle de zone de cohésion de Barenblatt [43], la fissure s'accroît par fractures successives des liaisons cohésives du solide. Ces liaisons, étant soumises à de très fortes contraintes, présentent un comportement non linéaire. La deuxième approche propose l'existence d'une zone de déformation permanente équivalente à la plasticité observée pour les métaux et les polymères. Marsh [44] établit une théorie de la résistance mécanique du verre tenant compte des effets micro-plastiques. L'application du modèle de Dugdale [45] permet d'évaluer à environ 10 nm la taille de la zone où un phénomène d'éventuelle plasticité prendrait place dans un échantillon de silice vitreuse.

La caractérisation expérimentale de tels processus s'avère difficile de par la petitesse de sa zone d'influence. Le microscope à force atomique, ayant une résolution latérale inférieure au 1 nm, permet d'appréhender le voisinage de la tête de fissure à l'échelle nanométrique. Cette technique a été utilisée par Guilloteau et al [46] afin de suivre une fracture initiée par indentation Vickers sous atmosphère ambiante. Les auteurs constatent, pour des verres sodocalciques, une cuvette de dépression en avant de la fissure et un angle d'ouverture supérieur à celui prédit par la théorie mais, en revanche, aucune présence de cuvette pour un verre de silice pure. Or, ces deux matériaux ont un coefficient de Poisson et un module Young très semblables. La théorie linéaire d'élasticité ne suffit donc pas pour caractériser la fracture à l'échelle nanométrique. Il convient de prendre en compte des phénomènes de viscoélasticité et/ou de plasticité pour une distance de l'ordre de la dizaine de nanomètres de la tête de fissure.

Au cours de ce chapitre nous allons présenter les différentes observations réalisées en majeure partie sur des verres d'aluminosilicate de lithium amorphe, mais également sur des verres de silice pure. Le but est de caractériser au mieux les déformations engendrées par le passage d'une fissure dans un matériau amorphe et de comprendre les mécanismes décrivant la rupture fragile à l'échelle nanométrique.

4.2 Dépression en tête de fissure

4.2.1 Mise en évidence des déformations

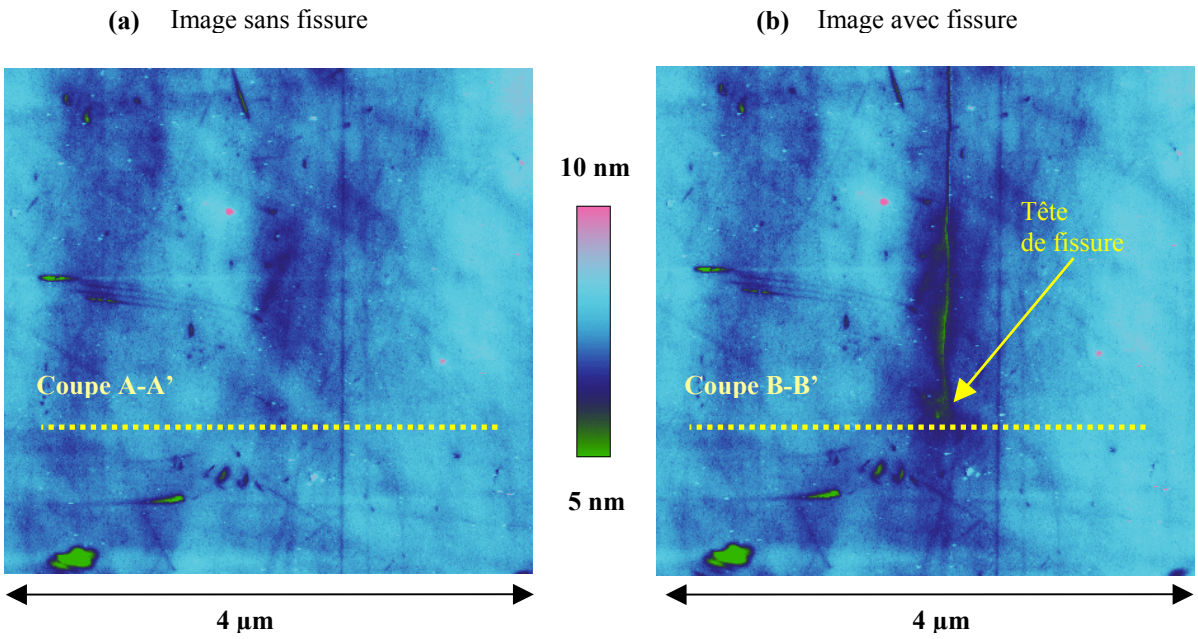
Après avoir initié une fissure sur un échantillon amorphe d'aluminosilicate de lithium, nous avons suivi la propagation de celle-ci à l'aide du microscope à force atomique. Le taux d'humidité (N_2 + H_2O) a été gardé constant pendant l'expérience (45%) ainsi que la température (22°C).

4.2.1.1 Propagation subcritique

La figure 4.1 (a) montre une image de 4 µm * 4 µm réalisée avant le passage de la fissure. La rugosité est d'environ 0,2 nm. Un certain nombre d' « accidents » sont présents sur la surface (rayures, dépressions…). Sur la deuxième image (figure 4.1 (b)), on constate, grâce au relief « accidenté », qu'on est situé au même endroit sur l'échantillon. La seule différence est due au passage d'une fissure. Celle-ci se propage de haut en bas à une vitesse de 3.10^{-10} m/s et sa tête se situe près du centre de l'image.

Afin de mettre en évidence les déplacements qu'engendre le passage d'une fissure, nous avons relevé, au même endroit sur les deux images, le profil de hauteur (coupe A-A' et coupe B-B') selon l'axe lent de balayage du microscope à force atomique (perpendiculairement à la direction de propagation de la fissure). En comparant ces deux profils (figure 4.1 (c)), on s'aperçoit que la fissure engendre un déplacement d'environ 2 nm dans la direction perpendiculaire à la surface lorsqu'on se situe à une dizaine de nanomètres de la tête de celle-ci.

Nous avons ici les déplacements uniquement selon une ligne de balayage. Après discussion avec François Hild de l'ENS Cachan et Stéphane Roux de l'unité mixte de recherche CNRS / Saint-Gobain, nous avons décidé d'utiliser le logiciel « Correli » [47, 48] de calcul de déplacements par corrélation d'images, développé sous Matlab. L'esprit de ce programme est de trouver, par une technique astucieuse de maximisation de corrélation d'images, le déplacement subi par une petite zone de l'image entre l'image dite « déformée »



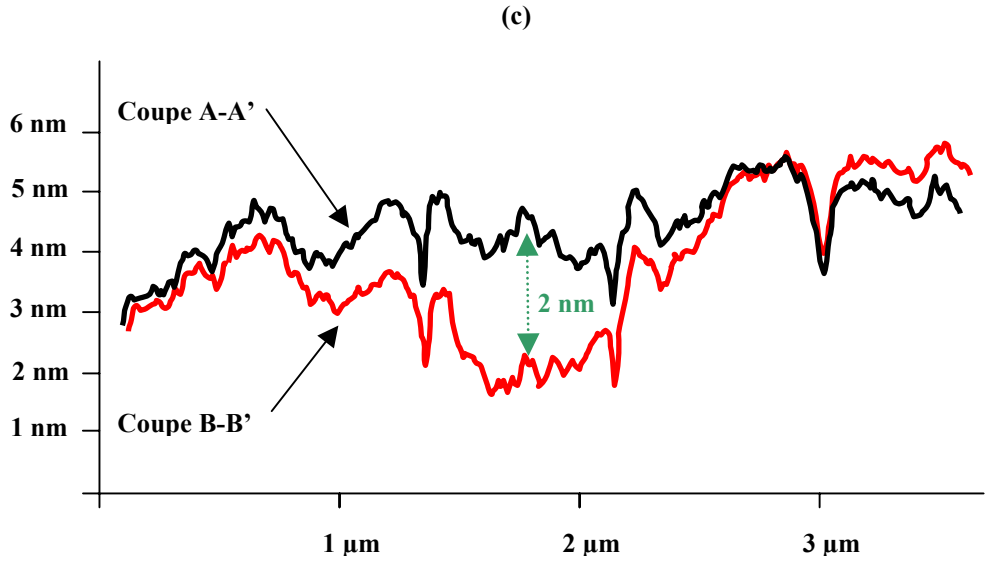


Fig. 4.1 – Comparaison du profil de hauteur entre une image sans fissure (a) et une image avec fissure (b). Le graphique (c) met en évidence une dépression de 2 nm induite par la fissure.

et l'image de référence. Les calculs de corrélation sont réalisés dans l'espace de Fourrier en utilisant des transformées rapides de Fourrier (FFT) qui permettent de diminuer le temps de calcul. On obtient ainsi la translation relative de la zone d'intérêt. En découpant l'image en une multitude de zones d'intérêt et en répétant l'opération précédente, nous avons une vision globale des champs de translation entre l'image déformée et l'image référence.

Dans notre cas, l'image « déformée » correspond à l'image avec fissure et l'image référence à l'image sans fissure. L'utilisation de « correli » permet de déterminer, principalement, le champ de déplacements sur la surface de l'échantillon. Cependant, ce programme permet d'obtenir un renseignement complémentaire très utile : il est possible de connaître aussi la variation de hauteur qu'a subie la petite zone d'étude définie sur l'image de référence et que le programme a pu retrouver sur l'image déformée.

Si on applique ce programme sur les deux images de la figure 4.1 on obtient l'image représentée sur la figure 4.2. Cette dernière est la représentation par courbes de niveaux des déformations « verticales » engendrées par le passage du haut vers le bas de la fissure. On distingue nettement la fissure, matérialisée par les traits horizontaux rouges et orangés, mais également le voisinage de la tête de fissure (représentée par la courbe de niveau bleu foncé) qui est le siège des plus grandes déformations mesurables. Autour de la tête de fissure, les courbes de niveau en forme de « poire » montrent une variation de hauteur engendrée par la présence de la fissure. Si on compare la variation mesurée sur la figure 4.1(c) avec la variation obtenue au même endroit sur la figure 4.2 on obtient le même ordre de grandeur de déplacement, c'est-à-dire 2 nm. On a bien une cuvette en dépression localisée aux alentours de la tête de fissure comme le prévoit la théorie élastique linéaire de la rupture ainsi que nous allons le voir maintenant.

4.2.1.2 Déplacement théorique

Vu la taille des images étudiées (de l'ordre du micromètre), nous ne pouvons pas prétendre caractériser précisément la zone « plastique » (théoriquement quelques nanomètres). En revanche, nous pouvons chercher à comparer les déplacements mesurés avec ceux fournis par la mécanique d'élasticité linéaire pour une fissure supposée se propager dans un solide continu purement élastique. Le champ de déplacement autour de la tête de fissure est directement lié au tenseur des contraintes. A partir de l'équation (16) d'Irwin donnée dans le chapitre 1.3.2.3., on obtient en se plaçant dans un repère tel que la figure 1.12 :

$$u_i = (K / 2E) (r / 2\pi)^{1/2} f_i(\theta)$$

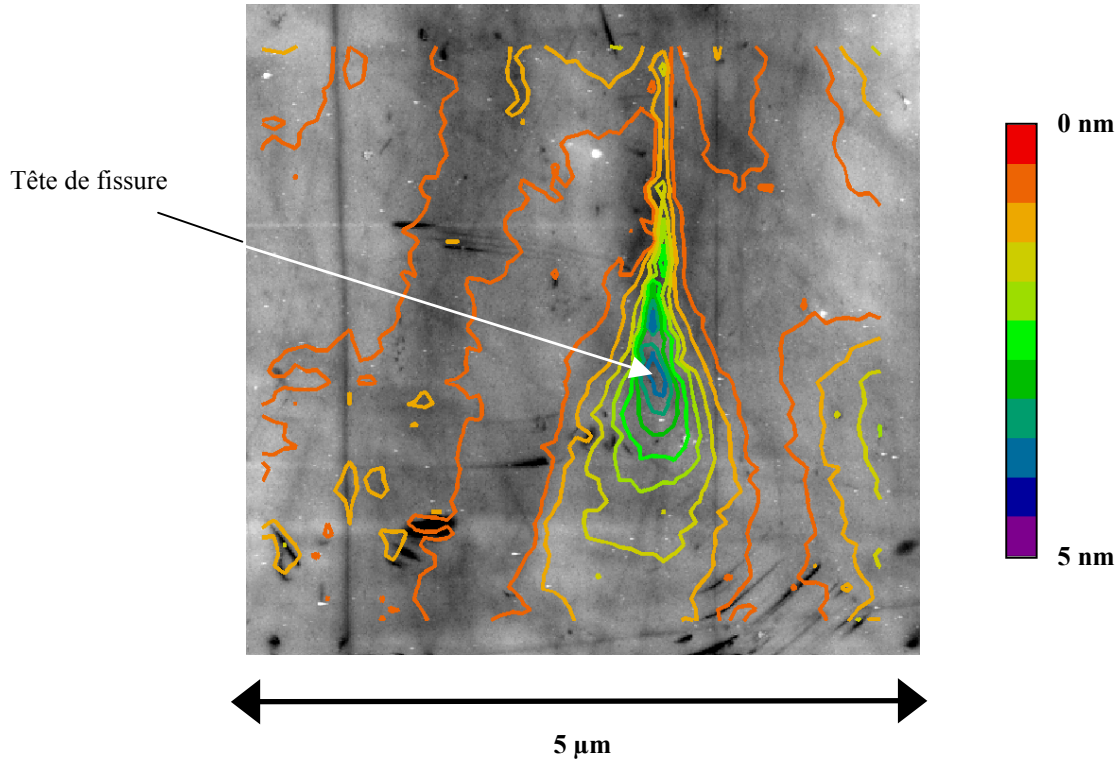


Fig. 4.2 – Mise en évidence des déplacements engendrés par le passage de la fissure grâce au programme de corrélation d'images « Correli ». On compare l'image sans fissure 4.1(a) avec l'image avec fissure 4.1(b)

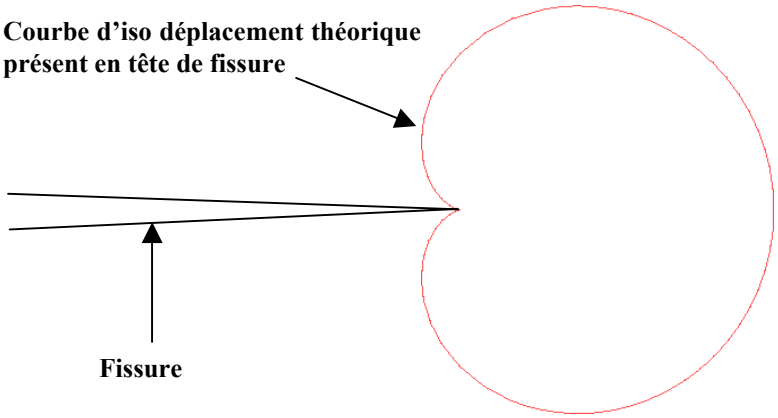


Fig. 4.3 – Champ de déplacement théorique présent en tête de fissure pour un solide purement élastique.

En pur mode I et dans l'hypothèse des contraintes planes, l'équation donnant les déplacements u_z perpendiculairement à la surface de l'échantillon est :

$$u_z (r, \theta) = 2 \cos(\theta / 2) \, z \, \nu \, K_I / (E (2\pi r)^{1/2}) \qquad (22)$$

où z est la hauteur par rapport au centre de l'échantillon, ν est le coefficient de Poisson, K_I est le facteur d'intensité des contraintes et E le module d'Young.

L'ordre de grandeur des déplacements mesurés (quelques nanomètres) est 1000 fois plus petit que l'ordre de grandeur théorique (quelques micromètres). De plus, l'allure des courbes de niveaux, en forme de « poire » et présente sur la figure 4.2, ne correspond pas avec l'allure des déplacements théoriques. En effet l'équation (22) définissant le champ de déplacement a la forme d'une cardioïde (cf. figure 4.3). Ce désaccord peut s'expliquer par le fait que les modèles utilisés sont en deux dimensions. Une approche théorique en trois dimensions (par exemple en utilisant les méthodes de simulations par éléments finis) permettrait d'obtenir une modélisation plus réaliste de notre système expérimental [49].

4.2.1.3 Etude de l'influence de la contrainte

Notre dispositif expérimental nous permet de faire varier la contrainte appliquée à notre échantillon aluminosilicate de lithium. Après avoir initié une fissure et laissé celle-ci se propager en gardant la contrainte d'amorçage de fissure constante, nous avons diminué fortement la contrainte appliquée. Nous avons alors imagé à l'aide du microscope à force atomique la tête de fissure et on obtient l'image (a) de la figure 4.4 d'une taille de 1 µm * 1 µm. La valeur du facteur d'intensité des contraintes est équivalente à 0,23 $MPa.m^{1/2}$. Nous avons ensuite augmenté la valeur de la contrainte jusqu'à atteindre la valeur de 0,27 $MPa.m^{1/2}$ et nous avons de nouveau imagé la fissure comme le montre l'image (b) de la figure 4.4 d'une taille identique à la précédente. Une dérive de l'image peut être constatée lorsqu'on compare l'image (a) avec l'image (b), mais des motifs présents sur la surface permettent de vérifier qu'aucun déplacement de la fissure n'a pu être détecté pendant le temps d'acquisition de l'image (b).

Nous avons ensuite répété cette opération pour différentes valeurs du facteur d'intensité des contraintes (en $MPa.m^{1/2}$): $K_I = 0,3$; $K_I = 0,33$; $K_I = 0,38$; $K_I = 0,42$ correspondant respectivement aux images (c) ; (d) ; (e) ; (f) de la figure 4.4. On réalise, de la même manière que pour la figure 4.1, un profil des hauteurs à une dizaine de nanomètres en avant de la fissure comme le montrent les traits en pointillés présents sur les images (a) à (f)

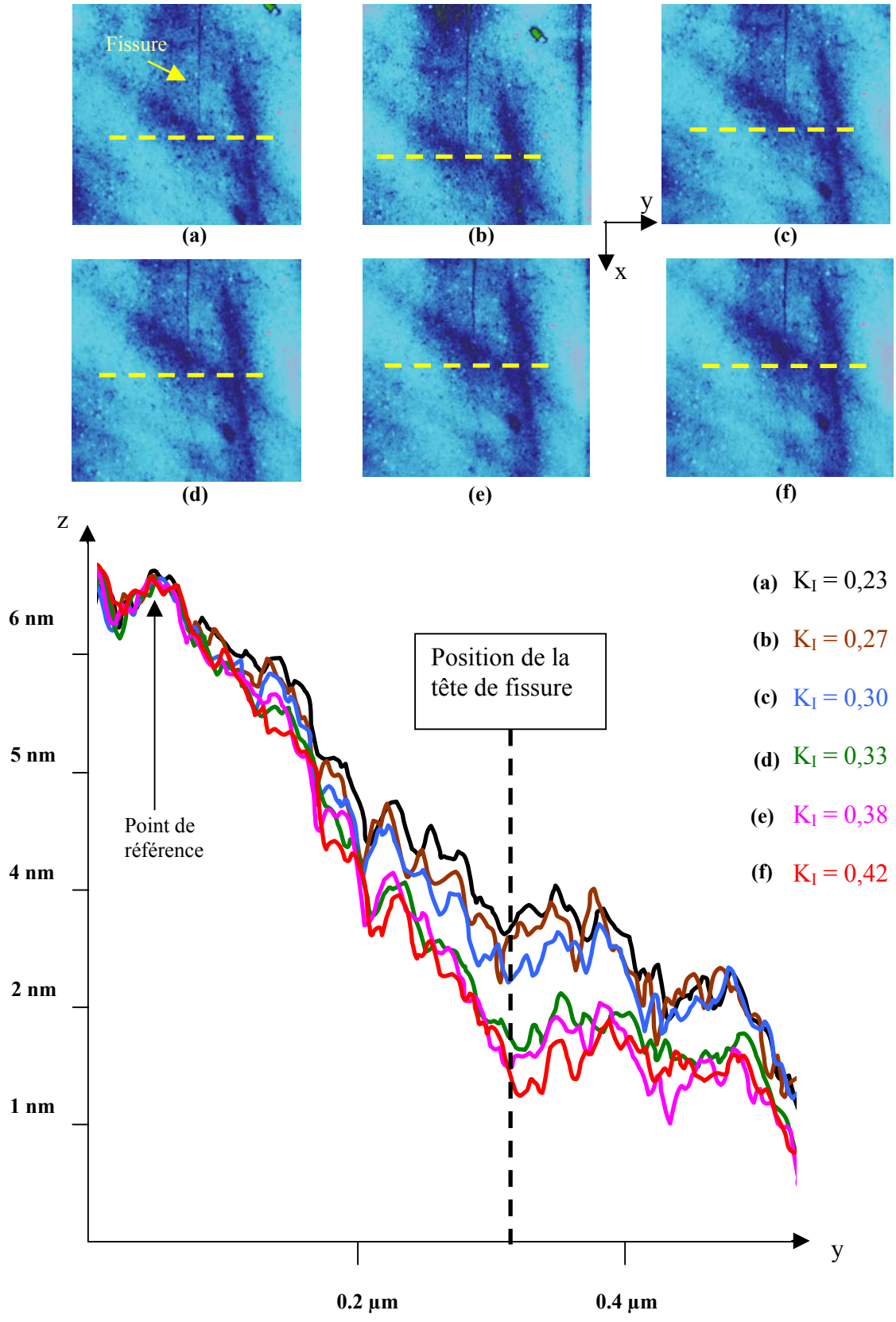


Fig. 4.4 – Comparaison des profils de hauteur en fonction du facteur d'intensité des contraintes. Après avoir diminué la contrainte jusqu'à une valeur du facteur d'intensité des contraintes égale à 0,23 MPa.m$^{1/2}$, on augmente la contrainte tout en imageant à chaque fois la fissure. Les images ont une taille de 1 µm * 1 µm. En comparant les différents profils relevés au même endroit sur les images, un affaissement apparaît lorsqu'on augmente la contrainte.

de la figure 4.4. La superposition de ces profils est montrée sur la figure 4.4 et met en évidence un affaissement en avant de la fissure lorsqu'on augmente la contrainte. En reportant la distance entre un point de référence situé loin de la fissure (300nm) et le point du profil situé dans l'axe de la fissure (10 nm en avant de la tête de fissure), en fonction du facteur d'intensité des contraintes, on construit le graphique de la figure 4.5.

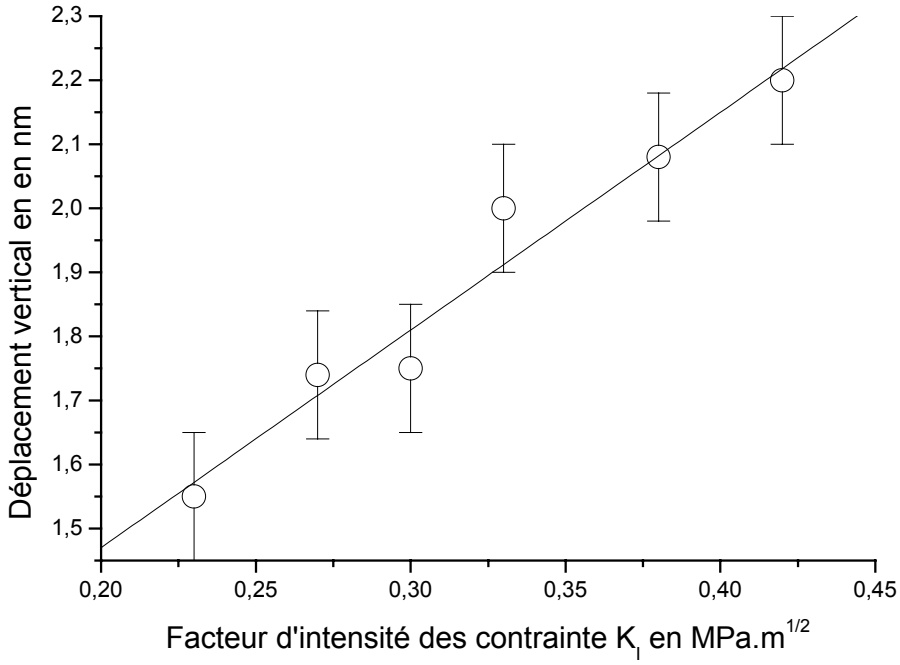


Fig. 4.5 – A partir du graphique figure 4.4, comparant les profils pour différentes valeurs de K_I, on mesure le déplacement vertical (i.e. l'écart de hauteur entre le point de référence et la tête de fissure). On reporte cette distance en fonction du facteur d'intensité des contraintes. L'évolution suit une loi linéaire comme le prédit l'équation (22).

En estimant une erreur de 0,1 nm sur la mesure des déplacements, nous pouvons conclure que la variation des déplacements évolue de manière linéaire en fonction du facteur d'intensité des contraintes. Bien que l'équation (22) ne définisse pas parfaitement les déplacements en surface engendrés par la présence d'une fissure (comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4.2.1.2), on retrouve une dépendance linéaire en fonction du facteur d'intensité des contraintes :

$$u_z = \text{cste } K_I$$

Le calcul de la constante met de nouveau en évidence un écart de trois ordres de grandeur entre la théorie et l'expérience.

L'utilisation de « Correli » montre des déplacements en fonction de la contrainte appliquée. Nous avons choisi comme image de référence celle réalisée à $K_I = 0{,}23$ MPa.m$^{1/2}$ (image (a) de la figure 4.4). On compare celle-ci avec les images réalisées pour des valeurs de

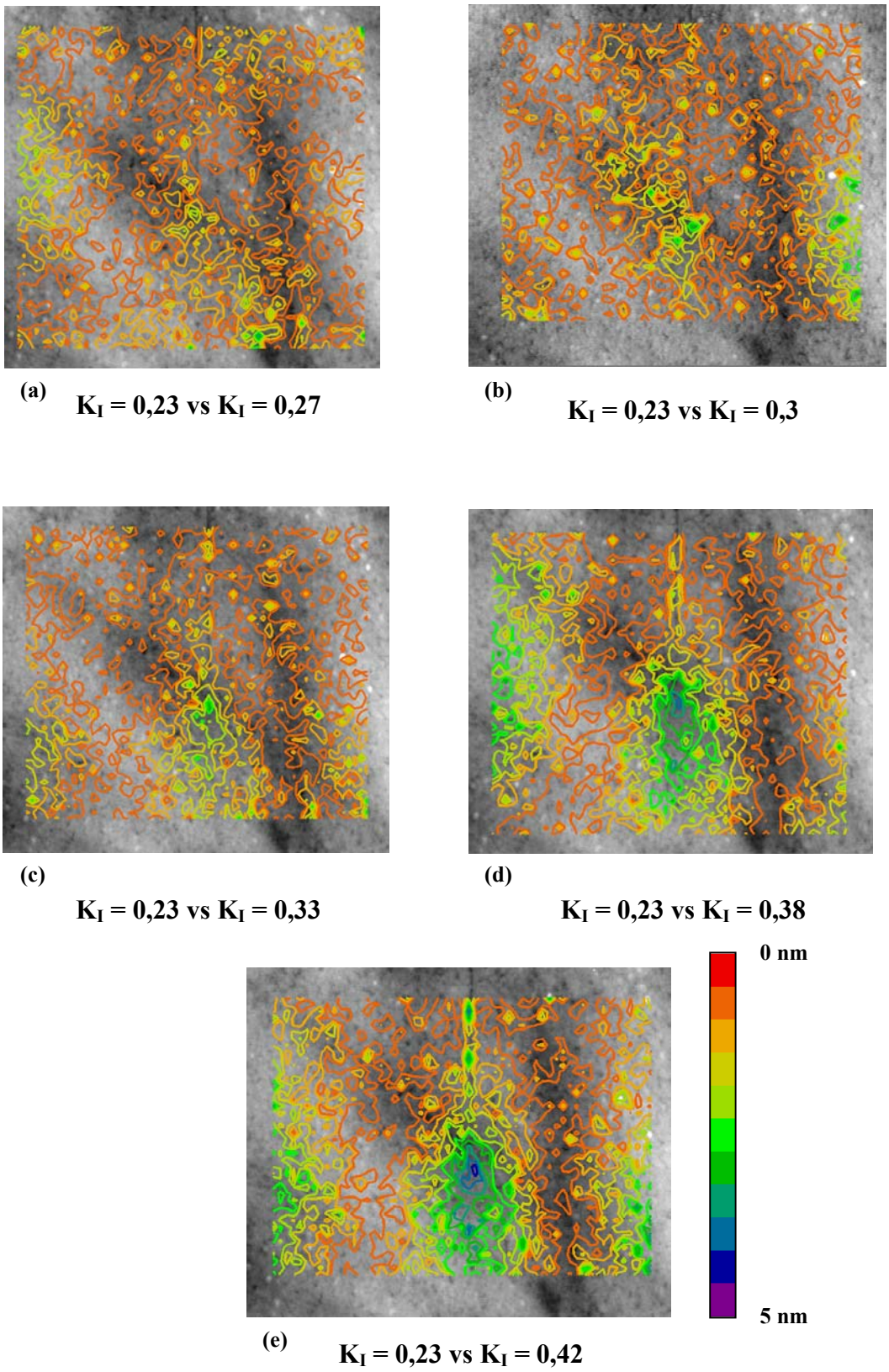


Fig. 4.6 – Visualisation à l'aide de « Correli » des déplacements verticaux lorsqu'on augmente le facteur d'intensité des contraintes. L'image de référence est l'image (a) de la figure 4.4 correspondant à K_I = 0,23 MPa.m$^{1/2}$. Les images déformées sont les images (b), (c), (d), (e) et (f) de la figure 4.4, correspondant respectivement à K_I = 0,27 MPa.m$^{1/2}$; K_I = 0,3 MPa.m$^{1/2}$; K_I = 0,33 MPa.m$^{1/2}$; K_I = 0,38 MPa.m$^{1/2}$ et K_I = 0,42 MPa.m$^{1/2}$. On constate un affaissement en tête de fissure quand on augmente la contrainte.

K_I supérieures (images (a)-(f) de la figure 4.4). Le résultat de ces calculs est présenté sur la figure 4.6.

La fissure se propage du haut vers le bas. On voit nettement l'apparition d'une cuvette devenant profonde lorsque la contrainte augmente. Il faut insister sur la prudence à avoir pour l'interprétation de telles images mais, toutefois, cette technique de mise en évidence de déplacements verticaux par corrélation d'images est une idée originale et prometteuse.

4.2.2 Zone d'élasticité non-linéaire

Après avoir mis en évidence la présence d'une zone de dépression aux alentours de la tête de fissure, pour des échelles de longueur de quelques centaines de nanomètres, ainsi que la dépendance linéaire du déplacement en fonction du facteur d'intensité des contraintes, intéressons-nous maintenant à l'évolution du champ de déplacement lorsqu'on s'approche de la tête de fissure [46, 50].

Considérons une fissure se propageant à une vitesse proche de 3.10^{-11} $m.s^{-1}$ pour un facteur d'intensité des contraintes $K_I = 0{,}43$ $MPa.m^{1/2}$. On réalise une image de 1 µm * 1 µm, présentée sur la figure 4.7(a). La fissure se propage de la gauche vers la droite.

On relève le profil de hauteur au niveau de la tête de fissure (cf. figure 4.7(b)) selon l'axe y perpendiculairement à l'axe de propagation de la fissure. Appelons Y_f la position de la tête de fissure, et R la distance entre le point d'étude sur le profil (Y) et la fissure (Y_f). On calcule pour chaque valeur de R le déplacement vertical (suivant z). Pour cela on considère une valeur moyenne z_0 définie en prenant la hauteur moyenne sur les bords de l'image. En cet endroit, les déplacements engendrés par la fissure sont minimes. A cette valeur z_0, on soustrait la valeur z relevée sur le profil (b) de la figure 4.7 relatif à la valeur Y. Le graphique représentant $(z_0 - z)$ en fonction de R est présenté figure 4.7(c).

Dans le cadre de l'approximation linéaire élastique de la rupture, l'équation (22) démontre que le champ de déplacement (en échelle log-log) varie selon l'inverse de la racine carrée de la distance entre le point d'étude et la tête de fissure ($r^{-1/2}$). Cette variation est représentée par la droite rouge de la figure 4.7(c). On constate nettement que lorsqu'on est à une distance de la tête de fissure inférieure à 20 nm, on quitte la loi d'élasticité linéaire. Il convient de rappeler que l'image fait 1 µm * 1 µm avec une définition de 512 pixels * 512 pixels. Un digit correspond donc à une distance légèrement inférieure à 2 nm. Cette distance est de l'ordre de grandeur de la résolution latérale de l'AFM utilisé.

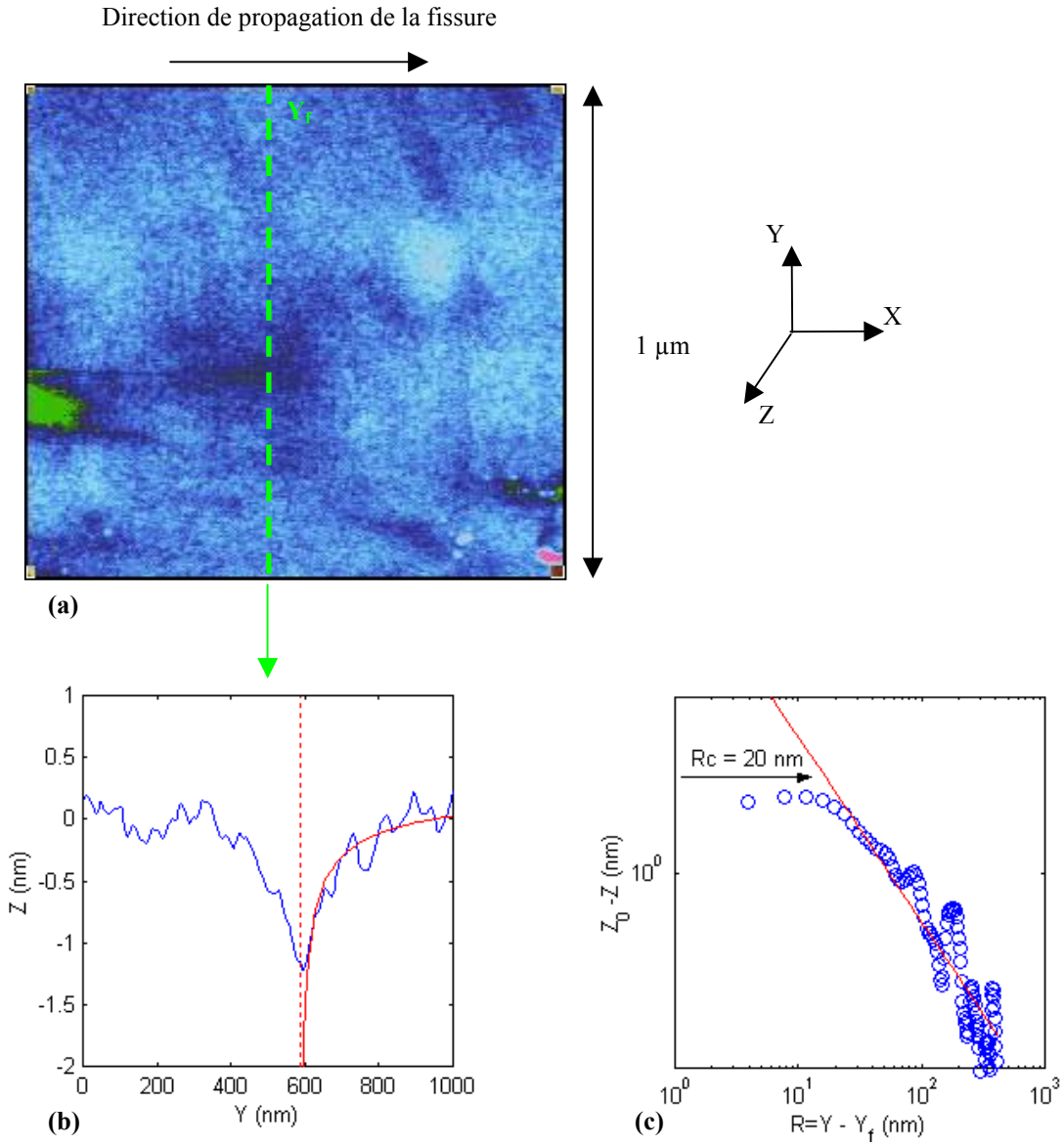


Fig. 4.7 – Mesure des déplacements perpendiculairement à la surface et comparaison avec le comportement d'un matériau purement élastique linéaire. (a) est une image faisant 1 µm * 1 µm avec une échelle de hauteur de 3 nm. La fissure se propage de la gauche vers la droite à une vitesse moyenne de 3.10^{-11} $m.s^{-1}$. (b) représente le profil des hauteurs pris au niveau de la tête de fissure (Y_f), perpendiculairement à l'axe de propagation de la fissure (axe Y). (c) correspond au tracé des déplacements $u_z = z_0 – z$ en fonction de la distance $R = Y - Y_f$. Le trait plein correspond au comportement d'un solide étudié dans le régime linéaire de la théorie élastique de la rupture, les cercles ouverts représentent les données expérimentales. On voit que pour une distance inférieure à Rc = 20 nm le profil expérimental ne suit plus le comportement prédit par la théorie de l'élasticité linéaire.

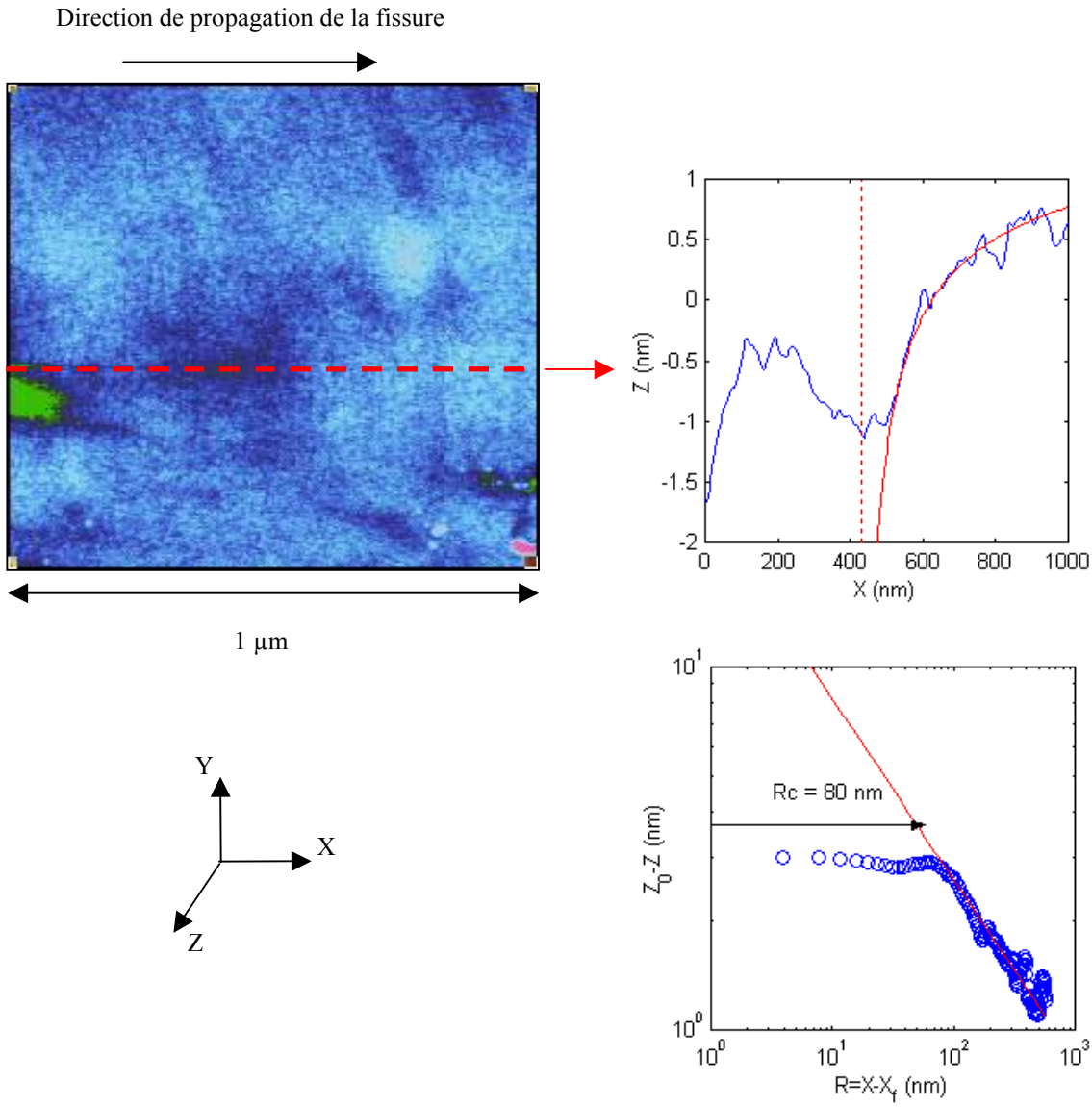


Fig. 4.8 – Mesure des déplacements perpendiculairement à la surface et comparaison avec le comportement d'un matériau purement élastique linéaire. (a) est une image faisant 1 µm * 1 µm avec une échelle de hauteur de 3 nm. La fissure se propage de la gauche vers la droite à une vitesse de 3.10^{-11} $m.s^{-1}$. (b) représente le profil des hauteurs pris au niveau de la tête de fissure (X_f), suivant l'axe de propagation de la fissure (axe X). (c) correspond au tracé des déplacements $u_z = z_0 – z$ en fonction de la distance $R = X - X_f$ Le trait plein correspond au comportement d'un solide étudié dans le régime linéaire de la théorie élastique de la rupture, les cercles ouverts représentent les données expérimentales. On voit que pour une distance inférieure à Rc = 80 nm le profil expérimental ne suit plus le comportement prédit par la théorie de l'élasticité linéaire.

Par conséquent la longueur de coupure d'environ 20 nm est nettement supérieure à la résolution latérale et ne peut être assimilée à un artéfact expérimental.

On effectue les mêmes calculs en relevant le profil de hauteur suivant l'axe de propagation de la fissure (cf. figure 4.7). On quitte alors le profil théorique de la mécanique d'élasticité linéaire pour une distance à la tête de fissure inférieure à 80 nm.

On a donc une zone de 80 nm dans le sens de propagation de la fissure et 20 nm perpendiculairement à l'axe de propagation où les lois de l'élasticité linéaire ne permettent plus de caractériser l'évolution du déplacement vertical. Nous allons maintenant voir que cette zone élastique non linéaire ou plastique est liée à la présence de nanocavités d'endommagements.

4.3 Cavités d'endommagements

4.3.1 Nucléation, Croissance, Coalescence

Déterminer la position de la tête de fissure est simple lorsqu'on regarde une image faisant 1 µm * 1 µm. Par contre, lorsqu'on exploite au mieux la capacité d'imagerie à haute résolution du microscope à force atomique, il devient beaucoup plus difficile de connaître avec exactitude l' « extrémité » de la fissure.

La figure 4.9 est une séquence caractéristique de ce que l'on observe pour une vitesse de fissure de 3.10^{-11} $m.s^{-1}$ avec $K_I = 0{,}43$ $MPa.m^{1/2}$ dans un verre d'aluminosilicate de lithium. Cette série d'images, faisant chacune 75 nm * 75 nm, montre clairement la nucléation (a), la croissance (b) et la coalescence (c) de cavités d'une largeur moyenne de 5 nm (perpendiculairement à l'axe de propagation) pour une longueur moyenne de 20 nm (parallèlement à l'axe de propagation). Ce processus entraîne une discontinuité dans la propagation de la fissure. Pour des vitesses plus rapides, nous ne voyons plus apparaître ces cavités. La taille de ces cavités semble donc dépendre de la vitesse de fissuration.

Nous avons aussi pu observer la présence de nanocavités dans un verre de silice pure, par exemple pour une vitesse de fissure de 10^{-10} $m.s^{-1}$ (cf. figure 4.10). La taille de cette cavité est de 20 nm en longueur. Prades [51] observe, de la même manière dans de la silice vitreuse, des cavités d'une longueur de 100 nm et d'une largeur de 25 nm mais pour une vitesse de 4.10^{-11} $m.s^{-1}$. Une dépendance entre la taille de ces cavités et la vitesse de fissuration semble être confirmée.

4.3.2 Analogie métaux/verre

Ce processus de propagation de fissures via nucléation, croissance et coalescence de cavités est très voisin de celui observé dans les matériaux ductiles. La figure 4.11 montre une fracture se propageant de haut en bas dans un alliage à base de Ti_3Al [52]. Des cavités de taille micrométrique précèdent le passage de la fissure. Une analogie entre les métaux et le verre peut être faite. On observe le même type de mécanismes mais avec des échelles de longueur de trois ordres de grandeur plus petites.

Afin de pousser l'analogie, en collaboration avec l'équipe de Claude Guillot du SPCSI du CEA Saclay, nous avons mis en oeuvre une technique utilisée pour étudier les endommagements dans les alliages métalliques. L'analyse topographique des surfaces de fracture (FRASTA) [53, 54] consiste à analyser les disparités entre deux surfaces de fracture.

Dans un matériau ductile, l'application d'une charge induit d'abord localement un flux de déformation plastique générant la création de cavités (fissure). Puis, quand celles-ci apparaissent, les contraintes en surface des cavités s'annulent et sont redistribuées là où le matériau est encore « sain ». Si on a une déformation purement élastique lors d'une fracture, les deux surfaces alors créées doivent idéalement coïncider comme les pièces d'un « puzzle ». Or, pour un matériau ductile des déformations irréversibles apparaissent et restent inscrites sur les surfaces de fracture, rendant impossible la superposition parfaite des deux surfaces.

La technique FRASTA est présentée figure 4.12. La méthode consiste à relever les lignes (dans le cadre de notre étude 2D) de fracture correspondant à l'intersection de chacune des deux surfaces de fracture nouvellement créées avec la surface d'observation (a) (ce sont les deux pièces de notre « puzzle »). On place la ligne inférieure n°1 au-dessus de la seconde puis on la fait numériquement « descendre ». Progressivement apparaissent alors des zones de non-recouvrement des deux lignes 1 et 2 qui représentent des interstices (cavités) repérés en rouge sur la figure 4.12. A la dérive de notre AFM près, la forme et la position de ces interstices, pour plusieurs positions relatives de la ligne 1 par rapport à la ligne, se retrouvent (voir figure 4.12.c) sur les images AFM enregistrées *antérieurement* à l'image 4.12.a. Ceci prouve que ces cavités sont dues à un processus *d'endommagement*.

Par analogie avec les métaux, on parlera de nanocavités d'endommagements qui sont révélatrices d'un comportement nanoductile en tête de fissure.

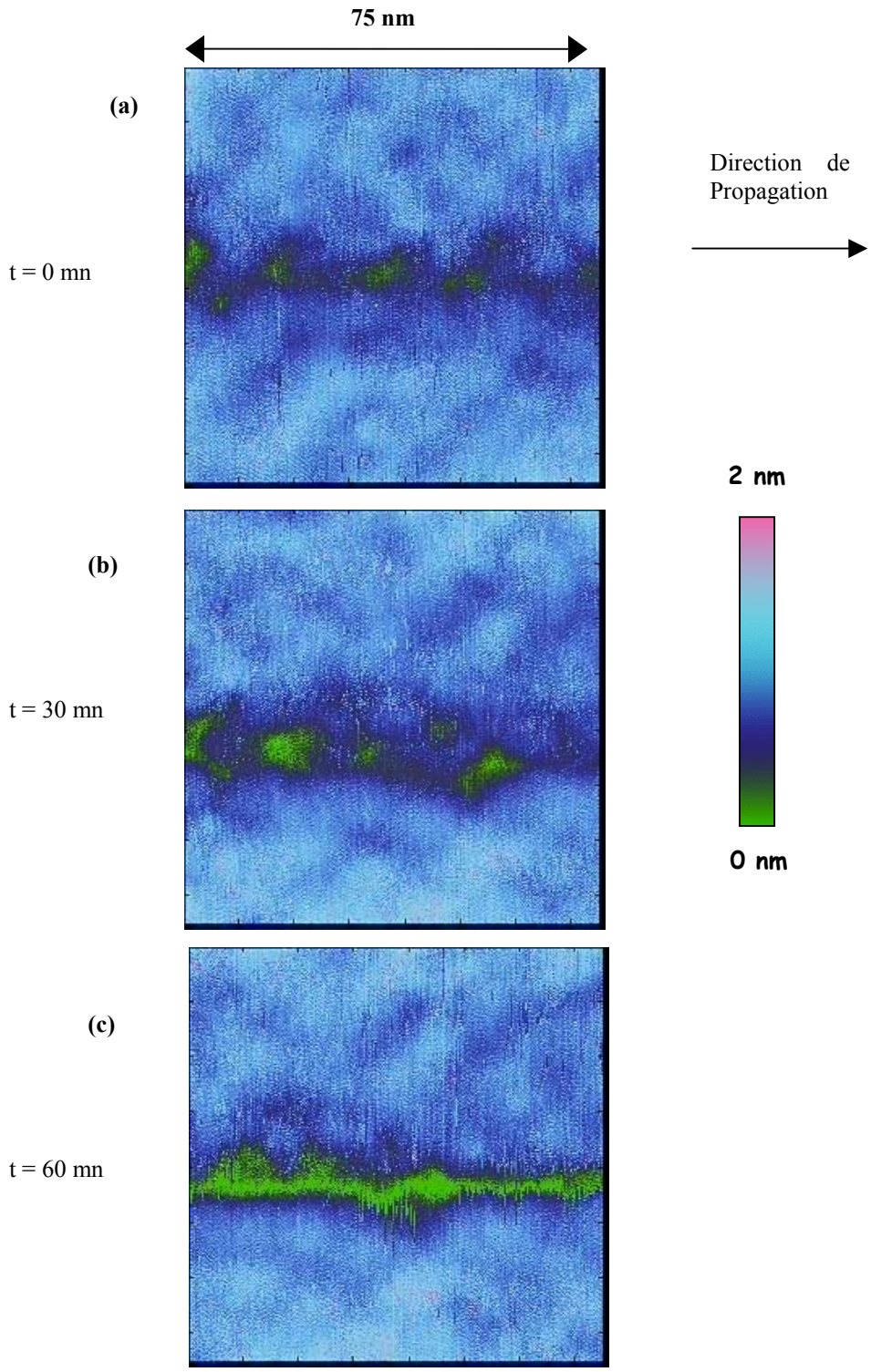


Fig. 4.9 – Séquence d'images de hauteur faisant une taille de 75 nm * 75 nm. La fissure se propage de la gauche vers la droite à une vitesse de 3.10^{-11} $m.s^{-1}$. Deux images successives sont séparées d'une demi-heure. Le temps d'acquisition d'une image est inférieur à 3 min. (a) montre clairement la présence de cavités en avant de la fissure. (b) permet de mettre en évidence la croissance de ces cavités. (c) La fissure s'est propagée via la coalescence des cavités.

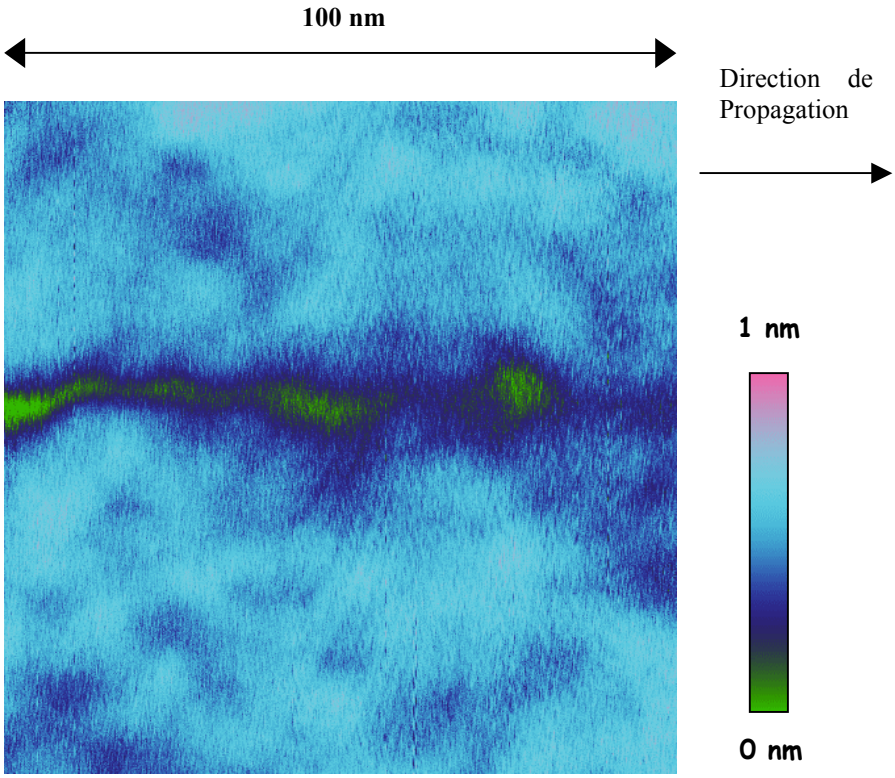


Fig. 4.10 – Image de hauteur mettant en évidence la présence de cavités en avant de la fissure dans un échantillon de silice vitreuse. La fissure se propage de la droite vers la gauche à une vitesse de 10^{-10} m.s^{-1}. L'image a une taille de 100 nm * 100 nm avec une échelle de hauteur de 1 nm.



Fig. 4.11 – Observation *in-situ* de la fracture d'un alliage à base de Ti_3Al. La fissure se propage via la nucléation, croissance et coalescence de cavités d'endommagements d'une taille 10 µm de long. (d'après [52])

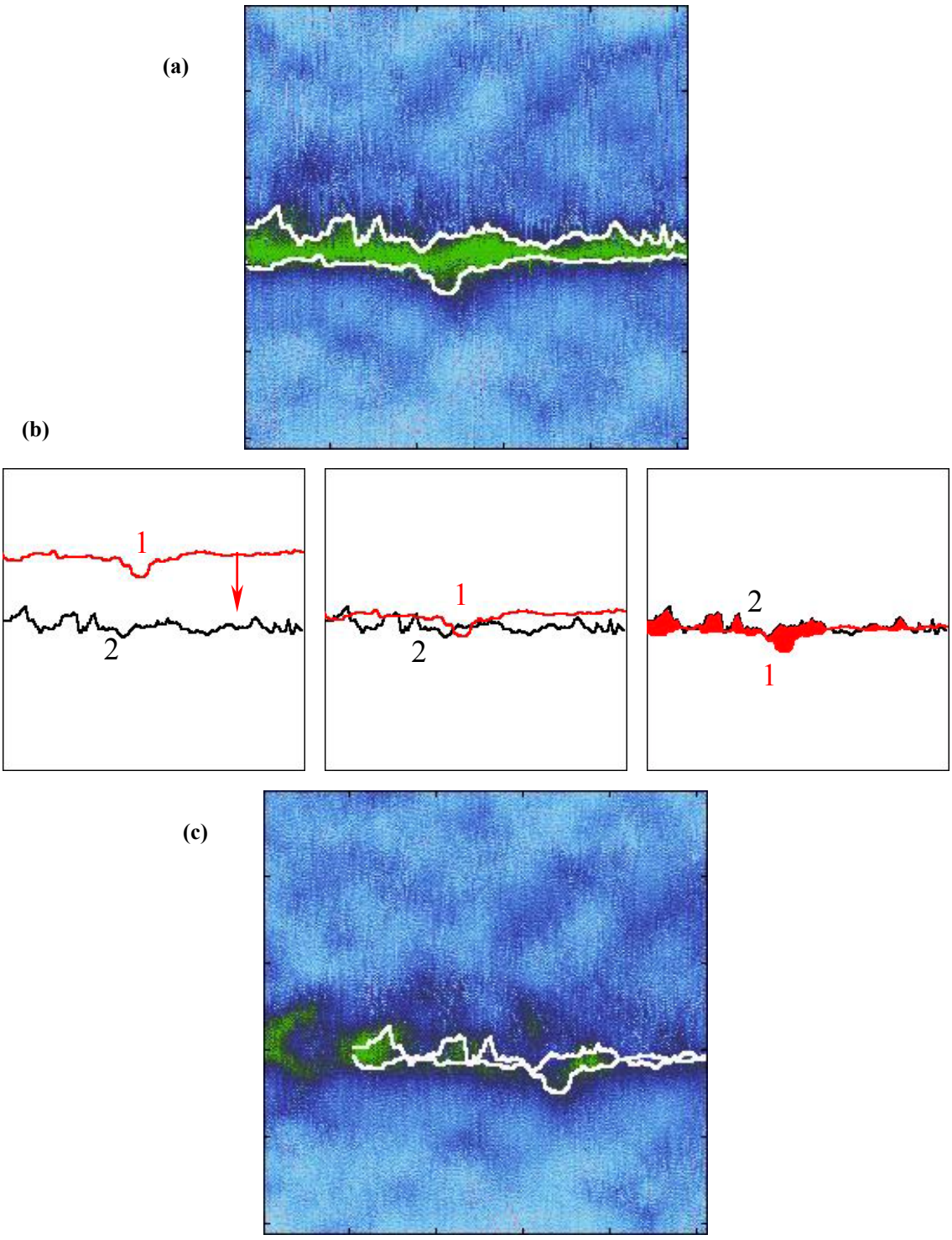


Fig. 4.12 – Mise en évidence de cavités d'endommagements par une analyse topographique des surfaces de fracture (FRASTA). (a) correspond à l'image 4.9(c). On relève le contour des surfaces nouvellement créées. (b) On place le contour inférieur (rouge) au-dessus de l'autre contour (noir). Puis on descend progressivement le premier contour (rouge), ce qui nous permet de voir apparaître de manière chronologique les cavités d'endommagements. (c) en calculant la position relative des deux contours pour un temps donné, on est capable de superposer ces contours avec l'image correspondant au temps précédent (image 4.9(b)).

4.4 Discussion

Nous venons de voir que la fissure progresse par nucléation, croissance et coalescence de nanocavités d'endommagements. Il faut noter que celles-ci sont anisotropes puisque leur ration longueur / largeur (L / l) est égal à 4. Ce même ratio a été mis en évidence lors de l'étude de la cuvette en tête de fissure. Ceci suggère fortement que cette zone plastique est liée à la présence de ces nanocavités d'endommagements. Une origine très probable de ce phénomène provient du fait que, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2.3.3, le verre n'est pas un matériau parfaitement homogène à l'échelle nanométrique. Les tétraèdres de silice forment des anneaux de taille variable (3 à 9 tétraèdres). A l'échelle atomique on a une fluctuation de la densité de ces anneaux comme l'ont montré par simulation numérique Van Brutzel [55], Rountree [56] et Swiler [57]. Ces travaux montrent que la fissure se propage par coalescence de cavités qui se développent dans les zones à faible densité d'anneaux (cf. figure 4.13). A ces échelles, la distribution des contraintes n'est plus uniforme. La rupture des liaisons se passe à l'endroit où les contraintes sont maximales, probablement à l'avant de la tête de fissure, créant ainsi des cavités. Celles-ci joueront alors le rôle de concentrateur des contraintes et grossiront jusqu'à coalescence. Prades [51] montre que la vitesse de la fissure mesurée à l'aide de techniques macroscopiques est supérieure à la vitesse de croissance des cavités. La coalescence de ces cavités fait que la fissure se propage de manière discontinue (cf. figure 4.14). La mise en évidence de nanocavités précédant le passage de la fissure impose de reconsidérer le modèle classique de corrosion sous contrainte, qui considère la tête de fissure comme étant une entité unique. Notre travail montre que la tête de fissure est, bien sûr, composée de cette entité unique mais qu'elle est précédée de nanocavités. La surface sur laquelle les molécules d'eau peuvent hydrolyser les liaisons Si-O est donc supérieure à celle prédite dans les modèles classiques de corrosion sous contrainte. La répartition des contraintes ne se fait plus de manière uniforme.

La valeur du facteur d'intensité des contraintes, l'importance des fluctuations de densité d'anneaux et l'attaque corrosive des molécules d'eau sont les trois critères qui détermineront la taille à coalescence des nanocavités (d_c).

d_c semblerait être à l'origine de la longueur de croisement critique (ξ_c) séparant deux régimes de rugosité caractérisant les surfaces de fracture. En effet, l'étude de la surface de fracture des verres [58, 59] met en évidence un premier régime de rugosité ($\zeta_c = 0{,}5$) allant de 1 nm à ξ_c (compris entre 10 et 30 nm) et un second régime ($\zeta = 0{,}8$) allant de ξ_c à 100 nm. Le premier peut être interprété comme caractérisant l'intérieur d'une cavité avant coalescence et

le deuxième correspondrait à la structure formée par la coalescence de ces cavités (cf. figure 4.15).

Un autre scénario, pour expliquer le phénomène de nanoductilité, est proposé par Falk [60, 61] et Baret [62]. Un léger changement dans le potentiel inter-atomique semble être suffisant pour générer une transition de fragile à ductile dans un milieu bidimensionnel composé de perles poly-dispersées interconnectées par des potentiels de Lennard-Jones. Cette transition est reliée à l'existence de groupes d'atomes dont le mouvement ne peut être caractérisé par un tenseur de déformation linéaire. La densité de ces groupes est directement liée à la valeur du potentiel inter-atomique. Malheureusement, la résolution de l'AFM ne permet pas de mettre en évidence ces réarrangements moléculaires non affines.

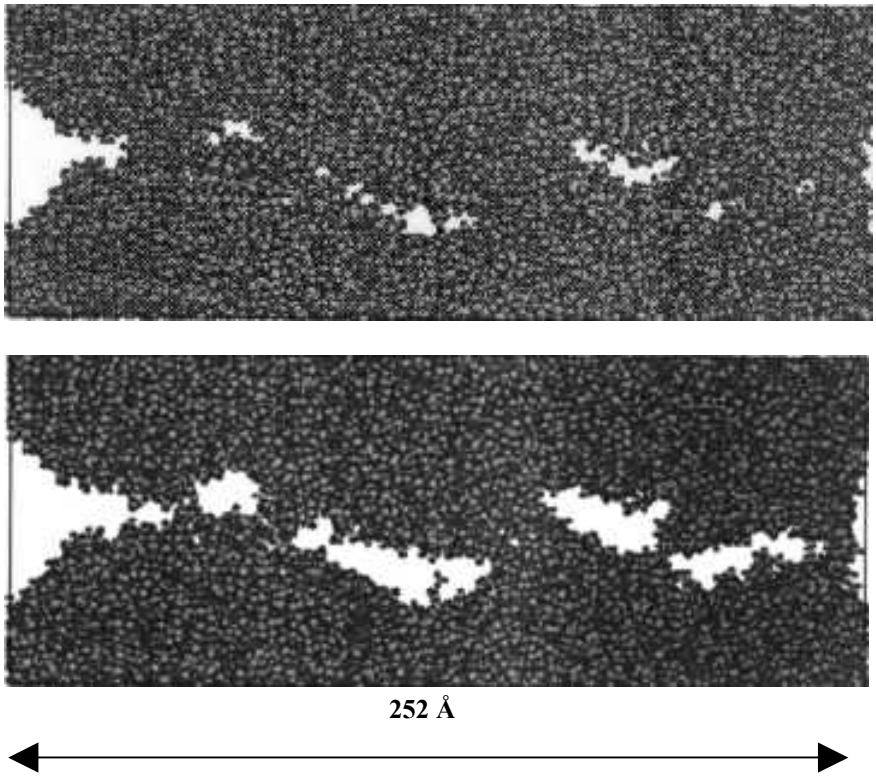


Fig. 4.13 – Simulation numérique de la fluctuation de la densité volumique dans de la silice. La fissure se propage via la nucléation, croissance et coalescence de cavités. Ces dernières se nucléent dans les zones à faible densité. (d'après [55])

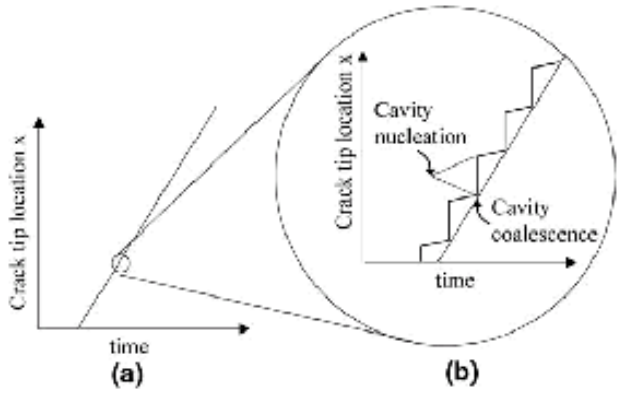


Fig. 4.14 – Schéma de la propagation de la fissure en fonction du temps, appréhendée à l'échelle macroscopique (a) et à l'échelle nanométrique (b). La fissure se propage par intermittence, via la coalescence des cavités. (d'après [51,63])

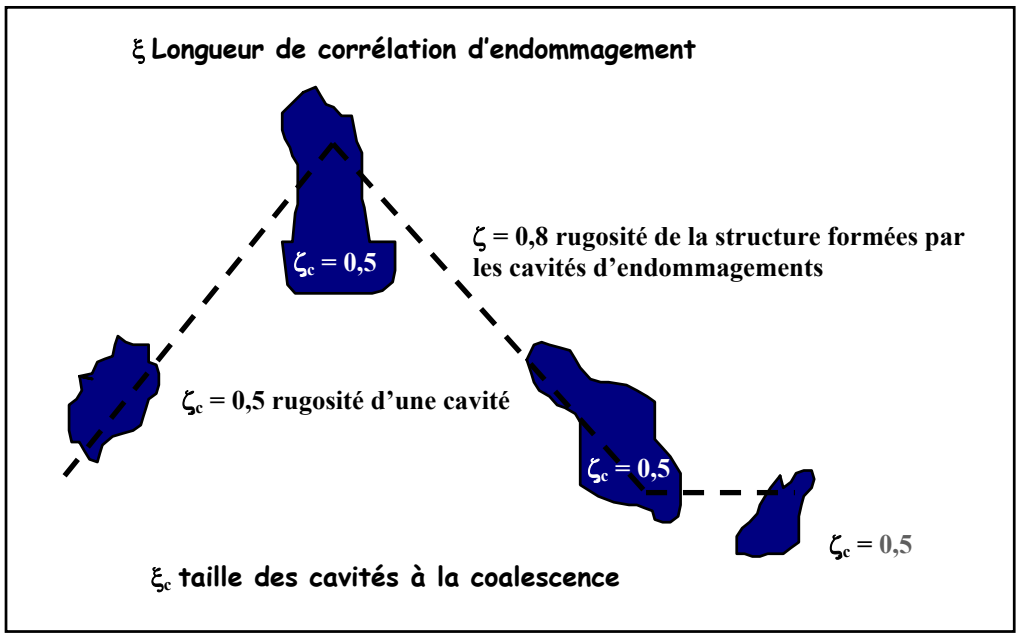


Fig. 4.16 – Scénario de fracture mettant en évidence deux régimes de rugosité. Le premier correspond à la rugosité d'une cavité unique et le deuxième correspond à la structure formée par la coalescence de ces cavités. (d'après [48])

Chapitre 5

Diffusion localisée

5 Diffusion localisée

5.1 Introduction

L'initiation de la fracture du verre est très souvent liée à l'activation d'une faille superficielle par une contrainte d'extension. Pour neutraliser l'effet des failles existantes sur la surface du verre, il convient de mettre les couches superficielles dans un état de « précontrainte de compression ». Pour atteindre ce but, on peut soumettre le verre à un programme de refroidissement contrôlé (trempe thermique) ou bien modifier la nature chimique des couches superficielles (trempe chimique).

Pour des verres contenant des alcalins (bouteilles), les industriels utilisent le procédé de désalcalinisation. Dans la pratique, pendant la recuisson, on place les objets en verre dans une atmosphère contenant du gaz sulfureux et de la vapeur d'eau. Les ions Na^+, étant faiblement liés au réseau silicaté (cf. chapitre 1.2.3.2), sont extraits superficiellement et sont remplacés par des protons qui entrent dans la structure du verre. Sur une centaine de micromètres d'épaisseur au voisinage de la surface, on constate une diminution de la concentration en Na_2O diminuant ainsi le coefficient thermique de dilatation α. Lors du refroidissement, cette couche superficielle se contracte moins, elle est mise en compression. Par ce processus, on améliore la résistance mécanique du verre.

La concentration en sodium joue donc un rôle essentiel dans la résistance mécanique du verre. Les travaux de Wiederhorn [25] montrent qu'un verre contenant des ions alcalins est plus fragile qu'un verre de silice pure. De plus, ce type de matériau présente un seuil en contrainte K_{seuil} (régime 0) pour lequel la vitesse décroît plus rapidement que ce qui est suggéré par l'allure exponentielle caractérisant le régime de corrosion sous contrainte (Régime I) (cf. chapitre 1.3.3.5).

D'autre part, la relative mobilité des ions sodiums autorise des fluctuations de la concentration au sein même du matériau. Il est possible d'activer la migration ionique via un gradient de force (électrique, mécanique, chimique…). Les travaux de Weber et Goldstein [64] montrent par exemple que, lorsqu'on met en flexion une plaque de verre, on a une diffusion des ions sodium de la zone en compression vers la zone en traction (gradient de force mécanique).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, la tête de fissure est le siège, à l'échelle nanométrique, de gradients de contraintes importants ce qui peut entraîner des migrations

locales d'ions alcalins. Les phénomènes de diffusion, engendrant des hétérogénéités chimiques, doivent donc exister localement autour de la tête de fissure. Dans son travail de thèse, E. Guilloteau [65] observe à l'aide d'un microscope à force atomique l'apparition de reliefs aux alentours de la fissure sur un verre sodocalcique, pour une contrainte inférieure au seuil de propagation. B. Nghiên [66] caractérise plus en détail le phénomène observé par E. Guilloteau. Il attribue l'apparition des reliefs décorant la tête de fissure à la diffusion sous contrainte d'ions alcalins.

Nous proposons dans ce chapitre d'approfondir l'étude d'un tel phénomène. Grâce à notre dispositif expérimental nous permettant de suivre *in-situ* la fissuration de matériaux vitreux et travaillant sous atmosphère contrôlée, nous allons dans un premier temps discuter ce phénomène de diffusion lors de la propagation en régime I puis pour des contraintes inférieures au seuil de propagation (régime 0). Les résultats présentés sont réalisés sur des échantillons de verre sodocalcique (« float glass ») dont la composition type en pourcentage massique est : SiO_2 72-72,5 ; Na_2O 13,4-14,2 + K_2O 0,05-0,6 = 14 ; CaO 9,2-9,9 + MgO 3,7-4,4 = 12,9 ; Al_2O_3 0,6-0,8 ; Fe_2O_3 0,1. Les essais sont réalisés sur la face air repérée grâce à la lampe UV.

5.2 Migration en régime I

Cette première série de résultats a été réalisée pour un régime de fissuration où la vitesse de propagation peut être approximée par une fonction exponentielle du facteur d'intensité des contraintes. Dans un premier temps nous avons suivi l'avancée du front de fissure à l'aide du microscope optique. Lorsque nous avons atteint des vitesses de l'ordre du nanomètre par seconde, nous avons utilisé le microscope à force atomique afin de caractériser la vitesse de fissuration. La figure 5.1 montre bien que nous n'avons pas encore atteint la valeur seuil du facteur d'intensité des contraintes.

5.2.1 Premières observations

Quand nous commençons à imager la propagation de la tête de fissure pour une vitesse de 5 nm/s et un taux d'humidité relative constant (45%), les images de hauteurs sont semblables à celles obtenues sur des échantillons d'aluminosilicate amorphe et de silice pure : une ligne horizontale matérialisant la fissure traverse l'image sans modifier de manière significative le relief de la surface (cf. figure 5.2 (a)), à l'exception, bien sûr, des effets élastiques (voir paragraphe 4.2.1).

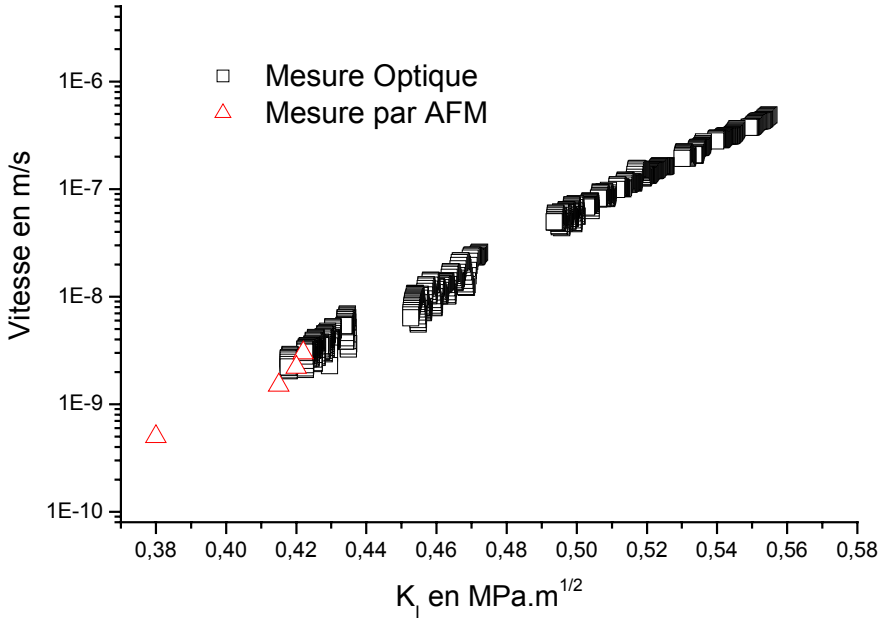


Fig. 5.1 – Vitesse de fissuration en fonction du facteur d'intensité des contraintes. Expérience réalisée sur un verre sodocalcique pour un taux d'humidité relative de 45%. Les premières mesures sont réalisées à l'aide du microscope optique. Lorsque la vitesse a atteint quelques nm/s nous avons utilisé l'AFM. La valeur seuil du facteur d'intensité des contraintes n'est pas encore atteinte.

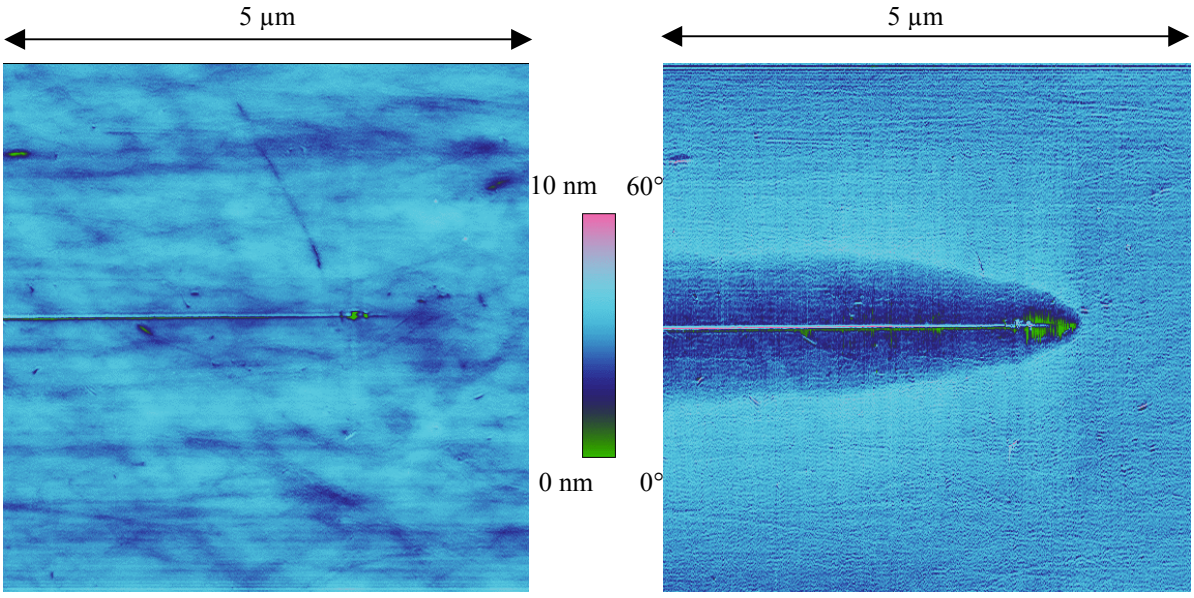


Fig. 5.2 – Image de hauteur (a) et image de phase (b) associée réalisées sur un échantillon de type « float glass ». La vitesse de fissuration est de 5nm.s^{-1} et le taux d'humidité relative est de 45%. (b) présente une variation du signal de phase engendrée par le passage de la fissure. Nous n'avions jamais observé un tel signal lors de l'étude d'échantillon d'aluminosilicate et de silice

En revanche, l'image de phase présente une originalité jamais observée sur les autres matériaux étudiés dans ce travail. En effet, on constate une variation du signal de phase à proximité des lèvres et de la tête de fissure (cf. figure 5.2 (b)). Ceci peut être interprété comme révélateur de la présence d'une modification des propriétés viscoélastiques du matériau ou, de manière générale, comme une modification sub-surfacique de la structure du matériau étudié [38]. L'interprétation du signal de phase étant délicate, nous allons éviter de tirer des conclusions hâtives. Toutefois, il semble qu'un phénomène intéressant se cache derrière l'observation d'une telle image de phase.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, lorsqu'on diminue le facteur d'intensité des contraintes la vitesse décroît (cf. figure 5.1). Les images de hauteur réalisées par AFM révèlent la présence de « nodules » dans une zone dont l'allure rappelle ce que nous avons observé sur l'image de phase de la figure 5.2. Nous avons imagé la fissure pour quatre facteurs d'intensité des contraintes différents (cf. figure 5.3). Ces quatre images ont la même taille (5 µm * 5 µm), ce qui nous permet de mettre en évidence l'augmentation de la zone de croissance des « nodules » lorsque le facteur d'intensité des contraintes diminue.

L'apparition de ces « nodules » au voisinage de la tête de fissure rappelle ce que Nghiên observe lorsque le facteur d'intensité des contraintes est inférieur ou égal à sa valeur seuil (régime0) [référence 66, page 106]. Or, nous ne sommes pas dans un tel cas de figure. Ici la fissure se situe encore dans le régime I (cf. figure 5.1). Nghiên postule que l'apparition de ces « nodules » est directement liée à l'intensité du champ de contraintes.

Cependant un fait troublant subsiste : comment expliquer, en effet, qu'une diminution du facteur d'intensité des contraintes engendre une diffusion d'espèces chimiques sur une zone de plus en plus grande ? Nous allons montrer qu'une partie de la réponse réside dans le fait que l'on étudie un système dynamique soumis à un phénomène de diffusion d'espèces chimiques. Mais tout d'abord, essayons de caractériser plus en détail le rôle de la contrainte.

5.2.2 Influence de la contrainte

Prenons le cas où la fissure se propage à une vitesse de 1,5 $nm.s^{-1}$ pour un facteur d'intensité des contraintes valant 0,415 $MPa.m^{1/2}$ avec un taux d'humidité relative constant et égal à 45%.

Considérons (figure 5.5a) un point M fixe sur la surface de notre échantillon. Plaçons ensuite l'origine d'un repère orthonormé (O, x, y) sur la tête de fissure. La fissure se propageant selon l'axe x dans le sens positif.

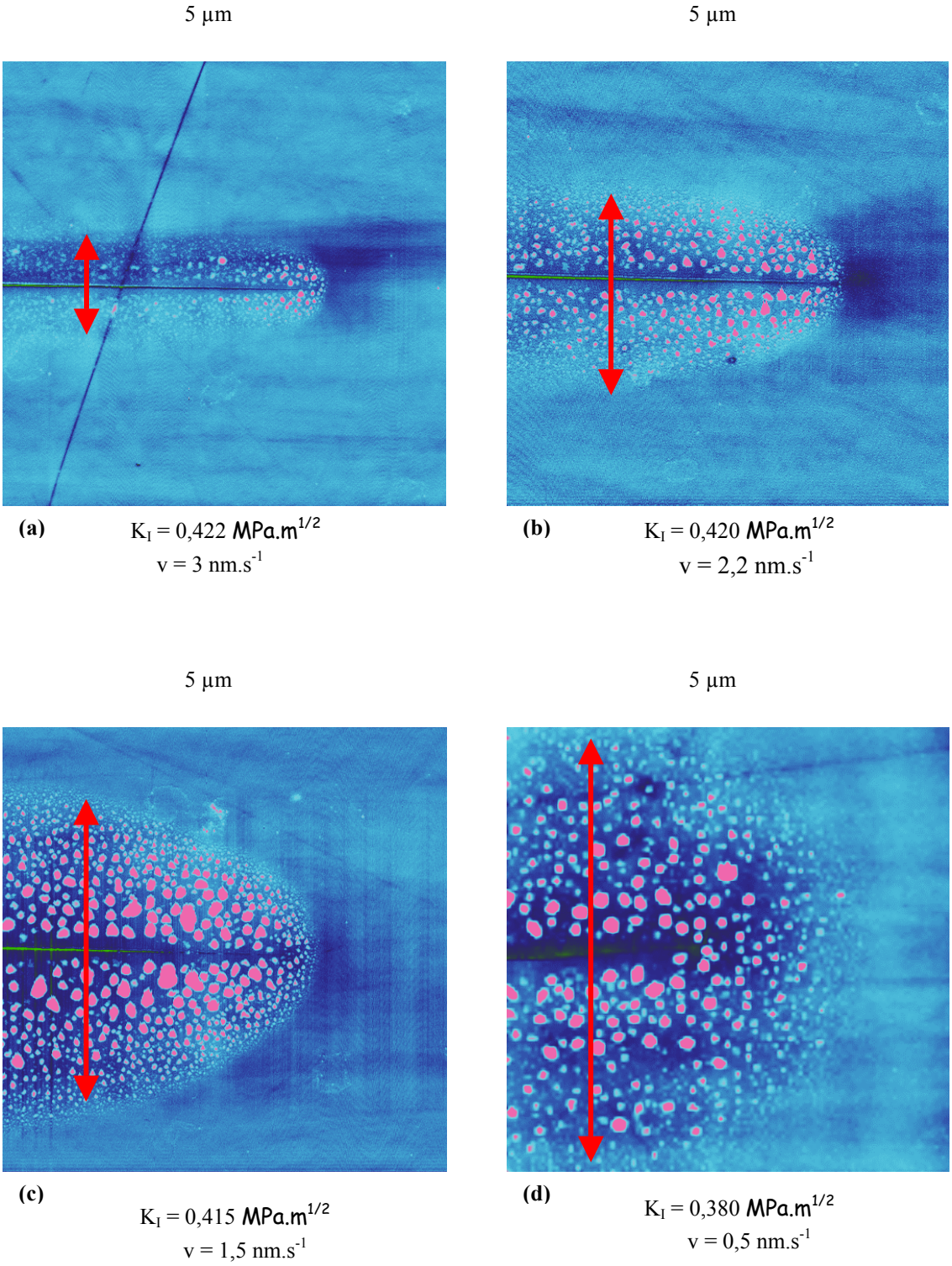


Fig. 5.3 – Evolution de la taille de la zone de croissance des « nodules » en fonction du facteur d'intensité des contraintes. La fissure se propage de la gauche vers la droite. Le taux d'humidité relative est constant et égal à 45%. Nous constatons que, lorsqu'on diminue le facteur d'intensité des contraintes, la zone de croissance des « nodules » (flèches rouges) augmente en taille.

Appelons x_m et y_m les coordonnées du point M dans le repère (O, x, y). Prenons maintenant une première image i_1 acquise en l'instant t_1 pour laquelle x_{m1} est très grand, c'est-à-dire que la fissure n'apparaît pas encore sur l'image. Pour une image i_2 acquise à l'instant t_2 supérieur à t_1, on a x_{m2} inférieur à x_{m1} mais, par contre, y_{m1} est égal à y_{m2} (cf. figure 5.4 (a)). A l'aide de ce simple modèle, nous allons dans un premier temps observer l'évolution de la contrainte, obtenue à partir des lois de l'élasticité linéaire, en un point fixe de l'échantillon lorsqu'une fissure passe à proximité, c'est-à-dire $\sigma=f(x_m)$. Bien sûr, nous prendrons y_m suffisamment grand pour éviter d'être dans la zone d'écart à l'élasticité linéaire décrite au paragraphe 4.2.2.

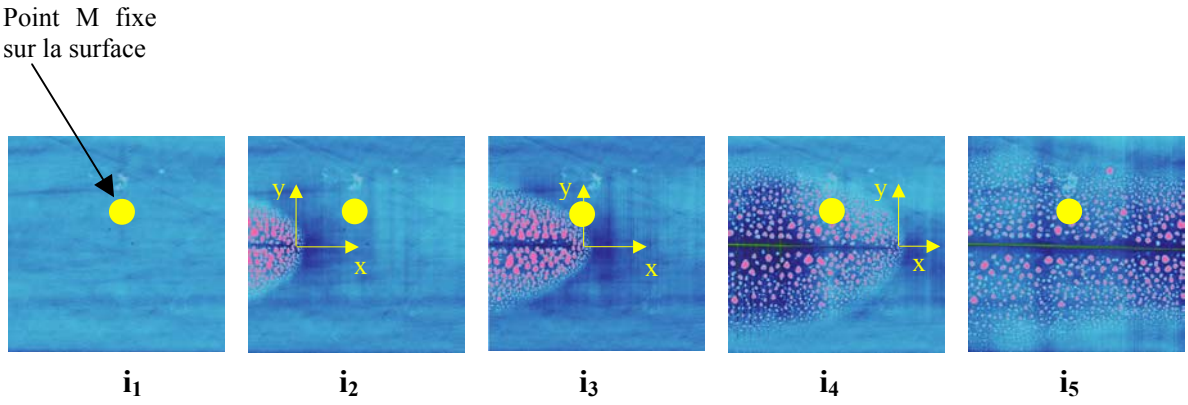
Si l'on est face à un mécanisme de diffusion, il dépendra préférentiellement de la contrainte principale. Nous prenons comme contrainte principale σ_{yy}. Il est alors possible d'exprimer $\sigma_{yy} = f(x_m)$ en fonction de x_m pour un y_m donné (cf. figure 5.4 (b)). Maintenant que nous connaissons l'évolution de la contrainte σ_{yy} en un point de l'échantillon fixe par rapport au référentiel terrestre (celui de l'image), déterminons expérimentalement la quantité de matière apparaissant en ce point.

Pour cela, nous émettons tout d'abord l'hypothèse –raisonnable pour les premiers instants de croissance, comme nous le verrons plus loin- que la quantité de matière est proportionnelle à la hauteur des « nodules ». On se replace donc en un point M fixe sur la surface et qui a pour coordonnées x_m et y_m dans le repère orthonormé centré sur la tête de fissure (cf. figure 5.4 (a)). Appelons h_m la hauteur du point M par rapport à la surface plane de notre échantillon suivant l'axe z. En relevant pour chaque image i la valeur de h_m en fonction de la distance x_m, on obtient le graphique (c) de la figure 5.4. Pour caractériser la croissance des « nodules », on considère le point M comme étant situé au sommet d'un « nodule ». De cette manière on détermine la croissance d'un « nodule » en fonction de x_m pour un y_m donné. On peut donc comparer la variation de hauteur avec la variation de la contrainte principale pour une valeur de y_m donnée.

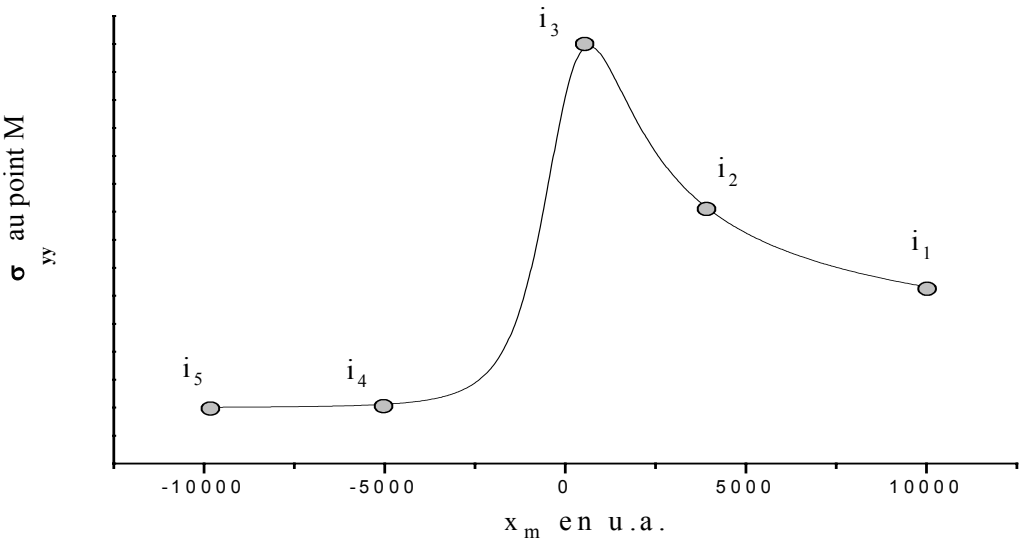
Afin d'améliorer le rapport signal/bruit de la courbe $h_m = f(x_m)$ nous avons effectué une étude statistique. On a relevé, sur une série de 18 images consécutives, la hauteur h_m et la distance x_m de chacun des « nodules » pour un y_m constant. Nous avons bien entendu pris en compte le fait que l'image AFM est obtenue par un balayage *lent* de la surface : chaque pixel a été acquis à un temps t donné et ces effets de retard ont été corrigés par calcul.

La figure 5.5 compare donc la courbe $\sigma_{yy} = f(x_m)$ avec la courbe $h_m = f(x_m)$ pour quatre valeurs y_m (200 nm, 800 nm, 1250 nm et 1750 nm).

(a)



(b)



(c)

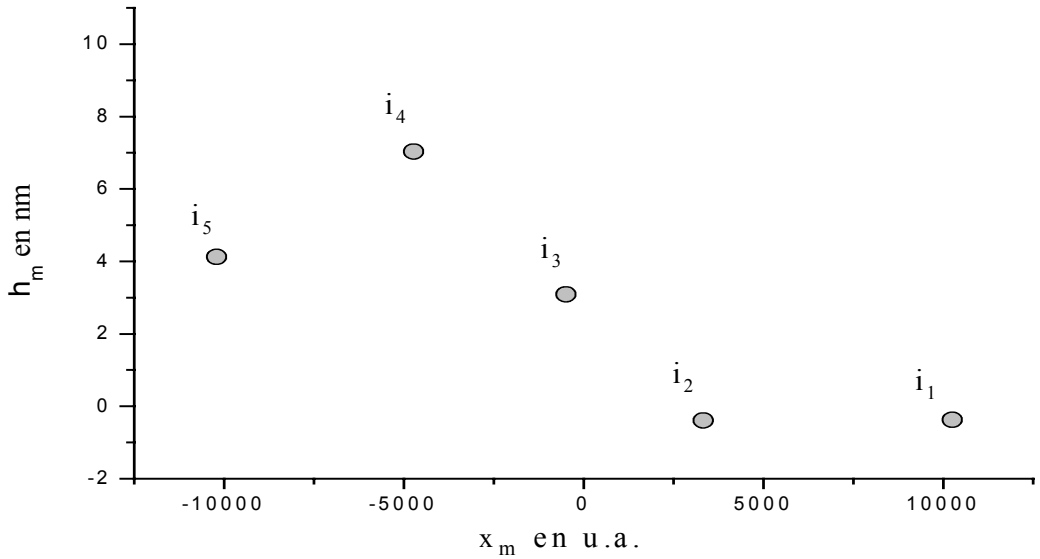


Fig. 5.4 – Comparaison de l'évolution de la contrainte σ_{yy} (b)et de la hauteur h_m (c) en un point M fixe sur la surface de notre échantillon (a) lors du passage à proximité du point M d'une fissure.

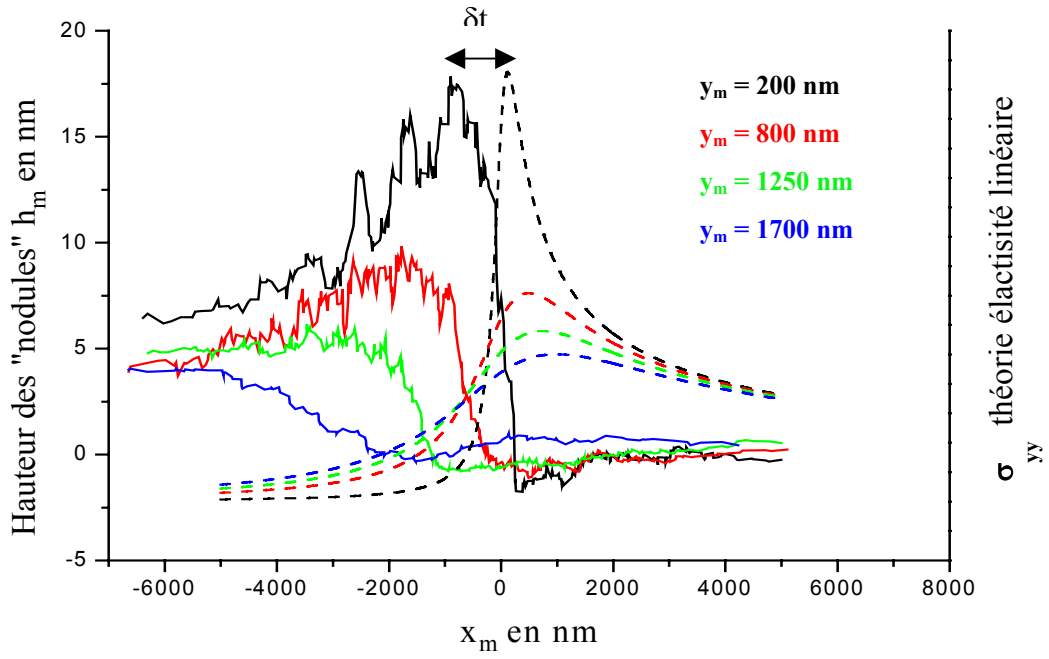


Fig. 5.5 – Traits pleins : Evolution de la hauteur des « nodules » en fonction de la distance x_m par rapport à la tête de fissure. Traits discontinus : Evolution de la contrainte σ_{yy} d'après les lois de l'élasticité linéaire. Ces mesures sont réalisées pour quatre valeurs de y_m (200, 800, 1250, 1700 nm).

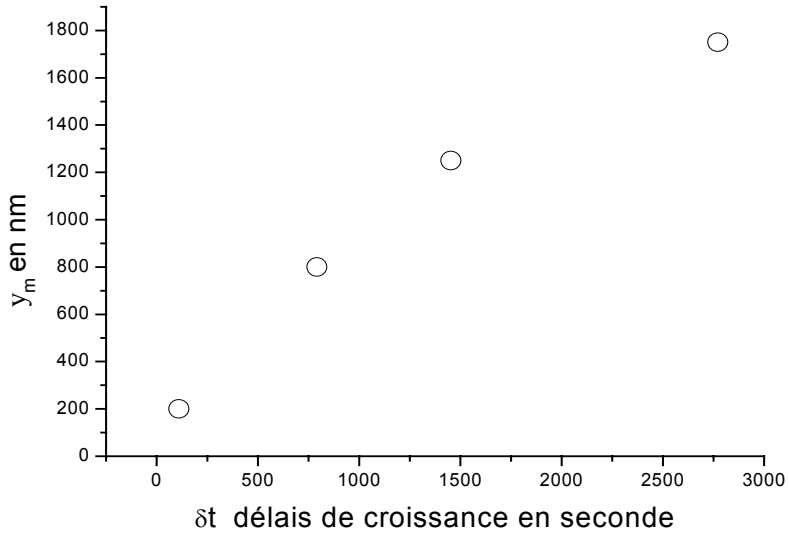


Fig. 5.6 – Mise en évidence d'un délai de croissance δt qui augmente lorsque l'on s'éloigne de la fissure perpendiculairement à sa direction de propagation.

Le graphique ainsi obtenu révèle trois points essentiels :

- Il y a proportionnalité entre la contrainte et la hauteur maximale du « nodule ». En effet lorsqu'on s'éloigne de la fissure, la hauteur maximale diminue proportionnellement avec la contrainte.
- Il existe un retard de début de croissance δt (figures 5.5 et 5.6). Connaissant la vitesse de propagation de la fissure, la fonction $h_m = f(x_m)$ peut s'écrire $h_m = f(t)$, de même $\sigma_{yy} = f(x_m)$ s'écrira $\sigma_{yy} = f(t)$. On peut alors définir δt comme étant la durée existante entre la valeur maximale de la contrainte et la croissance à mi-hauteur : $\delta t = t_{\sigma max} - t_{hmax/2}$ lorsqu'on s'éloigne de la fissure selon l'axe y, le délai δt augmente (cf. figure 5), ce qui peut s'expliquer par un phénomène de diffusion.
- Les pentes des différentes courbes, au moment de l'accroissement des « nodules », diminuent lorsqu'on s'éloigne de la fissure. Ce qui revient à dire que la vitesse de croissance des « nodules » diminue lorsque la contrainte diminue. Ceci indique donc que le « moteur » de la diffusion est le gradient de contraintes.

Cependant, nous venons de caractériser ce phénomène de croissance de « nodules » en mesurant la hauteur de ces derniers. Or une étude plus attentive révèle que, les premiers instants passés, le seul paramètre « hauteur » des « nodules » n'est plus suffisant pour caractériser le phénomène. Nous avons un apport variable de matière sur une surface, la croissance des « nodules » semble se faire via les mêmes processus que ceux impliqués dans le phénomène dit de buée [67]. La figure 5.7 met en évidence ce processus. On a, dans un premier temps, une surface vierge de tout « nodule » (image (a) de la figure 5.7). Puis apparaissent (dans la limite de résolution de l'AFM) de petits « nodules » qui croissent de manière individuelle (image (b) de la figure 5.7). Lorsqu'ils atteignent un certain rayon critique, ils coalescent entre eux (image (c) de la figure 5.7). Puis, de nouveau, ils recommencent à croître de manière individuelle car leurs plus proches voisins sont trop éloignés pour pouvoir coalescer. Ce phénomène se répète pour différentes échelles, on a donc un rayon et une hauteur moyenne des « nodules » qui croissent par un processus de croissance / coalescence [68]. Le graphique de la figure 5.7 montre ces deux régimes :

- Croissance individuelle : le rayon évolue en fonction de la racine cubique du temps.
- Croissance par coalescence : le rayon évolue de manière linéaire en fonction du temps.

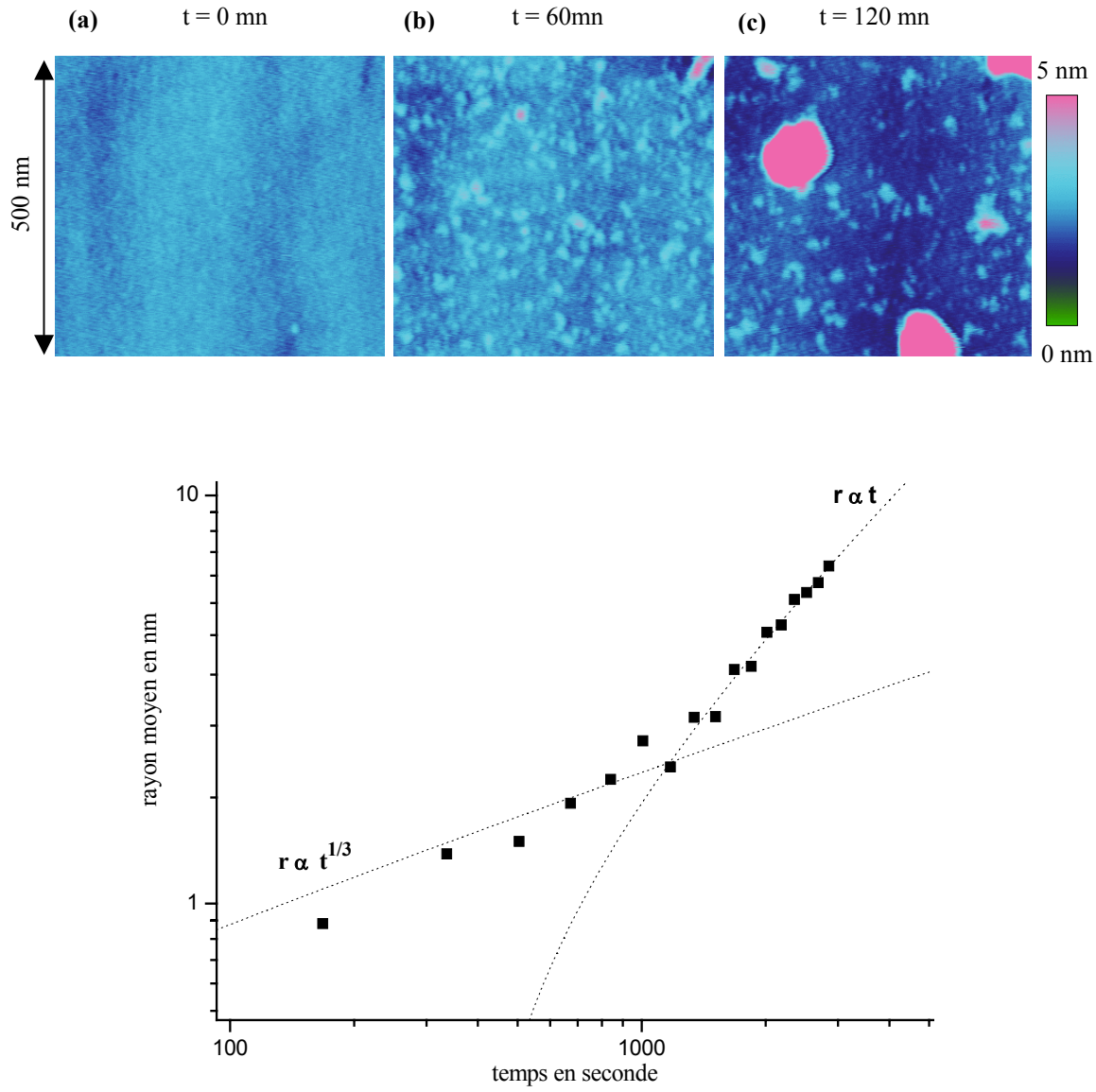


Fig. 5.7 – Mise en évidence de la croissance des nodules via un processus de coalescence. L'image de hauteur (a) représente la surface vierge de tout « nodule ». Au fil du temps des « nodules » apparaissent (b). La quantité de matière est telle qu'ils coalescent entre eux (c). Une étude de l'évolution du diamètre moyen des nodules en fonction du temps révèle dans un premier temps une croissance individuelle de chaque « nodule » ($r \alpha t^{1/3}$) suivie d'une croissance linéaire de rayon due à la coalescence ($r \alpha t$). K_I = 0,415 MPa.m$^{1/2}$.

Cette dépendance des rayons moyens en $t^{1/3}$, puis en t, est caractéristique d'un tel processus. Cette observation montre que ces « nodules » ont une viscosité finie leur permettant de coalescer et qu'ils sont vraisemblablement constitués de composés solides fortement hydratés.

En effet, des expériences complémentaires montrent que les molécules d'eau jouent (via le taux d'humidité relative dans l'enceinte) un rôle essentiel dans l'apparition de ces « nodules ». Diminuons le taux d'humidité relative en injectant de l'azote sec dans notre boîte à gants, tout en gardant K_I constant. La vitesse de fissuration était de l'ordre du nanomètre par seconde pour une humidité relative de 45%. Alors que le taux d'humidité relative diminuait, nous avons observé l'arrêt de la croissance de ces « nodules » (cf. figure 5.8). La valeur du taux d'humidité relative était alors comprise entre 30% et 25%.

Dès lors, nous avons cherché à mieux caractériser l'influence du taux d'humidité relative sur la présence de ces « nodules ». Un phénomène intrigant est alors apparu.

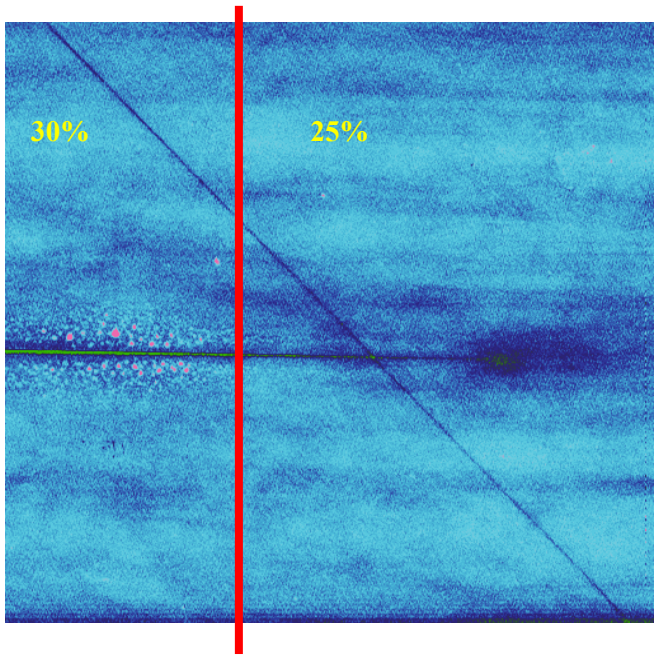


Fig. 5.8 – Arrêt de la croissance des nodules lors de la diminution du taux d'humidité relative. La fissure se propage de la gauche vers la droite à une vitesse de quelques nanomètres par seconde. Lorsque la fissure était à gauche du trait vertical rouge le taux d'humidité relative était d'environ 30% et les « nodules » apparaissaient. Une fois que le taux d'humidité relative a atteint une certaine valeur comprise entre 30% et 25%, on ne voit plus croître les « nodules ».

5.2.3 Rôle du taux d'humidité relative

Pour l'expérience, nous avons fait varier le taux d'humidité relative à l'intérieur de la boîte à gants, pour des valeurs allant de 40 % à 60 %. A chaque changement d'humidité, nous attendions toujours plusieurs jours avant la prise d'images AFM afin d'avoir un taux d'humidité relative homogène dans la boîte à gant et à la surface de l'échantillon.

Les images obtenues sont présentées sur la figure 5.9.

Deux observations importantes peuvent être faites :

1. Pour une même vitesse de propagation, lorsque le taux d'humidité relative augmente, la zone dans laquelle les « nodules » apparaissent s'élargit (figure 5.9, flèches rouges)
2. Pour une même vitesse de propagation, lorsque le taux d'humidité relative augmente, on voit croître une zone à l'intérieur de laquelle les « nodules » n'apparaissent pas (figure 5.9, flèches jaunes).

L'ensemble de nos observations nous a conduit à émettre l'hypothèse suivante pour expliquer la non-apparition de « nodules » dans la zone proche de la fissure pour une humidité forte. Ce phénomène serait dû au fait que cette région pourrait être en réalité une zone hydrophile saturée en eau. Il y aurait alors un phénomène de solubilisation qui favoriserait la formation d'une fine couche absorbée uniforme plutôt que de petits amas de matière distincts.

Pour essayer de valider cette hypothèse, nous avons réalisé à l'aide du microscope à force atomique des courbes de force dans cette zone de « non croissance » et nous les avons comparées à celle réalisées sur le verre sain, très loin de la fissure (cf. figure 5.10). En règle générale, pour réaliser des courbes d'approche-retrait on utilise le mode « contact » de l'AFM. Ceci nous obligeant à ouvrir la boîte à gants afin de changer la pointe et de faire les réglages adéquats, nous avons réalisé ces courbes en mode « tapping » afin de ne pas polluer l'expérience. Il est à noter que nos pointes étant en silicium oxydé superficiellement, elles ont un caractère hydrophile marqué.

Dans le cas de l'étude au point (a) de la figure 5.10, la variation d'amplitude, lorsque la pointe se rétracte, évolue similairement à la variation d'amplitude lorsque la pointe s'approche de la surface. On a une parfaite superposition entre l'approche et le retrait. Par contre, pour une mesure réalisée à l'intérieure de la zone de « non croissance », on constate lors du retrait que la pointe doit être plus éloignée de la surface pour qu'elle puisse récupérer son amplitude d'oscillation d'origine. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène d'adhésion dû à la présence d'une fine couche hydrophile sur la surface de l'échantillon au voisinage de

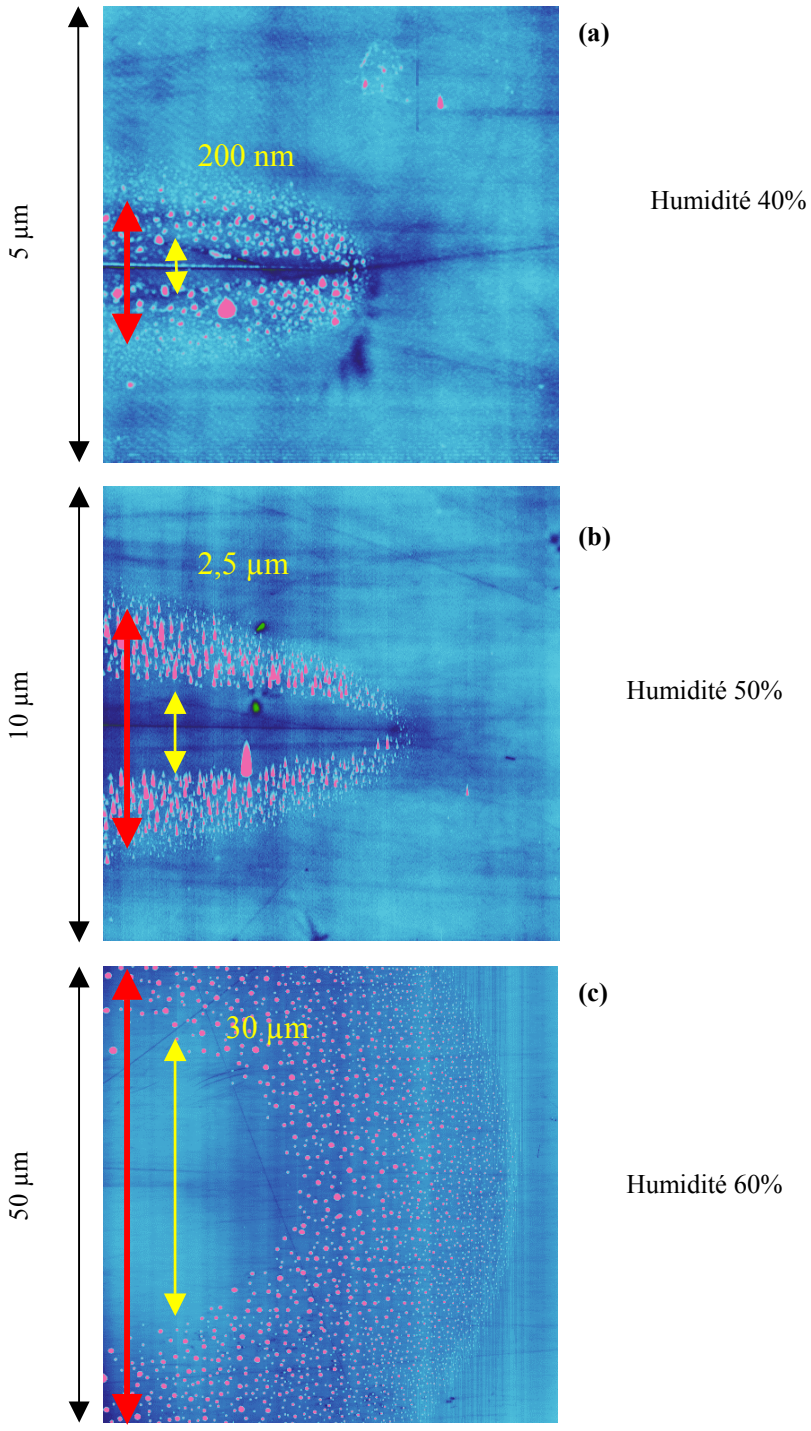


Fig.5.9 – Comparaison d'images de hauteur ayant la même échelle verticale (20nm). On voit apparaître avec l'augmentation du taux d'humidité relative, une zone de non croissance des « nodules » (flèches jaunes). Le lecteur notera que l'échelle latérale varie d'une image à l'autre.

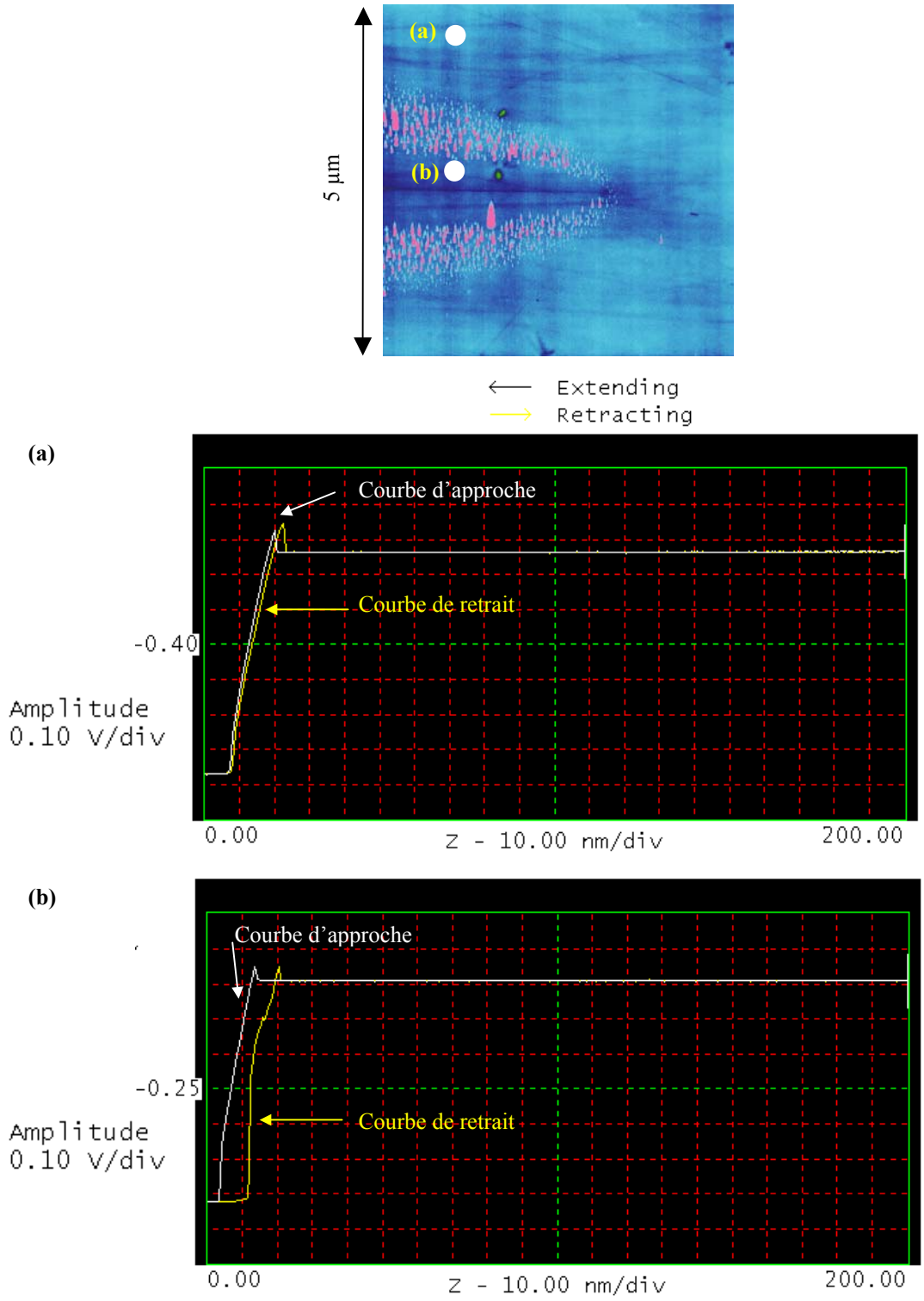


Fig. 5.10 – Courbes d'approche retrait en mode « tapping » réalisées sur le verre sain (a) puis dans la zone de « non croissance » (b). La courbe (b) révèle la présence d'un phénomène d'adhésion importante.

la fissure. Ces observations tendraient à confirmer notre hypothèse de zone centrale hydrophile.

Nous venons donc de voir le rôle essentiel joué par les molécules d'eau. Dans le paragraphe 5.2.2., nous avons mis en évidence la proportionnalité qu'il existe entre la croissance des « nodules » et la contrainte principale. Cependant ces deux critères ne nous permettent pas d'interpréter l'augmentation de la zone de croissance lorsque le facteur d'intensité des contraintes diminue (cf. figure 5.3). En effet il nous manque un critère essentiel qui est le facteur temps.

5.2.4 Rôle capital du facteur temps

Dans un mécanisme de migration classique (flux traversant une paroi), quand le gradient moteur de la diffusion augmente, le flux d'espèces migrantes augmente. Or, dans notre cas la quantité de matière apparaissant à la surface de l'échantillon augmente lorsque le gradient de contrainte en tête de fissure diminue.

La contrainte n'est donc pas le critère majeur caractérisant la détection expérimentale de notre phénomène de diffusion. Certes il est nécessaire d'appliquer une contrainte pour favoriser la diffusion en un point fixe de l'échantillon, mais cette contrainte n'a pas besoin d'être très élevée. En effet n'oublions pas que nous sommes dans un régime dynamique d'avancée de front de fissure. Plus la contrainte est forte et plus la vitesse de fissuration est importante. Un volume fixe de la surface de notre échantillon, proche de la tête de fissure (quelques centaines de nanomètres), sera donc soumis à un gradient de contrainte intense mais pendant un temps très court. Afin de favoriser l'augmentation de la zone de croissance des « nodules » et, par conséquent, accroître la quantité de matière en surface de l'échantillon, il faut donc appliquer une faible contrainte pendant un temps très long.

Les mécanismes de diffusions mis en jeux dans la propagation subcritique d'une fissure dans un matériau vitreux, dépendent donc fortement du facteur temps.

Comme nous souhaitons caractériser chimiquement nos « nodules », nous avons besoin d'une quantité de matière supérieure à quelques centaines de nm^3 car, à l'heure actuelle, les techniques de microscopie à sonde locale permettant de révéler la composition chimique de nanostructures restent encore confinées à un petit domaine d'application (exemple : [69]). C'est pour cela que nous avons décidé de diminuer K_I jusqu'à sa valeur « seuil » (« arrêt » de la fissure). Les résultats originaux que nous avons obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

5.3 Analyse chimique

Jusqu'ici, nous avons observé, pour des vitesses de propagation de fissures allant de 10^{-10} à 10^{-9} m.s^{-1}, l'apparition de matière sur la surface libre de notre échantillon (plan x, y). L'étude réalisée montre que la contrainte, le taux d'humidité relative et le facteur temps caractérisent le mécanisme permettant à des espèces chimiques de « sortir » du matériau. Or, si de telles molécules sont capables de migrer sur la surface libre de notre échantillon, il est fort probable qu'elles soient présentes également sur les surfaces de fracture fraîchement créées (plan x, z) [70-72].

Nous avons, lors de nos expériences, diminué de façon drastique la vitesse de propagation de la fracture, en diminuant considérablement les contraintes appliquées grâce à la platine d'application des contraintes. Pour les résultats qui suivent nous avons travaillé avec un taux d'humidité relative constant et égal à 45 %.

5.3.1 Matière sortant de la fissure

Juste après avoir ralenti considérablement la fracture, nous avons imagé, à l'aide de l'AFM, la tête de fissure. Les images montrent l'apparition de matière qui semble sortir de la fissure (cf. figure 5.11). Cette matière forme d'autres « nodules » que nous appellerons « protubérances » pour plus de clarté, bien qu'il soit probable que ces deux entités soient issues du même processus physico-chimique. Ces « protubérances » grossissent avec le temps et peuvent atteindre au bout de quelques jours des tailles avoisinant les 2 μm de haut et 7 μm de large.

Dans la littérature [70-72], de nombreux travaux ont été réalisés sur l'observation par microscopie à force atomique des surfaces de fracture de verres contenant des alcalins. Ils mettent en évidence la présence de surépaisseur sur ces surfaces lorsqu'elles sont exposées au milieu ambiant [70]. L'apparition de nos « protubérances » semblerait être liée à la présence de matière sur les surfaces de fracture. En relâchant les contraintes, il y a une diminution de l'angle d'ouverture de fissure entre les deux surfaces de fracture. La matière alors présente sur les surfaces de fracture serait expulsée vers la surface libre et formerait donc ces « protubérances ».

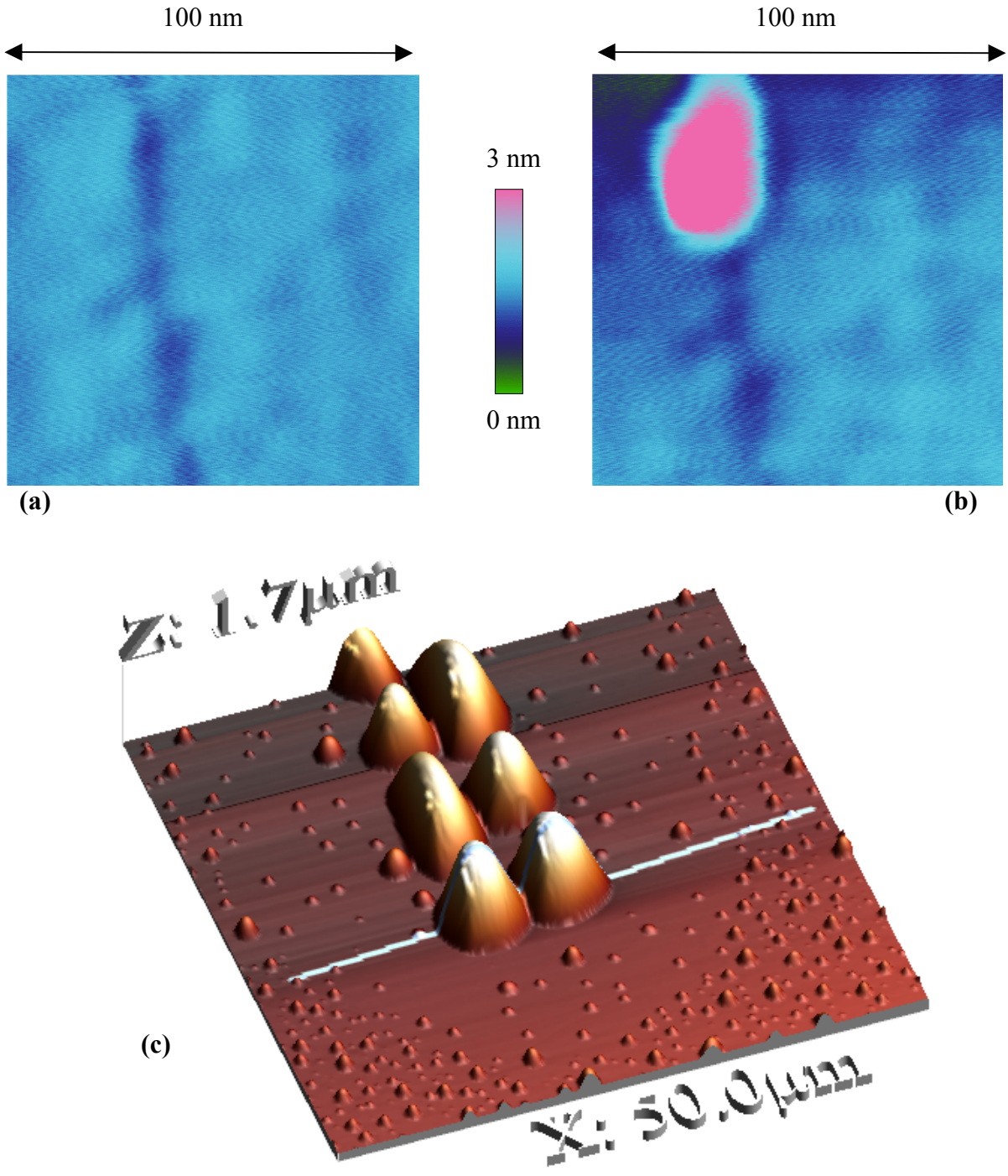


Fig. 5.11 – Mise en évidence de matière sortant de la fissure. Lorsqu'on atteint le seuil en contrainte, la fissure ne « semble » plus se propager. Les images (a) et (b) sont prises au même endroit mais sont espacées de 30 mn. Sur ces images faisant 100 nm * 100 nm, on constate que de la matière sort de la fissure. Nous appellerons cette matière « protubérance ». L'image (c) a été réalisée le lendemain. C'est une image en 3D faisant 50 µm * 50 µm. Les « protubérances » sortant de la fissure ont considérablement grossi. Elle mesure presque 2 µm de haut pour un diamètre proche de 7 µm à la base.

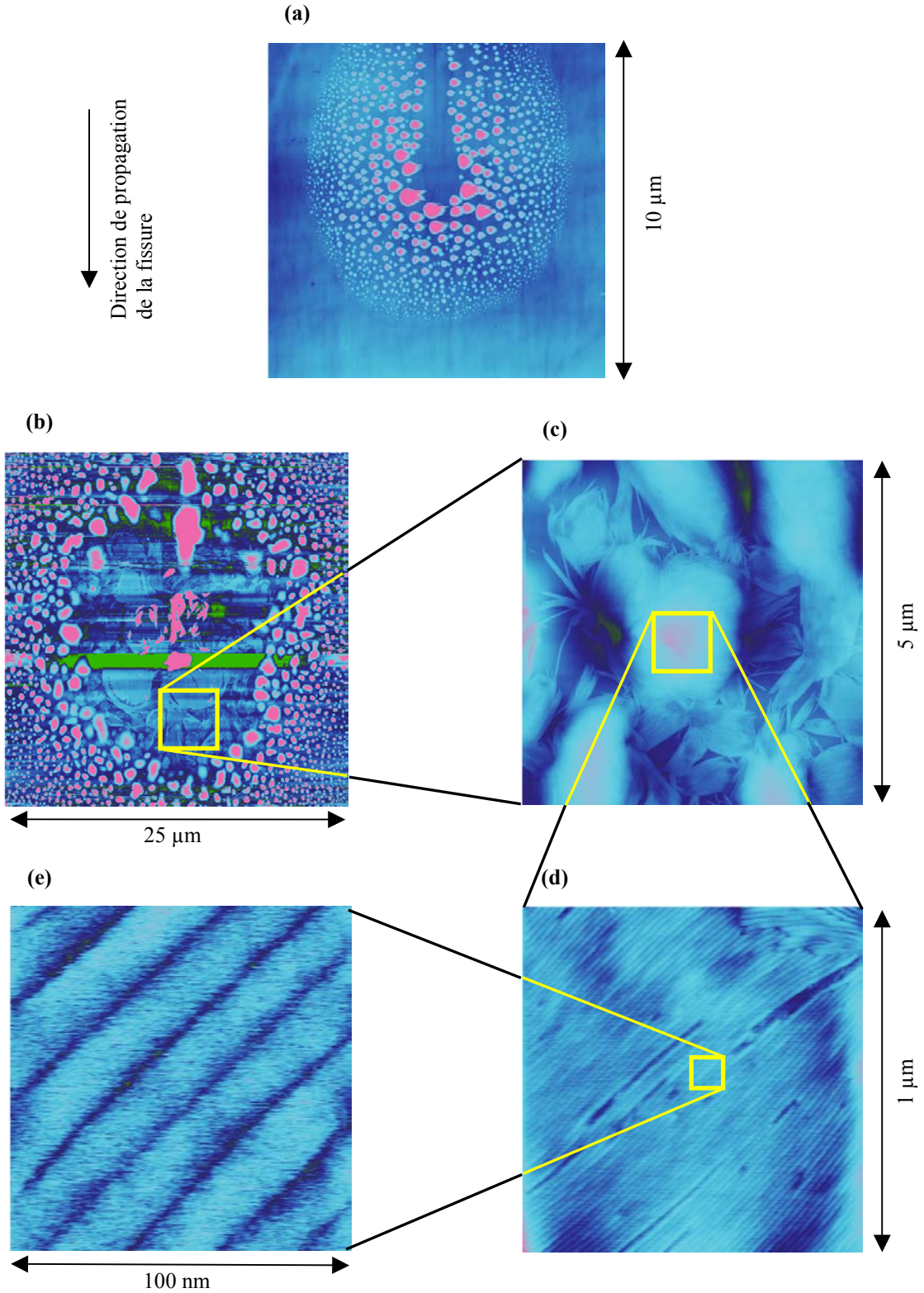


Fig. 5.12 – (a) (b) (c) (d) (e) images de hauteur ayant respectivement pour résolution verticale (50 nm-50 nm-75 nm-50 nm-10 nm). (a) est obtenue quelques minutes après avoir ralenti considérablement la fracture. (b) est obtenue quelques heures plus tard et présente une zone « étrange » autour de la tête de fissure. Des grossissements progressifs (c) (d) (e) révèlent une organisation lamellaire.

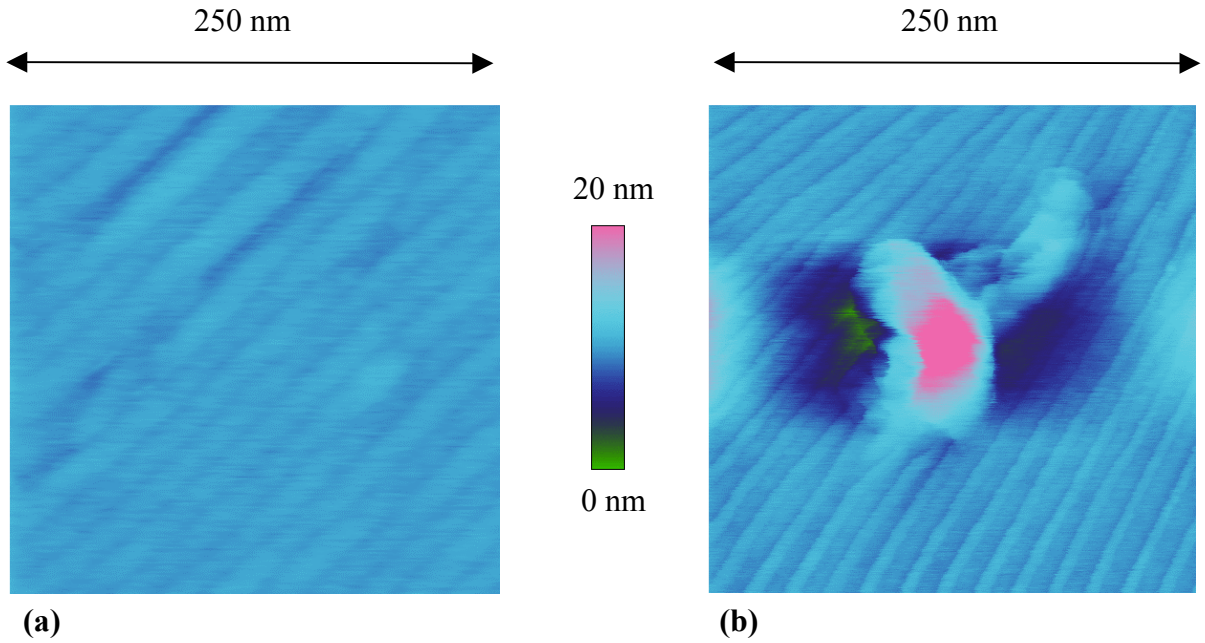
5.3.2 Couche superficielle

De plus, lorsque l'on « arrête » la fissure, les « nodules » que l'on observait lors de la propagation de la fissure sont toujours présents (cf. figure 5.12 (a)). La zone de croissance s'élargit de plus en plus au cours du temps (cf. figure 5.12 (b)) conformément à ce que nous attendions. Une observation attentive de cette série d'images révèle une structure étonnante. Quelques heures après avoir atteint le régime 0 nous avons observé l'apparition d'une zone « étrange » (cf. figure 5.12 (b)).

L'image (5 µm * 5µm= AFM de la figure 5.12 (c)) montre une organisation en paillettes. Il semblerait qu'une structure organisée se soit formée autour des « nodules ». Lorsqu'on augmente le grossissement (image de taille 100 nm* 100 nm) on voit apparaître (cf. figure 5.12 (e)) une organisation lamellaire d'une largeur caractéristique de 20 nm. Afin de caractériser ce phénomène inattendu, nous avons alors effectué une courbe de force (cf. figure 5.13). La mesure opérée présente un comportement atypique (cf. figure 5.13 (c)). Lorsqu'on s'approche de la surface, l'amplitude d'oscillation diminue dans un premier temps de manière progressive puis, dans un deuxième temps, la diminution d'amplitude est très rapide. Lors du retrait, l'amplitude d'oscillation de la pointe reste faible pendant une quinzaine de nanomètres puis récupère sa valeur initiale. Lors du retrait, la pointe est donc soumise à une forte adhésion.

De plus, l'image (a) de la figure 5.13 a été réalisée avant d'effectuer notre courbe de force et l'image (b) a été acquise juste après l'obtention de celle-ci. Un relief d'une vingtaine de nanomètres apparaît au centre de l'image, à l'endroit même où nous avons réalisé la courbe d'approche retrait. De la matière dans un état structural différent de la structure lamellaire observé en surface semble être présent sous celle-ci. Cependant il est difficile de conclure sur d'éventuelles propriétés viscoélastiques relatives à se phénomène.

Le même type de structure lamellaire a été observé, mais cette fois-ci sur les surfaces de fracture. Pour effectuer l'observation de celles-ci, nous avons fait se propager la fissure sur la totalité de la longueur de notre échantillon. Celui-ci étant alors séparé en deux, nous avons pu imager les surfaces de fracture (en boîte à gants mais après remise à l'air ambiant –rapide- de l'échantillon). L'image de la figure 5.14 (a) a été réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage.



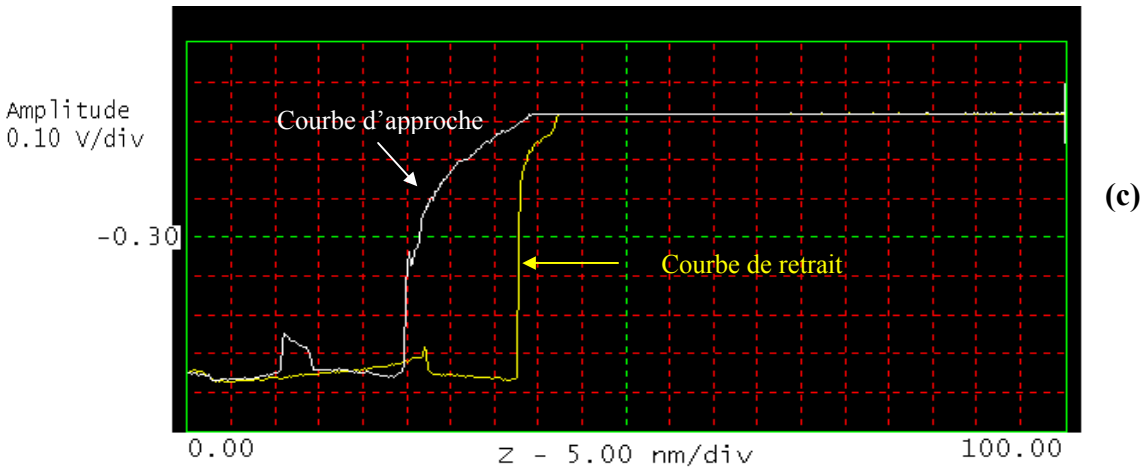


Fig. 5.12 – (c) Courbe d'approche-retrait réalisée sur les structures lamellaires. L'image de hauteur (a) a été réalisée avant d'effectuer la courbe (c) et l'image (b) a été réalisée après.

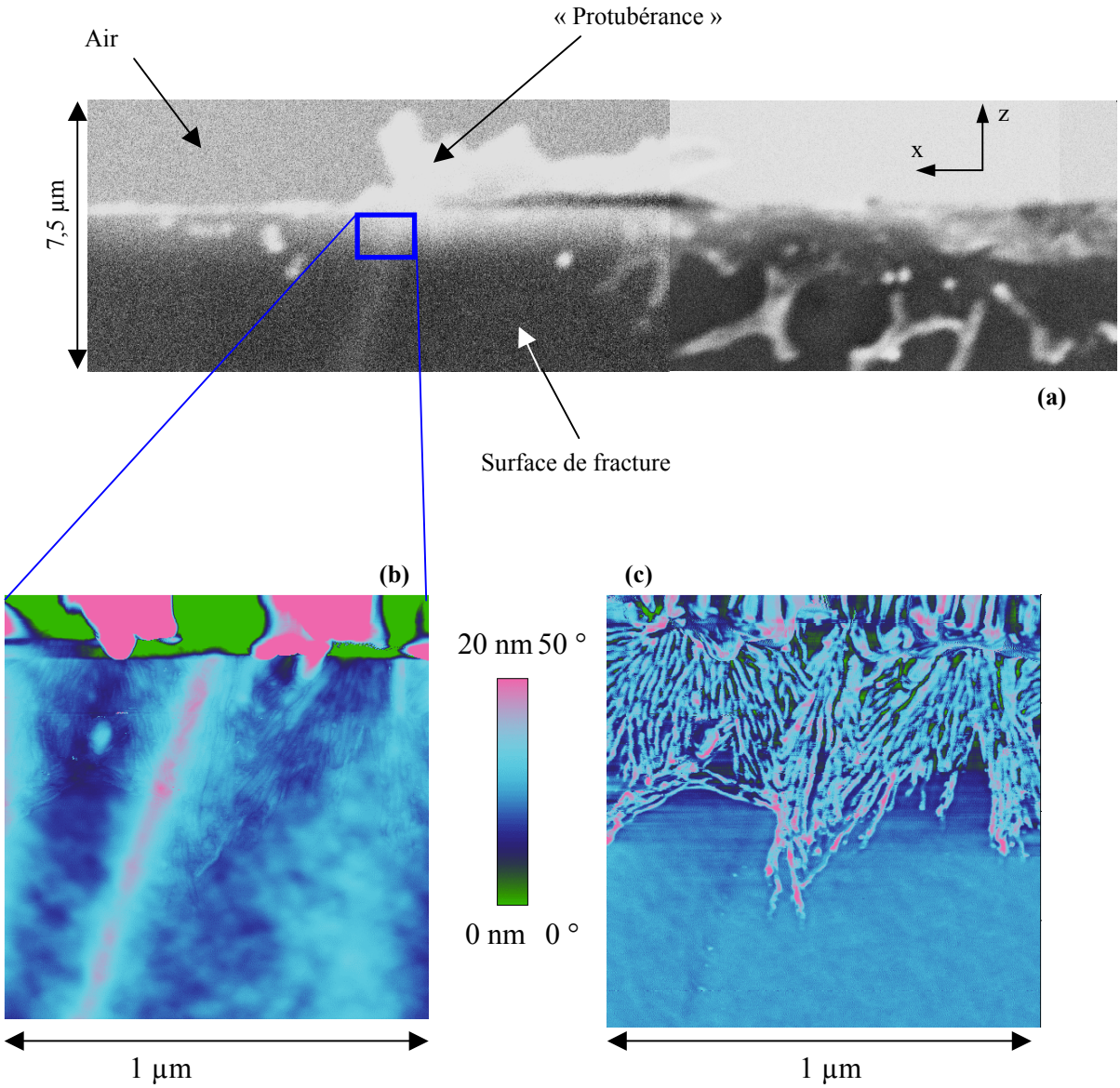


Fig. 5.14 – Observation post-mortem d'une surface de fracture (plan x z) à l'endroit de l'échantillon où nous étions en régime 0. (a) est une image réalisée par Microscope Electronique à Balayage. On distingue nettement nos « protubérances » qui dépassent de la surface du verre de 2 µm (selon l'axe z). (b) est une image de hauteur acquise à l'aide du microscope à force atomique : on distingue très légèrement le relief lamellaire. En revanche l'image de phase associée (c) révèle clairement un phénomène de cristallisation, cette fois dans le plan (x, z).

On image la bordure de la surface de fracture à l'endroit qui nous intéresse, c'est-à-dire au voisinage du bord de l'échantillon préalablement observé par AFM lorsque la fissure a été en régime 0 (zone de croissance des « protubérances »). On distingue nettement un amas de matière qui déborde à l'extérieur du verre. On retrouve la taille caractéristique selon z de nos « protubérances » (2 μm). Nous avons également imagé à l'aide de l'AFM cette zone. La rugosité des « protubérances » est telle qu'il nous est impossible d'obtenir des images AFM si on travaille trop près du bord de l'échantillon : nous nous en sommes écartés légèrement (quelques micromètres).

En revanche, en se plaçant sur la surface de fracture, loin de la bordure, on obtient l'image (b) de la figure 5.14. Il s'agit d'une image de hauteur révélant légèrement une structure lamellaire, qui est clairement mise en évidence sur l'image de phase. Ces motifs rappellent ceux observés figure 5.12.

Une cristallisation semble donc exister mais, cependant, il semblerait qu'elle soit intimement liée au phénomène de surface et au régime 0 de propagation, car l'observation des bordures de surface de fracture sur la longueur de l'échantillon n'a jamais montré de telles structures.

En résumé, lorsqu'on se place dans le régime 0, on distingue 3 zones :

- La première est constituée des « protubérances » que nous avons caractérisée comme étant liées à la présence de matière sur les surfaces de fracture.
- La seconde a une allure surprenante caractérisée par la présence de structures lamellaires (zones « étranges »).
- La troisième est formée de « nodules » observés dans le chapitre précédent occupant une surface de plus en plus importante au cours du temps.

Nous avons voulu, pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, connaître la composition et la nature des espèces chimiques que nous observions. Malheureusement il n'existe pas encore de méthodes sensibles de détection chimique, basées sur des techniques dérivées de la microscopie à champ proche qui nous permettraient d'atteindre la résolution nanométrique. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux « protubérances » qui sont des objets plus volumineux que les « nodules » que nous avons étudiés grâce à diverses techniques « classiques » (résolution spatiale dans le domaine micrométrique) d'analyse afin de caractériser au mieux leurs structures.

Pour chacune des analyses qui suivent, nous avons dû sortir notre échantillon de l'atmosphère contrôlée dans lequel il était jusqu'à présent. Pour chacun des échantillons analysés, nous avons essayé de minimiser du mieux possible le temps pendant lequel l'échantillon allait être en contact avec l'air ambiant. En cas de non disponibilité de l'appareillage les échantillons ont été stockés sous une cloche à vide primaire. Avant de décrire chacune des analyses suivantes nous noterons le temps passé par l'échantillon en contact avec l'air ambiant pendant les analyses.

5.3.3 Analyse EDX (Energy Dispersive X Ray analysis)

Contact avec l'atmosphère ambiante : 1 heure.

Ces analyses ont été réalisées à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, avec l'aide de Didier Cot et de Nathalie Masquelez, sur un CAMBRIGE S260 à émission thermoélectronique. L'échantillon a d'abord été métallisé par une couche de platine de 2,5 nm d'épaisseur. Nous avons donc comparé les analyses EDX des « protubérances » par rapport à celles du verre sain afin de déterminer de quels éléments elles étaient composées (cf. figure 5.15). Les résultats de l'analyse EDX sont des résultats semi quantitatifs. Cependant, on peut noter une nette augmentation du taux de sodium et l'apparition de carbone dans les « protubérances ».

Nous avons ensuite sondé une par une les plus grosses « protubérances » afin de savoir s'il y avait des variations du taux de sodium ou de carbone en fonction de la distance par rapport à la fissure (cf. figure 5.16).

On constate une diminution globale du taux de sodium et de carbone lorsque l'on s'éloigne de la ligne de fissure. Cependant, en nous interrogeant sur la validité de ces données, nous nous sommes aperçus que plus on s'éloignait de la fissure, plus les « protubérances » étaient petites et qu'il était fort probable que l'on ne sonde plus uniquement la « protubérance » mais aussi le verre en-dessous. Il était donc normal que le taux de sodium et de carbone diminue au profit d'autres espèces présentes dans le verre. En effet, il ne faut pas oublier que l'analyse EDX est une analyse de volume et non pas de surface, le volume sondé étant une poire de 1 μm^3.

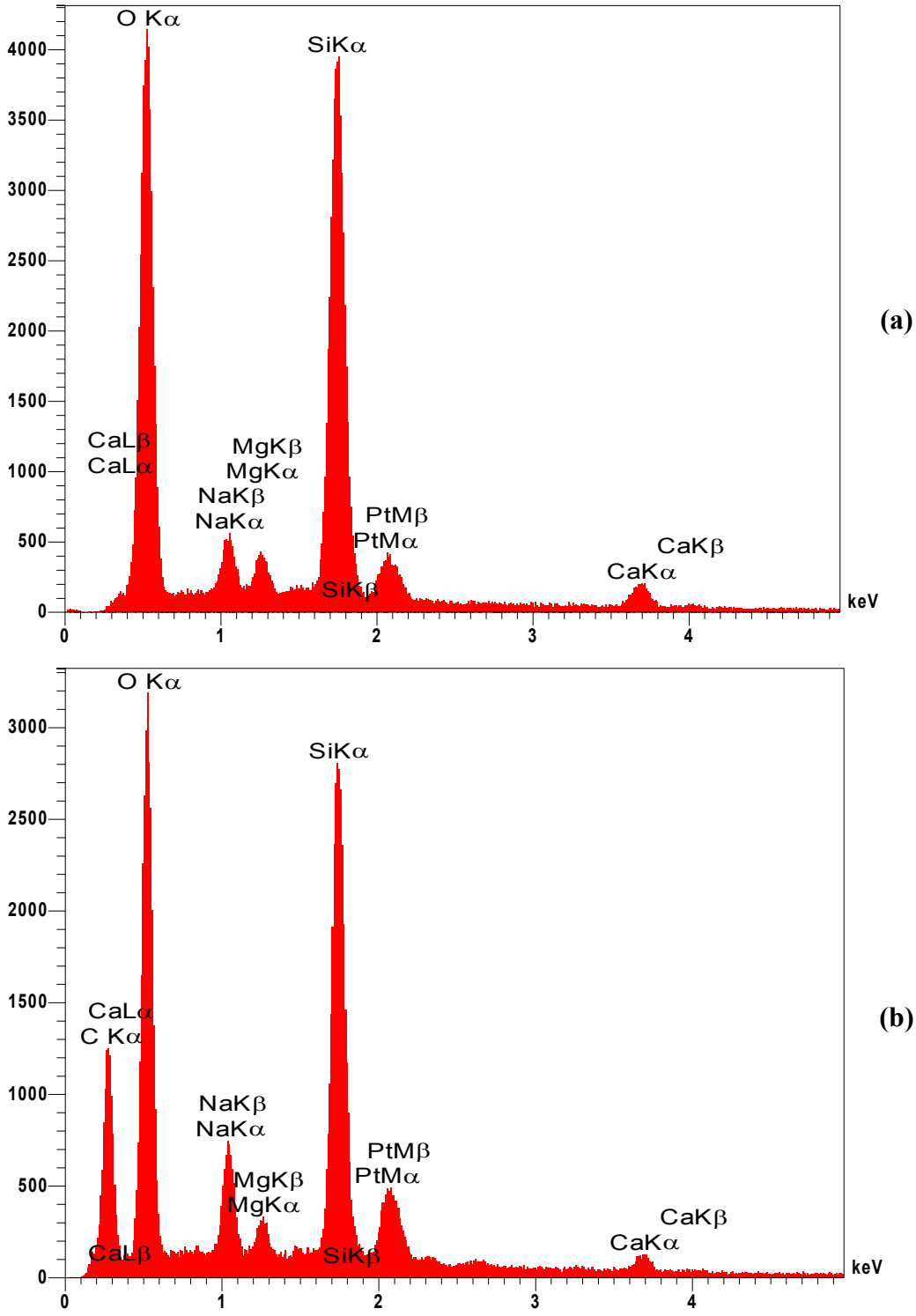


Fig. 5.15 – Spectre issu de l'analyse EDX. (a) correspond à l'analyse semi quantitative réalisée sur le verre « sain », (b) correspond à l'analyse semi quantitative réalisée sur la zone de croissance des « protubérances ». On note l'apparition de carbone et un accroissement du taux de sodium sur les « protubérances »

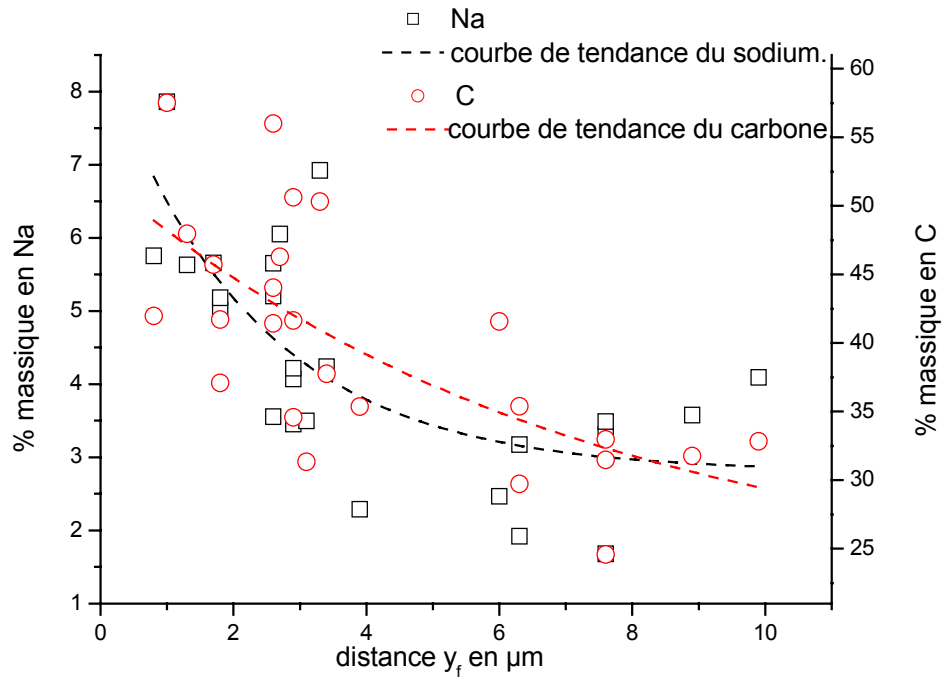


Fig. 5.16 – Evolution du pourcentage massique du sodium et du carbone dans les protubérances en fonction de la distance y_f. La concentration de ces deux éléments a tendance à diminuer lorsqu'y_f croît (on s'éloigne de la ligne de fissure). Cependant la taille des protubérances diminue également lorsqu'y_f croît. Il nous est donc difficile de conclure.

La présence de sodium en excès tend à montrer que le sodium est l'espèce migrante. Par contre, la présence de carbone était plus surprenante. Nous avons alors pensé qu'il s'agissait d'une pollution au carbone par l'effet du faisceau focalisé d'électrons. En effet, il est connu que les analyses de type EDX provoquent une pollution carbone sur les échantillons analysés. Cependant, le taux de carbone est particulièrement élevé dans les « protubérances » alors qu'il est en très faible quantité dans les zones ne contenant pas de « protubérances », pourtant tout autant exposées au faisceau électronique.

Nous avons alors décidé de réaliser des analyses à l'aide de la microsonde ionique (dite « Castaing »). En effet, la précision plus importante de la microsonde ionique par rapport à l'EDX, nous permettrait de déterminer si le taux de carbone détecté était compatible avec une pollution due au faisceau d'électrons, ou s'il était trop important pour être attribué uniquement à de la pollution.

5.3.4 Analyse à la microsonde ionique.

Contact avec l'atmosphère ambiante : 1 heure.

Ces analyses ont été réalisées avec l'aide de Claude Merlet du "service commun microsonde sud" de l'université de Montpellier 2 sur une microsonde SX100 munie de 5 spectromètres correspondant à la configuration actuellement la plus performante du marché. Nous avons préparé l'échantillon de la même manière que précédemment. La microsonde Castaing utilise aussi un faisceau d'électrons capable de produire une pollution carbone. Cependant, cette pollution devrait se traduire par une couche uniforme très fine de carbone sur l'échantillon et la précision de la microsonde permettrait de détecter cette couche carbonée. Une synthèse des résultats est donnée dans le tableau 5.1

Ces analyses confirment la présence d'un excès de sodium dans les « protubérances ». On peut ainsi noter une augmentation du taux de sodium quand on passe du verre sain aux « protubérances ». En réalité, cette augmentation est probablement plus forte car masquée par le très fort taux de carbone. En effet, on constate une forte concentration de carbone dans les « protubérances », qui ne peut pas provenir uniquement de la pollution due au faisceau d'électrons.

	Al (coup $.s^{-1}$)	C (coup $.s^{-1}$)	Na (coup $.s^{-1}$)	Mg (coup$.s^{-1}$)	Si (coup $.s^{-1}$)	K (coup $.s^{-1}$)	Ca (coup $.s^{-1}$)
verre sain	7,3	6,7	30,2	35,8	716,8	4,7	122,9
Protubérance	4,7	396,4	41,6	29,1	551,0	2,3	101,0

Tab. 5.1 – Comparaison des analyses réalisées à l'aide de la microsonde ionique (Castaing). On compare la composition du verre sain avec celle des « protubérances »

Afin de compléter notre analyse, nous avons alors choisi d'utiliser la technique Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) afin d'avoir une analyse chimique en profondeur. De plus, le temps entre la dernière image et l'analyse SIMS est inférieur à une journée. L'échantillon est resté au total en contact avec l'air ambiant pendant moins d'une heure.

5.3.5 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)

Contact avec l'atmosphère ambiante : 1 heure.

Les analyses SIMS ont été réalisées avec l'aide de Claude Merlet sur un « IMS4F CAMECA » dans le « service commun microsonde sud » de l'université de Montpellier 2. Cet instrument nous permet de réaliser des analyses de surface ou plus exactement de très fines couches dans le volume. Grâce à un bombardement d'ions oxygène, on arrache les atomes de la structure. On peut utiliser ce faisceau d'ions pour analyser la composition chimique ou pour

simplement décaper de la matière et pénétrer en profondeur dans le matériau. Notre but est de connaître la composition de nos « protubérances » mais également, de voir s'il existe une différence entre la composition à l'intérieur et en surface de nos « protubérances ».

Dans un premier temps, la couche de métallisation de 2,5 nm de titane a été ôtée sur une surface faisant 150 µm * 150 µm. Puis une spectroscopie de masse a été réalisée sur une trentaine de cycles de balayage de 50 µm, nous permettant d'obtenir les premières images d'analyse chimique. Grâce à ce premier cycle, la surface des « protubérances » a été sondée (cf. figure 5.17 (a), (b), (c) respectivement Carbone, Sodium et Silicium). Puis, un décapage d'environ 1 µm en profondeur a été réalisé. Et enfin, un deuxième cycle identique au premier a été effectué, ce qui nous a permis de sonder pour la première fois l'intérieur des « protubérances ». (cf. figures 5.17 (d), (e), (f))

On constate que l'élément carbone est localisé sur surface des « protubérances » (a), on le retrouve légèrement dans l'épaisseur des « protubérances » mais cela correspond plus, en réalité, à une redéposition du carbone pulvérisé qu'à une réelle présence notable. En ce qui concerne le sodium, en surface des « protubérances », il y a un déficit de l'élément (d), tandis que dans l'épaisseur des « protubérances », il semble y être en excès (e).

L'ensemble des autres éléments présents dans la composition de l'échantillon se trouve en défaut, par rapport au verre sain, dans les « protubérances » autant en surface que dans l'épaisseur. Nous avons donné ici l'exemple du silicium.

Notons que le bord supérieur gauche des six images présente une forme rectangulaire. Elle est due au balayage du faisceau ionique de la microsonde « castaing» utilisée préalablement à l'étude SIMS. L'influence sur nos résultats est négligeable.

On peut donc déduire de cette analyse deux faits essentiels :

- Forte présence de carbone sur et uniquement en surface des « protubérances ».
- Fort excès (par rapport au verre sain) de sodium dans les « protubérances ».

Ainsi, les « protubérances » semblent constituées d'une couche carbonée superficielle et renfermer une partie massive dont la concentration en sodium est nettement supérieure à celle du verre sain.

Nous avons voulu en savoir plus sur la composition de ces « protubérances » et sur la structure. Passons donc à l'analyse par Spectroscopie Raman.

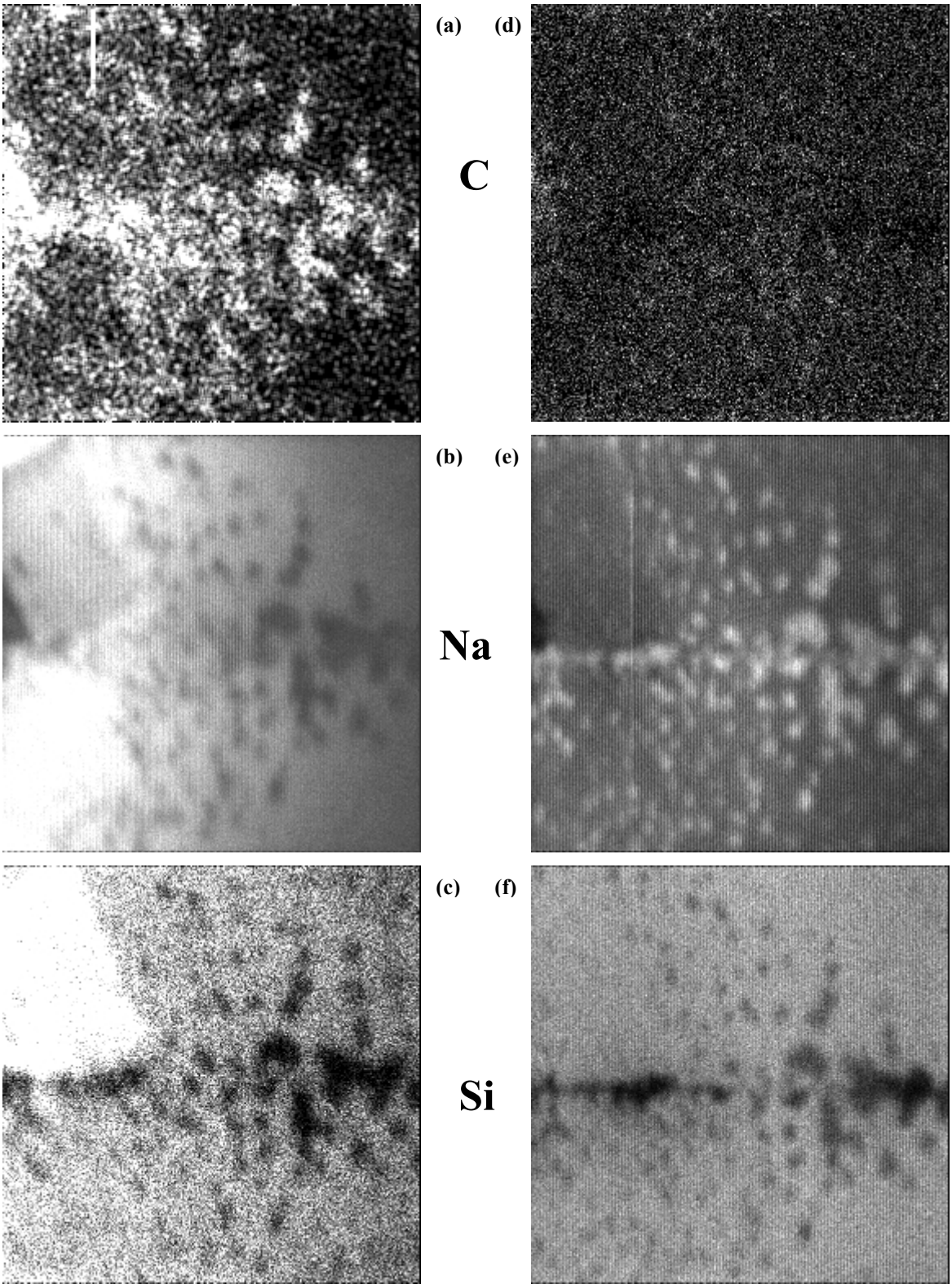


Fig. 5.17 – Images SIMS d'une taille de 50 µm * 50 µm réalisées sur la zone de croissance des protubérances. Les images (a), (b) et (c) correspondent respectivement à l'image de la concentration des éléments C, Na et Si présents en *surface* de l'échantillon. Les images (d), (e) et (f) correspondent respectivement à l'image de la concentration des éléments C, Na et Si présents à une profondeur d'une centaine de nanomètres perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Les zones sombres correspondent aux faibles concentrations et les zones claires correspondent aux fortes concentrations. On constate une forte présence de carbone à la surface de nos protubérances et une forte concentration en sodium à l'intérieur de ces protubérances.

5.3.6 Spectroscopie Raman

Contact avec l'atmosphère ambiante : 8 heures.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées avec l'aide de Rozenn Leparc, Matthieu Paillet et Jean Louis Sauvageol au laboratoire du GDPC de l'université de Montpellier 2. L'appareil est un spectromètre Jobin Yvon T64000 avec un faisceau focalisant sur une surface 1,5 µm de diamètre.

Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, nous avons décidé de nous mettre en configuration d'étude de surface de fracture (cf. figure 5.14), c'est-à-dire le faisceau laser du Raman est perpendiculaire à cette surface. On focalise ainsi sur les « protubérances », qui, comme nous l'avons vu, dépassent de 2µm de la surface verre. Le faisceau laser ainsi focalisé interagit avec qu'une petite quantité de verre (cf. figure 5.14).

Le spectre Raman obtenu est différent de celui que l'on peut observer en focalisant sur le verre « sain » (cf. figure 5.18). On voit apparaître des pics étroits, caractéristiques d'une structure cristalline. De plus, au voisinage du nombre d'ondes de 2900 cm^{-1} nous voyons apparaître une série de pics qui sont inexistants dans la partie verre « sain » (sans « protubérances ») de notre échantillon. C'est la signature caractéristique du groupement C-H [73].

Lorsque l'on soustrait le spectre Raman de référence (en l'occurrence celui du verre « sain ») au spectre obtenu pour les « protubérances », on obtient un spectre des pics caractéristiques de nos « protubérances » (cf. figure 5.19 (a)).

Ce spectre caractéristique comporte des raies qui s'avéreraient correspondre avec celles d'un composé du type stéarate de sodium (dérivés de sels d'acides gras : C17 H35 COO- Na+) (cf. figure 5.19 (a)).

De plus, selon Liang [74], les molécules de stéarate de sodium peuvent s'organiser sous forme de cristallites lamellaires. Ces molécules s'auto-alignent dans le sens de leur chaîne carbonée. Ce type d'organisation ressemble à celui que nous avons observé figure 5.12 et figure 5.14 (b)(c).

De nouveau, si nous soustrayons le spectre Raman du stéarate de sodium au spectre des pics caractéristiques de nos « protubérances » on obtient un spectre assimilable à la famille des feldspath [Si Al O] (Na--Ca) .

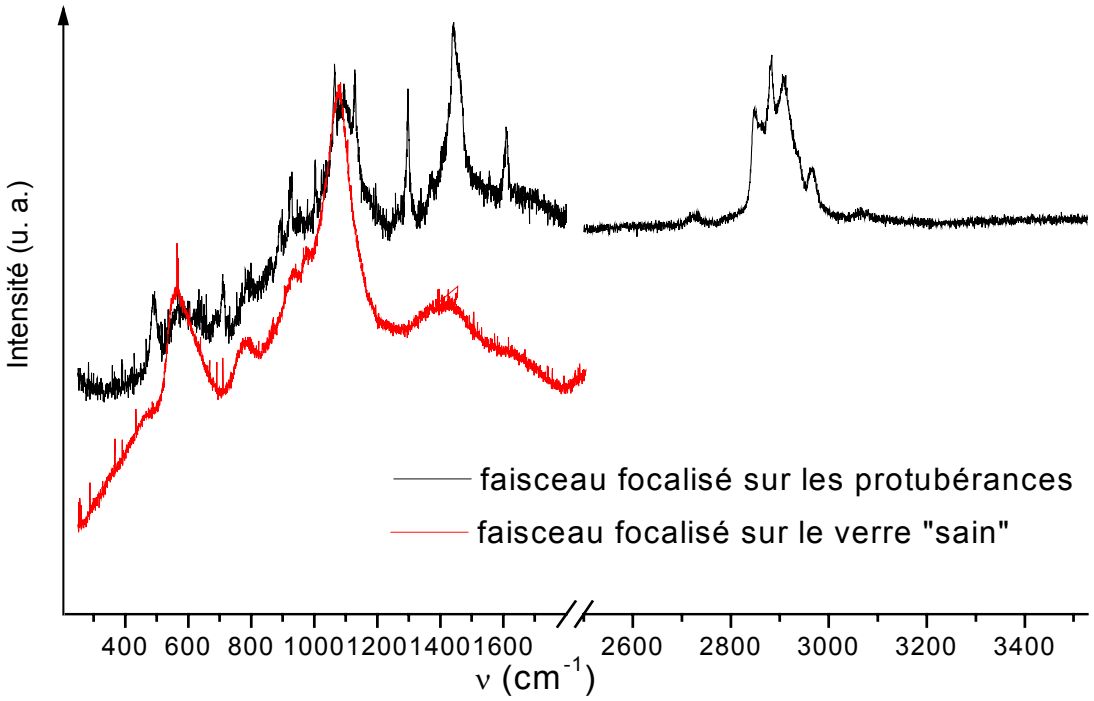


Fig. 5.18 – Comparaison des spectres RAMAN obtenus en sondant d'une part le verre sain et d'autre part les « protubérances ». Dans ce dernier cas, des pics étroits, caractéristiques d'une structure cristalline, sont clairement mis en évidence. De plus, pour une longueur d'onde de 2900 cm^{-1} nous voyons apparaître une série de pics qui sont inexistants dans le verre « sain ». C'est la signature caractéristique de groupement C-H.

Cette analyse RAMAN confirme donc que nous avons une structure cristalline car nous voyons apparaître des pics caractéristiques. L'interprétation de ces structures cristallines est délicate. En effet, la position des pics va dépendre de l'organisation moléculaire et de l'environnement d'étude. Remonter à la nature chimique exacte des éléments est difficile. Cependant l'analyse que nous venons de faire, révélant une structure cristallines composée de stéarate de sodium et de feldspath, est une piste plausible mais qui demande à être confirmée. En revanche, la présence de liaison C-H dans les longueurs d'onde observé (2900 cm^{-1}) est bien établie [73].

L'obtention de ces pics caractéristiques d'une structure cristalline nous a amené à réaliser une analyse par diffraction de rayons X.

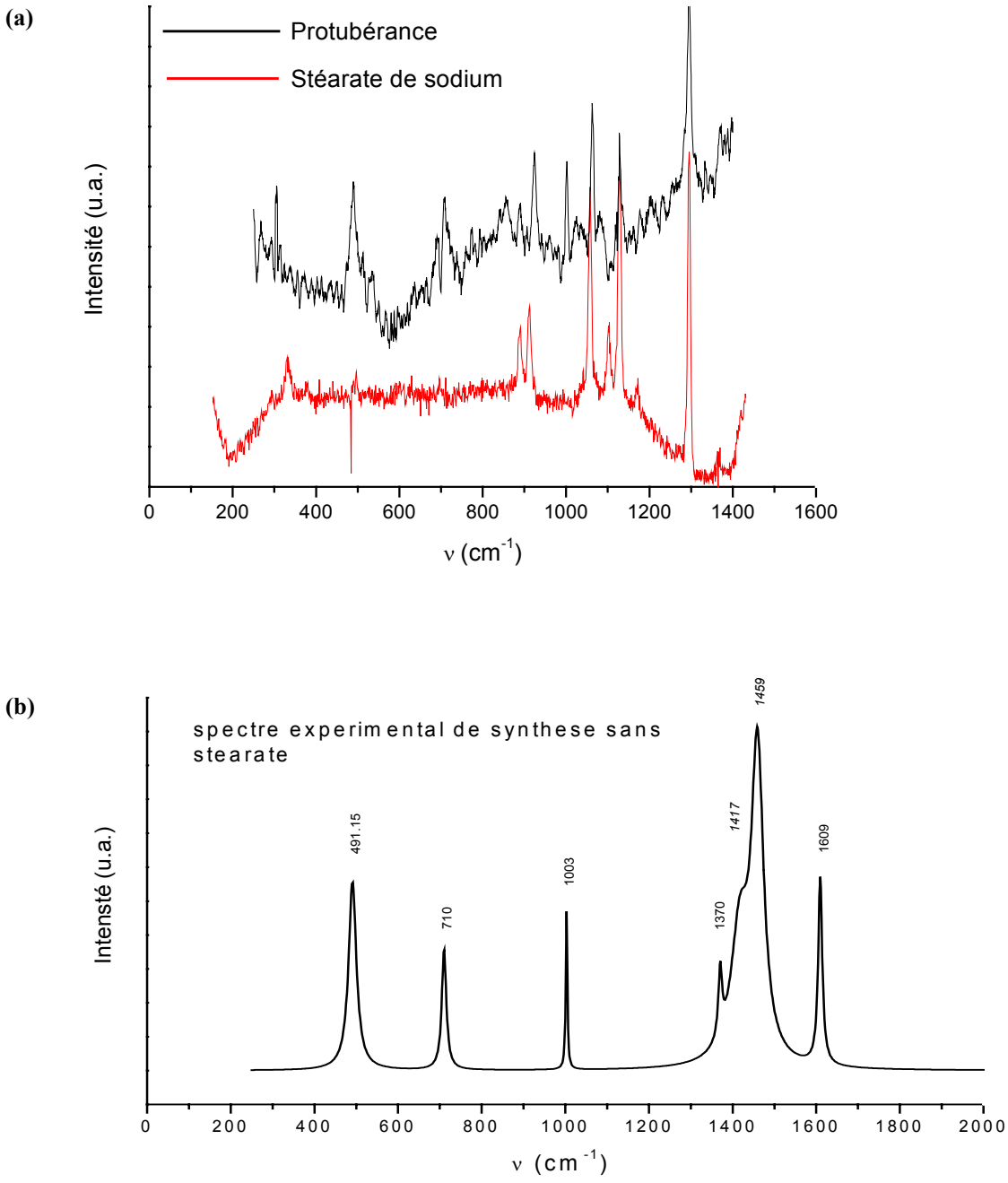


Fig. 5.19 – Si on soustrait le spectre réalisé sur les « protubérances » au spectre réalisé sur le verre « sain », on obtient les pics caractéristiques de nos « protubérances ». (a) on compare le spectre des pics caractéristiques de nos « protubérances » avec le spectre d'un composé du type stéarate de sodium. En soustrayant ces deux spectres on obtient le spectre (b), qui est étonnamment proche des spectres obtenus pour des composés type Feldspath.

5.3.7 Diffraction Rayons X.

Contact avec l'atmosphère ambiante : 16 heures

Cette analyse a duré 15 heures avec un diffractomètre « X'pert pro » de la gamme Philips. Elle a été réalisée grâce à l'aide d'Arie Van_Der_Lee de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier. L'appareil utilisé est muni d'un tube d'une grande brillance et d'un détecteur très sensible, donc cette analyse correspondrait à une analyse d'une semaine sur un autre appareil standard. Il était nécessaire de disposer d'un tel appareillage car la quantité de matière ayant pu cristalliser est très faible (de l'ordre du μm^3).

Le diffractogramme obtenu est présenté figure 5.20. La première inflexion correspond au faisceau incident. Puis nous pouvons voir la contribution de l'air entre 7 et 12 degrés en 2θ, ainsi que la bosse du verre entre 18 et 35 degrés en 2θ. Un pic, pas très intense et assez large, est cependant observable à 13 degrés en 2θ. Il caractérise une organisation cristallisée, dans notre échantillon, de très petite taille puisque le pic de diffraction obtenu est assez large.

Malheureusement avec un seul pic, nous ne pouvons pas déterminer la nature exacte du composé cristallisé. Nous pouvons néanmoins donner un ordre de grandeur de la taille des cristallites observées. Nous pouvons aussi penser qu'il existe une orientation privilégiée des cristallites, compte tenu du fait qu'il n'y a qu'un seul pic de diffraction.

Le calcul de la taille des cristallites, grâce à la formule de Scherer :

$$L=2\pi/\Gamma$$

Avec L correspondant aux diamètres des cristallites et Γ correspondant à la largeur du pic à mi-hauteur en $Angström^{-1}$.

Dans l'espace réciproque :

$$\Gamma=Q_2-Q_1$$

$$Q=4\pi \sin\theta/\lambda$$

Avec λ qui est la longueur de la source (1.5418 Å pour du cuivre). La taille moyenne des cristallites est donc de 18 nm + /- 3 nm (résolution angulaire du diffractomètre 0,1°). Cette valeur est du même ordre de grandeur que la largeur caractéristique des lamelles mesurées sur les images AFM (20 nm). Ceci tend à montrer qu'il existe bien une organisation à la surface des « protubérances ».

La position du pic révèle, grâce à la loi de Bragg, un paramètre de maille voisin de 0,2 nm. Cet arrangement cristallisé est difficilement vérifiable par AFM car il se situe au-delà de la résolution de l'AFM.

L'étude de la position de ce pic par comparaison avec les bases de données cristallographiques tendrait à montrer que le composé cristallisé présent pourrait être $(NaOH)_2(H_2O)_7$ [75] ou encore $CaO_2(H_2O)_8$ [76]. De telles structures pourraient vraisemblablement être présentes dans nos « protubérances ».

Cependant la présence d'un pic unique ne nous permet toujours pas de conclure sur la composition exacte de cette structure cristallisée.

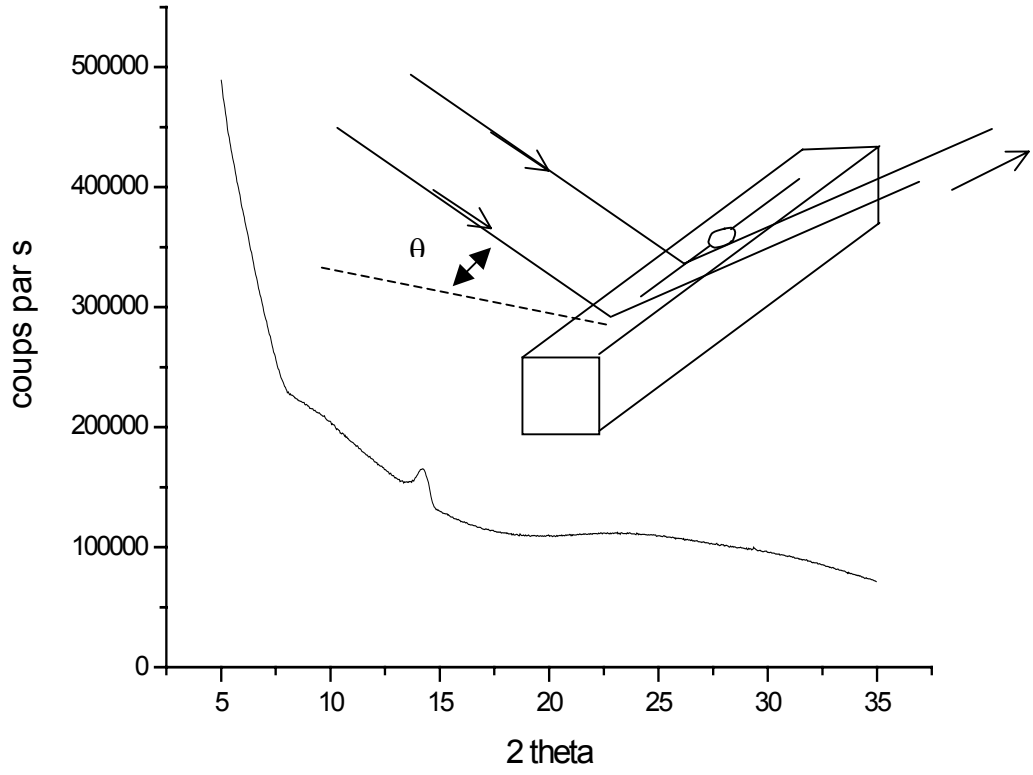


Fig. 5.20 – Diffractogramme de rayons X obtenu sur la zone de croissance des protubérances.

5.4 Discussion

Dans les mécanismes de corrosion, trois types de réactions interviennent :

- L'hydratation, où des molécules d'eau entrent dans le verre sous forme de solvant,
- L'hydrolyse, où l'eau réagit avec les liaisons oxygène-silicium du verre pour former des groupes hydroxyles,
- L'échange ionique, où des cations, tel le sodium, sont remplacés par un proton (ou par un autre cation).

Au cours de cette étude, les différents phénomènes observés (croissance de « nodules », zone hydrophile, apparition de « protubérances », …) résultent d'une interconnexion complexe des trois mécanismes précédemment cités.

Toutefois nous sommes arrivés à caractériser en fonction de paramètres pertinents, tels que le taux d'humidité, la contrainte ainsi que le facteur temps, les mécanismes de diffusion que nous avons observés lors de la propagation en régime I de la fissure.

D'autre part, nous avons mis en évidence la présence de sodium à l'intérieur de nos « protubérances ». De plus une analogie entre « protubérances » et « nodules » parait vraisemblable. Une étape supplémentaire serait de caractériser chimiquement nos « nodules » *in-situ* et à l'échelle nanométrique.

La présence confirmée par plusieurs méthodes expérimentales d'une sur-épaisseur carbonée sur les « protubérances » pourrait être due à une réaction chimique d'espèces carbonées (CO_2, hydrocarbures résiduels) sur ces composés enrichis en élément sodium. Un des composés suggérés par l'analyse à rayons X pourrait être le composé $(NaOH)_2(H_2O)_7$ dont la présence semble être envisageable [75,76]. Une réaction de type saponification, suivant un processus de catalyse homogène, provoqué par l'hydroxyde de sodium pourrait être alors proposée. Cependant il nous faut examiner maintenant l'origine éventuelle de l'élément carbone. Trois possibilités se présentent :

- Lors de la fabrication du verre, il peut exister à l'intérieur du matériau, malgré les traitements d'affinage, du CO_2 dissous en quantité très faible, mais qui pourrait néanmoins migrer vers la surface sous l'effet du gradient de contraintes pendant nos expériences AFM *in-situ*.

- Bien que l'on soit sous atmosphère contrôlée, il n'est pas exclu que la pression partielle en hydrocarbure dans l'enceinte soit encore suffisamment forte pour qu'un dépôt préférentiel d'espèces carbonées puisse se faire sous la pointe AFM. Cette hypothèse semble peu probable car on pourrait s'attendre à un dépôt uniforme sur toute la surface balayée.
- Lorsque l'on réalise les analyses de caractérisation, l'échantillon n'est plus sous atmosphère contrôlée et est donc en contact avec différentes espèces carbonées présentes dans l'atmosphère ambiante : CO_2, hydrocarbures de faible poids moléculaire, ….

Il n'est pas facile de conclure s'il s'agit d'une pollution extérieure ou non, mais néanmoins, il est nécessaire de comprendre ce mécanisme car, dans la vie courante, nous retrouvons le verre que nous venons d'étudier, du carbone et bien entendu des fractures…

La présence de cette couche carbonée peut être d'une importance capitale dans les phénomènes de corrosion sous-contrainte des matériaux vitreux couramment utilisés. On pourrait en effet imaginer que cette couche carbonée, aux propriétés hydrophobes, protège la tête de fissure de l'action des molécules d'eau du milieu extérieur. Cette hypothèse permettrait ainsi d'expliquer simplement la présence d'un seuil de fatigue statique pour des verres silico-sodo-calciques. Cette dernière propriété ne serait donc pas liée à une propriété intrinsèque de notre matériau mais à une réaction chimique dérivée, fortement dépendante de l'environnement auquel est soumis l'échantillon.

En ce qui concerne le phénomène de cristallisation observé, il semblerait qu'il soit favorisé en surface, comme le montrent les travaux de Muller [77]. Il serait intéressant de connaître la véritable composition chimique de cette structure. Compte tenu de la faible quantité de matière dont on dispose (quelques μm^3) il serait pertinent d'utiliser le rayonnement synchrotron.

Conclusion

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'étude du régime de la fracture à faible vitesse (10^{-3} - 10^{-12} $m.s^{-1}$) d'échantillons de matériaux vitreux. Le système expérimental, novateur et performant, mis en oeuvre au laboratoire a permis de réaliser la fracturation lente -encore appelée corrosion sous contraintes- d'échantillons en pur mode ouvrant (mode I) et en hygrométrie contrôlée. Le processus de fissuration à la surface libre de l'échantillon a été caractérisé en temps réel par microscopie optique puis microscopie à force atomique (AFM) pour les vitesses les plus faibles. Dans ce dernier cas, nous avons suivi l'évolution de la tête de fissure et du champ de déformation en son voisinage, à des échelles de longueur pertinentes (*i.e*. du même ordre de grandeur que les dimensions caractéristiques des hétérogénéités de structure des matériaux vitreux étudiés, c'est-à-dire de l'ordre de quelques nanomètres).

Ces travaux ont porté sur trois types de verre : d'une part, des aluminosilicates de lithium (vitrocéramiques) dont il est possible de modifier la structure à l'échelle nanométrique en faisant germer puis croître des nanocristaux par des traitements thermiques appropriés, d'autre part de la silice, et enfin des verres sodo-silicatés. Les résultats obtenus montrent l'influence de la nanostructure du matériau et/ou de sa composition chimique sur son comportement vis-à-vis de la fissuration.

Dans le cas de l'étude des vitrocéramiques, on observe à l'aide de l'AFM un écart à la propagation rectiligne de la fissure en fonction du degré de dévitrification des vitrocéramiques. Afin de caractériser cet écart nous avons introduit la notion de «tortuosité ». Nous avons pu montrer qu'elle augmente avec le taux de dévitrification. Dans le matériau le plus dévitrifié, la fissure contourne les cristaux nanométriques engendrant des contraintes de torsion et de cisaillement, ce qui augmente l'énergie nécessaire à sa propagation. Ce phénomène entraîne un accroissement de la résistance à la rupture du matériau.

La mise en évidence expérimentale du phénomène de ductilité du verre aux échelles nanométriques (nanoductilité), entraînant l'apparition de nanocavités d'endommagements, est un résultat essentiel, faisant un lien entre les mécanismes de fissuration des matériaux ductiles (métaux) et des matériaux fragiles (verres). La différence s'opère au niveau des échelles de longueur des cavités, respectivement micrométriques et nanométriques. Cependant, ce phénomène est observé en surface de l'échantillon. Il nous est, à l'heure actuelle, impossible de caractériser, de manière expérimentale, la ligne de fissure à l'intérieur du volume pendant

la propagation et ce, avec une telle résolution spatiale. Toutefois, cette nouvelle définition géométrique de la notion de « tête de fissure » impose une reconsidération des modèles théoriques caractérisant la corrosion sous contrainte.

L'étude de la fissuration d'un verre contenant des alcalins révèle une migration, à l'échelle nanométrique, d'espèces chimiques au voisinage immédiat de la fissure. Cette migration s'observe sous la forme d'apparition et de croissance de « plots » de dimensions nanométriques. Le champ de contrainte mécanique local joue un rôle essentiel sur la vitesse de diffusion. L'influence du taux d'humidité relatif est révélatrice d'un échange ionique entre le sodium et les molécules d'eau. Un mécanisme de cristallisation apparaît lorsqu'on atteint la valeur du seuil de contrainte de propagation. Peut être le caractère hydrophobe du dépôt carbonés que nous avons observé, limiterait l'arrivé en tête de fissure des molécules d'eau, expliquant ainsi le seuil de contrainte.

Ces trois résultats constituent l'essentiel de cette thèse. L'étude *in-situ* de la fissuration des matériaux vitreux à l'échelle caractéristique des hétérogénéités (nanomètre) est d'une importance capitale pour comprendre et améliorer les propriétés mécaniques du verre qui est de plus en plus utilisé dans de multiples domaines (automobiles, architecture, embouteillage, microélectronique, confinement des déchets nucléaires...). Même si les expériences réalisées au cours de ce travail ont été faites à l'échelle nanométrique, elles peuvent nous permettre de mieux caractériser les mécanismes élémentaires décrivant les phénomènes de fracture. On peut rêver pouvoir expliquer, en poussant l'analogie à son extrême, le mécanisme de fracture le plus impressionnant : le tremblement de terre.

Bibliographie

Bibliographie

[1] Jund and al., Phil. Mag. A., **79**, 223 (1999).

[2] Jund and al., Mol. Sim., **22**, 257 (1999).

[3] Jund and al., Phys. Rev. B, **64**, 214206 (2001).

[4] Horbach and al., Phys. Rev. Lett, **88** 125502 (2002).

[5] Meyer A. and al, Cond-at/0401152v1 .

[6] Lebedev A.A., Trudy Cossud. Opt. Inst. Lenningrad, **2**, 57 (1921).

[7] Zachariasen W.H., J. Am. Ceram. Soc. **54**, 3841 (1932).

[8] Dietzel A., Z. Elektrochem. **48**, 9 (1943).

[9] Mozzi R.L and al, J. Appl. Crystallogr. **2**, 164 (1969).

[10] Zarzyki J., in G.H. Frishat (Ed), Non-Crystalline Solids, Trans Tech, Aedermannsdorf, p52 (1969).

[11] Waseda Y., The structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Hill, New-York (1980).

[12] Wicks J. D. and al, J. Non-Cryst. Solids, **192**, 23 (1995).

[13] Eckert H., Prog. NMR Spectrosc., **24**, 24 (1992).

[14] Griscom D. L., J. Non-Cryst. Solids, **31**, 241 (1978).

[15] Greaves G. N., Sol. State Ionics, **105**, 243 (1998).

[16] Kurkjian C.R., J. Non-Cryst. Solids, **3**, 157 (1970).

[17] Colombin L., thèse, Namur, (1979)

[18] Griffith A.A, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A222, 163 (1920).

[19] Inglis C. E., Trans. Inst. Naval Archit. **55**, 219 (1913).

[20] Irwin G.R., J. Appl. Mech. **24**, 361 (1957)

[21] Wiedherhorn S.M., J.Am. Ceram. Soc., **50**, (8), 407 (1967).

[22] Charles R.J. and al, symposium on Mecanichal Strengh of Glass and Ways of improving it. USCV, Charleroi, Belgium, 1962.

[23] MichalskeT.A. and al, J.Am. Ceram. Soc., **66** (4) 284 (1983).

[24] MichalskeT.A. and al, J. Am. Ceram. Soc., **66** (4) 284 (1983).

[25]Wiedherhorn S.M. and al, J. Am. Ceram. Soc., **53** (10) 543 (1970).

[26] Guilloteau E., thèse, Université Paris XI, (1995).

[27] Nghiêm B., thèse, Université Paris VI, (1991).

[28] Poggemann J.F., J. Non-Cryst. Solids, **281**, 221 (2001).

[29] Binnig G. and al, Helv. Phys. Acta, **55**,726-735 (1982).

[30] Binnig G. and al, Phys. Rev. Lett., **49** (1),57-61 (1982).

[31] Binnig G. and al, Appll. Phys. Lett., **40**,178-180 (1982).

[32] Binnig G. and al, Phys. Rev. Lett., **56**,930 (1986).

[33] Israelachvili J.N. and al, Nature-Phys. Sciences, **236** (68), 106 (1972)

[34] Arinero R., thèse, Université Montpellier, (2003)

[35] Janssen C. and al, Proc. 10th Int. Congr. On Glass, p3453.

[36] A. Dickelé, Master thesis, Université Montpellier 2 (2002).

[37] Riviere A., These, Université de Poitiers (1997)

[38] Bodiguel H., Review of Scientific Instruments, **75** (8), 2529-2535 (2004).

[39] Faber K.T. and al, Acta. Metall., **31**, 565 (1983).

[40] Ducourthial E. and al, Comp. Mater. Sci., **19**, 229 (2000).

[41] McClintock F.A. and al, « mechanical behaviour of materials », Addison-Wesley, New York (1966).

[42] Orowan E., Rep. Progr. Phys., **12**, 48 (1949).

[43] Barenblatt G. I., Adv. Appl. Mech., **7**, 55-129 (1962).

[44] Marsh D. M., Proc. Roy. Soc., **279** A, 420, (1964, 282 A, 33, (1964).

[45] Dugdale D. S., J. Mech. Phys. Solids, **8**, 100-104 (1960).

[46] Guilloteau E. and al, Europhys. Lett., **34** (7), 549-553 (1996).

[47] Roux S. and al, Appl. Opt., **41**, 108-115 (2002).

[48] Hild F. and al, Appl. Opt., **41**, 6815-6828 (2002).

[49] Narasimhan R. and al, « Three dimensional effect near a crack tip in a ductil three point bend specimen – part I: a numerical investigation », Report SM 88-6, Pasadena, CA, January (1988).

[50] Hénaux S. and al, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 415 (2000).

[51] Prades S. and al, Int. J. Sol. Struc. In Press, Corrected Proof, (Available online 10 August 2004).

[52] Bouchaud E. and al, Comput. Sci. Eng., **1**, 32-38 (1999).

[53] Kobayashi T. and al, Metall. Trans. A, **18**, 1941 (1987).

[54] Miyamoto H. and al, Int. J. Fract., **42**, 389 (1990).

[55] Van Brutzel L. and al, Mater.Res. Soc. Symp. Proc., **703**, V3.9 (2002).

[56] Rountre L. and al, Annu. Rev. Mater. Res., **32**, 377 (2002).

[57] Swiler T. P. and al., Jour. Non-Crist Soli, **182**, 68 (1995).

[58] Bouchaud E., J. Phys. Condens. Matter, **9**, 4319 (1997).

[59] Daguier P. and al, Phys. Rev. Lett. **78**, 1062 (1997).

[60] Falk M. L., Phys. Rew. B**, 60**, 7062 (1999).

[61] Falk M. L. and al., MRS Bul., **2**5, 40 (2000).

[62] Baret J. C. and al., Phys. Rev. Lett., **89**, 195506 (2002).

[63] Celarie F. and al, Appl Surf. Science, **92**, 212-213 (2003).

[64] Weber N. and al, J. Chem. Phys., **41** , 9, 2898-2901 (1964).

[65] Guilloteau E., thèse, Université Paris XI, (1995).

[66] Nghiêm B., thèse, Université Paris VI, (1991).

[67] Roux S., *private conference.*

[68] Nikolayev V. S. and al, Phys. Rew. Lett., **76** (17), 3144-3147 (1996).

[69] Downes A. and al, Appl. Phys. Lett., **80**, 2 (2002).

[70]Watanabe Y. and al, J. Non Chris. Sol., **177**, 9-25 (1994).

[71] Carter M.M.C. and al, J. Non Chris. Sol., **220**, 127-138 (1997).

[72] Gob A. and al, Glass Sci. Technol., **76** (5), 244-251 (2003).

[73] Colthup N.B. and al, «Introduction ofInfrared and Raman Spectroscopy », Academic Press, Hacourt Brace & Company, third edition (1990).

[74] Liang J. and al, Langmuir, **17** (20), 6336-6343 (2001).

[75] Wundertich J.A., Mineral Cristallography, **81**, 287 (1958).

[76] Shineman R.S., Acata Crystallographica, **41**, 67 (1951).

[77] Müller R., J. Non Chris. Sol., **274**, 208-231 (2000).