



HAL
open science

Mécanismes de rupture dans le verre à l'échelle nanométrique

Silke Prades

► **To cite this version:**

Silke Prades. Mécanismes de rupture dans le verre à l'échelle nanométrique. Mécanique [physics.med-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT: . tel-00007499

HAL Id: tel-00007499

<https://theses.hal.science/tel-00007499>

Submitted on 24 Nov 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.

N° D'ORDRE

Thèse

présentée par

Silke PRADES

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris VI

Spécialité : **Physico-chimie des matériaux**

MÉCANISMES DE RUPTURE DU VERRE À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

Soutenue publiquement le 20 Septembre 2004

devant la commission d'examen composée de :

M. Georges CALAS

M. Claude GUILLOT

M. Christian MARLIERE

M. Daniel RITTEL

M. Stéphane ROUX

M. Loïc VANEL

Mme Elisabeth BOUCHAUD

Directeur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice Invitée

Thèse préparée au CEA Saclay
au sein du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces

Mon verre s'est brisé comme un éclat de rire
Guillaume Appolinaire

Merci !!!

Merci à Daniel Rittel, et Stéphane Roux de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur de mon manuscrit de thèse. Merci à Georges Calas d'avoir présidé mon jury de thèse, et à Loïc Vanel et Christian Marlière d'avoir accepté d'en être membres. Merci tout spécialement à Christian Marlière pour la collaboration fructueuse que nous avons eu avec lui et Fabrice Célarié : j'ai vraiment apprécié le fait de travailler avec eux.

Je tiens à remercier Claude Guillot et Harold Auradou de m'avoir accordé leur confiance lorsque j'ai postulé pour cette thèse en février 2001, et ce malgré mon apathie due à une angine carabinée et 39 de fièvre. Je garde un excellent souvenir de ma brève collaboration avec Harold. Claude a été mon directeur de thèse et j'ai partagé son bureau pendant trois ans. Qu'il trouve ici toute l'expression de ma reconnaissance, et de ma sympathie.

Mille mercis également à Elisabeth Bouchaud, qui a toujours été extrêmement disponible malgré un emploi du temps plus que chargé. C'est elle qui m'a fait découvrir les joies des exposants de rugosité, qui ont failli me rendre chèvre... et qui, au final, m'ont permis d'obtenir l'un des résultats dont je suis la plus fière, qui l'eût cru ?

Concernant Daniel Bonamy, il m'est difficile de trouver des mots pour le remercier. Sa gentillesse (rester jusqu'à minuit pour m'aider à boucler mon dossier de bourse Marie Curie), son optimisme, son enthousiasme, mais aussi son efficacité, et ses compétences resteront indéniablement gravés dans ma mémoire.

Claude, Elisabeth et Daniel ont également été les relecteurs de ce manuscrit : ils ont traqué les fautes d'orthographe, les erreurs de légendes, de figures avec acharnement. Mais, au delà, ils m'ont appris à structurer ma pensée, et à la rendre la plus claire possible, que ce soit par écrit ou pour des présentations orales. Cela a été très formateur, et je tiens à les en remercier sincèrement.

Je remercie également très chaleureusement Davy Dalmas avec lequel j'ai collaboré lors de son post-doc au sein du groupe Fracture. Il a été pendant un an et demi notre compagnon dans la chasse au bruit et aux vibrations, et dans l'amélioration du dispositif expérimental et c'est grâce à ce travail préparatoire (et ingrat) que nous avons pu obtenir les résultats présentés dans le chapitre 4.

Merci à Marie-Jo Guittet pour m'avoir initiée aux joies de l'XPS, mais aussi pour sa disponibilité, son enthousiasme, sa bonne humeur et ses cannelés !

Merci à Thierry Bernard pour son ingéniosité, sa gentillesse, et sa dextérité à résoudre les problèmes techniques !

Merci encore à Harold Auradou et Damien Vandembroucq pour toutes les lettres de recommandation qu'ils ont eu la gentillesse d'écrire !

Merci enfin à tous les gens qui ont su me supporter pendant ces trois ans, malgré les coups de spleen, et de speed... Merci à Nathalie, Frantz, Mathieu, Claudio, Jérôme, et Hervé pour les discussions sur le sort des thésards, et surtout pour les discussions qui n'avaient rien à voir. Merci à mes parents et aux parents de Jean-Baptiste d'avoir organisé le pot de thèse (même si du coup, ils ont raté le moment-clef de la soutenance, i.e. l'attribution du titre de docteur).

Enfin, last but not least, merci à Jean-Baptiste, pour tout.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction Générale | 1 |
| La rupture du verre | 5 |
| 1 A l'échelle continue : approche mécanique | 6 |
| 1.1 Les bases de la Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture | 6 |
| 1.2 Le taux de restitution d'énergie, G | 11 |
| 1.3 Facteur d'intensité des contraintes | 11 |
| 1.4 Equivalence entre facteur d'intensité des contraintes K et taux de restitution d'énergie G | 13 |
| 1.5 Non linéarité en pointe de fissure | 14 |
| 1.6 Conclusions | 16 |
| 2 Approche physique | 17 |
| 2.1 Les limites de la Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture | 17 |
| 2.2 Morphologie des surfaces de rupture | 17 |
| 3 Les premiers indices | 22 |
| 4 Problématique | 25 |
| Matériaux et Méthodes | 27 |
| 1 La Microscopie à Force Atomique | 27 |
| 1.1 Principe | 27 |
| 1.2 3 modes de fonctionnement | 28 |
| 2 La corrosion sous contrainte | 31 |
| 2.1 Une interaction entre l'eau et le verre en pointe de fissure | 31 |
| 2.2 La zone 0 | 31 |
| 2.3 La zone I | 33 |
| 2.4 La zone II | 37 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|-----|-----------------------------------|----|
| 2.5 | La zone III | 38 |
| 3 | La géométrie DCDC | 38 |
| 4 | Dispositif expérimental | 39 |
| 5 | Conclusions | 44 |

Mise en évidence expérimentale de la nano-ductilité dans un verre complexe **45**

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Echantillon vitreux | 45 |
| 1.1 | Suivi in situ | 45 |
| 1.2 | La méthode FraSTA | 47 |
| 1.3 | Mise en oeuvre de la méthode | 49 |
| 1.4 | Conséquences sur le champ de déplacement | 51 |
| 1.5 | Conclusions pour l'échantillon vitreux | 55 |
| 2 | Echantillon dévitrifié | 57 |
| 2.1 | Suivi in situ | 57 |
| 2.2 | Méthode FRASTA | 59 |
| 2.3 | Conclusions | 60 |
| 3 | Conclusions pour le verre complexe | 61 |

Observations dans des verres modèles : silice pure amorphe et verres binaires Na_2O/SiO_2 **63**

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Observations <i>in-situ</i> de la propagation d'une fissure en corrosion sous contrainte dans un échantillon de silice pure amorphe | 63 |
| 1.1 | Séquence d'images AFM | 64 |
| 1.2 | Taille des cavités | 65 |
| 2 | Etude spatio-temporelle | 67 |
| 2.1 | Méthode | 67 |
| 2.2 | Interprétations | 69 |
| 3 | Influence de la vitesse sur la taille de la zone non linéaire élastique | 70 |
| 4 | Influence des alcalins | 72 |
| 4.1 | Des avis divergents... | 72 |
| 4.2 | Echantillons | 74 |
| 4.3 | Suivi in situ par AFM | 75 |
| 4.4 | Analyses XPS | 76 |

| | | |
|---|--|------------|
| 4.5 | Conclusions sur les verres silice/alcalins | 78 |
| 5 | Conclusions | 78 |
| Etude post-mortem des surfaces de rupture | | 81 |
| 1 | Détermination de la méthode de calcul de l'exposant rugosité | 82 |
| 1.1 | Les différentes méthodes | 82 |
| 1.2 | Détermination de la meilleure méthode | 84 |
| 2 | Méthodologie | 87 |
| 3 | Résultats | 89 |
| 4 | Conclusions | 94 |
| Conclusions Générales et Perspectives | | 97 |
| Annexe A : Détermination du plan moyen sur une image AFM | | 101 |
| Annexe B : Extraction des contours sur une image AFM | | 103 |
| 1 | Histogramme des niveaux de gris | 103 |
| 2 | Extraction des contours | 105 |
| Bibliographie | | 109 |

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Rupture d'un solide idéal : un solide idéal a) est soumis à une force de traction b), et rompt c) d'après M. Marder et J. Fineberg [42] | 5 |
| 2 | plan uniformément contraint présentant une cavité elliptique de demi-axes b et c | 7 |
| 3 | Solide élastique B présentant une fissure plane statique de longueur c, de surface S. Cette fissure s'allonge de dc. | 8 |
| 4 | Les trois modes d'ouverture d'une fissure. | 9 |
| 5 | champ de contrainte au voisinage de la pointe de fissure | 12 |
| 6 | Notations adoptées en pointe de fissure pour définir l'intégrale J. | 14 |
| 7 | Illustration (1000nm par 1000nm) du champ de déplacement hors plan en pointe de fissure en appliquant les lois élastiques linéaires (contraintes planes) : il y a divergence en pointe de fissure. | 15 |
| 8 | Modele d'Irwin et d'Orowan : la zone de process, où se produisent tous les procédés d'absorption d'énergie est en grisé. La zone délimitée par les pointillés correspond à l'évolution de la zone de process lorsque la longueur de la fissure augmente d'un incrément dc. | 15 |
| 9 | Illustration de l'auto-similarité : chou fleur romanesco vu de près. | 18 |
| 10 | Ligne en mouvement dans un milieu désordonné : les hétérogénéités sont schématisées par les cercles gris. | 20 |
| 11 | Schéma représentant le scénario d'E. Bouchaud et F. Paun : l'exposant de rugosité des cavités est égal à 0.5, alors que celui de l'enveloppe après coalescence des cavités est égal à 0.8. La taille des cavités à coalescence est alors égale à ξ_c | 21 |
| 12 | Comparaison entre les données expérimentales et les données obtenues par Dynamique Moléculaire : image extraite de la thèse de C.L. Rountree[54]. | 23 |
| 13 | Simulation par dynamique moléculaire de la propagation d'une fissure dans un échantillon de Si_3N_4 : la fissure se propage à la vitesse des ondes de Rayleigh (à gauche) [46]. Comparaison avec un alliage métallique à base Ti_3Al [6]. | 24 |
| 14 | Régimes auto affines pour le verre et les alliages métalliques : les axes sont adimensionnés pour illustrer la parfaite similarité des morphologies des surfaces de rupture [13] | 25 |

TABLE DES FIGURES

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique | 28 |
| 2 | Images de pointes pour Microscope à Force Atomique, observées en microscopie à balayage électronique | 29 |
| 3 | Images en Microscopie à Force Atomique (mode contact) représentant a) la surface libre d'un échantillon poli (rugosité RMS=0,5nm pour une image de $1200 \times 1200nm$) b) une surface de rupture d'un échantillon de Silice pure (rugosité RMS=0.51nm) | 30 |
| 4 | Evolution de la vitesse en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour un verre en corrosion sous contrainte (figure extraite de [39]) | 32 |
| 5 | Schéma de l'action de l'eau sur une fissure dans un verre de silice pure | 34 |
| 6 | Echantillon DCDC a) non chargé b) soumis à une charge | 39 |
| 7 | Platine de compression Deben | 40 |
| 8 | Porte-échantillon utilisé lors du suivi <i>in situ</i> de fissures se propageant en corrosion sous contrainte | 41 |
| 9 | Image obtenue grâce au microscope binoculaire : l'échantillon de verre apparaît en vert et l'ombre de la fissure en volume colore en noir une partie de l'image. | 42 |
| 10 | Courbe $v(K_I)$ obtenue expérimentalement | 43 |
| 11 | Surface de rupture d'un échantillon de verre observée au microscope optique. La fissure s'est propagée de gauche à droite, à partir du trou que l'on voit à gauche de l'image. Les lignes d'arrêt sont obtenues en diminuant puis en augmentant la contrainte appliquée sur l'échantillon. | 43 |
| 1 | a) Image de $100\mu m$ par $140\mu m$ d'une fissure en corrosion sous contrainte en microscopie optique b) image de $1\mu m$ par $1\mu m$ d'une fissure en microscopie à force atomique | 46 |
| 2 | Séquence d'images montrant la croissance (a) et b)) et la coalescence c)de cavités d'endommagement en avant de la pointe de fissure dans un verre d'aluminosilicate de lithium. Ces images font $75 \times 75nm^2$ | 47 |
| 3 | Schéma de l'évolution temporelle (en 2D) de deux cavités en avant du front de fissure : à t_1 , deux cavités se forment en avant de la fissure, à t_2 , ces cavités ont grandi mais les contours initiaux ne sont pas déformés, à t_3 , les cavités ont coalescé : les différentes étapes de la croissance restent imprimées sur les surfaces de ruptures ainsi créées. | 48 |
| 4 | a)Image finale du film en niveaux de gris b)Après retrait du plan moyen | 49 |
| 5 | a) superposition des contours sur l'image finale b) une étape obtenue par la méthode frasta (les cavités apparaissent en rouge) c) superposition entre une image du film et les prédictions obtenues par la méthode FRASTA | 51 |
| 6 | Champ de contrainte au voisinage de la pointe de fissure | 52 |
| 7 | Image AFM de $1000nm \times 1000nm$ au voisinage de la pointe de fissure. Les coordonnées de la pointe sont (x_f, y_f) | 53 |

| | | |
|----|--|----|
| 8 | Profil dans la direction de propagation de la fissure : il y a une dépression en pointe de fissure, et l'élasticité linéaire se vérifie après cette dépression (la fissure se propage de gauche à droite) | 54 |
| 9 | écart à l'élasticité linéaire a) dans la direction de propagation de la fissure b) dans la direction perpendiculaire à la propagation | 55 |
| 10 | Zone de réarrangement non affine avant (image de gauche)) et après (image de droite)) transformation [19]. Les flèches indiquent la direction de la contrainte appliquée et plus une molécule est représentée foncée, plus son déplacement est différent du déplacement linéaire. Les ovales servent uniquement de repère visuel. | 56 |
| 11 | Evolution de la vitesse de propagation d'une fissure avec le facteur d'intensité des contraintes pour un échantillon vitreux et un échantillon partiellement dévitrifié. | 58 |
| 12 | Image AFM de 1000×1000 d'une fissure dans un échantillon d'aluminosilicate de lithium dévitrifié. Les germes cristallins donnent l'impression d'une structure beaucoup plus granuleuse que pour un échantillon purement vitreux. | 59 |
| 13 | Séquence d'images AFM de $75 \times 75nm$ illustrant la propagation d'une fissure dans un échantillon d'aluminosilicate de lithium dévitrifié | 59 |
| 14 | a) Image finale de la séquence et les contours obtenus par seuillage b) Une étape de la méthode FRASTA c) Superposition d'un image de la séquence et des prédictions de la méthode FRASTA | 60 |
| 1 | Courbe $v(K_I)$ obtenue pour un échantillon de silice pure amorphe. Les points représentés par des losanges ont été obtenus par suivi de la fissure au microscope optique, ceux représentés par des ronds ont été obtenus par suivi de la fissure à l'AFM. La courbe en traits pleins représente un ajustement $v = v_0 \exp(K^2/K_0^2)$ | 64 |
| 2 | séquence d'images AFM illustrant la propagation d'une fissure dans un verre de silice pure. La vitesse de propagation est $4.10^{-11}m/s$ | 65 |
| 3 | Ligne moyenne de la fissure lors de différentes étapes de la séquence d'images AFM : la pointe de la fissure est repérée par la lettre A, le front arrière de la cavité par la lettre B et le front avant de la cavité par la lettre C | 68 |
| 4 | Diagramme spatio-temporel | 69 |
| 5 | Trajectoires de la pointe de fissure A, et des fronts de la cavité (B front arrière et C front avant). Les points manquants sur les trajectoires de la pointe de fissure et du front arrière de la cavité correspondent à des zones où ces contours n'existaient pas, <i>i.e.</i> où la cavité et la pointe de fissure avaient coalescé. | 69 |

TABLE DES FIGURES

| | | |
|----|---|----|
| 6 | Schéma de la position du front de fissure en fonction du temps aux échelles macroscopique et nanométrique. A l'échelle macroscopique, la propagation du front de fissure est continue, alors qu'à l'échelle nanométrique, elle ne l'est pas : le front de fissure a une vitesse d'un ordre de grandeur plus faible qu'à l'échelle macroscopique, et les coalescences de cavités avec le front de fissure principal font instantanément avancer le front de fissure d'une distance égale à la taille de la cavité. | 71 |
| 7 | Evolution de la longueur de la zone non linéaire élastique en fonction de la vitesse macroscopique de propagation de la fissure pour un verre de silice pure amorphe. | 72 |
| 8 | Coupe de 5 d'épaisseur d'un verre de silice/alcalins simulé par Laurent Van Brutzel [7]. Les traits soulignent les canaux d'alcalins | 73 |
| 9 | Evolution temporelle de la concentration en sodium, silicium et oxygène sur une face témoin d'un échantillon de verre binaire $75\%SiO_2/25\%Na_2O$ (au bout de 5h30, la source a été éteinte puis rallumée, ce qui modifie très légèrement les valeurs trouvées pour les pourcentages atomique) | 75 |
| 10 | a) Image AFM de $11 \times 11 \mu m^2$ réalisée sur un échantillon de verre binaire $25\%Na_2O/75\%SiO_2$: une exsudation se produit en pointe de fissure. b) zoom de $400 \times 400 nm^2$ sur l'exsudat. | 76 |
| 11 | Comparaison des pourcentages atomiques en sodium, silicium et oxygène contenus sur la tranche de l'échantillon, une surface libre avant rupture, et sur la surface de rupture de l'échantillon | 77 |
| 1 | Images de $1 \mu m \times 1 \mu m$ de la surface de rupture. Ces trois images correspondent à des zones où la vitesse de la fissure était de $1.5 \cdot 10^{-8} m/s$ (a), $1.5 \cdot 10^{-10} m/s$ (b) et $7 \cdot 10^{-11} m/s$ (c). | 82 |
| 2 | Profil auto-affine de 64 points : l'exposant de rugosité vaut 0.5 (à gauche) et profil auto-affine de 512 points : l'exposant de rugosité vaut 0.8 (à droite) | 85 |
| 3 | Profil de 64×511 , i.e. 32704 points construits à partir des deux profils précédents : l'exposant de rugosité est de 0.5 à petite échelle (< 64 nm), et de 0.8 à grande échelle | 85 |
| 4 | Evolution de l'écart type en fonction de la taille de la fenêtre | 86 |
| 5 | Evolution de la dfa (en haut), de zmax (au milieu) et du coefficient d'ondelettes (en bas) en fonction de la taille de fenêtre : ces trois méthodes surestiment la longueur de coupure indiquée par la ligne verticale. A droite sont représentées les dérivées de ces courbes : la longueur de coupure correspond à un minimum de la dérivée. | 87 |
| 6 | Evolution de la dénivellation typique en fonction de la taille de fenêtre. La longueur de coupure est correcte, la longueur de corrélation également. . . | 88 |
| 7 | Evolution de la dénivellation typique en fonction de la taille de la fenêtre pour des images AFM allant de 250 nm de côté à 2000 nm de côté : en a) les courbes brutes, en b) les courbes redressées. | 89 |

| | | |
|----|---|-----|
| 8 | Série de courbes obtenues à partir d'images prises avec une pointe légèrement usée : on voit que les premiers points de la courbe correspondant à l'image de 250 nm ne s'alignent pas avec les autres. | 90 |
| 9 | Schéma représentant une surface de rupture : les courbes schématisent les lignes d'arrêt, l'axe des X est parallèle à la direction de propagation de la fissure, l'axe des Y est perpendiculaire à la direction de propagation mais dans le plan de la fissure, et l'axe des Z est hors plan. | 91 |
| 10 | Les différents courbes obtenues en traçant l'évolution de la dénivellation typique en fonction de la taille de la fenêtre pour Y valant $200\mu m$, $100\mu m$, $50\mu m$, $25\mu m$ et $0\mu m$ (Y=0 correspond à la surface libre de l'échantillon, et plus Y augmente, plus on se rapproche du centre de l'échantillon). Dans cette zone, la vitesse de la fissure était de $1.5.10^{-10}m/s$ | 92 |
| 11 | Evolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la position Y (Y=0 correspond à la surface libre de l'échantillon, et plus Y est grand, plus on se rapproche du centre de l'échantillon). Dans cette zone, la vitesse de la fissure était de $1.5.10^{-10}m/s$ | 93 |
| 12 | Evolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la position X (X=0 correspond au début de la zone de vitesse égale à $1.5.10^{-10}m/s$). La droite en pointillé correspond à un ajustement linéaire des points. | 94 |
| 13 | Evolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la vitesse de la fissure. | 95 |
| 1 | histogramme idéal des niveaux de gris dans une image de surface de verre présentant une fissure | 104 |
| 2 | histogramme possible des niveaux de gris dans une image de surface de verre présentant une fissure a)un pic centré sur -2, le second sur 0 b)un pic centré sur -2, le second sur -1 | 104 |
| 3 | histogramme obtenu sur une image réelle | 105 |
| 4 | Images binaires obtenues avec différentes valeurs de seuils : a) seuil à -10, b) seuil à -7, c) seuil à -5 | 106 |
| 5 | Contours de la fissures détectés à partir de l'image binaire | 106 |
| 6 | Contours de la fissure sur l'image finale : en noir, les contours extraits par l'algorithme, en vert et rouge les contours supérieurs et inférieurs retenus . | 107 |
| 7 | a) superposition des contours sur l'image finale b) une étape obtenue par la méthode frasta (les cavités apparaissent en rouge) c) superposition entre une image du film et les prédictions obtenues par la méthode FRASTA . . | 108 |

TABLE DES FIGURES

Introduction Générale

La rupture des matériaux est étudiée depuis Galilée, qui a décidé en 1635 de se consacrer à cette nouvelle science, après avoir observé les difficultés des constructeurs de bateaux vénitiens. L'importance de l'étude de la rupture des matériaux est évidente pour le dimensionnement de structures que ce soit pour l'industrie navale, aéronautique, automobile, ou tout autre. Cette science est longtemps restée une branche de l'ingénierie et ce n'est que depuis quelques dizaines d'années que les physiciens s'y intéressent. Le sujet est loin d'être trivial : les fissures se forment à l'échelle atomique, se propagent à l'échelle macroscopique, sont irréversibles et hors-équilibre. Beaucoup des outils classiques de la physique du solide ne peuvent donc s'appliquer. En outre, si l'on essaie d'idéaliser le problème, les contraintes à la rupture calculées sont complètement fausses, et jusqu'à cent fois supérieures aux contraintes réellement admissibles.

Pour illustrer cette situation, M. Marder et J. Fineberg [42] relatent l'histoire suivante. Imaginons que l'on demande à un ingénieur et à un physicien de construire une maison résistante. L'ingénieur utilisera des briques, car c'est ainsi que sont construites les maisons depuis des dizaines d'années. Le physicien se livrera à des études sur les énergies de liaisons des différents éléments du tableau périodique, et en conclura que c'est en diamant qu'il faut construire les maisons. Vu que cela reviendrait trop cher, il cherchera un autre matériau moins coûteux. Il proposera alors d'utiliser un mélange vitreux de silicium et d'oxygène, car leur énergie de liaison est très élevée. La maison qu'il fera construire sera en verre de silice. Tout ira alors pour le mieux dans le meilleur des mondes... jusqu'à ce que l'on leur jette la première pierre.

Cette histoire est certes un peu caricaturale mais elle illustre bien le peu que nous savons réellement sur la résistance des matériaux à la rupture. On ne sait pas dire *a priori* comment un matériau va se comporter : il peut se casser de manière fragile, c'est à dire sans se déformer de manière irréversible avant la rupture, ou bien au contraire se casser de manière ductile en se déformant irréversiblement. Un même matériau peut, par exemple, se casser de manière ductile ou fragile selon le traitement qu'il a reçu. Comment expliquer qu'il n'y ait pas de lien direct entre l'énergie de liaison des atomes qui composent un solide et sa résistance à la rupture ? Qu'est ce qui rend un matériau fragile ? et qu'est ce qui permet à d'autres de se déformer de manière irréversible avant rupture ?

Le verre est l'archétype des matériaux fragiles, contrairement à certains alliages métalliques. Pourtant ses surfaces de rupture présentent exactement la même morphologie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

que celles des métaux, mais à des échelles mille fois plus petites. Ne pourrait-on pas alors imaginer qu'un même mécanisme se produit durant la rupture, mais qu'il intervient à des échelles beaucoup plus faibles? Le but de cette thèse est d'identifier les mécanismes de propagation des fissures dans le verre à l'échelle de sa "microstructure", *i.e* la centaine de nanomètres.

Ce mémoire résume les diverses expériences mises en oeuvre pour mettre ces mécanismes en évidence, ainsi que leurs interprétations, et s'articule autour de cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous rappellerons les bases de la Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture, ainsi que les approches physiques de la rupture qui ont été développées ces dernières années. Cela nous permettra de mettre en lumière la problématique sur laquelle repose cette thèse.

Puis nous présenterons, dans le deuxième chapitre, le dispositif expérimental mis au point pour analyser des surfaces de rupture post-mortem, et pour suivre *in situ* la propagation de fissures dans des échantillons vitreux à l'échelle de la microstructure, *i.e.* inférieure à une centaine de nanomètres. Ce dispositif se compose d'une platine de compression, d'un microscope à force atomique, ainsi que d'un microscope optique. Les fissures étudiées se propagent à des vitesses très lentes, inférieures au nanomètre par seconde, grâce à la corrosion sous contrainte. Ce phénomène physico-chimique sera également décrit de façon détaillée dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous mettrons en évidence le caractère ductile à des échelles nanométriques d'un verre complexe (un aluminosilicate de lithium) grâce à des observations *in-situ* lors de la propagation d'une fissure. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Christian Marlière au Laboratoire des Verres à Montpellier. Elles ont permis de montrer pour la première fois de manière expérimentale que la propagation de fissures dans le verre se produisait grâce à la nucléation, la croissance et la coalescence de cavités d'endommagement nanométriques. Il a également été possible de montrer qu'il existe une zone au voisinage de la pointe de fissure où le comportement linéaire élastique n'est plus vérifié. L'influence de la microstructure a également été qualitativement étudiée grâce à une dévitrification partielle des échantillons.

Nous nous intéresserons ensuite à un verre modèle, car très simple du point de vue chimique : la silice pure amorphe (quatrième chapitre). Le comportement nano-ductile a également été mis en évidence dans ce verre, et a été étudié de manière beaucoup plus quantitative que dans le cas du verre complexe. La cinétique des cavités a été étudiée, ainsi que l'influence de la vitesse de propagation de la fissure sur la zone où l'élasticité linéaire n'est plus respectée. Nous étudierons également des verres binaires SiO_2/Na_2O .

Puis, nous présentons les résultats obtenus sur les surfaces de rupture post-mortem (chapitre 5). Les différents artéfacts pouvant survenir lors du calcul d'exposants de rugosité seront évoqués, et nous justifierons le choix de la méthode employée. L'évolution de la longueur de corrélation avec la vitesse sera également discutée.

Enfin, nous concluons et soulèverons les nombreuses questions qui restent encore ouvertes.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La rupture du verre

Jusqu'au XIXème, l'idée prédominante était que la contrainte à la rupture était une propriété intrinsèque du matériau. Cette idée a permis d'élaborer les premières théories de la rupture. Ces théories étaient basées sur la rupture d'un solide parfait. Considérons un solide parfait de hauteur h et de section A , représenté schématiquement figure 1. Si on lui applique une force de traction F , ce solide va se casser en deux lorsque la force sera suffisante pour casser les liaisons atomiques. Si on suppose que le solide casse lorsque la distance entre atomes augmente de 20% alors la contrainte à la rupture, σ_{max} sera égale à un cinquième du module d'Young, E , du matériau.

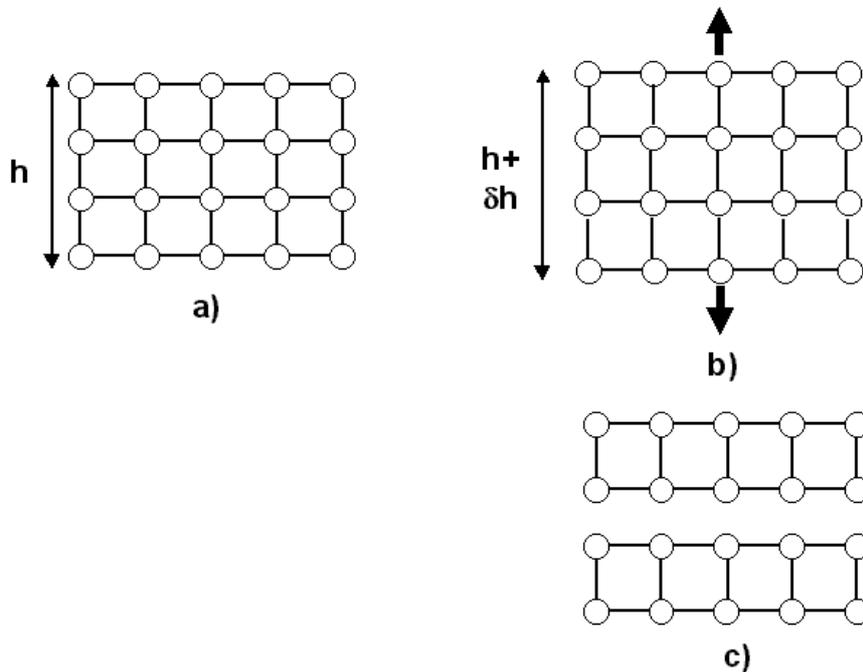


FIG. 1 – Rupture d'un solide idéal : un solide idéal a) est soumis à une force de traction b), et rompt c) d'après M. Marder et J. Fineberg [42]

Confrontons ce scénario à la réalité en comparant les contraintes à rupture et les modules d'Young mesurés expérimentalement à ceux prédits : le tableau ci-dessous illustre

bien le fait que la contrainte à la rupture est en pratique deux ordres de grandeurs inférieure à celle obtenue par le raisonnement ci dessus. Même en incluant des théories complexes basées sur la mécanique quantique dans notre raisonnement, on obtient des valeurs de contraintes à la rupture, notées σ_{max} théoriques dans le tableau 1, du même ordre de grandeur, et donc toujours beaucoup plus importantes que celles expérimentalement admissibles.

| Matériau | E (GPa) | E/5 (GPa) | σ_{max} théorique (GPa) | σ_{max} mesurée (GPa) |
|----------|---------|-----------|--------------------------------|------------------------------|
| Fer | 160 | 32 | 30 | 0.85 |
| Cuivre | 190 | 38 | 30 | 0.49 |
| Silicium | 180 | 36 | 30 | 0.62 |
| Verre | 70 | 14 | 40 | 0.02 |

Tableau 1.1 Valeurs théoriques et mesurées des contraintes à la rupture pour différents matériaux [42]

Notre scénario ne s'applique donc pas. Les travaux d'Inglis et Griffith au début du XXème siècle ont permis de jeter les bases d'un cadre théorique très performant pour décrire le comportement de matériaux fragiles, et ayant donc a priori un comportement purement élastique linéaire. C'est la Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture (MLER). Nous rappellerons ici brièvement les travaux d'Inglis sur la concentration des contraintes, et le critère énergétique de propagation de fissures mis au point par Griffith. Puis, nous définirons les paramètres les plus importants en mécanique de la rupture : le taux de restitution d'énergie et le facteur d'intensité des contraintes.

1 A l'échelle continue : approche mécanique

1.1 Les bases de la Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture

En 1913, Inglis [32] a calculé le champ de contraintes pour une cavité elliptique dans un plan uniformément contraint (cf. figure 2). Cela lui a permis de montrer que la contrainte locale au voisinage d'une entaille, ou d'une micro-fissure, était jusqu'à plusieurs fois supérieure à la contrainte appliquée à l'échantillon. Il a donc émis l'hypothèse que la présence de micro-fissures pouvait expliquer le manque de reproductibilité des contraintes à la rupture d'un échantillon à l'autre.

Pour cela, considérons l'équation de l'ellipse :

$$\frac{x^2}{c^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \tag{1}$$

où b et c sont les demi-axes de l'ellipse, et x et y les coordonnées dans le référentiel

1. A L'ÉCHELLE CONTINUE : APPROCHE MÉCANIQUE

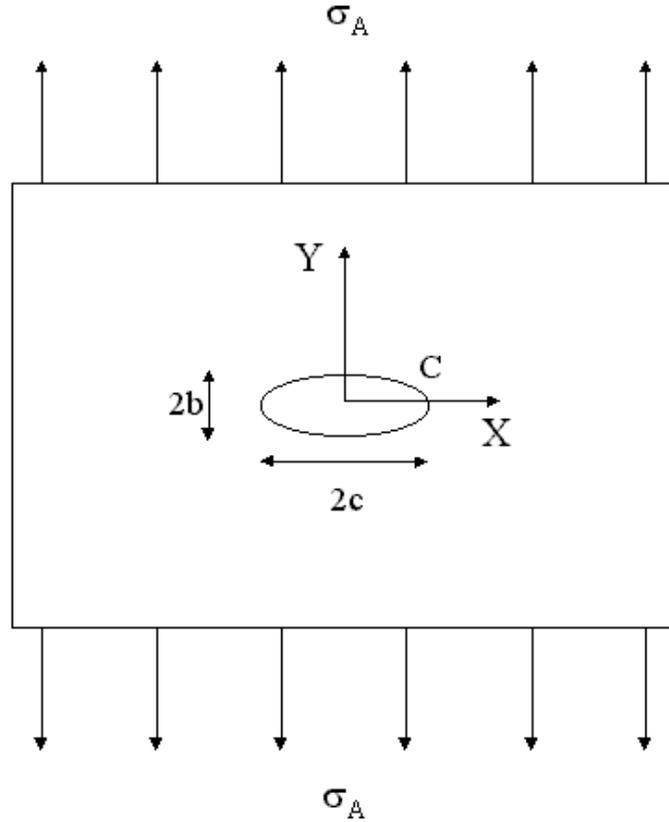


FIG. 2 – plan uniformément contraint présentant une cavité elliptique de demi-axes b et c

défini figure 2. Le rayon de courbure minimal, ρ , vaut donc :

$$\rho = \frac{b^2}{c}, b < c \quad (2)$$

La contrainte σ est maximale en C et s'écrit :

$$\sigma_C = \sigma_A(1 + 2c/b) \quad (3)$$

où σ_A est la contrainte appliquée à l'échantillon. Si l'on introduit alors le rayon de courbure minimal, on peut réécrire la contrainte de la façon suivante :

$$\sigma_C = \sigma_A(1 + 2\sqrt{c/\rho}). \quad (4)$$

Dans le cas où l'ellipse est très allongée (i.e. $b \ll c$), on peut alors approximer σ_C de la manière suivante :

$$\sigma_C = \sigma_A(2\sqrt{c/\rho}). \quad (5)$$

Le rapport σ_C/σ_A est alors appelé facteur de concentration des contraintes. La contrainte en pointe de la cavité elliptique peut donc être très supérieure à celle appliquée au plan, et

LA RUPTURE DU VERRE

elle est d'autant plus importante que le rayon de courbure est faible. Inglis montre que le facteur de concentration des contraintes dépend fortement du rayon de courbure minimal du défaut, mais peu de sa taille ou de sa forme.

Il a ainsi mis au point un outil qui permet d'appréhender les micro-fissures présentes dans le matériau et qui pourrait s'utiliser également sur les fissures, qui sont le cas limite des ellipses (b tend vers 0 et c tend vers l'infini). Cette description n'est pas complète, car elle ne concerne que des défauts variant de manière homothétique, i.e. dont la largeur augmente proportionnellement à la longueur : si la taille des fissures n'intervient pas, comment expliquer alors qu'expérimentalement plus une fissure est longue, plus elle a de chances de se propager ? De plus, cela pose le problème de l'évolution du rayon de courbure en pointe de fissure lors de la propagation.

Il est donc nécessaire de reformuler le problème, et c'est ce qu'a fait Griffith[25, 26] en prenant en compte des fissures à l'équilibre énergétique.

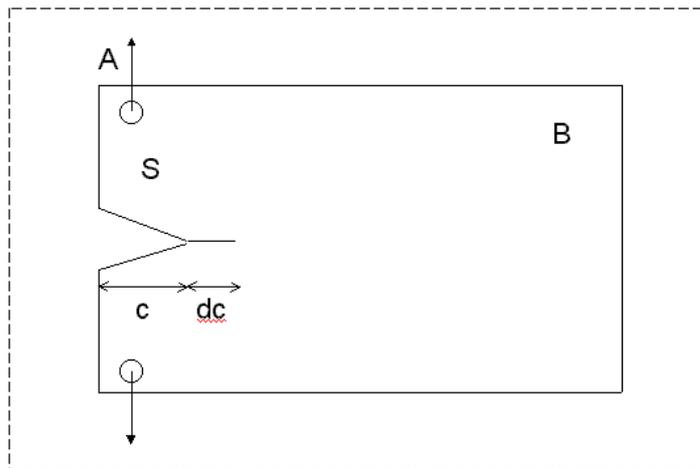


FIG. 3 – Solide élastique B présentant une fissure plane statique de longueur c , de surface S . Cette fissure s'allonge de dc .

L'idée de base de Griffith est de modéliser une fissure statique comme un système thermodynamique à l'équilibre. Il considère donc un solide élastique B, dans lequel se trouve une fissure plane de surface S , et de longueur c (cf. figure 3). Ce solide est soumis à une contrainte extérieure A . Pour que ce système soit à l'équilibre il faut que son énergie libre totale U soit minimale, c'est à dire que :

$$\frac{dU}{dc} = 0. \quad (6)$$

1. A L'ÉCHELLE CONTINUE : APPROCHE MÉCANIQUE

La fissure se propage si ce terme est négatif, et au contraire se referme s'il est positif.

L'énergie U est la somme de l'énergie mécanique, U_M , et de l'énergie de surface U_S du système. En effet lorsque la longueur, c , de la fissure augmente de dc , U_S est l'énergie libre de création de deux nouvelles surfaces, et U_M est la somme de U_E , l'énergie élastique stockée dans le milieu, et de U_A l'énergie potentielle liée à l'ouverture de la fissure, et donc au déplacement du système de contrainte. Lorsque la longueur de la fissure croît, l'énergie mécanique diminue et l'énergie de surface augmente. En d'autres termes, l'énergie mécanique favorise la propagation de fissure, alors que l'énergie de surface s'y oppose.

Il existe différents modes d'ouverture des fissures : l'ouverture, appelée mode I, le glissement dans le plan, appelé mode II, le glissement anti-plan [20], appelé mode III (cf. figure 4 [20]), et bien entendu tous les modes mixtes qui peuvent être réalisés à partir de ces modes.

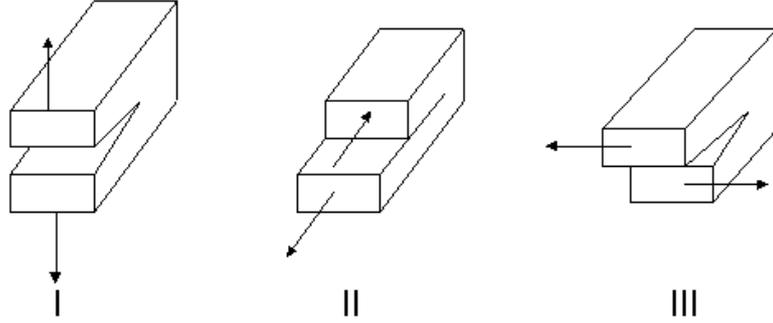


FIG. 4 – Les trois modes d'ouverture d'une fissure.

Dans ce qui suit nous nous placerons systématiquement en mode I, car les fissures étudiées au cours de cette thèse se propagent dans ce mode (cf. chapitre 2).

Il est alors possible de montrer que $U_A = -2U_E$ [39]. En conséquence $U_M = -U_E$. Grâce à la solution d'Inglis, l'énergie élastique peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$U_E = \frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E'} \quad (7)$$

avec

$$E' = E \text{ en contraintes planes} \quad (8)$$

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \text{ en déformations planes.} \quad (9)$$

LA RUPTURE DU VERRE

où E est le module d'Young et ν le module de Poisson du matériau. L'énergie de surface est quant à elle égale à :

$$U_S = 4c\gamma \quad (10)$$

où γ est l'énergie libre de surface par unité de surface.

Ainsi, l'énergie du système s'écrit :

$$U = 4c\gamma - \frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E'} \quad (11)$$

Ainsi la dérivée de l'énergie est minimale quand σ_A atteint une valeur seuil σ_F égale à :

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2E'\gamma}{\pi c}}. \quad (12)$$

La contrainte à la rupture, σ_F , dépend donc de la longueur de la fissure, c . Plus la fissure est longue, plus la contrainte à la rupture est faible. Par contre le préfacteur est une constante pour le matériau : c'est la ténacité, que nous définirons plus loin.

La dérivée seconde de U est égale à :

$$\frac{d^2U}{dc^2} = -\frac{2\pi\sigma_A^2}{E'} \quad (13)$$

et est donc négative : l'équilibre est donc instable, i.e. si σ_A est supérieure à σ_F , la fissure va se propager de manière irréversible jusqu'à rupture de l'échantillon, alors que dans le cas contraire, la longueur de la fissure ne va pas augmenter.

Cette description est purement macroscopique ; Griffith était conscient qu'il lui fallait prendre en compte ce qui se passait au niveau moléculaire pour avoir une description bien plus complète. Il a alors émis l'hypothèse que la contrainte à la rupture exercée au niveau de la pointe de fissure devait être égale à la force de cohésion théorique du solide. Dans ce cas, la contrainte à la rupture en pointe de fissure serait égale à la contrainte maximale que peut supporter la structure moléculaire. Ceci sous-entend très fortement l'idée d'une fissure atomiquement fine à sa pointe. Dans ce cas, le rayon de courbure de la pointe de fissure est constant, et la contrainte à la rupture σ_C est fixée par la structure moléculaire de l'échantillon. En conséquence, il est tout à fait possible d'utiliser l'équation d'Inglis, pour déterminer la contrainte maximale admissible, car celle-ci devient alors dépendante de la longueur de la fissure.

Cependant, une autre question reste entière : comment expliquer que la contrainte admissible expérimentalement reste jusqu'à 100 fois inférieure à celle prédite ? Pour expliquer ceci, Griffith suppose que chaque solide fragile comporte des défauts invisibles avec les techniques expérimentales disponibles à cette époque, les failles de Griffith, et que ces défauts agissent comme des concentrateurs de contraintes. Cela permet d'expliquer l'initiation de fissures à des valeurs inférieures à celles prédites.

1. A L'ÉCHELLE CONTINUE : APPROCHE MÉCANIQUE

Les bases de la MLER reposent sur cette analyse de Griffith : il a proposé un modèle expliquant l'initiation des fissures (présences de défauts dans le matériau) et également un critère énergétique pour la propagation des fissures. Nous allons maintenant définir les paramètres essentiels pour cette théorie : le taux de restitution d'énergie et le facteur d'intensité des contraintes.

1.2 Le taux de restitution d'énergie, G

Reconsidérons le système étudié par Griffith (cf. figure 6). Si l'on impose au système de ne pouvoir relâcher les contraintes en pointe de fissure, il va se comporter comme un ressort. En d'autres termes, le déplacement des points de charge, u_0 , va être directement proportionnel à la force appliquée. On peut alors écrire la loi de Hook qui traduit ce phénomène :

$$u_0 = \lambda P \quad (14)$$

où λ est la complaisance du système. Dans le cas contraire, si l'on autorise une extension de la fissure d'une longueur incrémentale dc , cela va augmenter la complaisance (en d'autres termes, le ressort est moins rigide). Il est alors possible d'écrire :

$$du_0 = \lambda dP + d\lambda P. \quad (15)$$

On peut montrer que la quantité d'énergie mécanique restituée pendant l'extension incrémentale de la fissure, dU_M , est indépendante de la configuration de chargement.

Il est alors possible de définir une quantité appelée *taux de restitution d'énergie*, notée G et égale à :

$$G = -\frac{dU_M}{dC} \quad (16)$$

où C est la surface de fissure. Ainsi G a la dimension d'une énergie par unité de surface, exactement comme γ . Dans le cas des fissures droites, c , la longueur de la fissure, suffit à définir la fissure et on peut alors écrire le taux de restitution d'énergie de la manière suivante :

$$G = -\frac{dU_M}{dc}. \quad (17)$$

1.3 Facteur d'intensité des contraintes

Nous nous placerons dans le cas de figure représenté figure 6 et nous considérerons une fissure en mode I, i.e. en tension pure, comme ce sera le cas dans les expériences que nous présenterons. La MLER prévoit alors les expressions suivantes pour les contraintes, en un point placé à une distance r de la pointe de fissure, et à un angle θ par rapport à

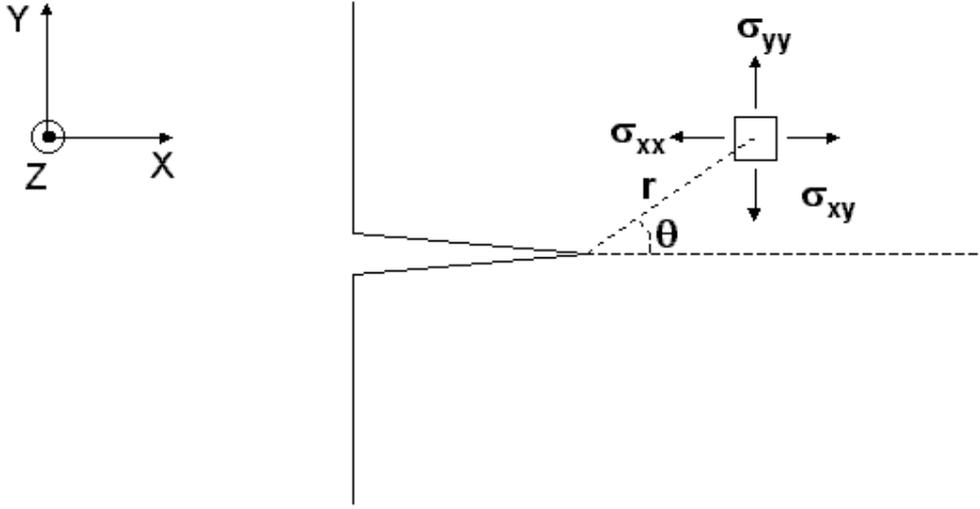


FIG. 5 – champ de contrainte au voisinage de la pointe de fissure

la direction de la fissure. Les contraintes sont alors égales à

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \begin{Bmatrix} \cos\frac{\theta}{2}(1 - \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}) \\ \cos\frac{\theta}{2}(1 + \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}) \\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2} \end{Bmatrix} \quad (18)$$

$$\sigma_{zz} = \nu'(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (19)$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yx} = 0 \quad (20)$$

où $\nu' = \nu$ en contraintes planes et $\nu' = 0$ en déformations planes.

E est le module d'Young, ν est le module de Poisson, K_I est appelé *facteur d'intensité des contraintes* et il s'exprime en $MPa.m^{1/2}$.

Le facteur d'intensité des contraintes K_I est un paramètre clef en MLER. En effet, K_I dépend uniquement des conditions extérieures : géométrie de l'échantillon, et mode de chargement. De plus contraintes et déplacements peuvent se réécrire de manière très simple :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (21)$$

$$u_i = \frac{K_I}{2E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} f_i(\theta) \quad i=x \text{ ou } y \quad (22)$$

1. A L'ÉCHELLE CONTINUE : APPROCHE MÉCANIQUE

En connaissant le facteur d'intensité des contraintes, on peut donc calculer les contraintes et les déplacements au voisinage de la pointe de fissure. Il faut garder à l'esprit que les relations ci-dessus sont des approximations : ce sont les premiers termes d'un développement limité en $r^{-1/2}$. Dès qu'on s'éloigne de la fissure, d'autres termes doivent être pris en compte. De plus, cette formule n'est valable que dans le cas d'une approximation 2D.

1.4 Equivalence entre facteur d'intensité des contraintes K et taux de restitution d'énergie G

Il semble logique que le taux de restitution d'énergie soit influencé par la singularité des contraintes en pointe de fissure. Or le facteur d'intensité des contraintes décrit justement la distribution des contraintes au voisinage de la fissure.

En considérant une fissure en mode I de longueur c qui s'étend jusqu'à $c+dc$, puis se referme jusqu'à c , il est possible de démontrer qu'il y a une équivalence entre le facteur d'intensité des contraintes K et le taux de restitution d'énergie G [20].

En mode I, cette équivalence s'écrit de la manière suivante :

$$G = \frac{K_I^2}{E} \text{ en contraintes planes} \quad (23)$$

$$G = \frac{(1 - \nu^2)K_I^2}{E} \text{ en déformations planes} \quad (24)$$

De manière plus générale, cette relation peut s'écrire :

$$G = \frac{K_I^2}{E'} + \frac{K_{II}^2}{E'} + \frac{K_{III}^2(1 + \nu)}{E}. \quad (25)$$

Une autre manière de démontrer cette équivalence est d'utiliser le concept d'intégrale J [52, 51, 9]. Cette méthode consiste à calculer une intégrale sur un contour autour d'une pointe de fissure (cf. figure 6) ; l'intégrale est définie comme suit :

$$J = \int_C (w_e n_x - \sigma_{ij} n_j \frac{\partial U_i}{\partial x}) ds. \quad (26)$$

où w_e est la densité d'énergie élastique, x est la direction de propagation de la fissure, et n un vecteur normal au contour C . Quelle que soit la forme du contour, la valeur de J est la même pourvu que le contour encercle la pointe de fissure. Le calcul de cette intégrale permet donc de relier ce qui se passe au voisinage et loin de la pointe de fissure : un contour choisi au voisinage de la pointe de fissure ne fera en effet intervenir que la singularité en pointe de fissure alors qu'un contour éloigné fera intervenir les conditions aux limites du problème. Dans le cas où il n'y a qu'une seule fissure, cette intégrale est alors égale au taux de restitution d'énergie G .

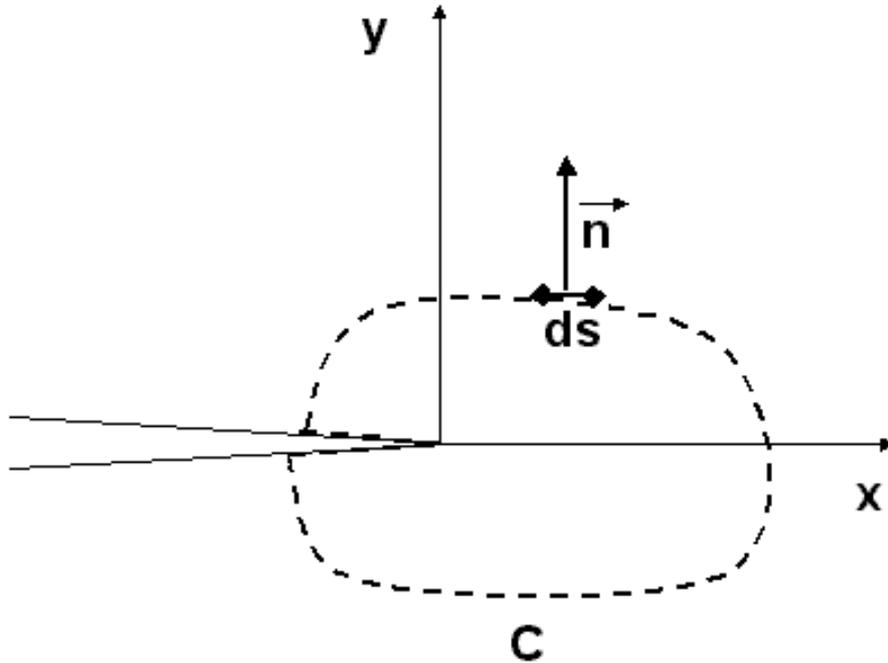


FIG. 6 – Notations adoptées en pointe de fissure pour définir l'intégrale J.

1.5 Non linéarité en pointe de fissure

Les champs de contraintes et de déplacements sont donc totalement décrits par le facteur d'intensité des contraintes et les coordonnées polaires du point où l'on souhaite les calculer. Le champ des contraintes, ainsi que les déplacements hors plan u_z (en contraintes planes) présentent une singularité en $\frac{1}{\sqrt{r}}$ (cf. figure 7), qui a été introduite en considérant que la fissure était très fine. Les contraintes divergent donc en pointe de fissure, ce qui n'est pas réaliste physiquement. Cette formule ne peut donc pas être appliquée quand la distance, r , à la pointe de fissure tend vers 0.

Irwin et Orowan [48, 33] ont donc proposé indépendamment en 1958 de diviser le système fissuré en deux : une zone linéaire élastique qui transmet le chargement extérieur à une zone autour de la fissure où tous les procédés d'absorption d'énergie (y compris la rupture de liaisons) se produisent, l'hypothèse clef étant que la "zone de process" est de taille négligeable devant la zone linéaire élastique. La figure 8 illustre cette hypothèse.

1. A L'ÉCHELLE CONTINUE : APPROCHE MÉCANIQUE

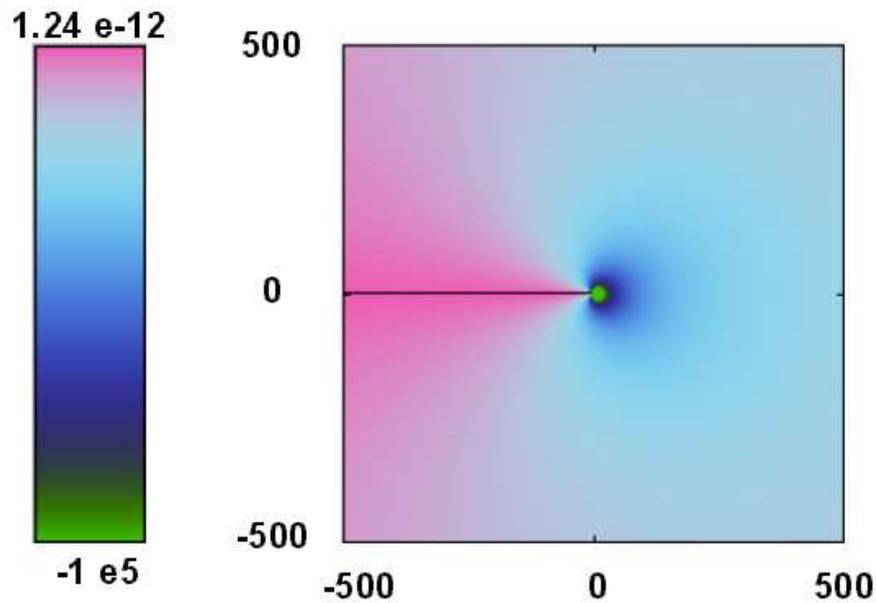


FIG. 7 – Illustration (1000nm par 1000nm) du champ de déplacement hors plan en pointe de fissure en appliquant les lois élastiques linéaires (contraintes planes) : il y a divergence en pointe de fissure.

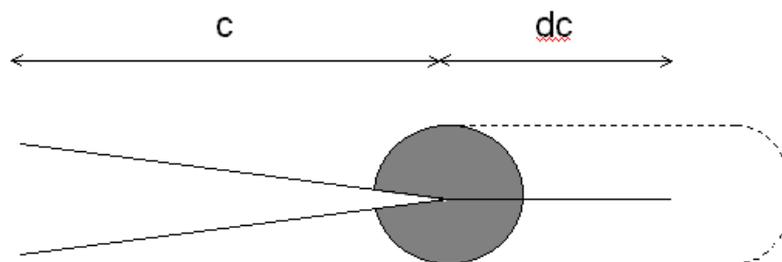


FIG. 8 – Modèle d'Irwin et d'Orowan : la zone de process, où se produisent tous les procédés d'absorption d'énergie est en grisé. La zone délimitée par les pointillés correspond à l'évolution de la zone de process lorsque la longueur de la fissure augmente d'un incrément dc .

La variation d'énergie mécanique, et en conséquence le taux de restitution d'énergie

restent les mêmes que ceux définis ci-dessus car la taille de la zone de process est négligeable devant la taille du système. L'extension de la fissure d'une longueur incrémentale dc change l'énergie de surface. Ces modifications ont par définition lieu dans la zone de process, et comportent des termes dissipatifs. L'incrément en énergie totale du système s'écrit alors :

$$dU = -GdC + RdC = -gdC \quad (27)$$

R est défini de la manière suivante : $dU_S = RdC$. R est donc positif car l'énergie de surface augmente quand la fissure s'allonge. De plus, à l'équilibre ($dU=0$), on a $G = G_c$, et donc :

$$R = G_C = \frac{K_C^2}{E'} \quad (28)$$

R est donc appelée énergie de résistance à la fissure, ou encore énergie de surface de fracture, et est un très bon indicateur de la résistance des matériaux.

Le scénario d'Irwin et d'Orowan est une très bonne illustration de ce qui se passe probablement en pointe de fissure, mais présente le désavantage de ne fonctionner que dans le cas où la taille de la zone de process est négligeable, ce qui est loin d'être toujours le cas, mais semble une hypothèse raisonnable dans le cas du verre. De plus, R ne peut être défini a priori.

Il existe d'autres modèles pour la non-linéarité en pointe de fissure, citons par exemple le modèle de zone de cohésion de Barenblatt [1], ou les modèles HRR [31, 53].

1.6 Conclusions

La MLER fournit donc un cadre performant pour calculer les champs de contraintes et de déplacements au voisinage de la fissure, ainsi que les valeurs de contrainte à la rupture. En s'appuyant sur des résultats d'Inglis, Griffith a défini une approche énergétique, qui a permis de définir des paramètres clés : le facteur d'intensité des contraintes, et le taux de restitution d'énergie. Ces paramètres sont d'ailleurs équivalents.

La principale limitation vient du fait qu'une singularité en $\frac{1}{\sqrt{r}}$ existe alors dans le champ des contraintes, et en conséquence, dans le champ de déplacement, si l'on se place en contraintes planes. Ces relations ne sont donc pas valables très près et très loin de la fissure. Irwin et Orowan ont alors postulé l'existence d'une zone de process de taille négligeable en pointe de fissure, où il y a dissipation d'énergie.

Il est par ailleurs très important de garder à l'esprit que tous les calculs ci-dessus ont été faits dans le cadre d'une approximation 2d. Il serait très intéressant de recalculer les contraintes, les déplacements, le facteur d'intensité des contraintes, et le taux de restitution d'énergie en 3d. C'est d'ailleurs un des objectifs de la thèse de Laurent Ponson, qui utilise la méthode des éléments finis..

2 Approche physique

2.1 Les limites de la Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture

La MLER fournit donc un cadre performant pour étudier la rupture des matériaux fragiles. En effet, comme l'une des hypothèses principales de cette théorie est de supposer que la zone de process est de taille négligeable, elle ne peut s'appliquer dans le cas de ruptures ductiles, ou dans le cas où une zone de process importante existe en avant de la pointe de fissure (comme c'est le cas par exemple dans les os, le bois, ou certaines céramiques, qui sont des matériaux "quasi-fragiles").

En outre, une hypothèse sous-jacente est que les matériaux étudiés sont homogènes. Or, à l'échelle de la microstructure, il devient impossible de négliger le désordre et les hétérogénéités dans la structure du matériau. De manière générale, la fissure exacerbe le désordre inhérent au matériau, soit à travers la nucléation de micro-fissures, soit à travers l'hétérogénéité du champ de contrainte due au chemin complexe que prend la fissure. La rupture est un phénomène *collectif* où le désordre joue un rôle-clé.

La Mécanique Linéaire de la Rupture fournit donc un cadre performant pour des matériaux fragiles et à une échelle où ces matériaux sont homogènes. Il est également à noter que cette théorie n'est plus valable dans le cas de ruptures dynamiques, où les fissures se propagent à la vitesse de Rayleigh. Que faire alors ? Faut-il envisager autant de théories de la rupture qu'il y a de types de matériaux et de ruptures ? Ou au contraire, peut-on espérer trouver des comportements génériques dépendant d'un faible nombre de paramètres indépendants ? La Physique Statistique apporte des éléments de réponses. L'étude des surfaces de rupture post-mortem, également appelée *fractographie* a permis d'isoler des paramètres universels : les *exposants de rugosité*, ainsi que nous le verrons ci-dessous. Nous évoquerons ensuite les différents modèles mis au point pour déterminer l'origine de ces exposants.

2.2 Morphologie des surfaces de rupture

2.2.1 Des paramètres universels

Les travaux de B. Mandelbrot ont permis de montrer que de nombreux objets possèdent des propriétés fractales. Un exemple frappant est le chou fleur. Si l'on observe un chou fleur ou l'une des rosettes qui le compose, on voit exactement la même chose (cf.figure 9). Un tel objet dont l'aspect est indépendant de l'échelle d'observation est appelé *auto-similaire*.

Un objet auto-affine ne présente pas le même aspect quelle que soit l'échelle d'observation : il doit subir une transformation anisotrope pour garder le même aspect. D'une manière générale, les objets auto-affines sont invariants si on leur applique la transformation affine suivante :

$$(x, y, z) \rightarrow (\lambda x, \lambda y, \lambda^\zeta z) \quad (29)$$



FIG. 9 – Illustration de l'auto-similarité : chou fleur romanesco vu de près.

où ζ est appelé l'exposant de rugosité. Il est directement lié à la dimension fractale de la surface, d_F , par la relation suivante :

$$d_F = 3 - \zeta. \quad (30)$$

L'exposant de rugosité est compris entre 0 et 1 et plus une surface est rugueuse, plus sa dimension fractale est élevée, et plus l'exposant de rugosité est faible.

En 1984, B. Mandelbrot et ses collaborateurs [41] ont pour la première fois montré qu'une surface de rupture d'un acier possédait des propriétés auto-affines. Pour cela, ils ont recouvert six surfaces de rupture d'acier d'un dépôt de nickel et ont effectué des coupes successives et des polissages des surfaces ainsi obtenues. Ils ont donc observé des "îlots" d'acier au coeur d'un "océan" de nickel. Ils ont alors pu mesurer l'aire et le périmètre de ces îlots. Cela leur a permis de déterminer la dimension fractale de la surface de rupture puisque ces îlots sont l'intersection entre la surface de rupture et un plan horizontal (le plan de polissage). Ainsi ils ont pu montrer que l'exposant de rugosité de cette surface de rupture était compris entre 0.7 et 0.85. Cet exposant de rugosité décroît quand la ténacité augmente : plus l'énergie de rupture est faible, plus la surface est rugueuse.

En 1990, E. Bouchaud et ses collaborateurs [5] ont fait des mesures comparables à celles de l'équipe de B. Mandelbrot sur un alliage à base d'aluminium. Des traitements thermiques et des vitesses de trempe différents ont été appliqués aux 4 échantillons étudiés. Un dépôt de nickel a également été réalisé, ainsi que des coupes et polissages successifs mais l'exposant de rugosité a été déterminé en calculant les fonctions d'auto-corrélation

des différentes coupes. Cet exposant de rugosité, ζ était alors égal à 0.80 ± 0.05 . Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées par B. Mandelbrot et al. mais l'équipe de E. Bouchaud n'a pas trouvé de dépendance entre la valeur de l'exposant de rugosité et la ténacité. E. Bouchaud et al. ont alors émis l'hypothèse que cette valeur était *universelle*, i.e. indépendante du mode de rupture, et de la ténacité et du matériau.

Les expériences de K.J. Måløy et ses collaborateurs en 1992 [40] sur des ruptures fragiles ont permis de conforter cette hypothèse. En effet, en analysant des surfaces de rupture de matériaux très différents (graphite, acier, Al-Si, porcelaine, bakélite, et plâtre), ils ont retrouvé des résultats similaires à ceux de E. Bouchaud et ses collaborateurs : $\zeta = 0.87 \pm 0.07$. De nombreux autres matériaux ont également été étudiés : on pourra se référer à l'article de revue de E. Bouchaud [4] pour en avoir les références.

L'idée d'une valeur universelle de l'exposant de rupture semblait donc correcte. Cependant, avec le développement de la microscopie à champ proche, il a été possible de sonder des échelles plus fines : à ces échelles là, un exposant de rugosité différent et compris entre 0.4 et 0.6 a été observé. P. Daguier et ses collaborateurs ont ainsi observé à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un microscope électronique à balayage (MEB) des surfaces de rupture d'un alliage à base Ti_3Al [12]. La technique du dépôt électrochimique de nickel a été utilisée sur une des surfaces de rupture, qui a donc été observée au MEB, alors que l'autre surface a été observée directement à l'AFM. Ces observations ont été faites dans deux zones différentes : l'une correspondant à une vitesse rapide et l'autre à une zone de fatigue, et donc une vitesse lente. Différentes méthodes ont été utilisées pour calculer les exposants de rugosité : il est à souligner que les courbes obtenues pour les images réalisées au MEB et celles réalisées à l'AFM coïncident sur plus de deux décades (après réajustement bien entendu). Dans la zone rapide, un seul exposant de rugosité égal à 0.8 est observé jusqu'à 1 mm, alors que dans la zone de fatigue, un deuxième exposant égal à 0.5 apparaît aux petites échelles (de 5nm à 0.1 μ m).

Un comportement universel est donc observé : les surfaces de fracture sont auto-affines, et il existe deux régimes d'auto-affinité : le premier correspond à un exposant de rugosité $\zeta_c = 0.5$, jusqu'à une longueur de coupure ξ_c , le second correspond à un exposant de rugosité $\zeta = 0.8$ jusqu'à une longueur de corrélation ξ . Les exposants sont certes universels, mais les échelles de longueur varient en fonction du matériau, et de la vitesse de propagation de la fissure. L'hypothèse d'un mécanisme de propagation générique, *i.e.* indépendant du matériau a donc germé et de nombreuses équipes ont tenté de modéliser le front de fissure. Un test pour savoir si le modèle est correct ou non est de retrouver la morphologie des surfaces de rupture.

2.2.2 Des modèles

Lorsqu'une fissure avance dans un matériau, le front de fissure façonne les surfaces de rupture résultantes. L'une des manières de modéliser le front de fissure est de l'assimiler à

une ligne élastique en mouvement qui rencontre différents obstacles dus à la microstructure et qui va séparer le matériau en deux. La morphologie du front à chaque instant va donc déterminer la morphologie finale de la surface de rupture.

Dans cette hypothèse, le front de fissure est une ligne élastique placée dans un milieu désordonné. Dans d'autres domaines de la physique, il est possible de rencontrer ce genre d'interface : c'est le cas des lignes de mouillage [45], de parois de domaines magnétiques ou de front d'imbibition d'un milieu poreux. De nombreuses recherches sont encore en cours sur ces sujets qui soulèvent de nombreuses questions. Il y a compétition entre l'élasticité du front de fissure qui tend à le maintenir rectiligne, et le désordre présent à l'échelle de la microstructure qui au contraire va le rendre rugueux (cf. illustration figure 10).

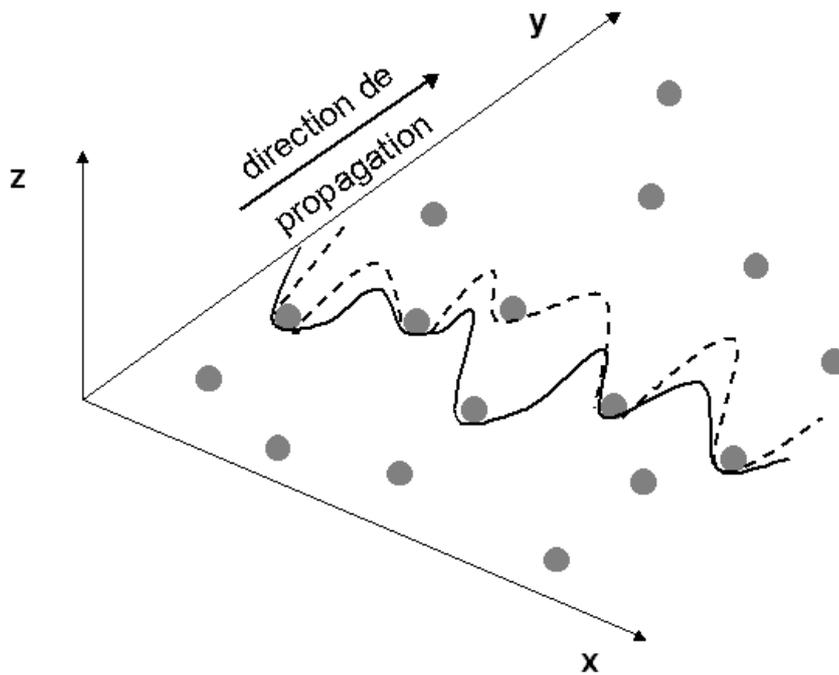


FIG. 10 – Ligne en mouvement dans un milieu désordonné : les hétérogénéités sont schématisées par les cercles gris.

Les défauts microstructuraux vont épingler le front de fissure. Il est alors nécessaire d'exercer une force F supérieure à une valeur seuil F_C pour faire avancer le front. Si la force exercée sur le front est voisine mais inférieure à ce seuil, le front va se déformer localement mais sa vitesse moyenne sera nulle. Il est alors possible de définir différents exposants dont l'exposant de rugosité, ζ .

Ces exposants ont pu être déterminés expérimentalement et permettent de valider (ou non) les différents modèles proposés. Ertaş et Kardar [15] ont proposé en 1992 un modèle

2. APPROCHE PHYSIQUE

d'épingle/désépingle tri-dimensionnel. Ce modèle est local, c'est à dire que chaque point de la ligne est influencé uniquement par ce qui se passe dans son voisinage, et il n'y a pas d'interaction à grande distance. Ce modèle donne des valeurs d'exposants de rugosité hors plan en accord avec les expériences (ie 0.5 au désépingle et 0.72 lorsque la ligne est en mouvement) mais ne marche pas pour l'exposant de rugosité dans le plan de fracture (l'exposant de rugosité au désépingle est alors 1.2!).

Ramanathan et ses collaborateurs ont proposé en 1997 [50] un modèle 3D, non local. C'est à dire que chaque point de la ligne est influencé par tous les événements se produisant sur la ligne, il n'est plus possible alors de faire de développement limité au voisinage d'un point. Ce modèle ne permet malheureusement pas de retrouver des valeurs correctes pour les exposants de rugosité.

D'autres équipes ont mis au point des modèles bidimensionnels. Les modèles 2D locaux ne permettent pas de retrouver des valeurs correctes des exposants de rugosité. Les modèles 2D tenant compte de termes non locaux prédisent un comportement logarithmique lorsque la ligne est en mouvement, ce qui n'est pas le cas expérimentalement et un exposant voisin d'1/3 à la transition de désépingle ce qui est en désaccord avec les expériences de Måløy. Par contre ils permettent de retrouver des exposants proches du 0.5 expérimental à la transition de désépingle [16, 21].

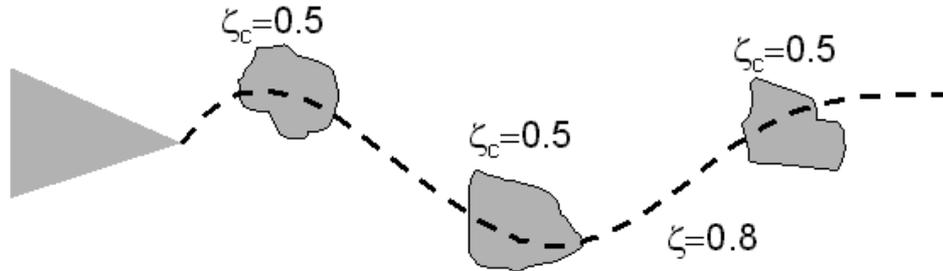


FIG. 11 – Schéma représentant le scénario d'E. Bouchaud et F. Paun : l'exposant de rugosité des cavités est égal à 0.5, alors que celui de l'enveloppe après coalescence des cavités est égal à 0.8. La taille des cavités à coalescence est alors égale à ξ_c .

Les différents modèles proposés ne marchent donc pas. On peut alors supposer qu'ils ne prennent pas en compte le bon mécanisme de propagation de fissures. E. Bouchaud

et F. Paun [6] ont émis l'hypothèse que quelque soit le matériau hétérogène, la rupture se produit par nucléation, croissance et coalescence de cavités d'endommagement ou de micro-fissures en avant de la pointe de fissure. Dans cette hypothèse, l'exposant de rugosité des cavités serait de 0.5 et celui de l'enveloppe des cavités après coalescence serait de 0.8 (cf. figure 11). La longueur de coupure est alors égale à la taille des cavités à coalescence. Ce scénario sous-entend que ce mode de propagation est commun à tous les matériaux, y compris les matériaux fragiles. Si de telles cavités existent, elles se trouvent dans la zone de process définie par Orowan et Irwin, et ont donc une taille très faible, ce qui expliquerait que leur observation ait été impossible jusqu'à présent. Cependant il existe des indices, qui laissent à penser que de telles cavités existent même dans le verre, qui est pourtant l'archétype du matériau fragile.

3 Les premiers indices

Faute d'observations à l'échelle de la microstructure, i.e. à l'échelle nanométrique, les mécanismes de propagation des fissures dans le verre restent inconnus. Certains, comme Barenblatt [1], pensent que le verre est purement fragile jusqu'à l'échelle de l'atome, et ils pensent donc que la zone de process définie par Irwin et Orowan est due à la cohésion des atomes. D'autres, au contraire, pensent qu'il existe une déformation permanente en pointe de fissure, comme c'est le cas pour les métaux, ou les polymères. Dans ce cas là, l'élasticité linéaire ne serait plus respectée à cette échelle.

S. Hénaux et F. Creuzet [28] ont étudié la morphologie des pointes de fissures lentes dans des verres de silice pure amorphe et des verres sodo-calciques. Ils ont indenté leur échantillons avec un indenteur Vickers afin d'initier des fissures, puis ont soumis ces échantillons fissurés à une flexion 4 points afin de faire propager les fissures. Les échantillons avaient subi un recuit préalable afin d'éliminer toutes contraintes résiduelles. Ils ont alors suivi la propagation d'une des fissures à l'aide d'un microscope à force atomique. S. Hénaux et F. Creuzet ont alors pu observer l'existence d'une dépression au voisinage de la pointe de fissure dans le verre sodo-calcique, mais pas dans le verre de silice pure amorphe. Cette dépression se propage comme la fissure. Ils ont de plus pu montrer que l'ouverture en pointe de fissure est beaucoup plus importante que ce que prévoit la MLER. Ce dernier phénomène est observé pour les deux verres mais est plus prononcé pour le verre sodo-calcique. La mécanique linéaire élastique de la rupture prévoit des ouvertures de fissures et des dépressions quasiment de la même taille pour ces deux verres car leur modules d'Young et de Poisson sont très proches. C'est pourquoi les auteurs interprètent la dépression en tête de fissure comme un phénomène élastique mais non linéaire (car la dépression précède la fissure, et n'est donc pas rémanente), et la différence entre les ouvertures en pointe de fissure comme de la viscoélasticité ou de la plasticité. Cependant, les images qu'ils présentent sont micrométrique, et la résolution n'est pas suffisante pour identifier des mécanismes physiques de propagation de fissures à l'échelle de la microstructure.

Les limitations expérimentales ne permettent donc pas de déterminer ce qui se passe en pointe de fissure. Une solution consiste à utiliser la Dynamique Moléculaire pour simuler à ces échelles les mécanismes de propagation des fissures dans le verre. La Dynamique Moléculaire consiste à étudier l'évolution temporelle d'un échantillon de particules. Les positions, vitesses et accélérations de chaque particule sont stockées pour tous les pas de temps. La structure d'un verre est ainsi simulée à partir du matériau cristallin correspondant : ce cristal est alors virtuellement chauffé, jusqu'à devenir liquide, puis il subit une hyper-trempe afin de geler sa structure. Ceci ressemble fortement à l'élaboration d'un verre, mais il faut garder à l'esprit que les vitesses de trempe sont bien plus élevées que celles utilisées industriellement : la structure du verre simulé n'est donc peut-être pas exactement celle du verre réel. Cependant, il y a une bonne adéquation entre la structure du verre simulé et la structure du verre à petite échelle (<20) donnée par des expériences de diffraction de neutrons (cf. figure 12).

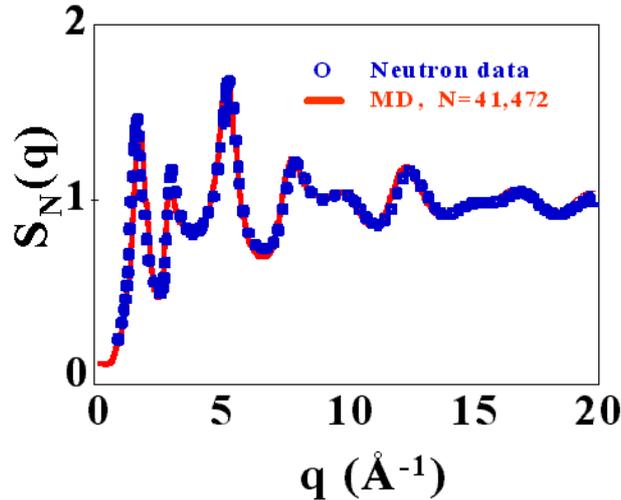


FIG. 12 – Comparaison entre les données expérimentales et les données obtenues par Dynamique Moléculaire : image extraite de la thèse de C.L. Rountree[54].

Ces simulations qui concernent des centaines de milliers à des centaines de millions d'atomes nécessitent des puissances de calculs très importantes, et n'ont été rendues possibles que grâce à la parallélisation des calculs. En 1995, Nakano et ses collaborateurs [46] ont étudié la rupture du nitrure de silicium Si_3N_4 amorphe (cf. figure 13). Ils ont montré que dans ce cas la fissure se propageait par nucléation, croissance et coalescence de cavités en avant de la pointe de fissure, comme dans le cas d'une rupture ductile. Ces cavités ont une taille nanométrique dans le cas d'une fissure se propageant de manière dynamique, i.e. à 0.3 fois la vitesse de Rayleigh. La figure 13 illustre la similarité des mécanismes de propagation dans le nitrure de silicium simulé en Dynamique Moléculaire par Nakano et ses collaborateurs et l'alliage d'aluminium observé au MEB par E. Bouchaud et ses collaborateurs.

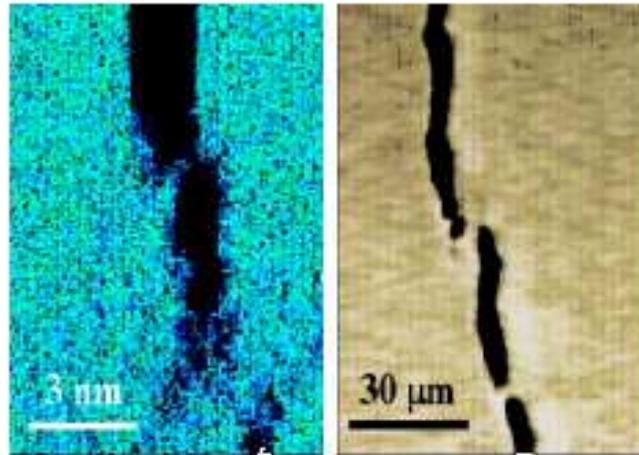


FIG. 13 – Simulation par dynamique moléculaire de la propagation d'une fissure dans un échantillon de Si_3N_4 : la fissure se propage à la vitesse des ondes de Rayleigh (à gauche) [46]. Comparaison avec un alliage métallique à base Ti_3Al [6].

En 1999, Mickael Falk a fait des simulations en Dynamique Moléculaire en 2D et il a montré qu'en changeant très légèrement le potentiel interatomique, il était possible de passer d'une rupture fragile à une rupture ductile à l'échelle nanométrique dans un amorphe [18, 19] : il en a conclu à l'existence de zones de réarrangement non affine, et prétend que ces zones sont le mécanisme clef de la propagation d'une fissure à l'échelle nanométrique.

En 2000, Laurent van Brutzel [7] a étudié au cours de sa thèse la propagation de fissures dans des verres simulés de silice pure amorphe et des verres contenant des alcalins. Il a pu montrer que le même mécanisme de propagation entre en jeu pour ces verres. Il a également pu montrer qu'il existe des fluctuations locales de densité d'anneaux de 6 tétraèdres de silice, c'est à dire des fluctuations locales de ténacité et que c'est dans ces zones que nucléent les cavités nanométriques.

Ces simulations, ainsi que les observations expérimentales de S. Hénaux, sont des indices très forts pour le scénario proposé par E. Bouchaud et F. Paun. Les expériences montrent qu'en pointe de fissure l'élasticité linéaire n'est plus vérifiée, et qu'il existe très probablement une zone "plastique". Les simulations prédisent qu'à l'échelle nanométrique, et donc de la microstructure, le mécanisme de propagation des fissures, est la nucléation, la croissance et la coalescence de cavités nanométriques. Il n'y a cependant aucune preuve expérimentale venant conforter ces simulations.

4 Problématique

En résumé, la MLER fournit un cadre performant pour étudier les ruptures fragiles à des échelles supérieures à celles de la microstructure. Si l'on se place maintenant à l'échelle de la microstructure, la morphologie des surfaces de rupture est identique quel que soit le matériau. Ceci est illustré figure 14. Il existe deux régimes auto-affines : le premier correspond à un exposant de rugosité 0.5 et est observé jusqu'à une longueur de coupure $\xi - c$, le second à un exposant de rugosité 0.8 et est observé entre ξ_c et la longueur de corrélation ξ . Cette universalité suggère, qu'à l'échelle de la microstructure, le mécanisme de rupture est le même mais l'origine de ces exposants est pour le moment encore inconnue malgré les nombreux modèles proposés.

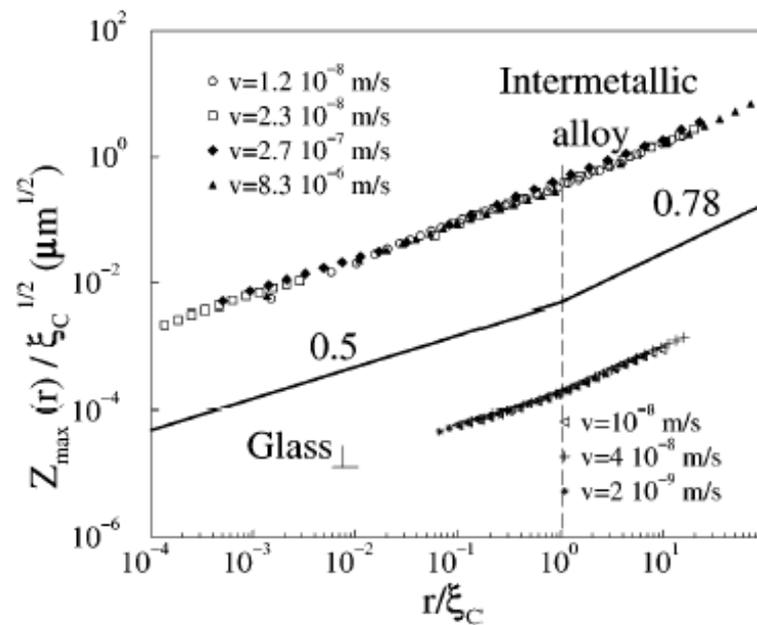


FIG. 14 – Régimes auto affines pour le verre et les alliages métalliques : les axes sont adimensionnés pour illustrer la parfaite similarité des morphologies des surfaces de rupture [13]

Elisabeth Bouchaud et Florin Paun [6] ont émis l'hypothèse que le mécanisme à prendre en compte est la présence de cavités d'endommagement en avant de la pointe de fissure. Dans cette hypothèse l'exposant 0.5 observé à petite échelle correspondrait à la rugosité à l'intérieur des cavités alors que l'exposant 0.8 correspondrait à la rugosité de l'enveloppe une fois que les cavités ont coalescé. Dans les métaux, on sait que les cavités d'endommagement existent et que la fissure avance bien via la croissance et la coalescence de ces cavités. Dans les matériaux fragiles, par contre de telles cavités n'avaient jamais été observées expérimentalement à notre connaissance. Des résultats aussi bien expérimentaux que numériques viennent cependant étayer cette hypothèse dans le cas du verre : l'existence d'une zone "plastique" et d'une zone non linéaire élastique en pointe de fissure [28], et les

simulations en dynamique moléculaire qui prédisent des cavités de taille nanométrique en avant de la pointe de fissure.

Le but de ce travail de thèse est de mettre en évidence de manière purement expérimentale les mécanismes impliqués dans la propagation des fissures dans le verre. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental basé sur la microscopie à force atomique, qui nous permet donc d'accéder aux longueurs pertinentes, c'est-à-dire la centaine de nanomètres. Ce dispositif expérimental nous permet d'observer des surfaces de rupture post-mortem mais aussi de suivre en temps réel la propagation d'une fissure très lente (dont la vitesse est inférieure au nanomètre par seconde) à la surface libre de l'échantillon. En collaboration avec l'équipe de Nanomécanique du Laboratoire des Verres de Montpellier, nous avons ainsi pu montrer que des cavités d'endommagement nanométriques existaient dans un verre complexe : nous qualifierons ce comportement de "nano-ductile". Puis nous avons étudié de manière plus quantitative des échantillons de silice pure amorphe et de verres binaires SiO_2/Na_2O , ce qui nous a permis de voir l'influence de la vitesse de propagation de la fissure. Malheureusement ces observations sont limitées à la surface libre de l'échantillon, car il n'existe aucun moyen expérimental qui permette de sonder le volume de nos échantillons avec une précision suffisante. Cependant, l'étude post mortem des surfaces de rupture nous a permis d'obtenir de précieuses informations sur ce qui se passe en volume. Ces analyses post-mortem nous ont également permis de déterminer la meilleure manière de calculer un exposant de rugosité dans le cas du verre.

Matériaux et Méthodes

Pour comprendre les mécanismes impliqués dans la propagation d'une fissure, il faut se placer à l'échelle de la microstructure. Le verre est un amorphe et est homogène au dessus de 100 nm [7]. Il faut donc pouvoir accéder expérimentalement à des échelles inférieures à la centaine de nanomètres : la microscopie à champ proche est l'outil idéal. Le verre étant un isolant, la microscopie à effet tunnel est exclue, on utilisera donc la Microscopie à Force Atomique (AFM). Les expériences *in-situ* imposent des contraintes supplémentaires : le temps d'acquisition d'une image est de l'ordre de 3 minutes, il faut donc étudier des fissures se propageant suffisamment lentement pour ne pas traverser une image de quelques centaines de nanomètres durant le temps d'acquisition. Cela revient à dire que la fissure doit se propager à une vitesse inférieure au nanomètre par seconde. Un moyen d'y parvenir est d'engendrer des fissures se propageant en corrosion sous contrainte.

Nous allons donc rappeler brièvement les principes de la Microscopie à Force Atomique, et de la corrosion sous contrainte, avant de décrire notre dispositif expérimental.

1 La Microscopie à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique a été mise au point par Binnig et ses collaborateurs en 1986 [2] à la suite du développement du microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM), mis au point en 1982 par la même équipe [3]. Le STM permet d'observer des surfaces conductrices avec une précision pouvant aller jusqu'à la résolution moléculaire ou atomique ; une pointe très effilée est approchée à environ deux nanomètres de la surface conductrice que l'on souhaite imager, et un courant tunnel apparaît. La pointe balaye alors la surface sur la fenêtre d'observation et un système de régulation maintient le courant constant. La topographie de la surface peut ainsi être déterminée avec une excellente résolution. Malheureusement, il est impossible d'observer un matériau isolant avec un STM, et c'est pourquoi l'AFM a été développé.

1.1 Principe

L'AFM et le STM appartiennent tous deux à la famille des microscopes à sonde locale. Leur principe est de sonder une surface avec une pointe très fine. La figure 1 schématise le principe d'un Microscope à Force Atomique : une pointe, dont le rayon de courbure est de l'ordre de 10 nm (cf. figure 2), est approchée de la surface que l'on souhaite étudier.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Cette pointe est supportée par un levier d'une centaine de micromètres de long, sur lequel est focalisé un laser. Le laser est alors réfléchi par la surface du levier et va taper sur une photodiode à double cadran. La pointe va changer de position suivant la topographie de la surface et en conséquence, l'impact du laser sur la photodiode n'aura pas toujours lieu au même endroit. C'est ce qui permet d'obtenir la topographie de la surface.

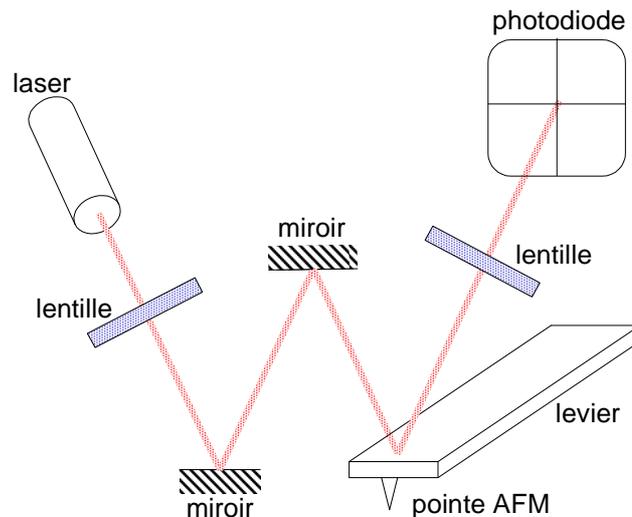


FIG. 1 – Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique

1.2 3 modes de fonctionnement

Le levier se déplace par rapport à l'échantillon grâce à un système de tubes piézo-électriques. Il est alors possible de faire des images de la surface, en la balayant ligne par ligne. Il y a trois modes dans lesquels on peut imaginer la surface :

- le mode contact : la pointe est directement en contact avec la surface : l'AFM devient un profilomètre avec une excellente résolution tant latérale que verticale. La force exercée par la pointe sur la surface est calculée à partir de la déflexion mesurée sur le cadran de la photodiode et est de l'ordre de 100nN. Cette force est maintenue constante grâce aux tubes piézo-électriques qui réajustent la position de la pointe au cours du balayage. Les avantages de ce mode sont la très bonne résolution, et les vitesses de balayages élevées. Néanmoins, il existe un risque d'abîmer l'échantillon surtout s'il est mou. Si l'échantillon est isolant, il risque de se charger électrostatiquement en surface, ce qui va créer une force attractive entre la pointe

1. LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

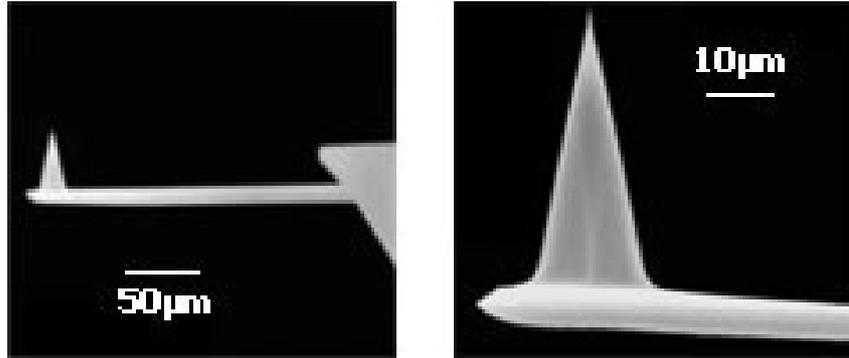


FIG. 2 – Images de pointes pour Microscope à Force Atomique, observées en microscopie à balayage électronique

et la surface. Cette force peut être assimilée à une force de friction, qui risque de conduire à un endommagement du matériau et de la pointe et créer une distorsion de l'image obtenue.

- le mode non-contact : la pointe est placée de 15 à 150 Angstrom au dessus de la surface. Les forces de Van der Waals, à longue portée, sont alors détectées et il est possible d'imager la topographie ainsi. Pour mieux détecter ces forces de faible intensité, le levier oscille alors à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation est maintenue constante pendant que l'on image. Ce mode présente l'avantage de ne pas endommager l'échantillon, mais la résolution n'est pas aussi bonne et les images de la surface sont souvent altérées par la couche adsorbée qui la recouvre. Ce mode a donc été peu à peu remplacé par le mode "tapping".
- le mode contact intermittent ou "tapping" : ce mode ressemble beaucoup au mode non-contact, mais l'amplitude d'oscillation est telle (de 20 nm jusqu'à 100 nm) que la pointe entre parfois en contact avec la surface. La majorité du temps la pointe n'est pas en contact avec la surface et les interactions pointe-surface sont faibles. Lorsque le cantilever entre en contact avec la surface, l'amplitude des oscillations est réduite du fait de la perte d'énergie due à l'impact avec la surface. Ces variations d'amplitude permettent de mesurer la topographie de la surface : quand la pointe passe sur une bosse, le levier a moins de place pour osciller, et donc l'amplitude des oscillations est moins forte ; inversement lorsqu'il passe sur une dépression, l'amplitude augmente. L'amplitude des oscillations est maintenue constante grâce à une boucle de rétroaction qui asservit les tubes piézo-électriques contrôlant la position du levier. L'avantage majeur de ce mode est que le contact n'est pas assez long pour engendrer des forces électrostatiques, ou endommager l'échantillon, mais comme il y a quand même contact, on s'affranchit de l'influence de la couche adsorbée. Ce mode permet de plus de faire de l'imagerie de phase qui permet d'imager les différences locales des propriétés viscoélastique (si une zone de l'image est plus "molle" mais à la même hauteur que les zones alentour, cette zone ne ressortira pas sur l'image topographique. L'image de phase, par contre, permettra de localiser cette zone.)

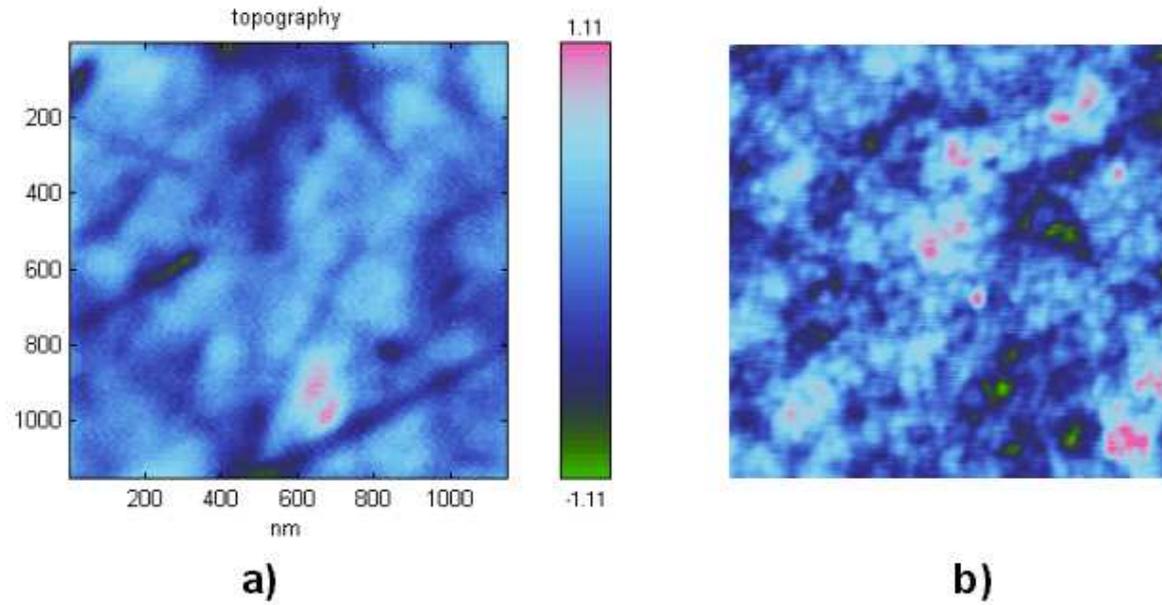


FIG. 3 – Images en Microscopie à Force Atomique (mode contact) représentant a) la surface libre d’un échantillon poli (rugosité RMS=0,5nm pour une image de $1200 \times 1200nm$) b) une surface de rupture d’un échantillon de Silice pure (rugosité RMS=0.51nm)

Le mode contact intermittent est le mode le plus souvent utilisé à l’heure actuelle, et c’est pourquoi les premières images que nous présenterons ont été obtenues de cette manière. Or, les surfaces de nos échantillons de verre présentent une rugosité RMS de 0.5nm, et les surfaces de rupture une rugosité RMS du même ordre (cf. figure 3). Ces rugosités sont extrêmement faibles et le mode tapping n’est donc pas le plus adapté car le bruit n’est plus négligeable devant la rugosité, ce qui est crucial pour les analyses statistiques de surfaces de rupture comme nous le verrons au chapitre 5. Par contre, la dureté du verre, et le fait que les surfaces observées soient extrêmement lisses permettent d’utiliser avec succès le mode contact.

L’AFM est donc l’outil idéal pour étudier les mécanismes de rupture du verre à l’échelle de sa microstructure, *i.e.* à l’échelle nanométrique. L’observation de ces mécanismes peut se faire soit *in-situ*, *i.e.* en observant la fissure pendant qu’elle se propage ou *post-mortem*, *i.e.* en observant les surfaces de rupture d’un échantillon cassé. L’observation *in-situ* présente deux limites majeures : les observations ne sont possibles qu’à la surface libre de l’échantillon, où les conditions mécaniques ne sont pas les mêmes que dans le volume et, surtout, la vitesse de propagation de la fissure doit être inférieure à la vitesse d’acquisition de l’AFM. C’est pourquoi les fissures que nous avons étudiées sont des fissures se propageant en corrosion sous contrainte (avec des vitesses inférieures à $10^{-9}m/s$ et allant jusqu’à $10^{-12}m/s$)

2 La corrosion sous contrainte

Afin de pouvoir prendre des images AFM de la propagation d'une fissure, il faut que celle-ci se propage très lentement. Il faut environ 3 minutes pour obtenir une image AFM, la fissure doit donc se propager à des vitesses inférieures au nanomètre par seconde. Les vitesses étudiées *in situ* varient du nanomètre par seconde au picomètre par seconde. La corrosion sous contrainte permet d'atteindre de telles vitesses. Ce mode de rupture résulte de l'action d'un milieu corrosif, -l'humidité contenue dans l'air ambiant-, sur un échantillon contraint mécaniquement. Elle permet la propagation de fissures sous-critiques, c'est-à-dire avec un facteur d'intensité des contraintes K_I inférieur à la ténacité K_{IC} .

2.1 Une interaction entre l'eau et le verre en pointe de fissure

Considérons un échantillon de verre pré-fissuré et soumis à une contrainte telle que le facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure soit inférieur à la valeur seuil K_{IC} . Si l'échantillon était placé sous vide, cette fissure n'avancerait pas. Par contre, placée dans un environnement contenant des molécules d'eau, la fissure va se propager à des vitesses très lentes. On parle alors de *corrosion sous contrainte*. De nombreux scientifiques ont étudié ce phénomène pour tenter de comprendre le mécanisme intervenant dans ce processus : Orowan, Charles et Hillig [11], Michalske, Freiman, Wiederhorn [62, 63], Tomosawa [59, 58, 60]...

S. Wiederhorn et al. ont étudié la dépendance entre vitesse de propagation de la fissure et facteur d'intensité des contraintes pour différents types de verre et à différents taux d'humidité (cf. figure 4) ([62, 63]).

On distingue quatre zones :

- la zone 0 : le facteur d'intensité des contraintes est indépendant de la vitesse : on qualifie cette zone de "limite de fatigue".
- la zone I : à faible facteur d'intensité des contraintes K_I , on observe une forte dépendance entre la vitesse et le carré de K_I , proportionnel au taux de restitution d'énergie. Cette dépendance est de type exponentielle, et les valeurs de la vitesse sont fonction de l'humidité de l'environnement dans lequel est placé l'échantillon.
- la zone II : lorsqu'on augmente K_I , la vitesse n'augmente plus, la courbe présente un plateau. La valeur de ce plateau dépend fortement du taux d'humidité.
- la zone III : la vitesse dépend du facteur d'intensité des contraintes mais plus fortement que dans la zone I, et est indépendante de l'humidité.

2.2 La zone 0

La zone 0 est appelée "zone de limite de fatigue", car la vitesse de la fissure devient nulle pour une certaine valeur de K_I . Il existerait donc une vitesse minimale en dessous de laquelle les fissures ne se propagent plus. Cette valeur limite de la vitesse a pu être

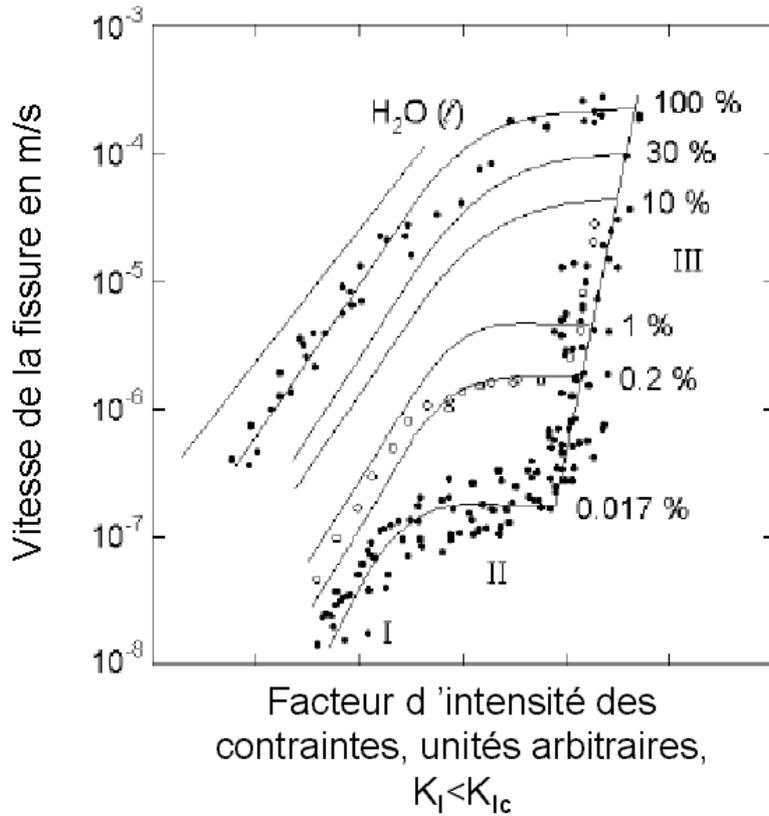


FIG. 4 – Evolution de la vitesse en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour un verre en corrosion sous contrainte (figure extraite de [39])

observée dans certains verres contenant des alcalins ([63, 22]) et est comprise entre 10^{-8} et 10^{-12} m/s selon la composition du verre. Elle n'a pas pu être détectée dans le cas de la silice pure amorphe. Il est cependant très difficile de se prononcer définitivement quand à la non-existence de cette valeur seuil dans la silice, car il est très difficile de mesurer des vitesses inférieures au picomètre par seconde, *i.e.* 600 nm en une semaine ! S. Wiederhorn pense cependant que la présence d'alcalins est une condition *sine qua none* à l'existence de la limite de fatigue [63]. Gehrke et ses collaborateurs ont étudié l'arrêt des fissures dans des verres de silicate contenant des alcalins et pensent qu'il est lié à la couche corrodée qui se forme sur les lèvres de la fissure. Ils proposent les explications suivantes à l'arrêt des fissures et donc à la limite de fatigue [22] :

- La ténacité de la couche corrodée est supérieure à celle du verre non corrodé. Cela a été mis en évidence par des essais d'indentation.
- La couche corrodée est en compression à cause des réarrangements de la structure du verre lors des échanges ioniques ayant lieu pendant la corrosion, et il faut en tenir compte dans la valeur effective du facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure. En effet, il va y avoir compétition entre la tension due à l'ouverture de la fissure et la compression due à la couche corrodée. Le facteur d'intensité des

contraintes diminue alors en pointe de fissure.

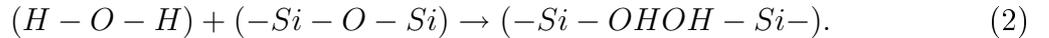
2.3 La zone I

C'est dans cette gamme de vitesses que nos observations *in situ* ont été effectuées et c'est dans cette zone que la vitesse d'avancée de la fissure est directement liée à l'interaction entre les molécules d'eau et le verre.

Orowan a émis l'hypothèse que la fatigue dans le verre est due à une diffusion de l'eau le long des lèvres de la fissure et à une adsorption de l'eau en pointe de fissure sous l'effet de la contrainte. En conséquence, l'énergie des surfaces de rupture, γ , devient plus faible et donc la contrainte, σ_f , à appliquer pour que la fracture se propage est également plus faible, car l'équation de Griffith la relie directement à l'énergie de surface, via la longueur de la fissure, c :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (1)$$

Pour expliquer la relation entre vitesse et facteur d'intensité des contraintes, Wiederhorn s'appuie sur une idée de Charles et Hillig : l'avancée de la fissure serait due à une réaction d'hydrolyse en pointe de fissure.



La figure 5 illustre cette réaction dans le cas d'un verre de Silice pure.

La propagation serait alors due à un *processus activé thermiquement*, dont l'action serait renforcée par la contrainte mécanique. Les hypothèses faites par Wiederhorn sont alors les suivantes :

- les molécules d'eau peuvent accéder à la pointe de fissure sans problème, car celle-ci est émoussée et non atomiquement fine.
- les contraintes sont nulles sur les surfaces créées par la fissure, alors qu'en pointe de fissure les liaisons Si-O sont déformées et donc plus sensibles à l'action de l'eau. On peut émettre l'hypothèse que la réaction chimique entre l'eau et les liaisons Si-O ne va avoir lieu qu'en pointe de fissure.
- la concentration en eau est suffisante pour que tous les sites puissent être hydrolysés.

C'est alors la réaction chimique qui gouverne l'avancée de la fissure : la constante de réaction est alors donnée par une loi de type Arrhenius :

$$C = \nu_0 \left[\exp\left(\frac{-\Delta F_+}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta F_-}{kT}\right) \right] \quad (3)$$

où ν_0 est une fréquence fondamentale du réseau, kT la constante de Boltzmann, et ΔF_+ et ΔF_- sont les barrières d'énergie libre moléculaire à franchir pour respectivement casser et reformer les liaisons Si-O [23]. La dépendance à la contrainte s'exprime généralement grâce à un développement limité en taux de restitution d'énergie en pointe de fissure, G_* en $J.m^{-2}$. B. Lawn écrit le développement limité suivant ([39]) :

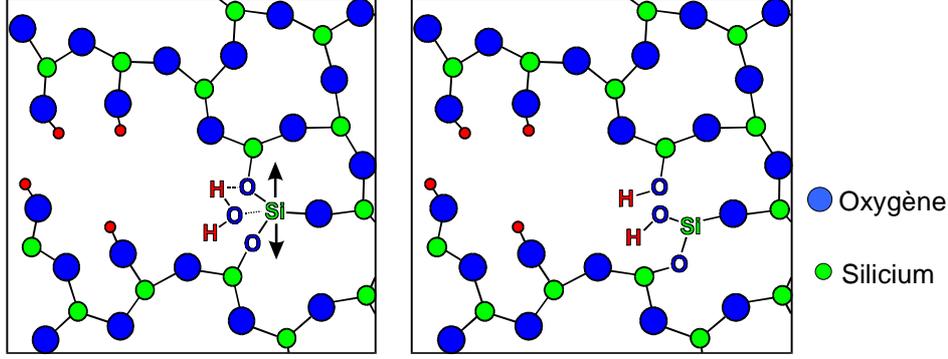


FIG. 5 – Schéma de l'action de l'eau sur une fissure dans un verre de silice pure

$$\Delta F_{\pm} = \Delta F^{\bullet} \mp \alpha(G_* - R_E) + o_{(G_* - R_E)} \quad (4)$$

où R_E est l'énergie de résistance à la fissure (en $J.m^{-2}$), $\alpha = -(\partial F/\partial G_*)$ une surface d'activation, et ΔF^{\bullet} est l'énergie d'adsorption-désorption quand $G_* = R_E$, *i.e.* quand autant de liaisons Si-O sont cassées que de nouvelles sont créées. La vitesse de la fissure est alors égale à $C a_0$. Donc :

$$v = \nu_0 a_0 \left[\exp\left(\frac{-\Delta F_+}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta F_-}{kT}\right) \right] \quad (5)$$

En remplaçant ΔF_+ et ΔF_- par leur expression, on peut réécrire la vitesse sous la forme suivante :

$$v = 2\nu_0 a_0 \exp\left(\frac{-\Delta F^{\bullet}}{kT}\right) \sinh\left[\frac{\alpha(G_* - R_E)}{kT}\right] \quad (6)$$

Lorsque $G_* = R_E$, la fissure est à l'équilibre : en effet si $G_* \leq R_E$, la fissure recule (les liaisons Si-O se reforment), et si $G_* > R_E$ elle avance (les liaisons Si-O se cassent). Plaçons-nous dans ce deuxième cas de figure, : il est alors plus facile de casser des liaisons que d'en créer d'autres, ce qui se traduit énergétiquement par :

$$\Delta F_+ = \Delta F_- - \varepsilon, \varepsilon > kT \quad (7)$$

2. LA CORROSION SOUS CONTRAINTE

On peut donc négliger le second terme en exponentielle dans la constante de réaction chimique C. La vitesse de la fissure peut alors s'écrire :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{\alpha G_*}{kT}\right) \quad (8)$$

v_0 est une constante, homogène à une vitesse, définie comme suit :

$$v_0 = \nu_0 a_0 \exp\left(\frac{-\Delta F^\bullet}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha R_E}{kT}\right) \quad (9)$$

On peut donc réécrire v en fonction du facteur d'intensité des contraintes :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{K_I^2}{K_0^2}\right) \quad (10)$$

Michalske et Freiman [44] ont proposé un modèle atomistique basé sur l'hypothèse d'Orowan de réduction de l'énergie de surface de rupture, qui inclut la réaction d'hydrolyse proposée par Wiederhorn. Pourtant, il n'existe aucune confirmation expérimentale de la validité de cette hypothèse. Michalske et Bunker ont par ailleurs démontré que la réaction d'hydrolyse du verre par l'eau est d'autant plus forte que l'angle de liaison des Si-O-Si est faible, ce qu'ils présentèrent comme une preuve d'une réaction activée par la contrainte. Cependant, des expériences de spectroscopies Infra Rouge et Raman ont montré qu'au contraire, lorsqu'un échantillon de verre de silice pure est soumis à une contrainte en tension, l'angle de liaison Si-O-Si augmente, et qu'au contraire il diminue dans le cas où l'échantillon est soumis à une pression hydrostatique. De plus, il a été montré que le taux de dissolution de la silice pure dans l'eau augmente avec la pression hydrostatique. L'argument de Michalske et Bunker ne peut donc s'appliquer.

Tomozawa propose alors un autre mécanisme pour expliquer l'interaction entre l'eau et la pointe de fissure : il suppose que les molécules d'eau pénètrent au sein de la matrice vitreuse au niveau de la pointe de fissure et récuse le modèle de S. Wiederhorn basé sur l'hydrolyse des liaisons Si-O en pointe de fissure. Il s'appuie sur des résultats expérimentaux suivants.

Tout d'abord, un fluage dû à l'indentation a été observé lorsque les essais d'indentation ont lieu dans un environnement contenant de l'eau : en effet la dureté diminue lorsque le temps d'indentation augmente. Lorsque ces essais sont réalisés dans des environnements sans eau comme le toluène, ou le formamide, la dureté ne varie pas avec le temps d'indentation. Cela a pu être expliqué par une entrée de l'eau dans le verre alors que les autres molécules ne rentrent pas [29, 61]. Cette entrée de l'eau cause alors un adoucissement du verre.

Le second résultat expérimental allant dans le sens de l'hypothèse émise par Tomosawa est la création de défauts tels que par exemple des lacunes en oxygène lorsqu'on pulvérise un échantillon vitreux dans un environnement sans eau. En chauffant alors la poudre ainsi obtenue dans une atmosphère contenant de l'eau, il est possible de faire disparaître

ces défauts. Par contre, si l'on pulvérise un échantillon de verre en présence de molécules d'eau, ces défauts n'existent pas. Kokura et ses collaborateurs attribuent ce phénomène à l'entrée d'eau dans le verre lors de la réduction en poudre [38].

Une dernière série d'expériences vient également étayer cette hypothèse : il s'agit de la mesure par résonance nucléaire de la concentration en hydrogène en surface de rupture et jusqu'à quelques centaines de nanomètres en dessous de celle-ci [60]. Pour cela, Tomozawa et ses collaborateurs ont utilisé la réaction de résonance nucléaire entre les ions ^{15}N et ^1H . En effet, lorsqu'un échantillon est bombardé avec des ions ^{15}N à leur énergie de résonance, cela produit une raie γ caractéristique dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration d'hydrogène en surface. Par contre, si l'énergie des ions ^{15}N est supérieure à l'énergie de résonance, il ne se produit pas de réaction en surface, mais en pénétrant dans l'échantillon, les ions perdent de l'énergie, et cette énergie devient alors égale à l'énergie de résonance à une certaine profondeur. Il est alors possible de connaître la concentration en hydrogène à cette distance, et en faisant varier l'énergie de bombardement, la dépendance entre concentration en hydrogène et profondeur peut être déterminée.

Tomozawa et ses collaborateurs ont comparé différents échantillons de silice pure (contenant moins de 0.1 ppm d'eau) : le premier échantillon a été immergé dans l'eau pendant la rupture, et présente une zone où la vitesse de propagation de la fissure était très lente (mais non déterminée de manière précise), le deuxième a été cassé de manière dynamique dans de la paraffine, et un troisième échantillon dont la surface a été attaquée chimiquement par une solution de HF et de H_2SO_4 . Les deux derniers échantillons ont été nettoyés dans une solution d'acétone placée 5 minutes dans un bac à ultra-sons. Puis tous ont été séchés à l'azote et stockés dans un dessiccateur. Un des deux morceaux obtenus grâce à la rupture dans la paraffine a été stocké dans l'eau pendant quelques jours afin de voir s'il était possible que de l'eau rentre dans l'échantillon après rupture. Les profils de concentration d'hydrogène ont alors été déterminés grâce à la technique de résonance nucléaire. La précision de cette mesure est de 10nm en profondeur. Ces profils ont une allure de gaussienne centrée sur la surface libre de l'échantillon. La gaussienne correspondant au profil de concentration en profondeur d'hydrogène de la zone en corrosion sous contrainte est beaucoup plus haute que les autres, et elle reflète également une concentration en hydrogène beaucoup plus importante jusqu'à 75 nm de la surface. Cette surconcentration en hydrogène n'évolue pas avec le temps de stockage dans le dessiccateur. Au contraire, l'échantillon cassé dans la paraffine et stocké dans l'eau présente le même profil de concentration que l'échantillon attaqué chimiquement, et une concentration en hydrogène très légèrement inférieure à celle de l'échantillon cassé dans la paraffine et non stocké dans l'eau. Cela s'explique probablement par la présence d'une couche d'eau adsorbée à la surface. Ces résultats sont une illustration expérimentale de l'entrée de l'eau dans la matrice vitreuse lors de la propagation de fissures en corrosion sous contrainte. En effet, cette réaction ne pourrait pas s'être produite après la rupture, car le coefficient de diffusion de l'eau dans un verre non contraint est beaucoup trop faible (de l'ordre de $10^{-19}\text{cm}^2/\text{s}$) : en quelques minutes, l'eau n'aurait même pas parcouru 10nm.

L'eau est supposée diffuser dans le verre en tant qu'eau moléculaire [14], comme un gaz

noble. Or il a été montré que la diffusion de l'hélium augmente considérablement quand le verre est soumis à une contrainte proche de sa contrainte de rupture [34]. Tomosawa et ses collaborateurs pensent que c'est le même phénomène qui se produit avec l'eau, et qu'il faut donc prendre en compte l'entrée de l'eau dans le verre pour modéliser la réaction de corrosion sous contrainte.

2.4 La zone II

Dans cette zone, la vitesse d'avancée de la fissure est limitée par l'arrivée des molécules d'eau en pointe de fissure : en d'autres termes, il faut plus de temps pour amener les molécules d'eau en pointe de fissure que pour casser des liaisons Si-O. La constante de la réaction chimique est alors égale à 1 : toutes les molécules d'eau en pointe de fissure participent à la réaction chimique. Considérons les hypothèses suivantes pour expliquer ce plateau dans la courbe $v(K)$ ([39]) :

- de l'air humide se trouve entre les lèvres de la fissure,
- cet air est dense (quelle que soit la position, la pression est la même sur les surfaces créées par la fissure),
- l'interaction est forte entre les molécules et le front de fissure.

La vitesse est alors déterminée par le nombre M de molécules arrivant sur les sites d'adsorption du front de fissure par unité de temps :

$$v = \frac{a_0 M}{\eta} \quad (11)$$

où a_0 est la distance entre sites d'adsorption, et η le taux d'occupation de ces sites ¹. En écrivant que la pression appliquée en surface résulte du nombre de collisions, on obtient la relation suivante :

$$M = \frac{a_0^2 p_E}{(2\pi m k T)^{1/2}} \quad (12)$$

où m est la masse moléculaire. Ce qui nous permet donc de réécrire la vitesse de la manière suivante :

$$v = \frac{a_0^3 p_E}{\eta (2\pi m k T)^{1/2}} \quad (13)$$

Plus le taux d'humidité est important, plus il y a de molécules d'eau dans le voisinage de la pointe de fissure et plus la vitesse de la fissure dans cette zone est élevée. Cette dépendance en vitesse n'est cependant pas linéaire (ainsi qu'on peut le voir sur la figure 4) car lorsque $\frac{dM}{dt}$ augmente, η augmente également. Cette vitesse est par contre indépendante du facteur d'intensité des contraintes, ce qui explique le plateau sur la courbe.

Estimons cette vitesse : prenons $\eta = 1$, c'est-à-dire une molécule d'eau par liaison en pointe de fissure, $a_0 = 0.5nm$, $m = 30 \times 10^{-27}$ kg dans le cas d'une molécule d'eau, $T = 300K$, et

¹ η peut être supérieur à 1, dans le cas où un gel se forme à la surface des lèvres de la fissure

$p_E = 3kPa$ (pression de la vapeur d'eau saturée à température ambiante), nous obtenons alors $v = 13.42mm.s^{-1}$ soit de l'ordre de $10mm.s^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celles obtenues expérimentalement. Pour expliquer cette surestimation de la vitesse de la zone II, B. Lawn [39] dit que la pression de l'air humide chute en pointe de fissure. En effet, il existe une zone longue d'environ $100\mu m$ où la distance entre les deux lèvres de la fissure est inférieure au libre parcours moyen des molécules d'eau (de l'ordre de $1\mu m$). Dans cette zone, les collisions sont donc plus fréquentes entre une molécule et une paroi de la fissure qu'entre deux molécules. Lawn qualifie alors ce gaz de "gaz dilué" et explique que c'est le gradient de pression entre le front de fissure et les lèvres de la fissure qui permet l'avancée des molécules d'eau.

2.5 La zone III

La zone III est une zone où la dépendance entre K et v est très forte. La pente de la courbe $\log(v)$ en fonction de K^2 est beaucoup plus importante qu'en zone I, et surtout cette dépendance ne change pas avec le taux d'humidité. Cette dépendance est si forte qu'une très légère variation du facteur d'intensité des contraintes, par exemple suite à l'allongement de la fissure, va avoir des conséquences très importantes sur la vitesse. Deux cas de figure sont alors possibles : soit la vitesse va considérablement diminuer, et à terme sera égale à la vitesse en zone II, soit la vitesse va très fortement augmenter, et très vite, K deviendra supérieur à K_c , et la fissure se propagera en mode dynamique. La zone III est donc une zone de transition entre la propagation dynamique et la propagation à vitesse égale à la vitesse de la zone II.

3 La géométrie DCDC

La corrosion sous contrainte nous permet donc d'engendrer des fissures suffisamment lentes pour que leur propagation soit suivie par AFM. Il nous faut cependant une géométrie d'échantillon qui assure des fissures stables. En effet si le facteur d'intensité des contraintes croît lorsque la longueur de la fissure augmente, alors la vitesse de celle-ci va augmenter et il ne sera pas possible d'observer un régime de corrosion sous contrainte. Il faut donc utiliser une géométrie d'échantillon telle que le facteur d'intensité des contraintes diminue lorsque la fissure s'allonge. La fissure va donc ralentir, et s'arrêterait si les expériences avaient lieu sous vide. En présence de l'air ambiant humide, un régime de corrosion sous contrainte va s'instaurer et gouverner l'avancée de la fissure. La géométrie DCDC (Double Cleavage Drilled Compression) s'adapte parfaitement à ce type d'expérience : l'échantillon est un parallélépipède percé (cf. figure 6). En comprimant ce type d'échantillon par application d'une force sur les faces parallèles au trou, deux fissures se propagent de part et d'autre du trou. Ces fissures s'ouvrent en mode I. Le facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure a été calculé par M.Y. He et ses collaborateurs ([27]), et est donné par la formule suivante :

$$K_I = \frac{\sigma\sqrt{a}}{0.375c/a + 2} \quad (14)$$

où σ est la contrainte, c la longueur de la fissure et a le diamètre du trou. Le facteur d'intensité des contraintes diminue donc quand la fissure s'allonge. Cette géométrie permet donc d'obtenir des fissures stables.

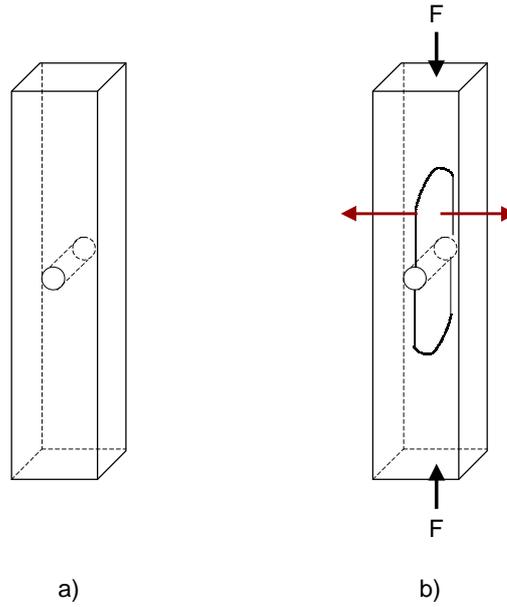


FIG. 6 – Echantillon DCDC a) non chargé b) soumis à une charge

4 Dispositif expérimental

Nous utilisons des échantillons DCDC de $5 \times 5 \times 25\text{mm}^3$. Ces échantillons sont comprimés par une platine Deben, contrôlée par un ordinateur via une interface électronique. Cette interface mesure la vitesse de déplacement des mors, imposée par l'utilisateur et la contrainte exercée sur l'échantillon, qui est également imposée par l'utilisateur. Cette platine peut appliquer des forces allant jusqu'à 5000 N.

L'échantillon est placé entre les mors, la force est augmentée jusqu'à l'initiation de deux fissures de part et d'autre du trou. La force est alors maintenue constante, et les fissures se propagent, jusqu'à ce que la valeur du facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure soit inférieure à la valeur seuil. On peut alors suivre optiquement, puis à l'aide d'un AFM la propagation sous critique d'une des deux fissures. Notre AFM, de marque

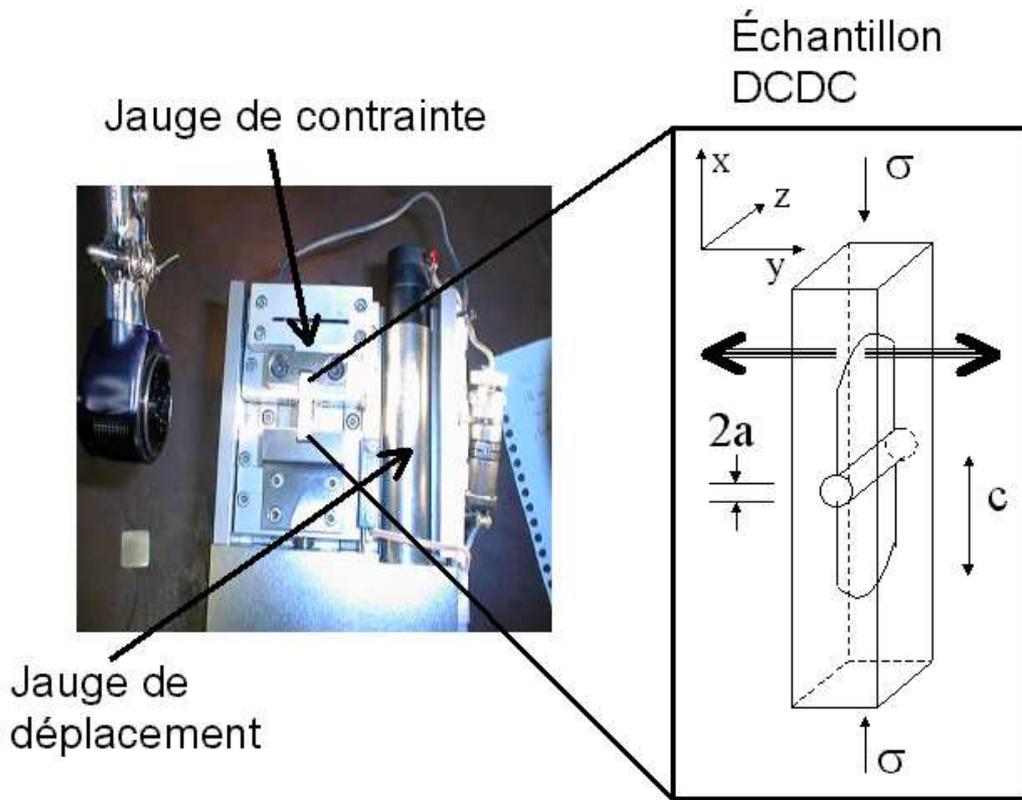


FIG. 7 – Platine de compression Deben

SMENA, possède l'avantage d'être "standalone" : sa tête peut être posée sur n'importe quel porte-échantillon, et n'est pas fixe. Un porte-échantillon dédié au suivi *in situ* a été mis au point. Il est composé d'un socle sur lequel sont fixés trois pieds, sur lesquels vient se fixer une couronne. C'est sur cette couronne que la tête AFM viendra s'enclencher. Sur le socle sont vissées trois platines de déplacement micrométriques empilées les unes sur les autres. Elles permettent de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace afin d'imager en pointe de fissure. La machine de compression vient se fixer au dessus de ces 3 platines (cf. figure 8).

Pour obtenir des images AFM de la meilleure qualité possible, il faut s'affranchir des vibrations transmises par le bâtiment, et des ondes acoustiques qui viendraient perturber la pointe. Pour cela, les mesures suivantes ont été prises :

- les utilisateurs de l'AFM ne sont pas dans la pièce lorsque les images sont prises,
- les murs de la pièce où se trouve l'AFM sont recouverts d'une revêtement qui permet une excellente isolation phonique,
- le plafond est également isolé, via un système de faux-plafond,
- le porte-échantillon est vissé sur une table pneumatique, qui l'isole du sol,
- l'empilement de platines de déplacement est vissé sur le socle du porte-échantillon pour plus de rigidité,

4. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

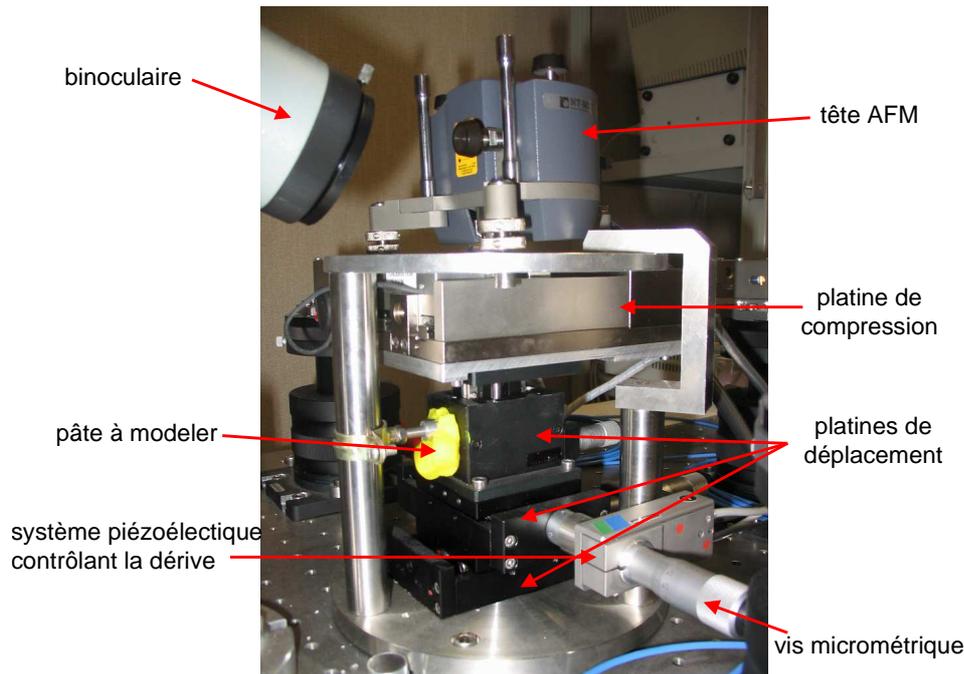


FIG. 8 – Porte-échantillon utilisé lors du suivi *in situ* de fissures se propageant en corrosion sous contrainte

- deux des platines de déplacements, qui contrôlent les mouvements latéraux de l'AFM, sont asservies par un système piézo-électrique afin de s'affranchir de la dérive (non négligeable) due au jeu mécanique des vis micrométriques,
- les vibrations de cet empilement sont amorties par de la pâte à modeler (cf. figure 8).

La vitesse de propagation de la fissure est alors déterminée dans un premier temps grâce à un suivi optique. Pour cela, un microscope binoculaire vise un miroir à 45° se situant au dessus de la pointe AFM. On voit alors la pointe AFM et la zone de l'échantillon sous la pointe (cf. figure 9). Cela permet de se repérer sur la surface de l'échantillon et d'amener la fissure sous la pointe AFM. Une caméra CCD est fixée sur la binoculaire et permet d'enregistrer des films de l'avancée de la fissure. On peut ainsi estimer la vitesse de la fissure. En réitérant cette opération, pour différentes valeurs de la force, et donc de K_I , on peut tracer une courbe $v(K_I^2)$ (cf. figure 10).

Une fois cette courbe obtenue, on a une relation univoque entre la vitesse de propagation de la fissure et le facteur d'intensité des contraintes, et donc la contrainte. En fixant la contrainte appliquée sur l'échantillon, on peut donc choisir la vitesse à laquelle les mécanismes de propagation seront étudiés². Plusieurs valeurs de la vitesse, du picomètre par seconde au nanomètre par seconde, sont étudiées sur chaque échantillon. En prévision des

²les vitesses sont si faibles que l'allongement de la fissure est négligeable pour le calcul du facteur d'intensité des contraintes : en conséquences vitesse et force appliquée sont directement reliées.

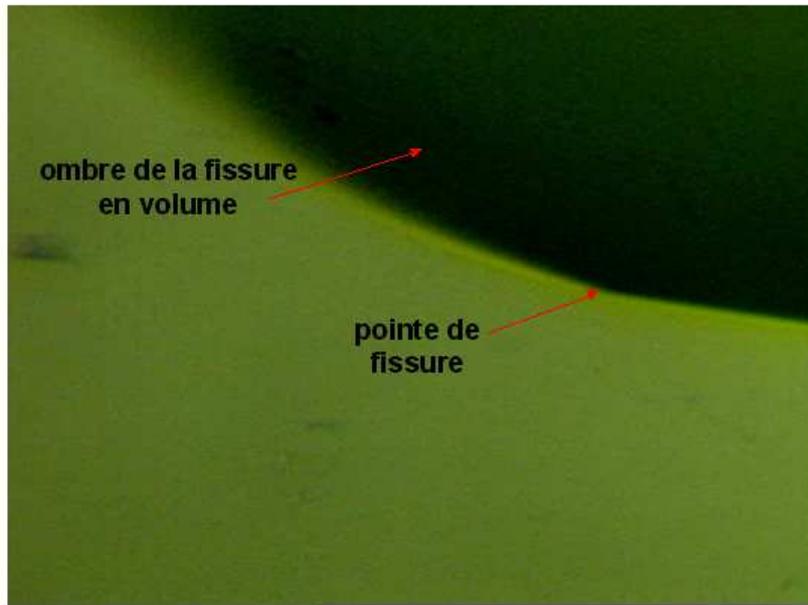


FIG. 9 – Image obtenue grâce au microscope binoculaire : l'échantillon de verre apparaît en vert et l'ombre de la fissure en volume colore en noir une partie de l'image.

analyses *post-mortem*, ces zones de vitesses sont séparées par des lignes d'arrêts obtenues en jouant sur la contrainte : par exemple, pour diminuer la contrainte σ_1 à une valeur $\sigma_2 \leq \sigma_1$, on va passer par une valeur $\sigma_3 \leq \sigma_2$.

En plus de marquer la surface (cf. figure 11), cette astuce permet de ne pas avoir de problèmes dus au jeu mécanique des engrenages du moteur pas à pas entraînant les mors. La fissure se propage pendant un temps suffisant pour permettre de bien séparer les lignes d'arrêt et d'avoir une zone suffisamment étendue pour les observations *post mortem*. Il ne faut cependant pas que σ_3 soit trop faible devant σ_2 , car sinon d'autres phénomènes (fatigue, retard à la propagation...) vont entrer en jeu, et il ne sera pas possible de tracer une courbe $v(K_I^2)$ fiable [64].

Les expériences sont réalisées à l'air, le taux d'humidité et la température ne sont pas contrôlés mais mesurés.

Puis l'échantillon est cassé en deux, et les surfaces de rupture ainsi obtenues sont analysées. Pour cela, on utilise un autre porte-échantillon également posé sur la table pneumatique. Celui-ci est compact (donc risque peu d'entrer en résonance, et de transmettre des vibrations), mais les déplacements sont limités à 5 millimètres. On se repère alors à la surface de l'échantillon grâce au microscope binoculaire, qui permet de voir les différentes lignes d'arrêts. Puis avec l'historique de la fissure, il est possible de repérer les différentes zones de vitesses.

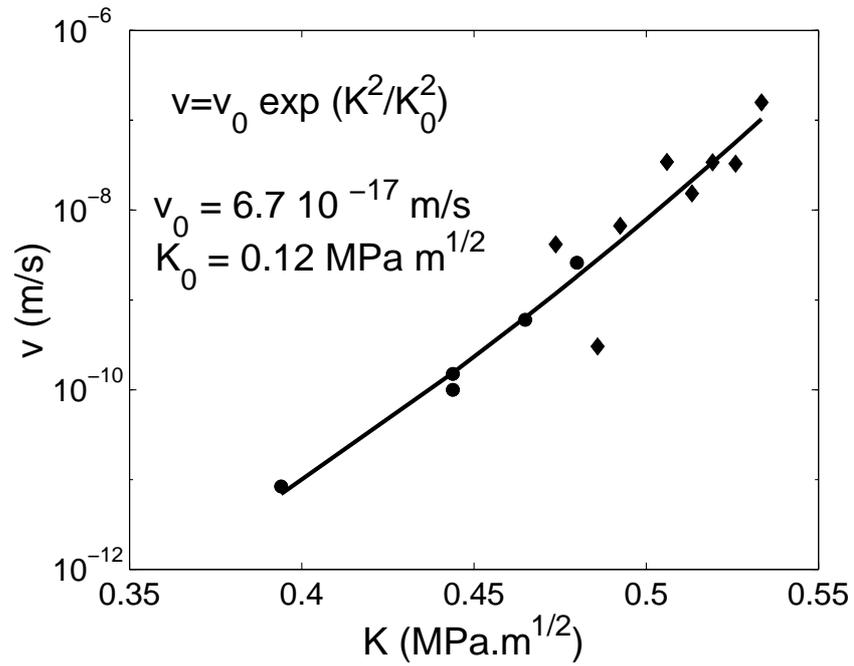
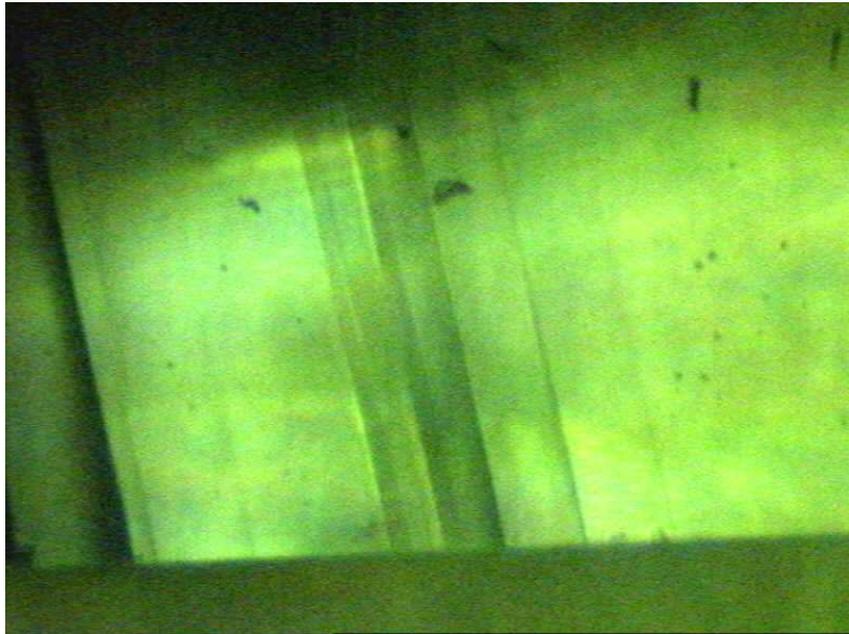
FIG. 10 – Courbe $v(K_I)$ obtenue expérimentalement

FIG. 11 – Surface de rupture d'un échantillon de verre observée au microscope optique. La fissure s'est propagée de gauche à droite, à partir du trou que l'on voit à gauche de l'image. Les lignes d'arrêt sont obtenues en diminuant puis en augmentant la contrainte appliquée sur l'échantillon.

5 Conclusions

Un dispositif expérimental permettant de comprendre les mécanismes de propagation des fissures dans le verre à l'échelle de sa microstructure, c'est-à-dire l'échelle nanométrique, a donc été mis au point. Ce dispositif permet l'observation in-situ par microscopie optique et à force atomique de fissures se propageant dans un échantillon DCDC en corrosion sous contrainte à l'air ambiant. Ces observations sont faites à la surface libre de l'échantillon et sont couplées avec des observations des surfaces de rupture *post-mortem*, afin d'obtenir des informations sur les mécanismes impliqués dans le volume de l'échantillon.

Des échantillons de verre complexes (aluminosilicate de lithium, partiellement dévitrifié ou totalement vitreux) ont été étudiés, en collaboration avec l'équipe de Nanomécanique du Laboratoire Des Verres de l'Université de Montpellier II, avec un dispositif expérimental sensiblement identique, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Ce dispositif expérimental a permis de montrer que le mécanisme impliqué dans la rupture de ces verres complexes est la nucléation, la croissance et la coalescence de cavités d'endommagement. Puis des verres de silice pure ont été examinés afin de voir si ce comportement est inhérent à la nature amorphe, et donc désordonnée du verre (chapitres 4 et 5).

Mise en évidence expérimentale de la nano-ductilité dans un verre complexe

Les expériences décrites ci-dessous ont eu lieu au Laboratoire des Verres de l'Université de Montpellier II, en collaboration avec l'équipe Nanomécanique composée de Christian Marlière et Fabrice Célarié. Le dispositif expérimental est sensiblement identique à celui décrit dans le chapitre précédent aux différences ci-dessous près :

- Le dispositif est placé sous boîte à gants, ce qui permet de contrôler très précisément le taux d'humidité, en injectant des quantités connues d'azote et de vapeur d'eau.
- Les dimensions des échantillons DCDC sont : $4 \times 4 \times 40mm^3$.

Les expériences ont été réalisées sur un verre de type aluminosilicate de lithium au sodium, de composition chimique $Li_xAl_xSi_{1-x}O_2$ où x vaut 0.29. La température a été maintenue constante à $22 \pm 0.5C$, et le taux d'humidité à $42 \pm 1\%$. Le déplacement à vitesse contrôlée³ des mors de la platine de compression permet d'augmenter graduellement la contrainte extérieure σ appliquée sur les faces de $4 \times 4mm^2$. Une fois que les deux fissures sont initiées de part et d'autre du trou, la contrainte extérieure est maintenue constante. Le facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure est alors donné par la formule suivante :

$$K_I = \frac{\sigma\sqrt{a}}{0.375c/a + 2} \quad (1)$$

où c est la longueur de la fissure et a le diamètre du trou percé dans l'échantillon DCDC. Ainsi, lorsque la force est maintenue constante, le facteur d'intensité des contraintes décroît, et la vitesse d'avancée de la fissure aussi. Cette vitesse va alors devenir inférieure au nm/s et il sera possible de suivre la propagation de la fissure à l'aide de l'AFM.

1 Echantillon vitreux

1.1 Suivi in situ

Le dispositif expérimental combine microscopie optique et microscopie à force atomique, ce qui permet d'explorer une large gamme d'échelles allant du nanomètre à la centaine de microns, voire le millimètre. La figure 1 représente deux images d'une fissure se propageant à très faible vitesse, en corrosion sous contrainte : l'une de $140 \times 100\mu m^2$

³0.02mm/min

obtenue par microscope optique, et la seconde de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ par AFM. Sur ces images, la fissure apparaît très fine, et à ces échelles-là, elle se propage de manière très régulière. Cela est parfaitement en accord avec la théorie de la Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture, où les fissures sont considérées comme atomiquement fines, et où le mécanisme-clé de propagation de la fissure est la rupture successive de liaisons atomiques.

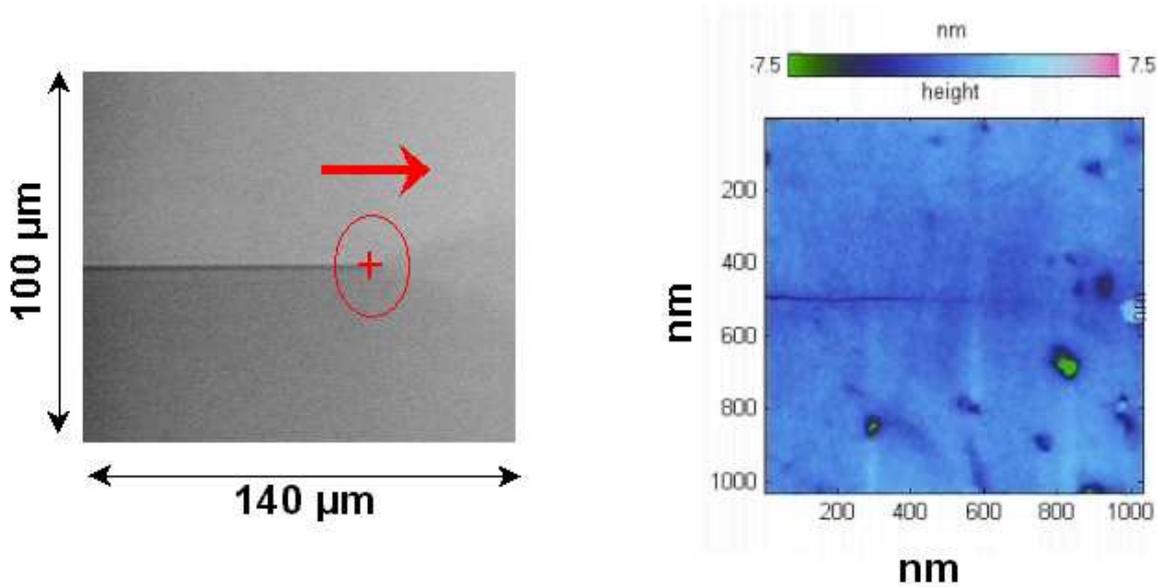


FIG. 1 – a) Image de $100 \mu\text{m}$ par $140 \mu\text{m}$ d'une fissure en corrosion sous contrainte en microscopie optique b) image de $1 \mu\text{m}$ par $1 \mu\text{m}$ d'une fissure en microscopie à force atomique

Le dispositif expérimental nous permet de regarder à l'échelle de la microstructure, i.e. une dizaine de nanomètres, le voisinage de la pointe de fissure, pour peu que la vitesse de propagation de la fissure soit faible devant la vitesse d'acquisition d'une image AFM. Les images présentées figure 2 ont été obtenues pour une fissure se propageant à 10^{-10}m.s^{-1} . La vitesse de la fissure est déterminée à partir d'images de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, en comparant la position de la pointe de fissure et un défaut fixe, qui peut être un croisement de rayures de polissage, une bosse ou un trou.

La figure 2 représente des images de 75nm de côté en avant de la pointe de fissure, qui est à l'extrême gauche des images. L'échelle de couleur est la suivante : la fissure ainsi que des dépressions à la surface de l'échantillon sont représentées en vert, alors que le matériau sain apparaît en bleu. Les diverses nuances de bleu traduisent la rugosité de la surface libre de l'échantillon, i.e. 0.2nm . On voit très clairement des dépressions croître en avant de la pointe de fissure (figure 2 a), b)), puis se rejoindre et coalescer avec le front de fissure principal (figure 2 c)). Ces dépressions semblent donc jouer un rôle clé dans la propagation de fissure dans le verre. Ce comportement est très similaire à ce que l'on

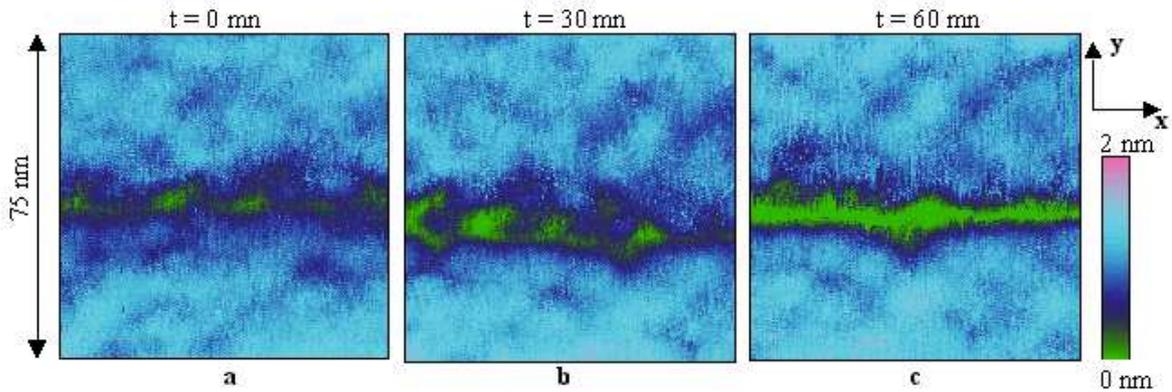


FIG. 2 – Séquence d’images montrant la croissance (a) et b)) et la coalescence c) de cavités d’endommagement en avant de la pointe de fissure dans un verre d’aluminosilicate de lithium. Ces images font $75 \times 75 \text{nm}^2$.

observe dans le cas d’une rupture ductile.

Cependant, à ce stade de l’investigation, rien ne nous permet d’affirmer que ces dépressions sont bel et bien des cavités d’endommagement. Elles pourraient très bien être le résultat d’une modification de la surface sous l’action du champ de contrainte au voisinage de la pointe de fissure, ou encore un artéfact dû au balayage de la pointe AFM. C’est pourquoi nous avons utilisé la méthode FRASTA (FRActographic Surface Topography Analysis) mise au point par T. Kobayashi et D.A. Shockey [36, 37] pour reconstituer l’historique de l’endommagement dans des alliages métalliques, afin de voir si ces cavités restaient "imprimées" sur les contours de la fissure, traduisant ainsi leur implication dans le mécanisme de rupture.

1.2 La méthode FraSTA

1.2.1 Principe de la méthode

La méthode Frasta a été mise au point à la fin des années 80 par T. Kobayashi et D.A. Shockey [36, 37]. Leur idée était de mettre en évidence les événements survenant pendant la rupture d’un matériau en étudiant deux surfaces de rupture conjuguées. Cette méthode permet de visualiser les mécanismes de rupture.

Si des cavités se forment au cours de la propagation d’une fissure, ces cavités vont restées "imprimées" sur les surfaces de rupture. Les deux surfaces ne s’emboîteront plus exactement. Cette méthode repose sur cette constatation.

L’idée de base de la méthode est qu’une contrainte appliquée à un matériau fissuré génère localement un flux de déformation plastique. Ces déformations plastiques vont créer

des micro-fissures aux points les plus "faibles" (joints de grains, précipités de seconde phase,...). A la surface des cavités ainsi créées, les contraintes vont s'annuler, et seront redistribuées au matériau alentour. Cette redistribution des contraintes va à son tour générer de nouvelles déformations plastiques, qui vont permettre la croissance des cavités ou la nucléation de nouvelles cavités. Chaque incrément d'activité des micro-fissures est alors précédé d'un incrément de déformation plastique : c'est le principe fondamental de la méthode.

Chaque évènement -nucléation et croissance- est alors accompagné d'une déformation locale : ces déformations restent alors imprimées sur la surface de rupture créée (cf. figure 3). En d'autres termes, chaque élément de volume se déforme, puis rompt, et ne se déforme plus après rupture alors que le matériau non cassé alentour continue à se déformer.

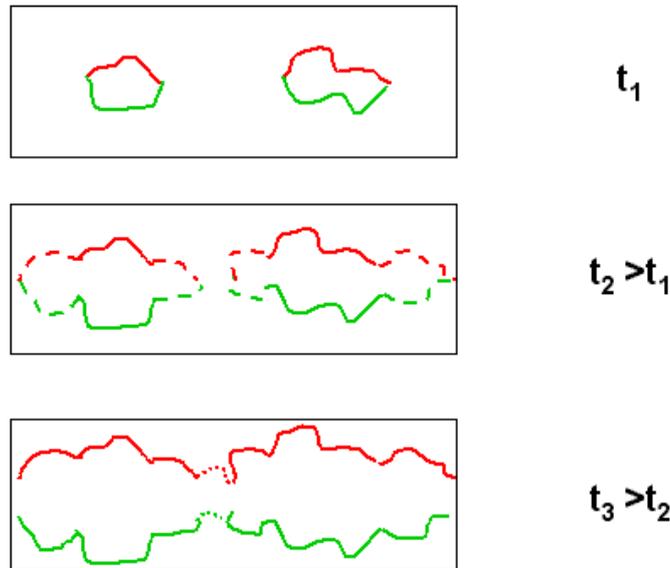


FIG. 3 – Schéma de l'évolution temporelle (en 2D) de deux cavités en avant du front de fissure : à t_1 , deux cavités se forment en avant de la fissure, à t_2 , ces cavités ont grandi mais les contours initiaux ne sont pas déformés, à t_3 , les cavités ont coalescé : les différentes étapes de la croissance restent imprimées sur les surfaces de ruptures ainsi créées.

Kobayashi et Shockey ont employé cette méthode pour la première fois sur un acier [36]. Ils ont pris des clichés des surfaces de rupture avec un Microscope Electronique à Balayage et avec des angles de visions légèrement différents, ce qui leur a permis de faire une reconstruction 3D de ces surfaces. L'une de ces surfaces est alors inversée et superposée à l'autre jusqu'à obtenir la meilleure correspondance possible : cependant du fait de la déformation plastique, ces deux surfaces ne s'emboîtent plus l'une dans l'autre. Puis la

position de ces surfaces est ajustée de telle sorte qu'elles se recouvrent en tout point : il ne reste aucun espace entre les deux surfaces. Le mécanisme de rupture est alors reconstruit en augmentant de manière incrémentale la distance entre les deux surfaces. Chaque espace vide entre les deux surfaces représente alors une cavité : il est alors possible de connaître précisément sa position et sa taille. Lorsqu'un espace entre les surfaces augmente en taille, cela correspond à une croissance de la cavité et lorsque deux espaces se rejoignent, cela correspond à une coalescence. Ils ont ainsi pu reconstituer l'historique de la fissure et mettre en évidence la présence de cavités d'endommagement dans *l'ordre chronologique* d'apparition. Il n'est cependant pas possible de reconstituer les événements en temps réel car la vitesse de croissance des cavités est inconnue.

Il faut cependant bien garder à l'esprit que cette méthode ne prend en compte que les déplacements hors-plan, et ne tient pas du tout compte des déplacements latéraux. Il est impossible d'appliquer la méthode FRASTA si des reconstructions de surface ont lieu après la rupture.

1.3 Mise en oeuvre de la méthode

La méthode FRASTA permet de reconstituer l'historique d'une fissure et de mettre en évidence les mécanismes impliqués dans sa propagation à partir des surfaces de rupture. Dans notre cas, les images obtenues lors du suivi in-situ ne nous permettent évidemment pas d'accéder à la surface de rupture. Cependant les contours de la fissure sont l'intersection entre la surface libre de l'échantillon et la surface de rupture. On peut donc appliquer la méthode FRASTA en 2D à partir de ces contours.

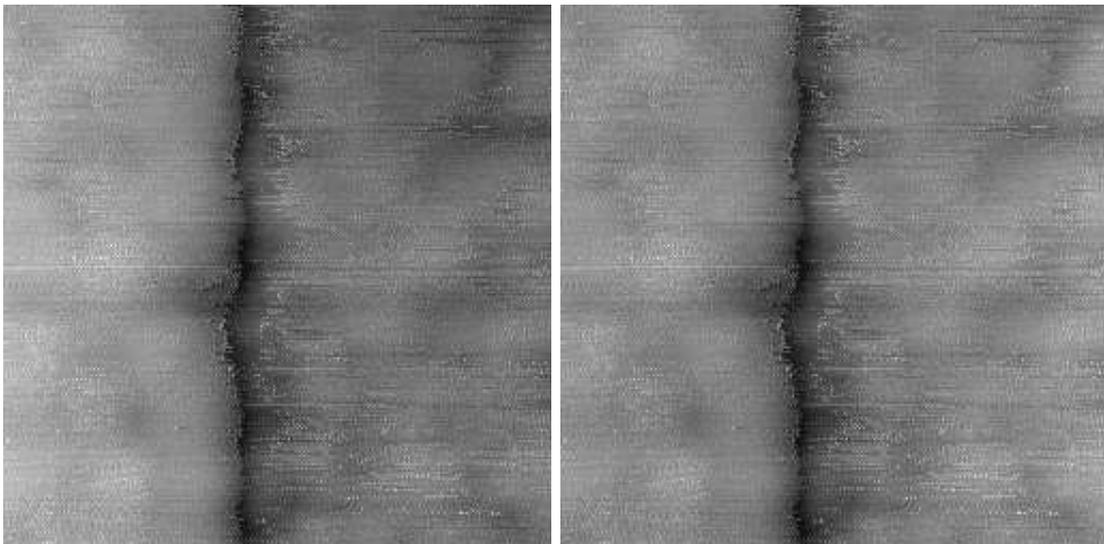


FIG. 4 – a)Image finale du film en niveaux de gris b)Après retrait du plan moyen

Pour cela, il faut donc être capable d'extraire les contours de la fissure de l'image finale

de la séquence présentée figure 2. L'échantillon n'est pas forcément parfaitement parallèle à la zone balayée par la pointe AFM : un traitement numérique réalisé par le logiciel AFM permet de retirer une surface moyenne (plan ou surface de second ordre) aux images afin de mettre en évidence les objets observés. Les notices de ces logiciels sont souvent floues sur le traitement effectué : il est difficile de savoir si la pente moyenne est calculée sur l'image globale ou ligne par ligne. C'est pourquoi nous partons de l'image brute (avec pente) et déterminons le plan moyen de l'image par la méthode des moindres carrés (cf. Annexe A). Le plan moyen est alors retiré pixel par pixel. La figure 4 b) montre l'image finale de la séquence après retrait de ce plan. Si l'on regarde attentivement cette image, on voit nettement que les lignes sont redressées : les pixels sont en effet dans la même gamme de couleur du côté droit et du côté gauche de l'image.

Il est alors possible de déterminer la répartition des niveaux de gris au sein de l'image. En traçant cette répartition sous forme d'histogramme, il est possible de déterminer un seuil en dessous duquel on peut considérer que les pixels appartiennent à la fissure. En effet, si on trace cet histogramme pour une image d'une surface de verre poli non fissurée, on s'attend à ce qu'il ait la forme d'une gaussienne. L'histogramme d'une surface traversée par une fissure doit quand à lui présenter deux gaussiennes : l'une correspondant à la fissure, l'autre à la surface de verre. Il est alors possible de séparer les pixels correspondant à la fissure de ceux correspondant à la surface de verre en binarisant l'image. Une fois l'image binarisée, il est alors possible d'extraire les contours en comparant les pixels à leur voisins : les pixels appartenant au contours ont des voisins appartenant à la fissure *et* à la surface de verre (pour plus de détails, cf. Annexe B). La figure 5 a) illustre l'adéquation entre les contours déterminés grâce à notre méthode et les contours obtenus en codant les images AFM en fausses couleurs.

Une fois les contours extraits, il est alors possible de mettre en oeuvre la méthode FRASTA. Les deux contours, tels qu'ils sont obtenus, correspondent à la situation finale, i.e. la fissure a traversé la zone d'observation. Il n'y a donc pas besoin de recalibrer l'un des contours par rapport à l'autre pour avoir une corrélation maximale. Le contour inférieur est alors translaté vers le haut pour qu'il y ait recouvrement total : en aucun point le contour inférieur ne doit être sous le contour supérieur. Puis l'historique de la fissure est alors peu à peu reconstitué en translatant le contour inférieur vers le bas (cf. figure 5b)).

Les différentes étapes ainsi obtenues sont alors superposées aux images prises lors de la propagation de la fissure. La figure 5b) montre une étape de l'historique, la fissure et les cavités étant colorées en rouge pour plus de visibilité et la figure 5c) montre la superposition des prédictions de la méthode FRASTA et des observations lors de la propagation de la fissure. Il y a un très bon accord entre les prédictions et ce qui est observé : les dépressions observées sont bel et bien imprimées dans les contours de la fissures. Ainsi, la méthode FRASTA permet de dire que ces dépressions sont des cavités d'endommagement, et qu'elles participent bien au mécanisme de propagation de la fissure dans notre échantillon à l'échelle de la microstructure.

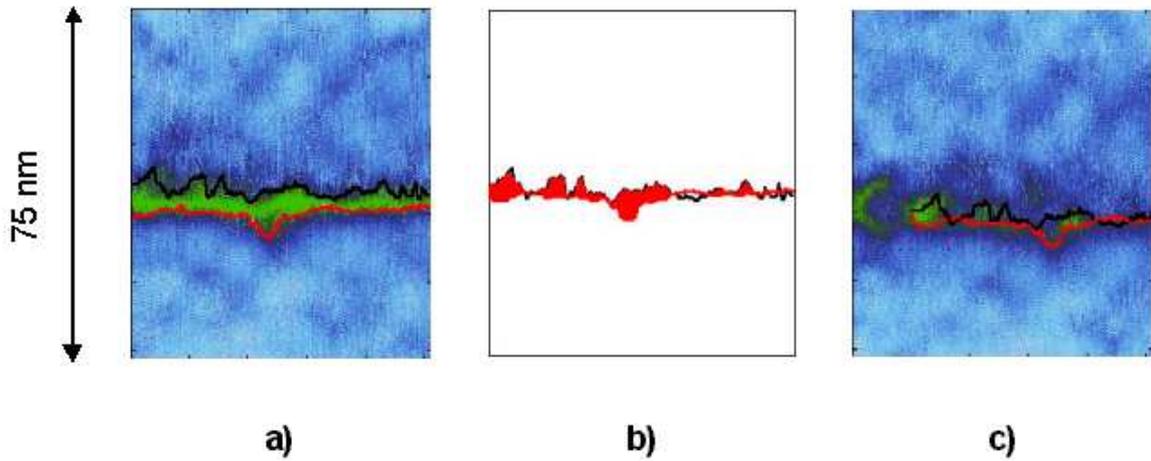


FIG. 5 – a) superposition des contours sur l’image finale b) une étape obtenue par la méthode frasta (les cavités apparaissent en rouge) c) superposition entre une image du film et les prédictions obtenues par la méthode FRASTA

La propagation de la fissure a donc lieu grâce à la nucléation, la croissance et la coalescence de cavités d’endommagement nanométriques en pointe de fissure. Ce comportement est très similaire à celui observé lors de la rupture ductile d’alliages métalliques, où des cavités microscopiques croissent et coalescent au voisinage de la pointe de fissure.

1.4 Conséquences sur le champ de déplacement

En avant de la pointe de fissure, il existe donc des cavités d’endommagement. Il semble logique que ces cavités aient une conséquence sur les déformations en avant de la pointe de fissure. Pour cela, nous allons rappeler les prédictions des déplacements données par la MLER [39], puis mesurer les champs de déplacements en pointe de fissure et enfin comparer les données expérimentales avec les prédictions.

1.4.1 Les prédictions élastiques linéaires

Nous nous placerons dans le cas de figure représenté figure 6 et dans une *approximation* $2d$, ainsi que cela a été détaillé dans le chapitre 1. En un point placé à une distance r de la pointe de fissure, et à un angle θ par rapport à la direction de la fissure, la MLER prévoit alors les expressions suivantes pour les contraintes :

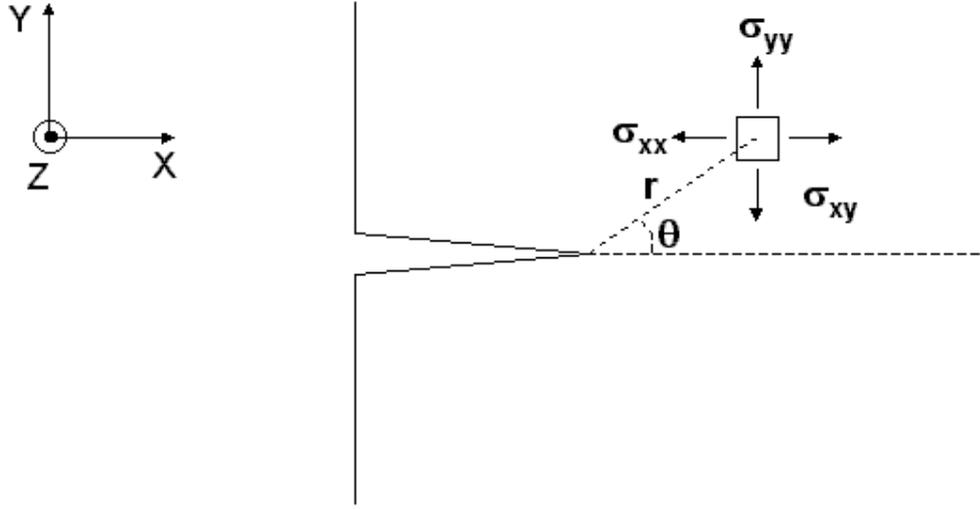


FIG. 6 – Champ de contrainte au voisinage de la pointe de fissure

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \begin{Bmatrix} \cos\frac{\theta}{2}(1 - \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}) \\ \cos\frac{\theta}{2}(1 + \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}) \\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2} \end{Bmatrix} \quad (2)$$

En contraintes planes, comme c'est le cas localement à la surface libre de l'échantillon⁴, le déplacement suivant l'axe z, également appelé déplacement hors-plan, u_z est donné par la formule suivante :

$$u_z = -\frac{\nu h}{E}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (3)$$

En remplaçant σ_{xx} et σ_{yy} par leurs valeurs, on obtient alors l'expression suivante pour le champ de déplacement :

$$u_z = -\frac{\nu h}{E} \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\frac{\theta}{2} \quad (4)$$

⁴du fait de la singularité en $r^{-1/2}$, l'approximation de contrainte plane n'est pas vraie sur toute la surface de l'échantillon (elle ne l'est pas en particulier au voisinage de la fissure), cependant, localement, les contraintes sont nulles dans la direction perpendiculaires à la courbure locale

Cependant, comme les contraintes ne sont pas planes mais localement planes, il est très difficile de connaître a priori la valeur du préfacteur dans l'équation ci dessus.

1.4.2 Mesure des déplacements hors plan

Les déplacements ont été déterminés à partir d'images de $1000nm \times 1000nm$ dans la direction de propagation de la fissure et dans la direction perpendiculaire à celle ci.

On détermine tout d'abord la position de la pointe de fissure sur l'image. Pour cela, on retire ligne à ligne (et dans le sens de balayage) un polynôme de degré n . Le degré du polynôme est choisi par itération jusqu'à ce que la pointe de fissure apparaisse le plus clairement possible. Il est alors possible d'obtenir les coordonnées (x_f, y_f) de la pointe de fissure (cf. figure 7).

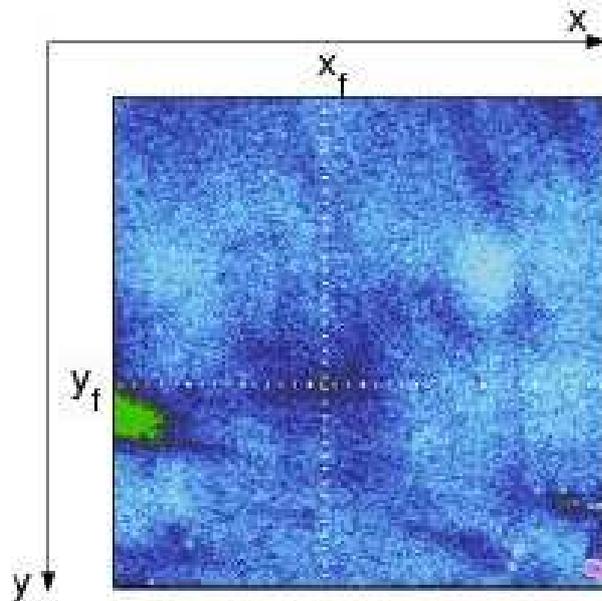


FIG. 7 – Image AFM de $1000nm \times 1000nm$ au voisinage de la pointe de fissure. Les coordonnées de la pointe sont (x_f, y_f)

Dans le cas où l'on veut déterminer les déplacements parallèles à la direction de propagation, on va alors moyenniser les lignes dont l'indice est compris entre y_{f-2} et y_{f+2} . On obtient alors le profil moyen dans la direction de la fissure. Les points d'abscisses inférieures à x_f correspondent alors à la fissure, et ne seront bien sûr pas pris en compte pour

le calcul des déplacements, seuls les points d'abscisses supérieures à x_f seront retenus. Par contre, dans le cas où l'on veut déterminer les déplacements perpendiculairement à la direction de propagation, les lignes dont l'indice est compris entre x_{f-2} et x_{f+2} seront moyennées, et il sera possible de calculer les déplacements de part et d'autre de la fissure, qui sera le point d'abscisse y_f . Le profil sera donc scindé en deux et les déplacements calculés sur chacun des deux profils ainsi obtenus.

Il est alors possible d'ajuster chacun des profils $z = f(x)$ par une courbe d'équation $z = z_0 - Ar^{-1/2}$, qui correspond à la prédiction élastique linéaire. Les points entre lesquels cet ajustement est réalisé sont alors choisis de telle façon à ce que l'on retrouve le comportement linéaire élastique à longue distance, c'est-à-dire loin de la pointe de fissure, ainsi que le montre la figure 8.

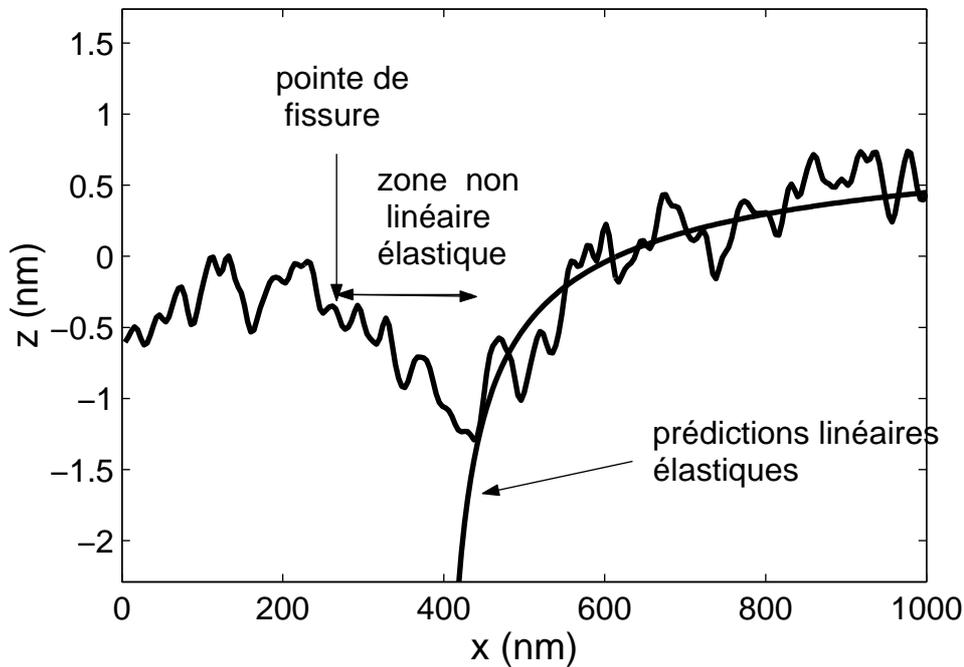


FIG. 8 – Profil dans la direction de propagation de la fissure : il y a une dépression en pointe de fissure, et l'élasticité linéaire se vérifie après cette dépression (la fissure se propage de gauche à droite)

Nous avons mesuré les déplacements à partir d'images AFM de $1\mu m \times 1\mu m$ afin de voir si nous retrouvions le comportement prédit par la MLER ou si, au contraire, nous observions un écart à l'élasticité linéaire.

1.4.3 Comparaison avec les prédictions

Afin de mettre en évidence un écart au comportement élastique linéaire, nous avons décidé de représenter $z_0 - z$ (cf. figure 9). Si la loi linéaire élastique était valable au voisinage de la pointe de fissure, les déplacements présenteraient une singularité en $1/\sqrt{r}$.

Or, il apparaît très clairement sur la figure 9 que les prédictions de l'élasticité linéaire sont vérifiées à grande distance et jusqu'à 80nm dans le sens de propagation, et 20 nm dans le sens perpendiculaire à la propagation de la fissure, mais qu'en dessous de ces distances, les déplacements ne suivent plus du tout la loi élastique, mais qu'au contraire ils sont constants. Cependant pour connaître la taille réelle de la zone où l'élasticité linéaire n'est plus vérifiée dans le sens de propagation, il faut rajouter la distance entre la pointe de fissure et le minimum de la dépression (le fit est en effet réalisé à partir du minimum de la dépression)(cf. figure 8. La taille de la zone non linéaire est donc de l'ordre de $170\text{nm} \pm 10 \text{ nm}$. Dans la suite, nous appellerons cette zone où l'élasticité linéaire n'est pas vérifiée "zone non linéaire élastique".

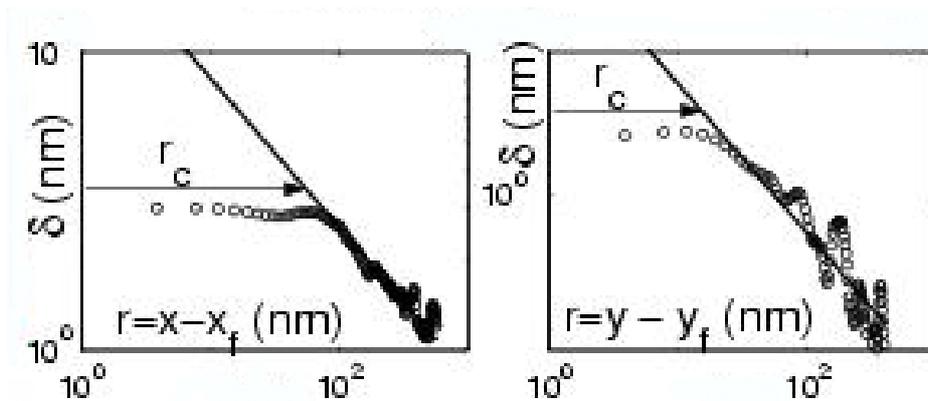


FIG. 9 – écart à l'élasticité linéaire a) dans la direction de propagation de la fissure b) dans la direction perpendiculaire à la propagation

1.5 Conclusions pour l'échantillon vitreux

Il est donc été possible de réaliser un suivi *in situ* de la propagation de la fissure grâce au dispositif expérimental décrit au chapitre précédent. Lorsqu'on suit la propagation de la fissure à l'aide d'un microscope optique ou d'un AFM à l'échelle du micromètre, il semble que la fissure se propage régulièrement; pourtant si on réalise des images AFM à l'échelle de la microstructure, i.e. à une échelle inférieure à la centaine de nanomètres, on voit que la progression de la fissure n'est pas régulière. En effet, les mécanismes intervenant lors de la propagation d'une fissure dans notre échantillon d'aluminosilicate au lithium purement vitreux sont la nucléation, la croissance et la coalescence de dépressions nanométriques en aval de la pointe de fissure. La méthode FRASTA a pu être utilisée avec succès à cette échelle, et a permis de prouver que ces dépressions étaient des *cavités d'endommagement*.

La nucléation de ces cavités est très probablement liée à la microstructure de l'échantillon vitreux. Les simulations en dynamique moléculaire ([?, 8] entre autres) ont permis

de montrer que le verre de silice pure amorphe simulé présente des fluctuations de ténacité locale. Les atomes de Silicium et d'Oxygène forment des tétraèdres de silice reliés les uns aux autres en formant des anneaux. L. Van Brutzel a pu montrer au cours de sa thèse que ces anneaux s'organisent de telle sorte que la ténacité locale fluctue : il existe des zones plus tenaces que d'autres. Ses simulations prédisent d'ailleurs une avancée de la fissure par nucléation, croissance et coalescence de cavités d'endommagement, qui apparaissent dans les zones de plus faible ténacité locale. On peut alors raisonnablement supposer que de telles zones jouent également dans notre cas le rôle d'initiateurs de cavités. Une autre hypothèse plausible étant que, du fait de la structure amorphe du verre, certaines liaisons atomiques sont pré-tendues et donc plus faciles à casser.

Un autre scénario possible a été proposé par M. Falk et al. [18, 19] : ils ont montré qu'en modifiant très légèrement le potentiel interatomique dans une simulation en dynamique moléculaire 2D, il était possible de passer d'un comportement fragile à un comportement ductile. Ils ont relié cette observation à l'existence de zones de réarrangement non-affine, i.e. de groupes d'atomes dont le mouvement ne saurait être décrit par un tenseur de déplacement linéaire (cf figure 10). La résolution de l'AFM est malheureusement trop faible pour mettre en évidence de tels phénomènes.

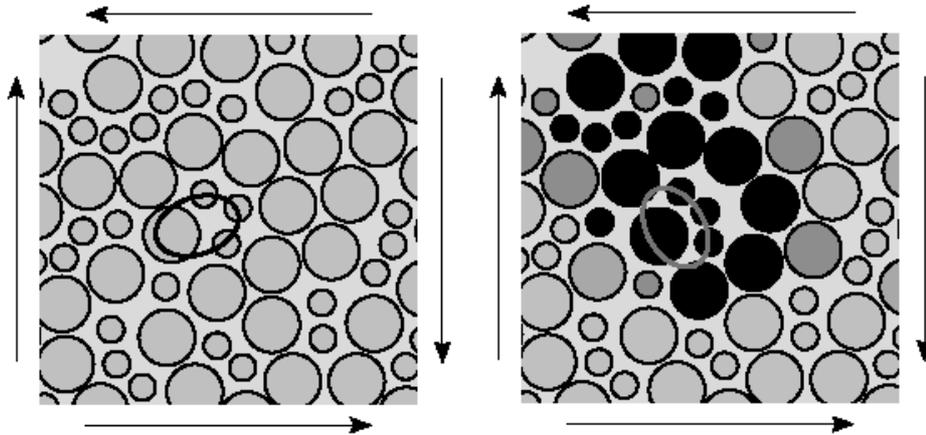


FIG. 10 – Zone de réarrangement non affine avant (image de gauche) et après (image de droite) transformation [19]. Les flèches indiquent la direction de la contrainte appliquée et plus une molécule est représentée foncée, plus son déplacement est différent du déplacement linéaire. Les ovales servent uniquement de repère visuel.

Cet endommagement a une signature sur les déplacements hors plan : dans une zone, compatible avec la zone où les cavités sont observées, les déplacements ne suivent plus un comportement élastique linéaire (en $\frac{1}{\sqrt{r}}$) mais sont au contraire constants. L'échantillon d'aluminosilicate de lithium se casse donc comme un métal mais à l'échelle nanométrique [10]. Les mesures du champ de déplacement hors-plan à la surface de l'échantillon constituent également une mesure expérimentale de la zone de process, telle que l'ont défini

Irwin et Orowan (cf chapitre 1).

2 Echantillon dévitrifié

Nous avons alors décidé d'étudier des échantillons d'aluminosilicate de lithium plus ou moins dévitrifiés : cela permet d'introduire des hétérogénéités de tailles contrôlées au sein de nos échantillons. La composition chimique de l'échantillon est alors identique à celle du verre étudié ci-dessus, c'est à dire $Li_xAl_xSi_{1-x}O_2$ où x vaut 0.29. La dévitrification est obtenue grâce à un traitement thermique en deux étapes : l'échantillon est tout d'abord porté à $T_1 = 750C$ puis à $T_2 = 900C$. Ce traitement thermique permet la formation de phases β -quartz cristallines au sein de la matrice vitreuse([43]). La taille et la fraction volumique de grains cristallins sont évaluées en imageant la surface d'échantillons ayant subi un bain d'acide fluorhydrique (de concentration 0.2 à 4%) pendant 30 secondes. L'acide fluorhydrique dissout la matrice vitreuse plus rapidement que les phases cristallines, et il est donc possible d'accéder à la fraction volumique de phases cristallines.

La même approche expérimentale que pour l'échantillon précédent a été adoptée : la propagation de la fissure a été suivie in situ, ce qui nous a également permis de comparer les courbes $v(K)$ pour différents échantillons, puis la méthode FRASTA a été appliquée pour montrer que les cavités observées en pointe de fissure sont bien des cavités d'endommagement. Enfin, les conséquences de cet endommagement sur les déplacements hors plan ont été étudiées.

2.1 Suivi in situ

Deux fissures sont initiées grâce à notre dispositif expérimental. Du fait de la géométrie DCDC de nos échantillons, le facteur d'intensité des contraintes et, par conséquent, la vitesse de la fissure diminuent lorsque la longueur de la fissure augmente. Le facteur d'intensité des contraintes devient alors inférieur à la ténacité K_{Ic} , et il est alors possible de suivre optiquement d'abord, puis à l'AFM, la propagation de la fissure.

Il est alors possible de tracer l'évolution de la vitesse en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour un échantillon purement vitreux et un échantillon partiellement dévitrifié : la figure 11 illustre cette évolution. Il est important de souligner que pour les deux échantillons, on retrouve bien une évolution compatible avec les modèles de corrosion sous contrainte [62, 63] :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{K_I^2}{K_0^2}\right). \quad (5)$$

Il y a cependant un décalage entre ces deux courbes : pour une même vitesse, le facteur d'intensité de contraintes de l'échantillon partiellement dévitrifié est plus important que celui de l'échantillon purement vitreux. Dans l'échantillon partiellement dévitrifié, les

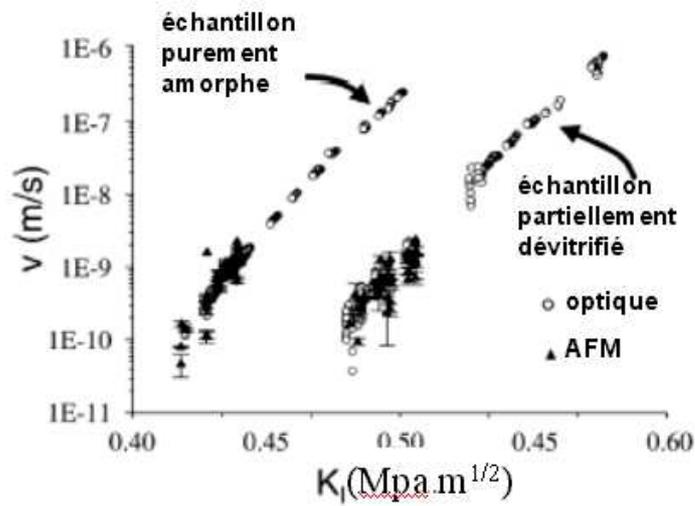


FIG. 11 – Evolution de la vitesse de propagation d’une fissure avec le facteur d’intensité des contraintes pour un échantillon vitreux et un échantillon partiellement dévitrifié.

phases cristallines (cf. figure 12) dévient la fissure : elle est beaucoup plus tortueuse que dans le cas d’un échantillon purement amorphe (cf. figure 1). Ces déviations induisent localement des composantes en mode II et en mode III, ce qui renforce le matériau [17]. La ténacité K_{Ic} est donc plus importante, et en conséquence la courbe $v(K)$ est décalée vers la droite.

La propagation d’une fissure dans l’échantillon partiellement dévitrifié a ensuite été suivie in situ à l’échelle de la microstructure, i.e. inférieure à la centaine de nanomètres. Les images présentées figure 13 ont été réalisées alors que la vitesse de la fissure était de l’ordre du nanomètre par seconde. Ces images font $75nm \times 75nm$ et la fissure, comme les dépressions, sont représentées en vert alors que le matériau non rompu est représenté en bleu. On voit une dépression croître et joindre le front de fissure principal sur cette séquence. Il est cependant à noter que l’on ne voit qu’une partie de cette dépression et qu’elle est bien plus grande que les dépressions observées dans le cas de l’échantillon purement vitreux. La microstructure semble donc jouer un rôle-clé sur la taille des cavités. On pourrait alors imaginer que ces cavités ne sont pas des cavités d’endommagement mais plutôt des cavités dues à une décohérence entre les phases vitreuses et cristallines par exemple. C’est pour cela que nous avons également employé la méthode FRASTA pour lever l’indétermination sur la nature de ces cavités.

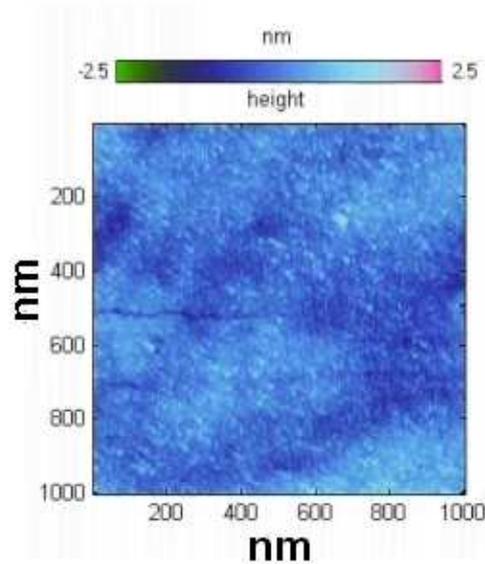


FIG. 12 – Image AFM de 1000×1000 d'une fissure dans un échantillon d'aluminosilicate de lithium dévitrifié. Les germes cristallins donnent l'impression d'une structure beaucoup plus granuleuse que pour un échantillon purement vitreux.

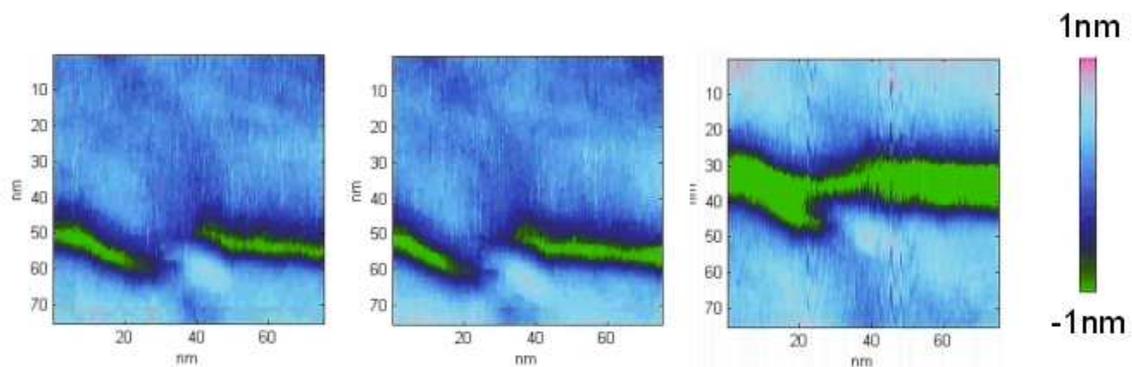


FIG. 13 – Séquence d'images AFM de 75×75 nm illustrant la propagation d'une fissure dans un échantillon d'aluminosilicate de lithium dévitrifié

2.2 Méthode FRASTA

La méthode FRASTA a été utilisée sur les images de 75 nm de la séquence représentée figure 13. Pour cela, la méthodologie décrite paragraphe 1.2 a été appliquée. On a donc calculé la distribution des niveaux de gris dans l'image finale de la séquence, puis celle-ci a été seuillée, ce qui nous a permis d'en extraire les contours. Il est à noter que les contours obtenus sont plus bruités (cf. figure 14), car les images sont de légèrement moins bonne

qualité. Ces deux contours permettent alors de reconstituer l'historique de la fissure dans le cas où l'hypothèse de base de la méthode, à savoir les cavités sont dues à l'endommagement, est respectée. La figure 14 montre une étape de l'historique : en translatant les contours l'un par rapport à l'autre, il est possible de faire apparaître les différentes étapes de la propagation de la fissure.

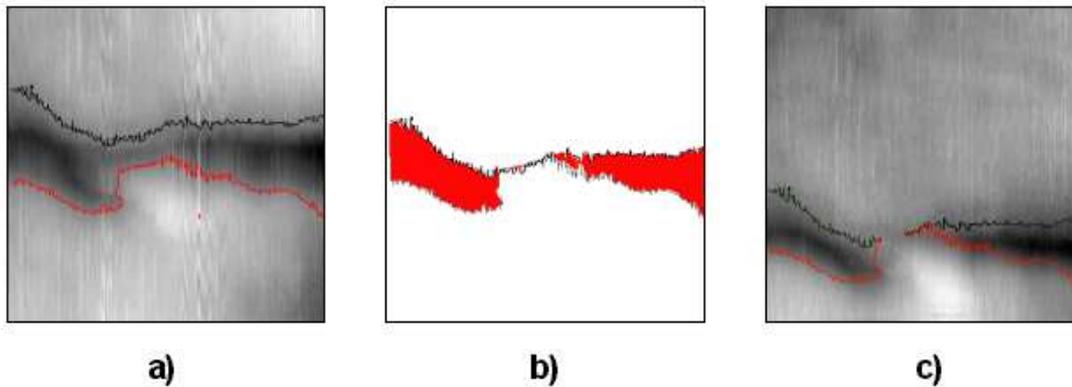


FIG. 14 – a) Image finale de la séquence et les contours obtenus par seuillage b) Une étape de la méthode FRASTA c) Superposition d'un image de la séquence et des prédictions de la méthode FRASTA

Les prédictions de la méthode FRASTA correspondent parfaitement aux observations faites pendant la propagation de la fissure. Les cavités qui croissent et coalescence en avant de la pointe de fissure sont donc des cavités d'endommagement. Ainsi, bien que la microstructure de l'échantillon soit différente, le même mécanisme intervient lors de la propagation d'une fissure.

2.3 Conclusions

Le mécanisme-clef intervenant lors de la propagation de la fissure dans l'échantillon d'aluminosilicate au lithium partiellement dévitrifié est la nucléation de cavités d'endommagement qui vont croître et coalescer avec le front de fissure principal. Ces cavités sont plus grande que dans l'échantillon purement vitreux. En outre, du fait des inclusions cristalline, la ténacité de l'échantillon partiellement dévitrifié est plus importante que celle de l'échantillon purement amorphe.

3 Conclusions pour le verre complexe

Le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent nous a donc permis de réaliser un suivi in-situ de la propagation d'une fissure dans des échantillons de composition chimique complexe purement vitreux ou partiellement dévitrifiés. Il a alors été possible de montrer qu'à l'échelle micrométrique les fissures semblent se propager régulièrement dans le verre, mais qu'à l'échelle de la centaine de nanomètres cette propagation est un phénomène intermittent : des cavités naissent, croissent et coalescent avec le front de fissure principal.

La méthode FRASTA a pu être utilisée pour la première fois à notre connaissance sur des amorphes et surtout à des échelles aussi fines, et a permis de montrer que ces cavités sont bel et bien des cavités d'endommagement. En somme, le verre se casse comme la plupart des métaux, on peut alors parler de rupture ductile du verre à l'échelle nanométrique [10]. Cependant en comparant un échantillon purement vitreux et un échantillon partiellement dévitrifié, le rôle de la microstructure a été souligné : si le mécanisme reste le même dans les deux cas, la taille des cavités est dépendante de la microstructure. Ces cavités sont elles alors régies par les hétérogénéités dues à la composition chimique complexe de notre échantillon ou au contraire par la nature amorphe du verre ?

L'étude de ces verres complexes nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un mode de rupture "nano-ductile" dans le verre en corrosion sous contrainte. Nous avons alors choisi de nous concentrer sur des verres très simples du point de vue chimique (silice pure amorphe et verres binaires SiO_2/Na_2O), afin de pouvoir mener des études beaucoup plus quantitatives. Nous allons en particulier étudier la cinétique des cavités d'endommagement, et mettre en évidence les paramètres importants lors de la propagation d'une fissure (chapitre 4). En outre, nous sommes bien conscients que les conditions mécaniques ne sont pas les mêmes dans le volume et à la surface libre de l'échantillon (déformations planes vs. contraintes localement planes). C'est pourquoi nous avons mis au point un protocole expérimental afin de nous repérer sur les surfaces de rupture de nos échantillons, et de voir l'influence de la position sur l'échantillon (bord ou centre) et de la vitesse de propagation de la fissure sur les régimes auto-affines des surfaces de rupture (chapitre 5).

Observations dans des verres modèles : silice pure amorphe et verres binaires Na_2O/SiO_2

Les expériences sur le verre complexe (cf. chapitre précédent) nous ont permis de mettre en évidence que le mécanisme de propagation de fissures dans le verre à l'échelle nanométrique était la nucléation, croissance et coalescence de cavités en avant de la pointe de fissure. Ces observations étaient purement qualitatives, et nous avons décidé d'étudier des verres modèles, aussi simples que possible du point de vue de la composition chimique afin de pouvoir quantifier ces observations et voir si le comportement observé dans le cas du verre complexe était générique. Pour cela, nous avons donc étudié la silice pure amorphe (Suprasil standard)[49], et des verres binaires Na_2O/SiO_2 contenant des pourcentages massiques bien contrôlés d'oxydes de sodium, *ie.* 12.5 et 25 %. Les verres binaires nous ont été fournis par Damien Vandembroucq de l'unité mixte CNRS/Saint-Gobain.

1 Observations *in-situ* de la propagation d'une fissure en corrosion sous contrainte dans un échantillon de silice pure amorphe

Avant de pouvoir effectuer un suivi *in situ*, il est nécessaire de connaître la relation entre vitesse de propagation de la fissure et facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure. Pour cela, on déplace les mors à vitesse constante jusqu'à l'initiation de la fissure (force appliquée=1950N), puis la force est maintenue "constante", et un suivi optique de la fissure est réalisé. En pratique, la force diminue car nous plaçons des caoutchoucs entre l'échantillon et les mors pour éviter l'amorçage de fissures aux extrémités de l'échantillon ; ces caoutchoucs relaxent donc, et perdent de leur rigidité et de ce fait la force appliquée sur l'échantillon diminue au cours du temps. Nous profitons de cette relaxation pour obtenir plus de points sur le diagramme $v(K_I)$: la fissure est filmée pendant que la force est enregistrée. Il est donc possible de connaître la vitesse moyenne de la fissure à une force donnée. Ce suivi nous permet de placer les premiers points sur la courbe $v(K_I)$. Puis on fait varier la contrainte appliquée d'une centaine de Newton, afin de vérifier que la nouvelle série de points ainsi obtenus se superpose à la première série. La courbe $v(K_I)$

obtenue pour l'échantillon de silice pure est représentée figure 1.

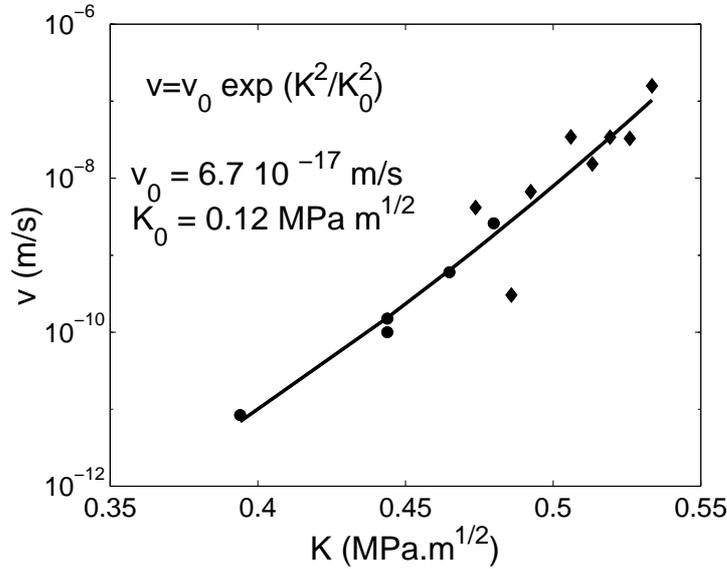


FIG. 1 – Courbe $v(K_I)$ obtenue pour un échantillon de silice pure amorphe. Les points représentés par des losanges ont été obtenus par suivi de la fissure au microscope optique, ceux représentés par des ronds ont été obtenus par suivi de la fissure à l'AFM. La courbe en traits pleins représente un ajustement $v = v_0 \exp(K^2/K_0^2)$

1.1 Séquence d'images AFM

La figure 2 montre une séquence d'images AFM topographique au voisinage d'une pointe de fissure dans un échantillon de verre de silice pure amorphe. La vitesse de propagation de la fissure représentée figure 2 est $4 \cdot 10^{-11}$ m/s, ce qui correspond à une force de 1900N. Cette vitesse est mesurée à partir de grandes images AFM (typiquement 2 à $5 \mu\text{m}$ de côté). Un défaut fixe est repéré à la surface de l'échantillon (ligne de polissage, trou, ou bosse). La position de la fissure et de ce défaut sont alors relevés à différents instants, et ainsi la vitesse de la fissure peut être déterminée. Elle est alors égale à la vitesse relative de la fissure moins la vitesse relative du défaut, qui nous indique la dérive d'une image à l'autre. Seule la partie centrale des images (correspondant à la fissure) est représentée ; la taille des images est de $470 \times 135 \text{nm}^2$. Initialement, nous avons acquis des images de $500 \times 500 \text{nm}^2$. A la fin de chaque image, la dérive des céramiques piézoélectriques a été compensée manuellement. Ainsi les images sont prises quasiment au même endroit. Un algorithme de corrélation d'image a ensuite été appliqué à cette séquence, afin de corriger la dérive subsistante. Pour cela, la fonction de corrélation croisée entre deux images successives a été calculée. Nous avons utilisé le fait que la corrélation croisée est la transformée de Fourier inverse du produit des transformées de Fourier des deux images. Ainsi, nous pouvons connaître le décalage entre deux images et cela nous a permis de garder une zone de $470 \times 470 \text{nm}^2$ commune à toutes les images de la séquence.

1. OBSERVATIONS IN-SITU DE LA PROPAGATION D'UNE FISSURE EN CORROSION SOUS C

Sur la séquence présentée figure 2, on voit une cavité se former à une centaine de nanomètres en avant de la pointe de fissure (images b et c). Cette cavité croît (images d à f) puis coalesce avec le front de fissure principal : sur l'image g, on voit que la coalescence a eu lieu (il n'est pas possible de réaliser une image de la coalescence, qui est un phénomène instantané). Sur les dernières images de la séquence, il est possible de voir une partie d'une nouvelle cavité qui se forme en avant du front de fissure et qui va permettre à la fissure de traverser la zone d'observation.

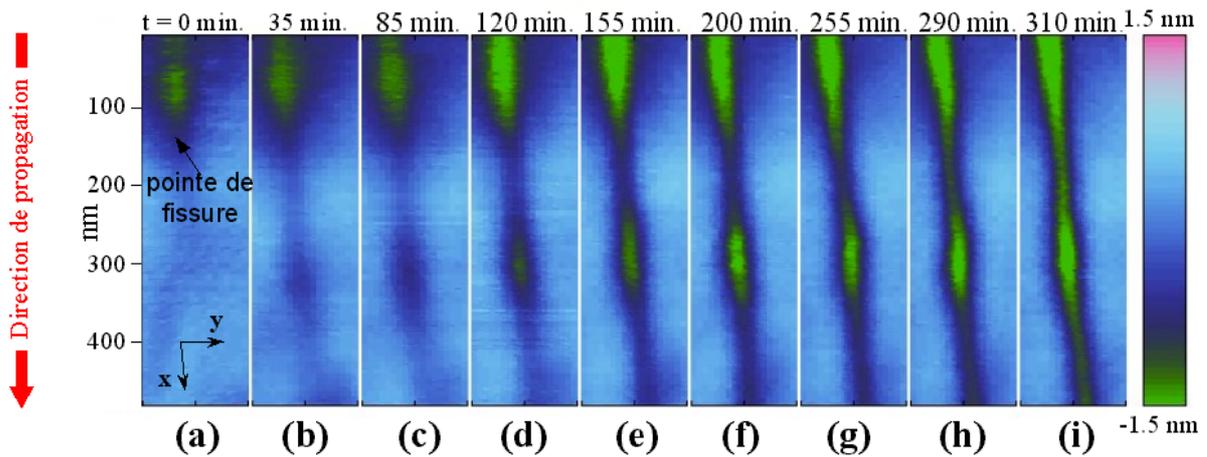


FIG. 2 – séquence d'images AFM illustrant la propagation d'une fissure dans un verre de silice pure. La vitesse de propagation est $4.10^{-11}m/s$.

Ce mécanisme est exactement le même que celui observé dans le cas du verre complexe d'aluminosilicate de lithium (cf. chapitre précédent), la différence majeure résidant dans la taille des cavités à coalescence : elle était de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans le cas du verre complexe, alors qu'elle est de l'ordre de la centaine de nanomètre dans le cas de la silice pure amorphe, soit d'un ordre de grandeur plus grande.

1.2 Taille des cavités

Pour expliquer cette taille de cavités, examinons comment elles se forment. Le verre a une structure amorphe : en particulier dans le cas du verre de silice pure, les tétraèdres de silice (SiO_4) s'organisent en réseau aléatoire et tous sont connectés entre eux. Les anneaux n'ont donc pas tous la même taille : il existe au sein du matériau des zones pour lesquelles la liaison Si-O est plus ou moins tendue. Une hypothèse possible est que les liaisons Si-O plus fortement contraintes sont plus facilement hydrolysables. Cependant, si l'on considère un mécanisme purement mécanique (sans action de l'eau), on peut supposer que ces mêmes liaisons se briseront préférentiellement, ce qui est d'ailleurs le cas dans les simulations de Dynamique Moléculaire [7].

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, l'hypothèse que nous allons considérer pour expliquer la taille des cavités est qu'il y a des zones de plus faible tenacité dans notre

matériau où une cavité est plus susceptible de se former. La densité de ces zones sera appelée ρ_0 . La distance entre ces zones de nucléations typiques sera appelée d_0 . Ces valeurs sont obtenues grâce aux simulations en Dynamique Moléculaire [7, 8, 55]. En effet, la Dynamique Moléculaire ne permet que de simuler des fissures dynamiques : il est à l'heure actuelle impossible de reproduire ce qui se passe réellement dans le cas de fissures très lente, où qui plus est une interaction avec des molécules d'eau a lieu en pointe de fissure. Cependant, l'avantage de telles simulations est que dans ce cas le facteur d'intensité des contraintes est très élevé en pointe de fissure, et que tous les sites de nucléation de cavités sont activés. Il est ainsi possible de connaître la distance typique entre zones de nucléation : cette distance d_0 est de l'ordre du nanomètre.

La densité, ρ , de sites de nucléation possibles qui vont être effectivement activés par l'eau est donc proportionnelle au nombre de sites de nucléation présents dans le matériau, via une loi d'Arrhénius :

$$\rho \propto \rho_0 \exp\left(\frac{K_I^2}{K_0^2}\right). \quad (1)$$

Or, la loi de corrosion sous contrainte permet d'écrire la relation suivante liant la vitesse de propagation de la fissure et le facteur d'intensité des contraintes :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{K_I^2}{K_0^2}\right). \quad (2)$$

Ainsi on peut réécrire la dépendance entre les densités de la manière suivante :

$$\rho = A \rho_0 \frac{v}{v_0} \quad (3)$$

où A est une constante sans dimension.

Afin de déterminer la valeur de cette constante, nous allons nous placer à la transition entre zone I et zone II. Dans ce cas, la vitesse sera égale à la vitesse en zone II, notée v_{zoneII} . En surface l'échantillon est dans l'atmosphère humide : il y a donc un "réservoir infini" de molécules d'eau au voisinage de la fissure. Le paramètre qui va alors piloter l'avancée de la fissure est le taux de restitution d'énergie G, qui va être égal à G_{zoneII} . C'est donc ce qui se passe en volume qui va piloter ce qui se passe en surface ! En volume, l'avancée de la fissure est limitée par l'arrivée des molécules d'eau en pointe de fissure et donc la diffusion de l'eau le long des lèvres de la fissure. En surface, ce problème ne se pose pas car il y a un réservoir infini d'eau, mais la vitesse reste égale à v_{zoneII} .

Ainsi, on peut donc écrire :

$$\rho = \rho_0 \frac{v}{v_{zoneII}}. \quad (4)$$

Si l'on note d la distance typique entre deux zones où l'eau va agir, on obtient alors :

$$d = d_0 \left(\frac{v_{zoneII}}{v}\right)^{1/3}. \quad (5)$$

En définitive, d est la distance entre la pointe de fissure et la cavité, et est du même ordre de grandeur que la taille de cavité à coalescence. Si l'on prend comme vitesse de zone II pour notre échantillon $v_{zoneII} = 10^{-4}m/s$ (valeur prise à partir des courbes de S. Wiederhorn [62]), et comme valeur de d_0 1nm (valeur obtenue à partir des simulations en dynamique moléculaire [55, ?, 8]), on obtient alors une valeur de d égale à 135 nm pour une vitesse de propagation égale à $4.10^{-11}m/s$. Les ordres de grandeur de la taille de la cavité observée in situ et de la taille prédite correspondent donc tout à fait.

La différence de taille entre les cavités dans l'échantillon de verre complexe et le verre de silice n'est donc pas due à un artefact expérimental, mais semble bel et bien physique. Dans le verre complexe, on peut supposer que d_0 est plus petit que dans la silice pure car en plus des hétérogénéités dues à la nature amorphe du verre, il y a des hétérogénéités dues à la composition chimique complexe. On peut également penser que la vitesse de la zone II est beaucoup plus faible que dans le cas de la silice pure.

2 Etude spatio-temporelle

Maintenant que nous savons que le mécanisme de propagation de fissure dans le verre est la nucléation, croissance et coalescence de cavités nanométriques à l'avant de la fissure, nous avons décidé, suite à une discussion avec Mark Kachanov, d'étudier plus particulièrement l'interaction entre la pointe de fissure principale et la cavité qui la précède. Nous allons en particulier observer ce qui se passe durant la phase de croissance de la cavité : est ce la cavité qui croît vers la fissure ou l'inverse ? En effet, dans le cas des alliages métalliques, la fissure s'émousse et le facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure n'est plus suffisant pour permettre l'avancée du front de fissure principal. La fissure est donc immobile, et ce sont les cavités qui vont croître jusqu'à rejoindre le front de fissure principal.

2.1 Méthode

Pour cela, l'évolution spatio-temporelle des positions du front principal de la fissure, et des fronts avant et arrière de la cavité a été déterminée. La ligne moyenne de la fissure a été déterminée à partir de la dernière image de la séquence présentée figure 2. Puis l'évolution temporelle de cette ligne moyenne a été représentée dans un diagramme spatio-temporel. Pour cela le profil correspondant à chaque image a été enregistré -cf figure 3-. Ce profil permet de détecter sur la première image du film la position de la pointe de fissure, notée A. Sur la deuxième image présentée figure 3, et qui est la cinquantième de la séquence, on peut repérer la pointe de fissure A, mais aussi le front arrière de la cavité, B, ainsi que le front avant de la cavité, C. Sur la dernière image, correspondant à la dernière image de la séquence, tous les points sont au même niveau correspondant à la fissure : la fissure a en effet traversé la zone où les images sont réalisées.

On peut donc représenter l'évolution spatio-temporelle de ces différents points. La figure 4 présente donc en abscisse la position le long du profil, x , en ordonnée le temps, t . La

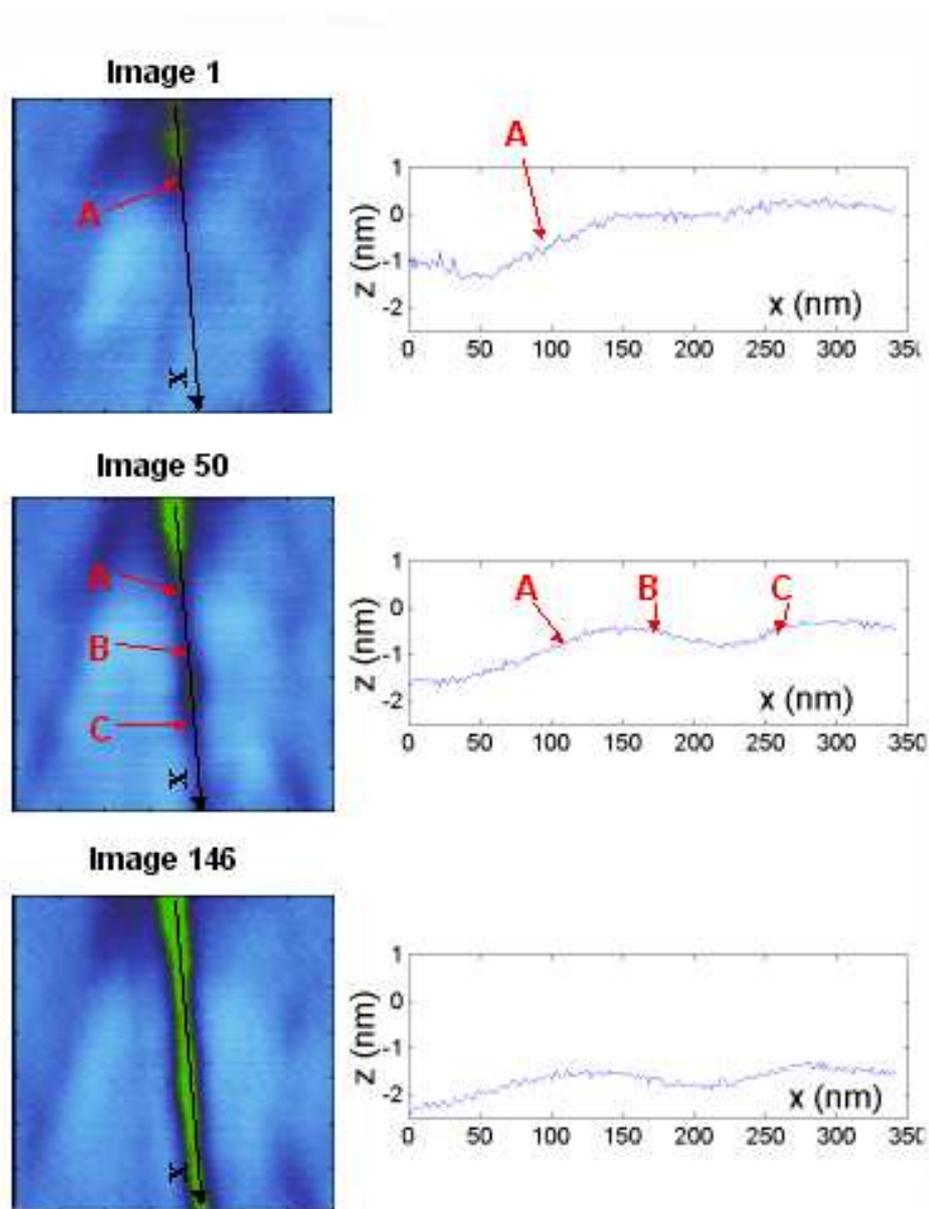


FIG. 3 – Ligne moyenne de la fissure lors de différentes étapes de la séquence d'images AFM : la pointe de la fissure est repérée par la lettre A, le front arrière de la cavité par la lettre B et le front avant de la cavité par la lettre C

troisième dimension est alors la hauteur, $h=f(x,t)$. Le codage des couleurs est exactement le même que sur les images AFM : le bleu représente le matériau non fissuré, alors que le vert correspond soit à la fissure, soit à la cavité.

En seuillant cette image, il est possible d'en extraire les contours. Ces contours ont été moyennés pour vingt valeurs de seuil différentes. Ces contours correspondent alors aux

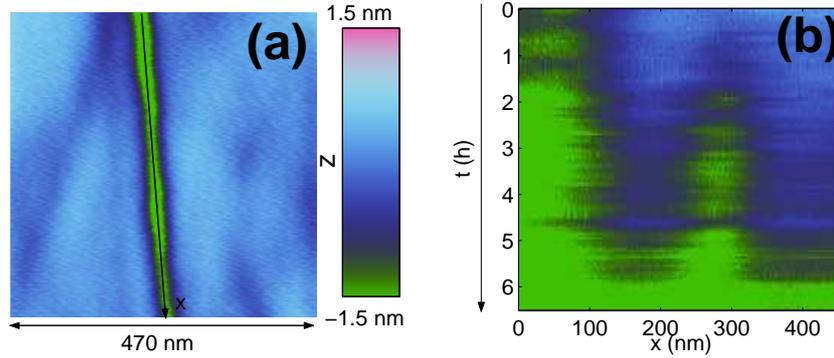


FIG. 4 – Diagramme spatio-temporel

trajectoires du front de fissure principal, et des fronts avant et arrière de la cavité (cf. figure 5).

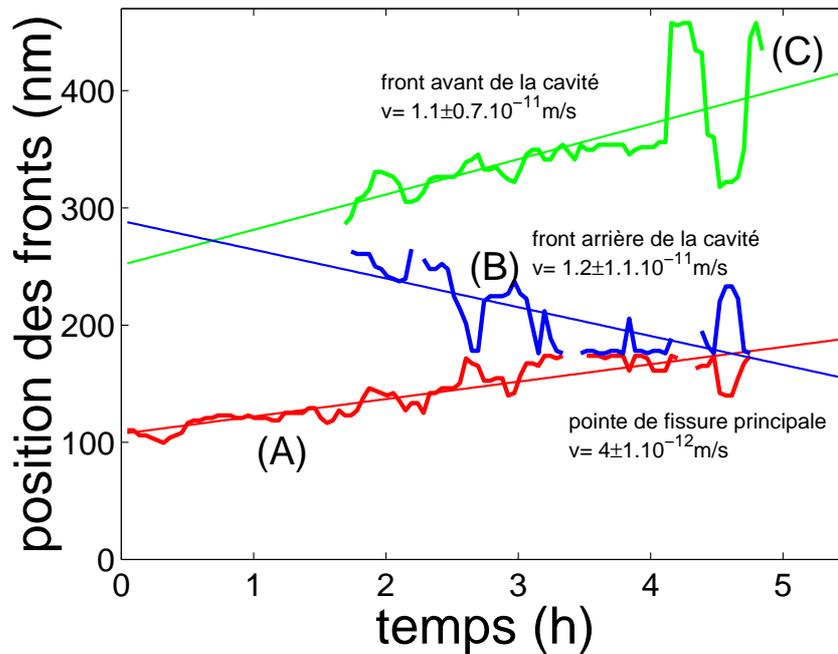


FIG. 5 – Trajectoires de la pointe de fissure A, et des fronts de la cavité (B front arrière et C front avant). Les points manquants sur les trajectoires de la pointe de fissure et du front arrière de la cavité correspondent à des zones où ces contours n'existaient pas, *i.e.* où la cavité et la pointe de fissure avaient coalescé.

2.2 Interprétations

Les vitesses de ces différents points peuvent alors être déterminées, en calculant la pente de la droite qui ajuste le mieux les trajectoires (cf. figure 5). Le premier fait mar-

quant est que la vitesse du front de fissure est de $4.10^{-12}m/s$, alors que nous avons mesuré une vitesse de propagation de $4.10^{-11}m/s$. Cette dernière vitesse, que nous appellerons "vitesse macroscopique" dans ce qui suit, est déterminée à partir d'images AFM de $5\mu m$ de côté : un défaut fixe (croisement de deux rayures de polissage, trou, bosse ...) sert de référence et on compare donc l'avancée de la fissure par rapport à ce point de référence. Cette vitesse macroscopique est donc un ordre de grandeur au-dessus de la vitesse du front de fissure à l'échelle nanométrique. Cela s'explique par le mécanisme de rupture intervenant à l'échelle de la microstructure, *i.e.* du nanomètre : en effet le front de fissure avance très lentement, jusqu'au moment où se produit une coalescence avec la cavité qui le précède, ce qui le fait avancer brusquement d'une centaine de nanomètre (cf. figure 6). La vitesse macroscopique est donc une moyenne entre la vitesse lente du front de fissure pendant la phase de croissance de la cavité et la vitesse extrêmement rapide lors de la coalescence. La taille des cavités à coalescence joue donc un rôle prépondérant sur la vitesse macroscopique de propagation des fissures dans le verre. En jouant sur la microstructure, et donc sur la taille des cavités, il est alors possible d'imaginer contrôler la vitesse de propagation macroscopique des fissures, et donc d'augmenter la durée de vie des verres.

La seconde chose très importante à noter est la différence entre la vitesse du front de fissure, *i.e.* $4 \pm 1.10^{-12}m/s$, alors que les vitesses du front arrière et avant de la cavité sont respectivement $1.2 \pm 1.1.10^{-11}m/s$ et $1.1 \pm 0.7.10^{-11}m/s$. La cavité croît donc trois fois plus vite que n'avance le front de fissure principal. Ce comportement rappelle le comportement observé dans les alliages métalliques, où le front de fissure principal est immobile et où la fissure ne progresse que par la croissance et la coalescence des cavités d'endommagement.

3 Influence de la vitesse sur la taille de la zone non linéaire élastique

La cinétique de la cavité en pointe de fissure a donc été étudiée à une vitesse donnée. Mais la vitesse doit être un paramètre important, et c'est pourquoi nous avons regardé son influence sur la taille de la zone non linéaire élastique. Nous n'avons malheureusement pas pu étudier la variation de la taille des cavités en fonction de la vitesse, faute de données suffisantes, et c'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur la taille de la zone endommagée, qui semble être directement liée à la taille des cavités.

La mesure de la longueur de la zone non linéaire élastique a été effectuée sur des images de $1 \times 1\mu m^2$ balayées dans la direction de propagation de la fissure, de la manière décrite dans le chapitre précédent. La largeur de la zone endommagée a également été mesurée mais il n'y a pas de variation significative avec la vitesse ⁵.

La figure 7 montre l'évolution de la taille de la zone non linéaire élastique L_c en fonction de la vitesse macroscopique de propagation de la fissure. Cette taille diminue lorsque la vitesse v augmente, ce qui est surprenant, puisque dans ce cas le facteur d'intensité des

⁵Cette largeur ne peut en effet pas être déterminée précisément car elle est de l'ordre de grandeur du rayon de courbure de notre pointe AFM.

3. INFLUENCE DE LA VITESSE SUR LA TAILLE DE LA ZONE NON LINÉAIRE ÉLASTIQUE

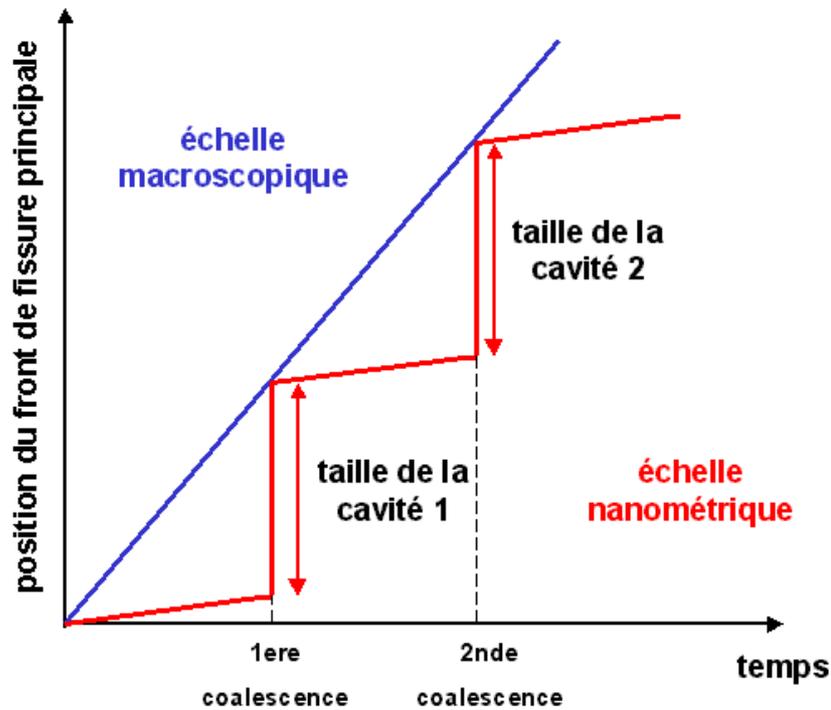


FIG. 6 – Schéma de la position du front de fissure en fonction du temps aux échelles macroscopique et nanométrique. A l'échelle macroscopique, la propagation du front de fissure est continue, alors qu'à l'échelle nanométrique, elle ne l'est pas : le front de fissure a une vitesse d'un ordre de grandeur plus faible qu'à l'échelle macroscopique, et les coalescences de cavités avec le front de fissure principal font instantanément avancer le front de fissure d'une distance égale à la taille de la cavité.

contraintes augmente lui aussi. Ceci est néanmoins en bon accord avec les observations faites sur les cavités dont la taille est inversement proportionnelle à la vitesse.

Comment peut-on expliquer cette dépendance surprenante entre L_c et v ? Cette dépendance est inattendue et suggère l'idée que le temps est un paramètre important. Ce qui se vérifie d'autant plus que la dispersion des points à 8.10^{-12} et 5.10^{-11} m/s est due au temps : pour une vitesse fixée, la taille de la zone non linéaire élastique semble croître avec le temps. Il faut néanmoins prendre ces résultats avec beaucoup de précautions, du fait du faible nombre d'observations (le suivi *in situ* de cet échantillon a pris près de trois mois).

Plaçons-nous dans l'optique de M. Tomozawa, et supposons que c'est l'entrée de l'eau dans le verre qui est le mécanisme clef de la corrosion sous contrainte, et non la réaction d'hydrolyse des liaisons Si-O en pointe de fissure [59]. Dans ce cas, on s'attendrait à observer un vieillissement en pointe de fissure, car la quantité d'eau présente augmente avec le temps et les molécules diffusent de plus en plus loin. Dans ce cas là, il est possible

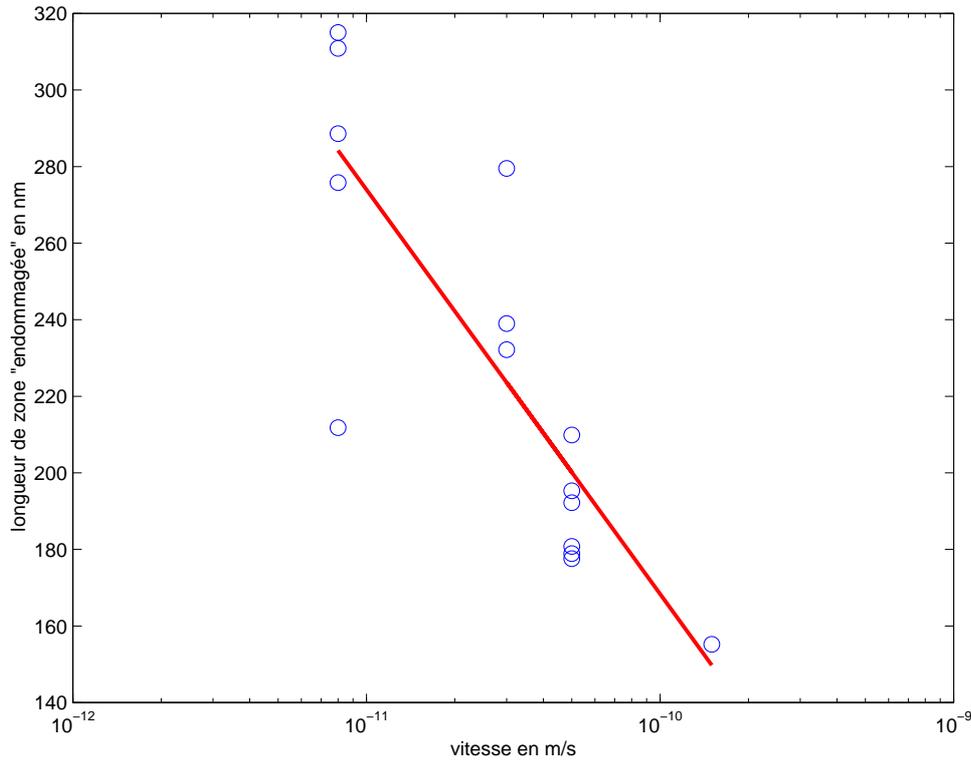


FIG. 7 – Evolution de la longueur de la zone non linéaire élastique en fonction de la vitesse macroscopique de propagation de la fissure pour un verre de silice pure amorphe.

d'expliquer la croissance de la zone non linéaire élastique avec le temps. Cependant, en surface, la concentration d'eau est constante et l'on dispose d'un réservoir infini d'eau, et cette explication ne tient pas. Néanmoins les déformations en surface sont fortement influencées par ce qui se passe dans le volume, et l'on peut d'ailleurs se demander jusqu'à quel point. C'est d'ailleurs l'un des objectifs de la thèse de Laurent Ponson.

4 Influence des alcalins

4.1 Des avis divergents...

Les verres comportant des alcalins ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. L'influence des alcalins sur la structure du verre a notamment été étudiée par de nombreux auteurs que ce soit d'un point de vue expérimental ou grâce à des simulations en dynamique moléculaire. Les avis divergent fortement à ce sujet.

Greaves et ses collaborateurs [24] ont introduit l'idée que, dans les verres binaires de types Na_2O/SiO_2 , coexistent des régions "polymérisées", *ie* de forte connectivité, formées par les tétraèdres de silice, et des régions "dépolymérisées", *ie* où la connectivité est plus faible, et formées par les alcalins. De nombreux travaux expérimentaux et numériques

soutiennent cette idée (cf. références de [57]).

Au cours de sa thèse, Laurent Van Brutzel a simulé par Dynamique Moléculaire la structure d'un verre de silice contenant 8% d'alcalins en proportions égales d'atomes de sodium et de potassium [7]. Pour cela, il part d'un cristal qu'il chauffe jusqu'à la fusion, et ce liquide est alors trempé à une vitesse de $5 \cdot 10^{14} \text{°/s}$ ⁶ jusqu'à température nulle. Le verre ainsi formé est alors recuit afin de relaxer les contraintes résiduelles induites par la trempe. Le verre ainsi simulé est alors composé de zones "polymérisées" et de zones "dépolymérisées" qui font une vingtaine d'angstroems (cf. figure 8). Ces résultats sont en parfait accord avec l'idée de Greaves.

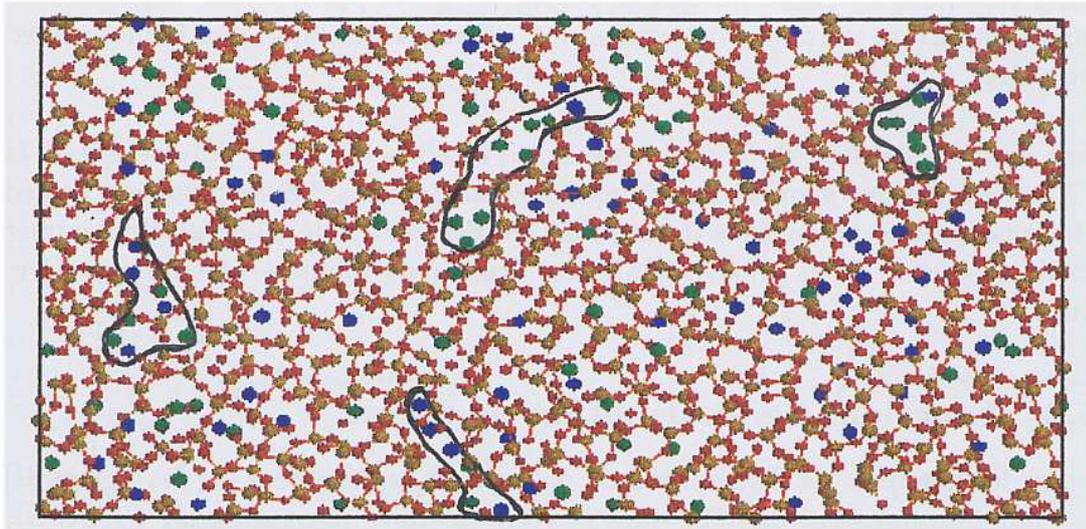


FIG. 8 – Coupe de 5 d'épaisseur d'un verre de silice/alcalins simulé par Laurent Van Brutzel [7]. Les traits soulignent les canaux d'alcalins

Il a également étudié la rupture de ces échantillons de verre de silice/alcalins . Si le mécanisme clef reste la nucléation, croissance et coalescence de cavités en avant de la pointe de fissure, des différences sont observées par rapport à la silice pure : les cavités ne sont pas concentrées au coeur de la boîte de simulation et la déformation nécessaire à la rupture totale de la boîte de simulation est beaucoup plus grande (120% contre 60%). Il montre également que les cavités nucléent dans les sites des agrégats d'alcalins ou dans les canaux d'alcalins. On peut penser que les surfaces de rupture sont de ce fait enrichies en alcalins.

A l'inverse, Jund et ses collaborateurs [35], et plus tard, Horbach et collaborateurs [30], ainsi que Sunyer et ses collaborateurs [57] pensent que ces "canaux" d'alcalins ne sont pas figés, comme Greaves le pense. Ces auteurs pensent que les alcalins sont mobiles au sein de la matrice vitreuse, et empruntent des chemins préférentiels mais rejettent l'idée d'une micro-ségrégation d'alcalins dans ces zones dépolymérisées.

⁶cette vitesse est largement supérieure aux vitesses de trempe industrielles mais est imposée par le pas de temps utilisé pour les calculs

Nous avons donc voulu étudier les surfaces de rupture de verres binaires Na_2O/SiO_2 afin de voir si elles étaient enrichies en sodium, ce qui conforterait l'hypothèse de Greaves, ou non, ce qui irait dans le sens de Jund et collaborateurs. Nous avons souhaité étudier des fissures se propageant en corrosion sous contrainte, ce qui rend un suivi *in situ* possible. Le but de ce suivi était de vérifier qu'on retrouvait le mécanisme de croissance et coalescence de cavités en avant de la pointe de fissure, comme c'est le cas pour le verre de silice pure et le verre complexe étudiés précédemment, et surtout de réussir à quantifier l'influence de la concentration en alcalins sur la taille des cavités à coalescence. La composition des surfaces de fracture ainsi formées serait alors déterminée et comparée à celle du volume, ou d'une surface libre de l'échantillon. Un phénomène physique que nous n'avions pas prévu nous a cependant empêché de conclure quand à ces questions : en pointe de fissure, des cristaux semblent "sortir" du volume de l'échantillon et rendent toute observation *in situ* des mécanismes de propagation impossible.

4.2 Echantillons

Deux types de verres binaires Na_2O/SiO_2 nous ont été fournis par Damien Vandembroucq de l'unité mixte CNRS/Saint-Gobain : l'un contenant 25% (massique) de Na_2O (verre 1) et l'autre contenant 12.5% (massique) de Na_2O (verre 2). La composition de ces verres en pourcentage atomique est donc la suivante :

| élément | pourcentage atomique verre1 | pourcentage atomique verre2 |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|
| Na | 16.16 | 8.03 |
| Si | 25.25 | 29.32 |
| O | 58.58 | 62.65 |

Ces valeurs correspondent aux pourcentages atomiques dans le volume de l'échantillon. En surface, ces valeurs peuvent être différentes à cause de phénomènes tels que la diffusion des ions sodium en surface ou la ségrégation. Afin d'avoir un point de comparaison fiable pour la composition des surfaces de fracture, des analyses XPS ont été effectuées sur les surfaces libres de nos échantillons. Ces expériences ont eu lieu au sein du groupe "Oxydes" du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces du CEA Saclay, en collaboration avec Marie-Jo Guittet. La première détermination a été effectuée sur un échantillon nettoyé aux ultra-sons (un bain d'acétone pendant 15 min, puis un bain d'éthanol pendant 15 min et deux rinçages à l'eau distillée pendant 15 min). L'évolution temporelle de la composition a ensuite été étudiée pendant 10 heures ⁷. Les résultats sont présentés figure 9 : les différents pourcentages restent constants au cours du temps, et la concentration en surface est identique à celle du volume aux barres d'erreurs près.

⁷Au bout de 5h30, la source a été éteinte puis rallumée. Cela modifie très légèrement les valeurs trouvées pour les différents pourcentages atomiques

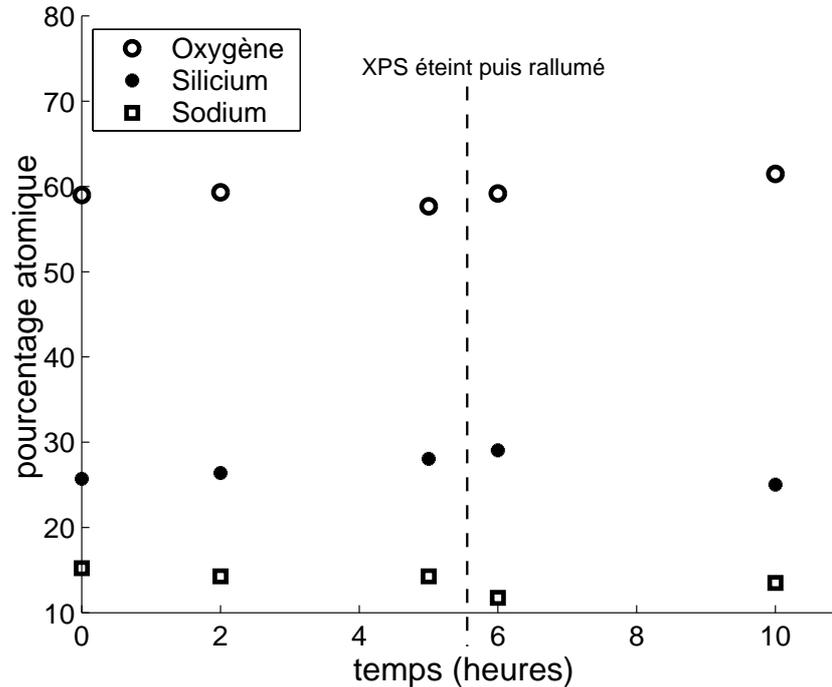


FIG. 9 – Evolution temporelle de la concentration en sodium, silicium et oxygène sur une face témoin d'un échantillon de verre binaire $75\%SiO_2/25\%Na_2O$ (au bout de 5h30, la source a été éteinte puis rallumée, ce qui modifie très légèrement les valeurs trouvées pour les pourcentages atomique)

4.3 Suivi in situ par AFM

Le même protocole expérimental que pour la silice pure a été appliqué. Un suivi in-situ a été réalisé afin d'une part de vérifier que le mécanisme de propagation est le même, et d'autre part de voir comment la présence d'alcalins affecte la taille des cavités à coalescence. Malheureusement, il a été impossible d'identifier formellement des cavités car en pointe de fissure le verre "suinte" (cf figure 10) pour les deux compositions étudiées, *ie.* 12.5 et 25% de Na_2O . De plus, contrairement au cas de la silice pure, où notre dispositif expérimental nous permettait de contrôler parfaitement la vitesse de propagation de la fissure, cette vitesse est incontrôlable dans le cas des échantillons de verre de silice/alcalins. En effet, la fissure semble arrêtée pendant que les boursouffures se forment en pointe de fissure (mais c'est difficile à affirmer car ces boursouffures masquent ce qui se passe en pointe de fissure), et pourtant tous les échantillons se sont cassés de manière imprévisible et catastrophique (au cours de la nuit, ou d'un week-end).

En zoomant sur les structures se formant en pointe de fissure (cf. figure 10b), on se rend compte qu'elles sont très lisses, et qu'elles ne s'étalent pas. Cependant ces structures sont en forme de goutte, et n'ont pas une forme de polyèdres, ce qui serait le cas si elles étaient cristallines. Durant sa thèse B. Nghiêm [47] a été confronté à des cristaux apparaissant en pointe de fissure : ces cristaux n'avaient absolument pas la même forme que les structures

observées ici.

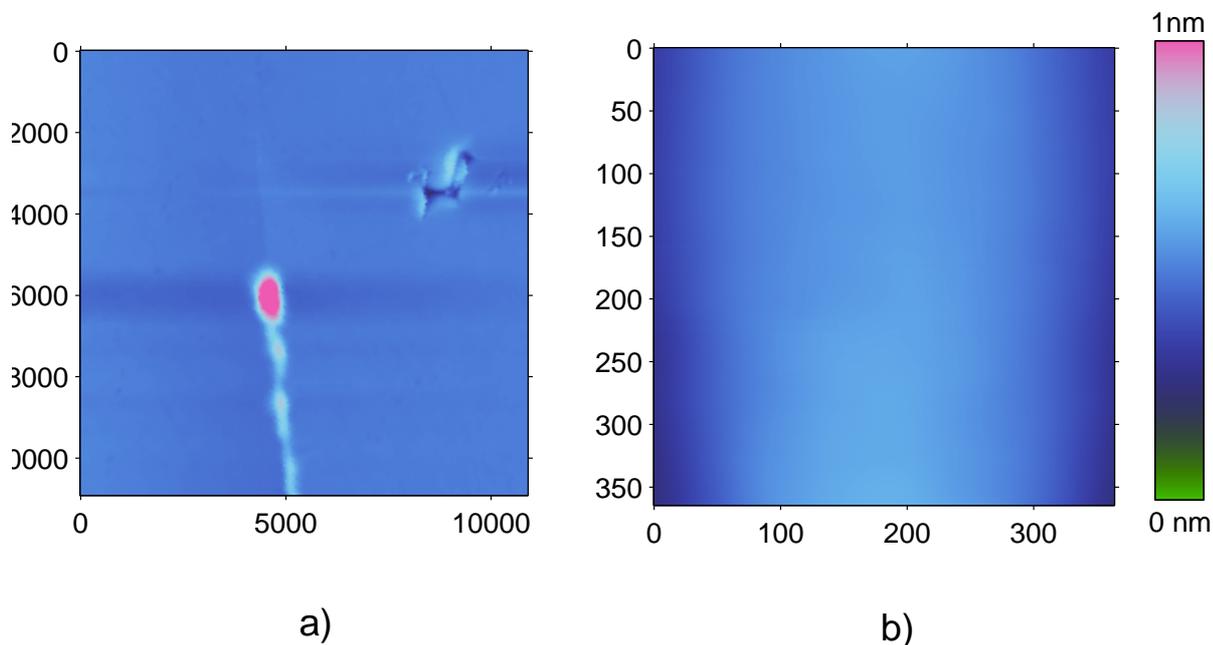


FIG. 10 – a) Image AFM de $11 \times 11 \mu m^2$ réalisée sur un échantillon de verre binaire $25\%Na_2O/75\%SiO_2$: une exsudation se produit en pointe de fissure. b) zoom de $400 \times 400 nm^2$ sur l'exsudat.

Une discussion avec Marie Hélène Chopinet de Saint-Gobain Recherche nous a appris qu'il est connu que les verres binaires Na_2O/SiO_2 suintent du silicate de sodium, ce qui les rend d'ailleurs poisseux si on les laisse à l'air libre. Ce phénomène est probablement accéléré en présence d'une forte concentration de contraintes comme c'est le cas en pointe de fissure. Nous n'avons pas approfondi l'étude de ces structures, ce qui nous aurait éloigné de notre problématique, mais Fabrice Célarié du Laboratoire des Verres (Université de Montpellier II) a étudié la formation de ce type de "boursouflures" plus en détails, en regardant notamment l'influence du facteur d'intensité des contraintes, du taux d'humidité...

4.4 Analyses XPS

Nous avons donc décidé de faire des analyses XPS sur une des surfaces de rupture de l'échantillon de verre au sodium étudié ainsi que sur sa tranche, *ie* sur la surface perpendiculaire à la surface de rupture. Cette surface est donc celle que l'on observait pendant le suivi in-situ, et sur laquelle se sont déposés ce que l'on suppose être du silicate de sodium. Les résultats sont présentés figure 11.

La surface libre de l'échantillon avant rupture nous sert de référence : c'est ce que nous appellerons notre "surface témoin". Les données obtenues par les expériences XPS ont été obtenues avec une source non monochromatisée et sont donc moyennées sur toute

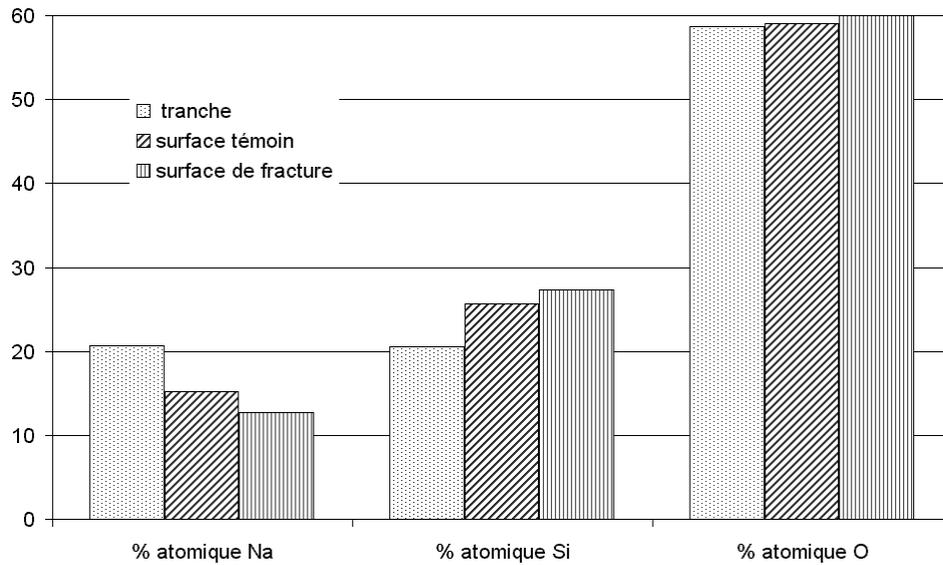


FIG. 11 – Comparaison des pourcentages atomiques en sodium, silicium et oxygène contenus sur la tranche de l'échantillon, une surface libre avant rupture, et sur la surface de rupture de l'échantillon

la surface ie 1cm^2 ; elles ne peuvent malheureusement pas donner d'informations très locales. Des essais ont été effectués avec une source monochromatée mais les spectres obtenus étaient d'une part beaucoup plus bruités et d'autre part les résultats étaient sensiblement équivalents. Nous observons donc un enrichissement de la tranche en sodium (et en conséquence un appauvrissement relatif en silicium) : c'est un argument fort en faveur de la présence de silicate de sodium suintant du verre. La surface de rupture est au contraire appauvrie en sodium (et en conséquence enrichie en silicium), ce qui paraît logique : le sulfate de sodium se forme donc préférentiellement sur les surfaces de rupture et par capillarité et diffusion de surface est expulsé sur la tranche au voisinage de la pointe de fissure. Il est donc impossible de conclure quant à l'existence ou non d'agrégats d'alcalins dans le verre, et leur éventuel rôle dans la nucléation de cavités lors de la propagation d'une fissure dans un verre de silice/alcalin. En effet, même si les surfaces de rupture étaient enrichies en sodium, ce sodium a pu être utilisé pour former le silicate de sodium. Malheureusement, la précision de nos données n'est pas telle qu'on puisse calculer la quantité de sodium apportée en surface par le silicate de sodium, afin de conclure quant à la concentration en sodium de la surface de rupture avant que le silicate de sodium ne suinte. En outre, rien ne nous permet d'affirmer que seul le sodium présent sur la surface de rupture a été mobilisé lors la formation du silicate de sodium.

Un moyen de s'affranchir de la formation de silicate de sodium serait alors d'étudier des ruptures dynamiques : le silicate de sodium n'aurait alors probablement pas le temps de se former. Mais dans ce cas, on s'attend à des cavités de l'ordre du nanomètre et qui n'auraient quasiment pas grossi à coalescence : l'enrichissement en sodium des surfaces de

rupture n'est donc pas évident. De plus, pour *vraiment* s'affranchir du silicate de sodium, il faudrait que la rupture ait lieu en absence d'eau, donc sous vide, et idéalement dans la chambre de l'XPS, afin d'éviter les problèmes liés au transport de l'échantillon. Ces contraintes expérimentales ont malheureusement été trop contraignantes.

4.5 Conclusions sur les verres silice/alcalins

Deux types de verre binaires Na_2O/SiO_2 ont donc été étudiés. Les pourcentages massiques d'oxyde de sodium dans ces verres sont de 12.5 et 25%. Nous souhaitons voir l'influence des alcalins sur la taille des cavités à coalescence et voir si les surfaces de rupture étaient enrichies en alcalins ainsi que les travaux de L. Van Brutzel [7] le laissent présager. Malheureusement il a été impossible de conclure définitivement quant à ces points, car du silicate de sodium se forme sur les surfaces créées par la fissure et est expulsé sur la tranche de l'échantillon au voisinage de la pointe de fissure, ce qui rend les observations des mécanismes de propagation à l'échelle nanométrique complètement impossibles. Cependant le fait même que ce silicate de sodium se forme sur les surfaces de rupture, qui ne sont donc plus contraintes, alors qu'il ne se forme pas à la surface libre de l'échantillon, laisse présager que les surfaces de rupture sont probablement enrichies en sodium.

En outre, des analyses XPS ont montré que la tranche de l'échantillon était enrichie en sodium alors que les surfaces de rupture étaient au contraire appauvries en sodium. Ces analyses ne sont malheureusement pas assez fines pour quantifier la quantité de sodium nécessaire à la formation du silicate de sodium, et dire si avant la formation du composé, les surfaces de rupture étaient enrichies ou non.

5 Conclusions

Nous avons étudié un verre aussi simple que possible d'un point de vue chimique : la silice pure amorphe. Le même mécanisme de propagation que dans le verre chimiquement complexe a été observé : la fissure se propage par nucléation, croissance, et coalescence de cavités d'endommagement en avant de la pointe de fissure principale. Ce mécanisme est donc inhérent à la nature amorphe du verre. Cela nous permet de penser que le mécanisme de rupture observé pour des ruptures rapides en Dynamique Moléculaire peut se généraliser au régime de corrosion sous contrainte : la structure amorphe du verre crée des fluctuations locales de densité. Ces zones jouent le rôle de concentrateurs de contraintes et permettent la nucléation de cavités d'endommagement. Ceci est très similaire à ce qui se passe dans les alliages métalliques où les zones de concentration de contraintes sont bien connues : précipité de seconde phase, joint de grains, ligne de dislocations... A l'échelle de la microstructure, ces matériaux sont désordonnés, et c'est cette notion de désordre qui joue un rôle-clef dans le mécanisme de rupture : les cavités se forment parce que ce désordre existe -joints de grains, dislocations, et précipités de seconde phase dans le cas des alliages métalliques, où les cavités sont de taille micrométrique, et zones de plus faible

5. CONCLUSIONS

ténacité, ou où les liens sont pré-tendus, du fait de la nature amorphe dans les verres. La distance entre hétérogénéités apparaît alors comme le paramètre pilotant la taille des cavités. Or, une étude spatio-temporelle nous a permis de montrer que c'est justement la taille des cavités qui pilote la vitesse macroscopique de la fissure ; on peut alors imaginer contrôler cette vitesse -et par conséquent la durée de vie des échantillons- en jouant sur la microstructure et donc la composition chimique des verres.

Etude post-mortem des surfaces de rupture

Jusqu'à présent nous avons exposé les résultats obtenus grâce au suivi *in-situ* de la propagation d'une fissure. Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence la présence de cavités d'endommagement en avant de la pointe de fissure : ces cavités croissent et coalescent avec le front de fissure principal et permettent ainsi à la fissure d'avancer. Cependant ces expériences ont lieu à la surface libre de l'échantillon, où les conditions mécaniques et chimiques sont différentes du volume. En effet, en volume, les déformations sont planes alors qu'à la surface libre, les contraintes sont localement planes. Dans la majeure partie de l'échantillon, on est donc en déformation plane. Malheureusement, il n'y a aucun moyen expérimental qui nous permette de sonder en temps réel ce qui se passe dans le volume, les techniques actuelles ne permettant pas d'accéder à des échelles aussi fines. Le seul moyen dont nous disposons donc est l'étude post-mortem des surfaces de rupture.

Les surfaces de rupture des matériaux hétérogènes ont été l'objet de nombreuses études ces vingt dernières années. Elles possèdent des propriétés auto-affines que l'on peut caractériser en calculant leur exposant de rugosité, ξ . Cet exposant est très proche de 0.8 dans de nombreux matériaux (verre, bois, céramiques, métaux...) et pour des modes de rupture différents : corrosion sous contrainte, rupture dynamique, fatigue...[41, 4] Cet exposé est supposé être universel. Plus récemment, un autre exposant de rugosité proche de 0.5 a pu être observé dans le verre et dans les métaux[12]. La seule différence entre ces deux matériaux réside dans les échelles : la longueur de coupure entre les régimes 0.5 et 0.8 ainsi que la longueur de corrélation, au dessus de laquelle le régime auto-affine n'est plus observable, sont de trois ordres de grandeur plus faible dans le cas du verre. Dans le cas des alliages métalliques, la longueur de coupure a pu être reliée à la taille des cavités à coalescence [6]. Peut on invoquer un tel scénario dans le cas du verre ?

La figure 1 représente trois images AFM de $1\mu m \times 1\mu m$ qui ont été prises dans des zones où la vitesse de la fissure est connue : sur la première image la vitesse est de $1.5 \cdot 10^{-8} m/s$, sur la seconde $1.5 \cdot 10^{-10} m/s$, sur la troisième $7 \cdot 10^{-11} m/s$. Ces images sont différentes : les structures semblent plus fines sur la première image. Pour quantifier ces différences nous pouvons analyser leurs propriétés auto-affines.

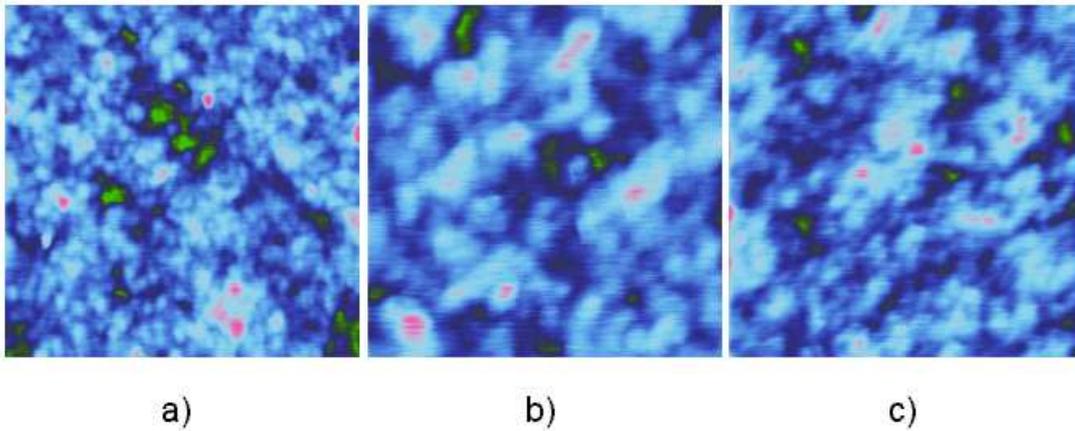


FIG. 1 – Images de $1\mu m \times 1\mu m$ de la surface de rupture. Ces trois images correspondent à des zones où la vitesse de la fissure était de $1.5.10^{-8}m/s$ (a), $1.5.10^{-10}m/s$ (b) et $7.10^{-11}m/s$ (c).

Pour cela, nous devons définir le meilleur outil possible pour calculer les exposants de rugosité, et les longueurs de coupure et de corrélation : c'est ce que nous verrons dans la première partie de ce chapitre. Puis il faut mettre au point une méthodologie expérimentale afin d'avoir des données reproductibles et fiables : cette démarche sera expliquée dans la seconde partie. Enfin, nous analyserons les résultats obtenus et nous les discuterons.

1 Détermination de la méthode de calcul de l'exposant rugosité

Il existe de nombreuses méthodes pour calculer un exposant de rugosité. Ces méthodes sont plus ou moins appropriées et il est important de déterminer au cas par cas la plus efficace. Nous allons très brièvement passer ces différentes méthodes en revue et justifier le choix de l'une d'entre elle.

1.1 Les différentes méthodes

La méthode des îlots Cette méthode a été utilisée par B. Mandelbrot et ses collaborateurs pour mettre en évidence le caractère auto-affine des surfaces de rupture d'acier [41]. Elle consiste à recouvrir la surface de rupture d'un dépôt (de Nickel par exemple). Des coupes successives sont alors effectuées, et polies : des îlots d'acier se forment alors au milieu d'un océan de nickel. Il est alors possible de calculer l'exposant de rugosité en mesurant le périmètre des îlots dans les différentes coupes. Cette méthode ne peut donc pas s'appliquer au verre, mais pourrait néanmoins être mise en oeuvre numériquement sur

1. DÉTERMINATION DE LA MÉTHODE DE CALCUL DE L'EXPOSANT RUGOSITÉ

les images AFM de la surface de rupture. Nous avons cependant privilégié les méthodes de calcul d'exposant de rugosité à partir des profils.

Les méthodes qui suivent sont utilisées à partir des images AFM des surfaces de rupture. Chaque image est constituée de profils qui sont les lignes de balayage de l'AFM : les exposants de rugosité seront calculés le long de ces profils. Dans ce qui suit, x sera la position le long du profil et $z(x)$ la hauteur correspondante. On utilisera la notation suivante :

$$\langle f \rangle_{y \in [x; x+r]} = \frac{1}{r} \sum_{y=x}^{x+r} f(y) \quad (1)$$

et

$$\langle f \rangle_x = \frac{1}{N} \sum_{x=1}^N f(x). \quad (2)$$

La densité spectrale de puissance La densité spectrale de puissance d'une image est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation, σ de chacun des profils contenus dans l'image.

$$\sigma(r) = \langle z(x+r)z(x) \rangle - \langle z(x+r) \rangle \langle z(x) \rangle. \quad (3)$$

Si le profil est auto-affine, la densité spectrale de puissance vérifie alors la relation suivante :

$$S(f) \propto f^{-1-2\zeta}. \quad (4)$$

Le principal inconvénient de cette méthode est d'être sensible à la taille finie du signal [56]. Nos images sont constituées de profils de 512 points, et il est donc impossible de s'affranchir de ces effets de taille finie. C'est pourquoi nous l'avons également écartée.

Zmax Au cours de sa thèse B. Nghiêm[47] a utilisé cette mesure pour calculer les exposants de rugosité sur une surface de fracture de verre. On définit $zmax(r)$ comme suit :

$$zmax(r) = \langle zmax(r, x) \rangle_x \quad (5)$$

où :

$$zmax(r, x) = \max_{y \in [x, x+r]} (z(y)) - \min_{y \in [x, x+r]} (z(y)) \quad (6)$$

C'est donc la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale dans une fenêtre de taille variable r et moyennée pour toutes les origines possibles x de la fenêtre. Cette grandeur est proportionnelle à r^ζ . Nous n'avons aucune raison d'écarter *a priori* cette méthode, si ce n'est que la longueur de corrélation n'est pas aisée à déterminer, car au dessus de la longueur de corrélation, la courbe $zmax(r)$ ne sature pas mais croît comme le logarithme de r .

L'écart type Une méthode très proche de la précédente consiste à calculer l'écart-type de $z(x)$ au sein d'une fenêtre de taille r . L'écart type, que nous noterons $std(r)$ dans ce qui suit, est alors proportionnel à r^ζ . Nous avons également retenu cette méthode.

$$std(r) = \langle std(r, x) \rangle_x \quad (7)$$

$$std(r, x) = \left(\langle (z - \langle z \rangle_{y \in [x, x+r]})^2 \rangle_{y \in [x, x+r]} \right)^{1/2} \quad (8)$$

La dénivellation typique La dénivellation typique dh est donnée par la formule :

$$dh(r) = \langle (z(x+r) - z(x))^2 \rangle_x^{1/2} \quad (9)$$

Cette grandeur est également proportionnelle à r^ζ . Cette méthode a également été retenue

Les ondelettes L'analyse par ondelettes a été introduite au début des années 1980. Elle permet de faire apparaître simultanément des informations temporelles (localisation dans le temps, durée) et fréquentielles d'un signal, contrairement à la transformée de Fourier qui ne donne aucune information temporelle. Le principe de la transformée en ondelettes est de convoluer le signal avec une ondelette-mère, qui est une fonction connue. il est alors possible de calculer le coefficient d'ondelette $A(\omega, x)$ Dans ce cas il y a une relation entre l'amplitude moyenne du coefficient d'ondelette, $\langle A(\omega, x) \rangle_x$ et la largeur de l'ondelette, ω :

$$\langle A(\omega, x) \rangle_x \propto \omega^{1+2\zeta} \quad (10)$$

Nous avons également retenu cette méthode.

La "dfa" La dfa ou "detrended fluctuations analysis" consiste à regarder les fluctuations de la hauteur dans une fenêtre de taille r par rapport à la tendance moyenne de la hauteur dans cette fenêtre. Pour la calculer, il faut donc dans un premier temps déterminer la droite qui ajuste au mieux la hauteur dans la fenêtre, puis calculer l'écart type des fluctuations de hauteurs par rapport à cette droite. Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir des problèmes de dérive. La grandeur $dfa(r)$ est proportionnelle à r^ζ .

1.2 Détermination de la meilleure méthode

Nous avons donc retenu plusieurs façon de calculer les exposants de rugosité :

- z_{max}
- l'écart type, std
- la dénivellation typique, dh
- les ondelettes, A
- la dfa.

1. DÉTERMINATION DE LA MÉTHODE DE CALCUL DE L'EXPOSANT RUGOSITÉ

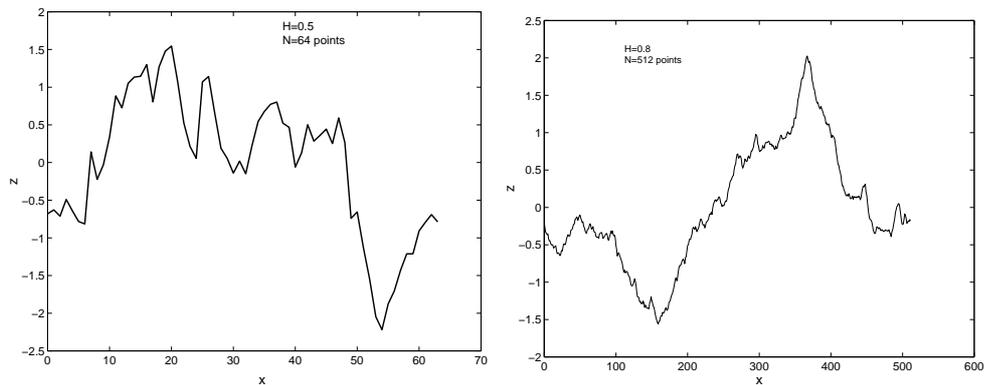


FIG. 2 – Profil auto-affine de 64 points : l'exposant de rugosité vaut 0.5 (à gauche) et profil auto-affine de 512 points : l'exposant de rugosité vaut 0.8 (à droite)

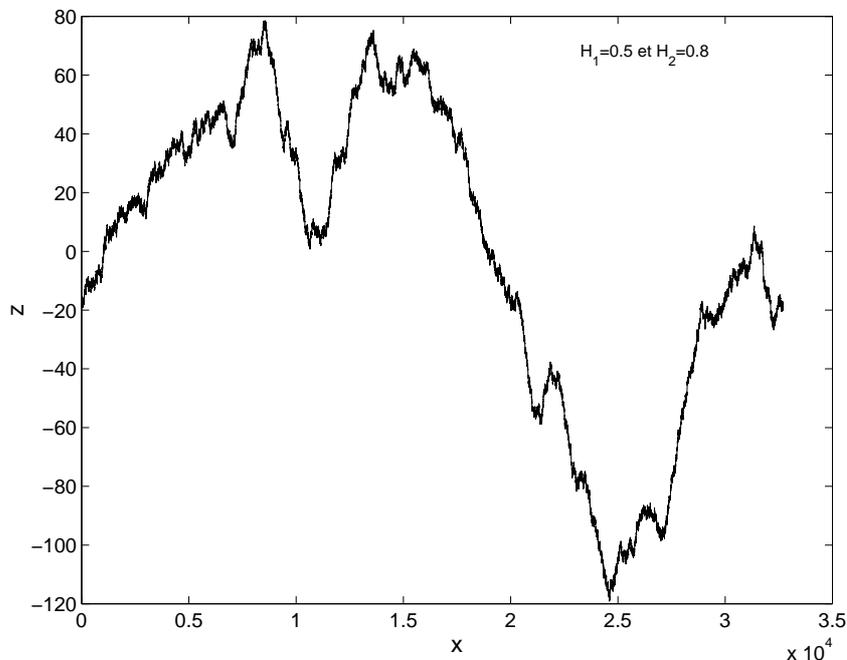


FIG. 3 – Profil de 64×511 , i.e. 32704 points construits à partir des deux profils précédents : l'exposant de rugosité est de 0.5 à petite échelle (< 64 nm), et de 0.8 à grande échelle

Nous nous attendions *a priori* à trouver des résultats similaires à ceux de B. Nghiêm au cours de sa thèse [47], c'est à dire un exposant 0.5 jusqu'à une dizaine de nanomètres, puis un exposant 0.8 jusqu'à une centaine de nanomètres. Nous avons donc simulé un premier profil de 64 pixels de rugosité 0.5, un deuxième de 512 points de rugosité 0.8 (cf. figure 2) et enfin un troisième construit à partir des deux premiers de telle sorte qu'à petite échelle l'exposant soit 0.5 et à grande échelle 0.8 (cf figure 3). Pour construire ce dernier profil, nous sommes partis du profil de rugosité 0.8 et entre chacun des 512 points,

ETUDE POST-MORTEM DES SURFACES DE RUPTURE

nous avons intercalé un profil de 64 points de rugosité 0.5, de telle sorte que le dernier point du profil d'exposant 0.5 corresponde au point du profil d'exposant 0.8. Le profil ainsi obtenu présente donc un exposant de rugosité égal à 0.5 en dessous de 64 pixels, et un exposant 0.8 entre 64 et 512 pixels.

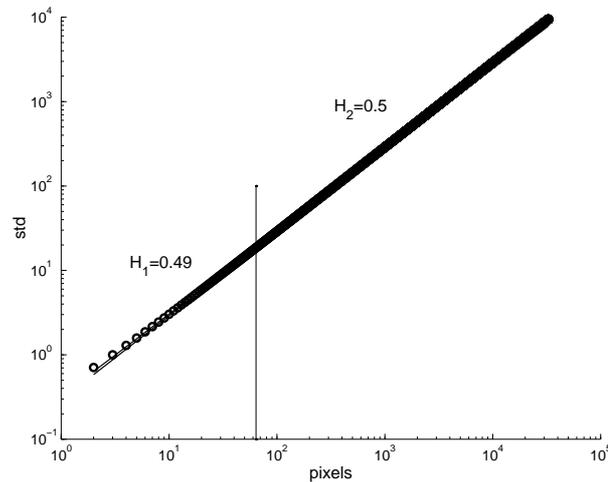


FIG. 4 – Evolution de l'écart type en fonction de la taille de la fenêtre

Pour vérifier que notre profil test est bien construit, nous avons fait les tests suivants :

- nous avons pris un point tout les 64 points et vérifié que l'exposant était 0.8. C'est bien le cas : nous trouvons 0.78 par dfa et 0.73 par ondelette.
- nous avons pris les 511 profils d'exposant 0.5 et avons vérifié que l'on retrouvait la bonne valeur de l'exposant. Là encore c'est bien le cas (0.53 par dfa et 0.48 par ondelettes)
- nous avons tiré au hasard 64 profils de taille 64 et avons vérifié que l'exposant de rugosité est de 0.5 : nous avons obtenu 0.54 par dfa et 0.48 par ondelette.

Nous avons alors calculé les exposants de rugosité sur l'ensemble du profil de 32704 points. Les résultats sont présentés figures 4, 5, 6 : la courbe de gauche est la courbe calculée directement, et celle de droite est sa dérivée. Toutes les méthodes trouvent deux exposants de rugosité sauf l'écart type qui ne trouve que 0.5. Cette méthode est donc rejetée d'emblée. La longueur de coupure entre les deux régimes se trouve pas construction à 64 pixels et est représentée par un trait vertical sur toutes les courbes. On voit donc que seul le calcul de la dénivellation typique permet de l'estimer correctement : toutes les autres méthodes (ondelettes, dfa, et zmax) la surestiment. De plus, la courbe obtenue en calculant la dénivellation typique est la seule où la longueur de corrélation est également exacte. Par contre il est intéressant de voir que dans tous les cas la longueur de coupure correspond à un minimum sur la dérivée, ce qui peut être un moyen de déterminer plus précisément la longueur de coupure.

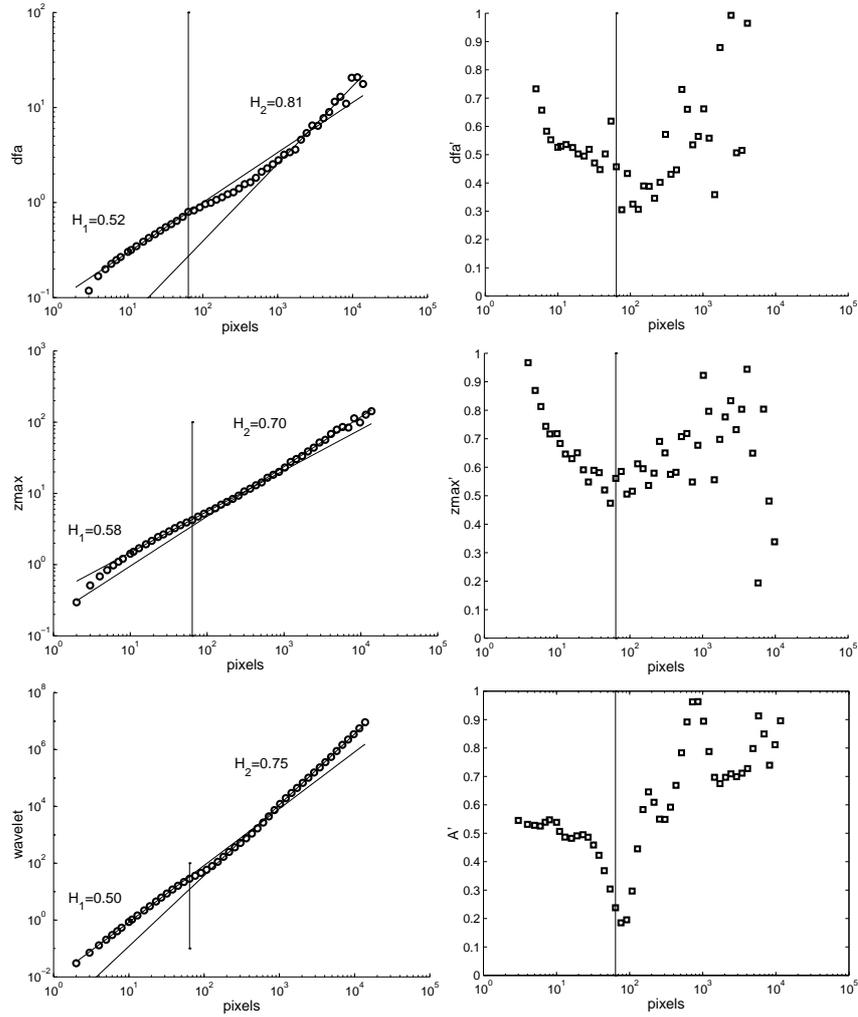


FIG. 5 – Evolution de la dfa (en haut), de z_{\max} (au milieu) et du coefficient d'ondelettes (en bas) en fonction de la taille de fenêtre : ces trois méthodes surestiment la longueur de coupure indiquée par la ligne verticale. À droite sont représentées les dérivées de ces courbes : la longueur de coupure correspond à un minimum de la dérivée.

Nous avons donc choisi de calculer l'exposant de rugosité en représentant la dénivellation typique en fonction de la taille de la fenêtre d'observation, et si besoin est de vérifier avec les autres méthodes.

2 Méthodologie

Une fois la méthode déterminée, il nous faut trouver la meilleure procédure expérimentale pour obtenir des résultats fiables et reproductibles. En effet, nous voulons voir l'influence de la vitesse de propagation de la fissure sur les exposants de rugosité des surfaces de rupture. Il faut donc nous assurer de pouvoir retrouver sur les surfaces post-

ETUDE POST-MORTEM DES SURFACES DE RUPTURE

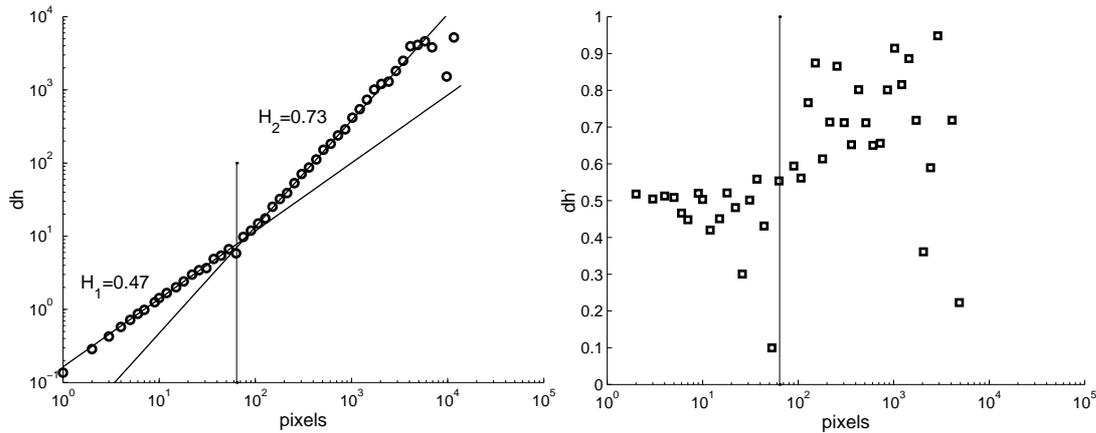


FIG. 6 – Evolution de la dénivellation typique en fonction de la taille de fenêtre. La longueur de coupure est correcte, la longueur de corrélation également.

mortem les zones correspondant à une vitesse donnée. Pour cela, nous augmentons puis rediminuons, et réaugmentons la contrainte à la fin de chaque zone de vitesse connue. Cela nous permet de marquer la surface de rupture d'une ligne d'arrêt : ces lignes nous serviront de repères sur la surface de rupture. En connaissant l'historique de la fissure, et en nous repérant grâce aux lignes d'arrêt, nous pouvons retrouver les zones où la vitesse était connue à la surface de l'échantillon.

Lorsqu'on marque la surface de rupture en jouant sur la contrainte, on crée donc des lignes d'arrêt. Plaçons nous dans l'hypothèse où la ligne d'arrêt est en relief : il y a un risque réel de confondre la zone que l'on veut étudier avec la montée qui correspond, quant à elle, à l'augmentation de la contrainte. Ce risque est d'autant plus important si elles ont une taille similaire. Il faut donc attendre qu'à chaque vitesse, la fissure se soit propagée sur une distance suffisamment longue (une dizaine de micromètres au moins idéalement) pour que la zone à vitesse constante soit grande devant la zone appartenant à une ligne d'arrêt. Dix micromètres semblent une distance très courte, mais pour une fissure qui se propage à 10^{-11} m/s, cela représente 1 million de secondes soit 11 jours et demi !

Une autre raison qui nous pousse à avoir des zones à vitesse constante de cette taille est que nous avons décidé pour avoir un maximum de points possibles sur nos courbes d'analyser simultanément des images concentriques de 250 nm, 500 nm, 1000 nm, 2000 nm et 4000 nm de côté. Pour chaque image, la dénivellation typique est calculée en fonction de la taille de la fenêtre. Les courbes sont alors tracées sur le même graphique, ce qui nous permet de vérifier qu'il n'y a pas d'aberration (cf. figure 7a)). L'écart moyen entre deux courbes successives ⁸ est calculé sur un intervalle de taille de fenêtre commun aux deux

⁸Par "courbes successives", on entend des courbes correspondant à des images dont l'une est deux fois plus grande que l'autre, i.e. la courbe correspondant à l'image de 250 nm de côté et celle correspondant à l'image de 500 nm de côté, par exemple.

courbes, en excluant les premiers et derniers points de chaque courbe. La deuxième courbe est alors recalée sur la première. Cette procédure est appliquée à toutes les courbes. Ainsi ces courbes se superposent pour former une courbe maîtresse (cf. figure 7b)).

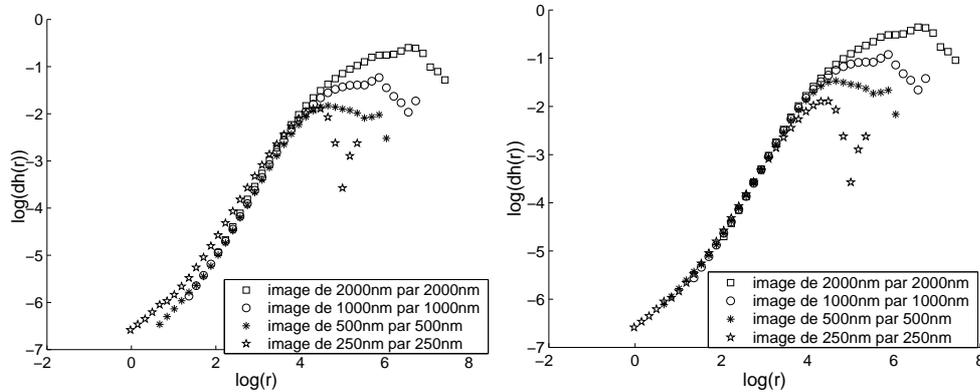


FIG. 7 – Evolution de la dénivellation typique en fonction de la taille de la fenêtre pour des images AFM allant de 250 nm de côté à 2000 nm de côté : en a) les courbes brutes, en b) les courbes redressées.

Puis on calcule la courbe moyenne qui ajuste au mieux cette série de courbe : pour cela, on ne prend pas en compte les premiers et derniers points de chaque courbe. C'est à partir de cette courbe que seront calculé les exposants de rugosité. Il est néanmoins important de signaler que dans tous les cas, la courbe moyenne est comparée à l'ensemble des courbes redressée pour vérifier qu'il n'y a pas d'artefact expérimental, qui viennent modifier les exposants de rugosité. Nous nous sommes en effet rendu compte que lorsque la pointe AFM s'use, ce qui est assez fréquent car les images de surfaces de rupture sont effectuées en mode contact, cela se voit sur les courbes correspondant aux images de 250 et 500 nanomètres de côté : les premiers points ne sont plus fiables. La figure 8 en est un exemple typique : les premiers points de la courbe correspondant à l'image de 250 nanomètres de côté ne s'alignent pas avec tous les autres points. Cela pourrait nous laisser penser à l'existence d'un régime différent à cette échelle. Ce genre de "non correspondance" se manifeste systématiquement sur des images faites avec une pointe usée, ce qui nous permet de conclure à un artefact expérimental. Cela nous permet également d'estimer notre résolution expérimentale qui est donc égale à 5 nm.

3 Résultats

Nous avons donc défini une méthode et un protocole expérimental nous permettant de calculer les exposants de rugosité de nos surfaces de rupture. Tous les résultats obtenus ci-dessous ont été obtenus pour des verres de Silice pure amorphe. Nous voulions voir si les surfaces de rupture de ces échantillons étaient auto-affines et quels exposants de rugosité il était possible de mesurer dans ce cas.

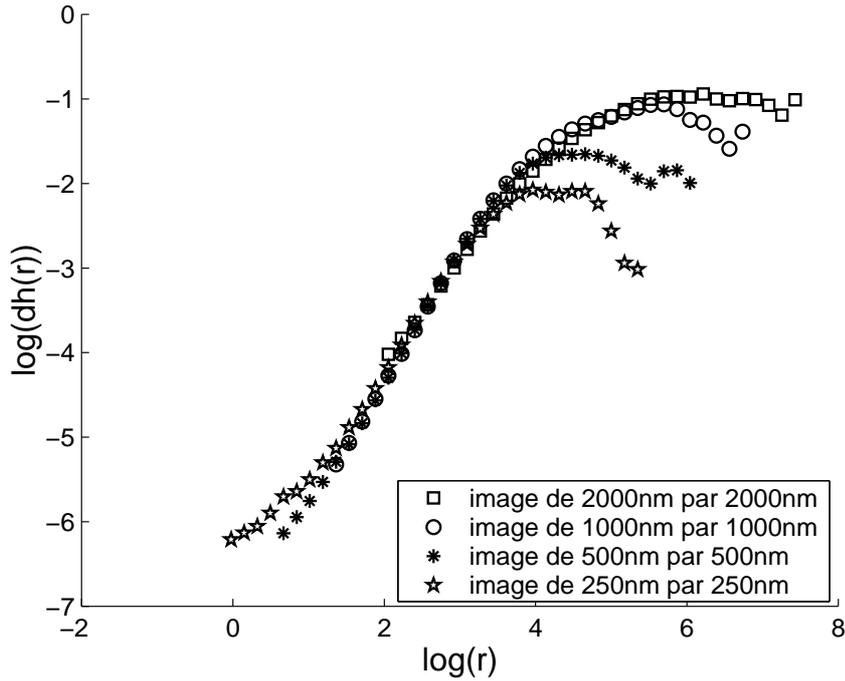


FIG. 8 – Série de courbes obtenues à partir d’images prises avec une pointe légèrement usée : on voit que les premiers points de la courbe correspondant à l’image de 250 nm ne s’alignent pas avec les autres.

La première question que nous nous sommes posée était de savoir si l’endroit où l’exposant de rugosité était calculé avait une importance ou non. Pour cela, nous avons réalisé la série d’expériences suivantes : dans une zone donnée et suffisamment large, nous avons pris des séries d’images à X constant, et Y valant 0, 25, 50, 100 et 200 nanomètres (X étant la direction de propagation de la fissure et Y la direction perpendiculaire à la propagation mais dans le plan de la fissure, cf. figure 9).

Ces images ont été prises dans une zone où la vitesse de la fissure était de $1.5 \cdot 10^{-10} m/s$. La figure 10 représente les résultats obtenus pour les différentes valeurs de Y : le premier résultat important est qu’il n’y a pas de régime auto affine correspondant à un exposant 0.5 à cet endroit. Seul l’exposant 0.75 ± 0.05 est observé : la pente plus faible au début des courbes, et observée jusqu’à 5 nm au plus, correspond à la limite de résolution de notre AFM.

La longueur de corrélation ξ est déterminée comme étant la fin du régime correspondant à un exposant de rugosité 0.75 ± 0.05 , *i.e.* la longueur à partir de laquelle la courbe $dh(r)$ commence à saturer. D’un point de vue pratique, nous avons regardé l’intersection entre le régime auto affine et la saturation. L’évolution de la longueur de corrélation en fonction de Y est représentée figure 11. ξ est indépendant de Y , excepté au voisinage de la surface libre ($Y=0$) dans une fine épaisseur micrométrique. Nous assimilons cette zone avec la bande localisée à la surface où l’approximation déformation plane n’est plus valide.

Nous nous sommes ensuite intéressé à l’évolution de la dénivellation typique en fonction

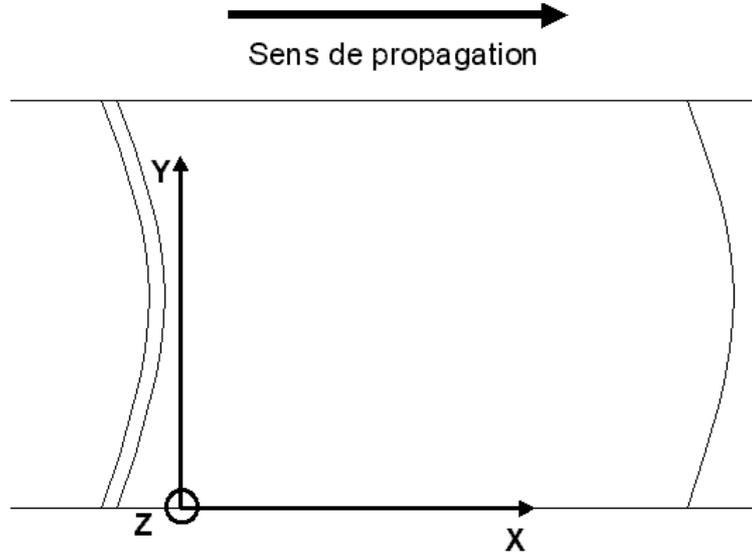


FIG. 9 – Schéma représentant une surface de rupture : les courbes schématisent les lignes d'arrêt, l'axe des X est parallèle à la direction de propagation de la fissure, l'axe des Y est perpendiculaire à la direction de propagation mais dans le plan de la fissure, et l'axe des Z est hors plan.

de la distance au début de la zone de vitesse $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$. En d'autres termes, nous avons réalisés des séries d'images AFM à Y constant et X valant 2, 10, 20, 40, 80 et $130 \mu\text{m}$. Nous avons alors obtenus des courbes $dh(r)$ présentant un exposant de rugosité égal à 0.75 ± 0.05 (là encore, nous n'avons pas observé d'exposant 0.5). Nous avons alors déterminé la longueur de corrélation ξ définie comme la fin du régime 0.75 ± 0.05 . La figure 12 représente l'évolution de la longueur de corrélation ainsi définie en fonction de X.

La longueur de corrélation est donc constante lorsque X varie, ce qui sous entend que la vitesse est probablement constante tout au long de la zone. Au sein d'une zone à vitesse constante, l'endroit où est réalisée une série d'image AFM ne joue donc pas un rôle prépondérant tant que ces images ne sont pas prises à l'extrême bord de la surface libre.

Ces expériences vont, de plus, nous permettre d'estimer un intervalle de confiance pour les différentes valeurs de la longueur de corrélation. L'écart-type a donc été calculé et vaut $\sigma = 7 \text{ nm}$. En supposant les fluctuations gaussiennes, on en déduit que $\xi = 79 \pm 21 \text{ nm}$ avec un intervalle de confiance de 99%. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette barre d'erreur est la même quelle que soit la vitesse de propagation de la fissure.

Nous avons alors étudié l'évolution de la courbe $dh(r)$ en fonction de la vitesse, v , de propagation de la fissure. Nous avons pu étudier les vitesses de propagation suivantes : $6 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $7 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $1.5 \cdot 10^{-8}$, $1.6 \cdot 10^{-9}$, $1.5 \cdot 10^{-10}$, $7.5 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$. Quelle que soit la vitesse, nous observons un seul exposant de rugosité égal à 0.75 ± 0.05 . L'évolution de

ETUDE POST-MORTEM DES SURFACES DE RUPTURE

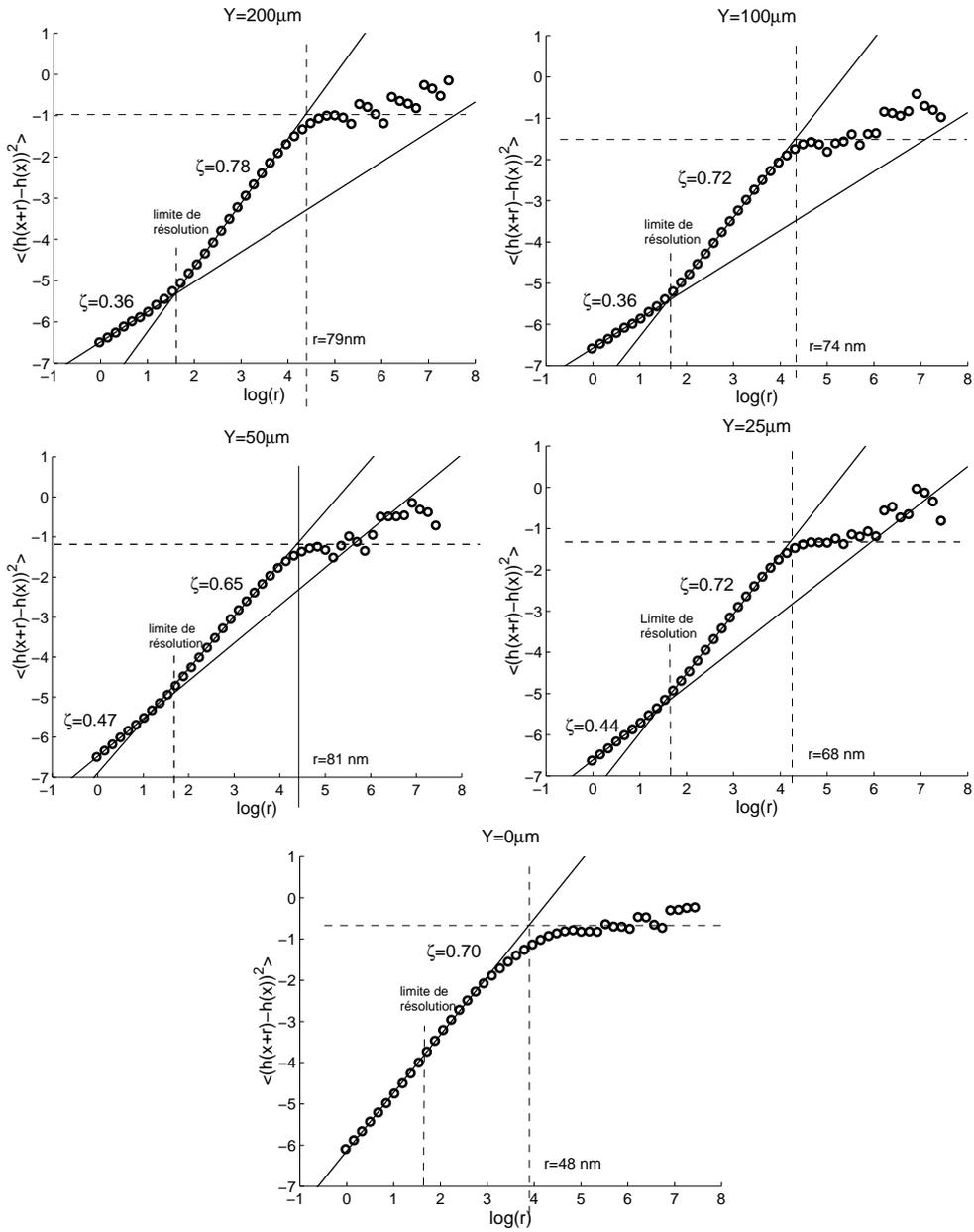


FIG. 10 – Les différents courbes obtenues en traçant l'évolution de la dénivellation typique en fonction de la taille de la fenêtre pour Y valant $200\mu m$, $100\mu m$, $50\mu m$, $25\mu m$ et $0\mu m$ ($Y=0$ correspond à la surface libre de l'échantillon, et plus Y augmente, plus on se rapproche du centre de l'échantillon). Dans cette zone, la vitesse de la fissure était de $1.5.10^{-10}m/s$.

la longueur de corrélation avec la vitesse de propagation de la fissure est représentée figure 13. Les barres d'erreurs n'ont pas pu être calculées pour tous les points faute de statistiques suffisantes, mais on peut cependant supposer qu'elles sont du même ordre de

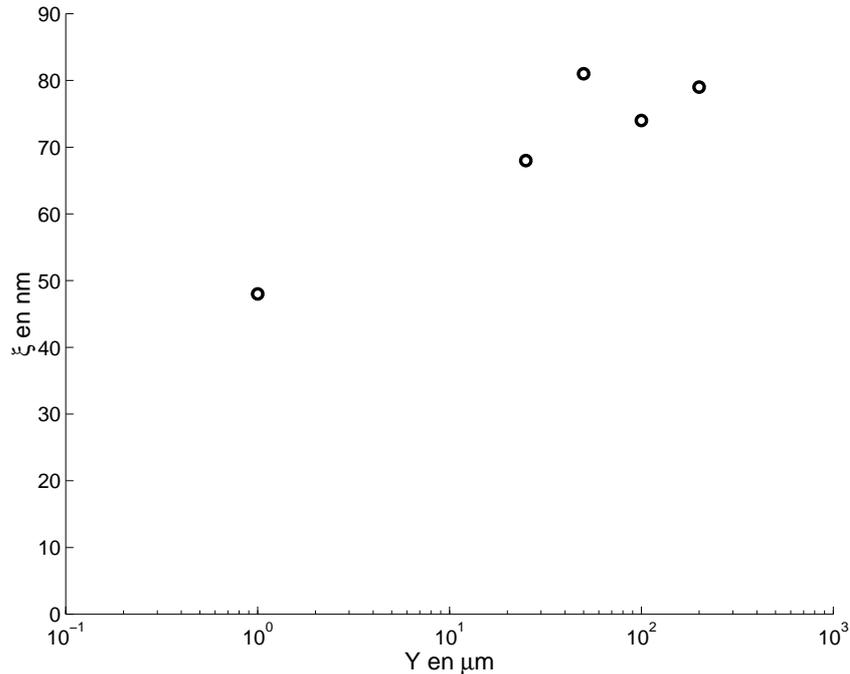


FIG. 11 – Evolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la position Y (Y=0 correspond à la surface libre de l'échantillon, et plus Y est grand, plus on se rapproche du centre de l'échantillon). Dans cette zone, la vitesse de la fissure était de $1.5 \cdot 10^{-10}$ m/s.

grandeur que celle calculée pour $v = 1.5 \cdot 10^{-10}$ m/s. La longueur de corrélation semble donc décroître comme le logarithme de la vitesse. Or nous avons vu dans le chapitre précédent que la taille de la zone non linéaire élastique évoluait également comme le logarithme de la vitesse. Il est donc possible de relier la taille de la zone non linéaire élastique à la longueur de corrélation⁹. Ce résultat peut se comprendre de la manière suivante : la morphologie de la surface de rupture est liée à l'existence d'une zone de process en pointe de fissure. Hors de la zone de process, le matériau est purement linéaire élastique. Or dans ce cas, on s'attend à une rugosité logarithmique, c'est-à-dire que la surface de fracture n'est pas auto-affine. Par contre, dans la zone de process, l'élasticité linéaire n'est plus respectée, et il est possible d'obtenir une surface auto-affine. La longueur de corrélation doit donc varier comme la taille de la zone de process.

L'absence d'exposant de rugosité égal à 0.5 sur nos courbes nous indique que, s'il existe, la longueur de coupure entre les deux régimes se situe en dessous de notre résolution expérimentale, *i.e.* 5 nm. Or E. Bouchaud et F. Paun [4] ont émis le scénario suivant : quel que soit le matériau hétérogène, les fissures se propagent par nucléation, croissance, et

⁹Il est à noter que la longueur de corrélation telle que nous la déterminons est proportionnelle à la longueur de corrélation 'absolue' qui est quant à elle déterminée en calculant la corrélation entre profils. Nous ne connaissons cependant pas le coefficient de proportionnalité entre ces longueurs et ne pouvons donc pas en tirer d'information quantitative

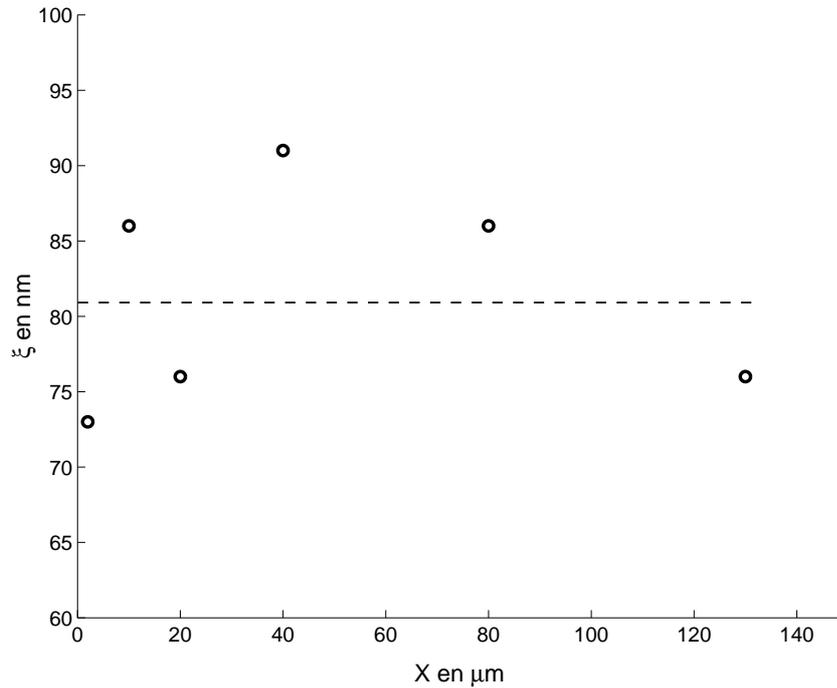


FIG. 12 – Evolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la position X ($X=0$ correspond au début de la zone de vitesse égale à $1.5 \cdot 10^{-10} \text{m/s}$). La droite en pointillé correspond à un ajustement linéaire des points.

coalescence de cavités ou de micro-fissures en avant de la pointe de fissure. Ils proposent alors que la longueur de coupure entre les deux régimes auto-affines soit la taille des cavités (ou micro-fissures) à coalescence. Les cavités que nous avons observées dans la silice pure amorphe font une centaine de nanomètres lors de la coalescence pour une fissure se propageant à $3 \cdot 10^{-11} \text{m/s}$ (cf. chapitre précédent). Dans ce cas, nous devrions observer un exposant 0.5 sur les courbes correspondant au plus faibles vitesses. Or il n'en est rien. D'un autre côté, les surfaces de rupture obtenues grâce aux simulations en Dynamique Moléculaire ne présentent qu'un régime auto affine, caractérisé par un exposant de rugosité égal à 0.5 [54]. On peut alors émettre l'hypothèse suivante : l'exposant 0.5 correspond donc aux cavités originelles (de taille inférieure au nanomètre), et l'exposant 0.8 à la croissance des cavités ainsi qu'à la fissure principale.

4 Conclusions

Nous avons donc déterminé que la mesure de la dénivellation typique était la méthode adéquate pour mesurer les exposants de rugosité sur un profil simulé comportant deux exposants de rugosité. C'est la seule méthode qui permet de retrouver les deux exposants, ainsi que des valeurs correctes pour les longueurs de coupure et de corrélation. L'existence d'une épaisseur de peau au voisinage de la surface libre de l'échantillon a pu être mise en

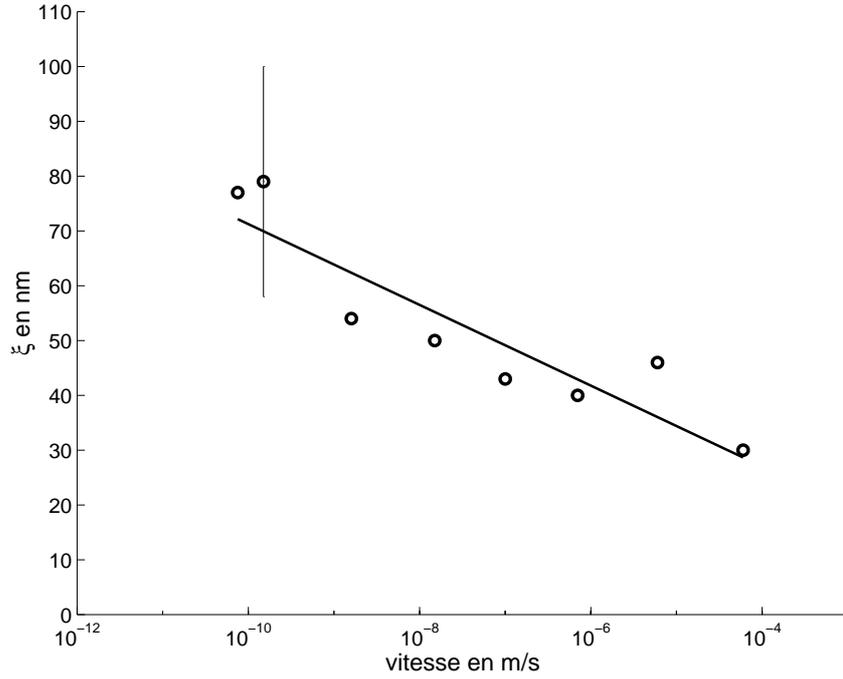


FIG. 13 – Evolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la vitesse de la fissure.

évidence. Dans cette zone, la longueur de corrélation est plus faible que dans le volume. Ceci est probablement à relier aux conditions mécaniques : en volume, les déformations sont planes, alors qu'à la surface libre de l'échantillon ce n'est plus le cas, et les contraintes sont localement planes.

Un seul régime auto-affine (correspondant à l'exposant de rugosité 0.75 ± 0.05) a pu être observé quelque soit la vitesse de propagation mais la longueur de corrélation décroît quand la vitesse augmente. Cette évolution est identique à celle de la taille de la zone non linéaire élastique qui précède la fissure lors de la propagation (cf. chapitre précédent). Cela suggère fortement un lien entre ces deux grandeurs.

Si elle existe, la longueur de coupure entre les deux régimes auto affines (correspondant aux exposants de rugosité 0.5 et 0.8) est en dessous de la résolution de notre AFM. Cela veut dire que cette longueur de coupure est en dessous de 5 nanomètres. En outre, les simulations en Dynamique Moléculaire prédisent un seul exposant de rugosité égal à 0.5. On peut alors émettre l'hypothèse que cet exposant correspond aux cavités "originelles" telles qu'elles sont observées dans les simulations, mais que la croissance des cavités corresponde quant à elle à un exposant 0.8.

ETUDE POST-MORTEM DES SURFACES DE RUPTURE

Conclusions Générales et Perspectives

Nous avons mis au point un dispositif expérimental basé sur la microscopie à force atomique qui nous permet de suivre en temps réel la propagation de fissures en corrosion sous contrainte dans le verre, et d'observer post-mortem les surfaces de rupture. Grâce à ce dispositif expérimental, nous avons pu mettre en évidence, pour la première fois de manière expérimentale, le caractère nano-ductile d'un verre. Nous avons suivi *in-situ* la propagation d'une fissure, et avons pu montrer qu'elle avançait grâce à la nucléation, la croissance et la coalescence de cavités d'endommagement nanométriques. Ces cavités modifient le champ de déplacement au voisinage de la pointe de fissure : un écart à l'élasticité linéaire est observé dans la zone où se trouvent ces cavités. C'est la première mesure quantitative de la taille de la zone de process.

Ce verre a été partiellement dévitrifié et nous avons pu montrer que les inclusions cristallines ainsi créées avaient des conséquences sur la ténacité du verre : ces inclusions semblent en effet induire localement des modes mixtes qui augmentent donc la ténacité du verre partiellement dévitrifié en comparaison avec celle du verre non dévitrifié. Dans ces échantillons dévitrifiés, nous avons retrouvé le même mécanisme de propagation de la fissure : la fissure se propage grâce à la nucléation, la croissance et la coalescence de cavités d'endommagement.

Nous nous sommes alors demandé si ce comportement était inhérent à la nature amorphe du verre, ou s'il était dû à la complexité de la composition chimique du verre. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier des verres aussi simples que possible : les verres de silice pure amorphe. Nous avons étudié ce verre de manière plus quantitative que les précédents. Nous avons là encore mis en évidence un comportement ductile à l'échelle nanométrique, *i.e.* à l'échelle de la microstructure. La cinétique des cavités en avant de la pointe de fissure a été étudiée et nous avons pu montrer que la vitesse de croissance de la cavité était trois fois plus grande que celle du front de fissure principal. Cela se rapproche de ce qui est observé dans le cas d'une rupture ductile, où la pointe de fissure s'émousse : la pointe de fissure est alors immobile et ce sont les cavités qui la rejoignent, ce qui permet à la fissure d'avancer. De plus, à l'échelle de la microstructure, la vitesse du front de fissure principal est un ordre de grandeur inférieure à celle mesurée à plus grande échelle. En d'autres termes, c'est la taille des cavités à coalescence et la fréquence de ces coalescences qui pilote la vitesse de propagation de la fissure à l'échelle macroscopique. On peut, en outre, imaginer contrôler cette vitesse macroscopique -et par conséquent la durée de vie des échantillons- en jouant sur la microstructure et donc la composition chimique

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

des verres.

Nous avons également étudié l'influence de la vitesse de propagation de la fissure sur la zone non linéaire élastique observée en pointe de fissure. Lorsque la vitesse, et donc le facteur d'intensité des contraintes, diminuent, la taille de la zone non linéaire élastique augmente, ce qui est contraire à ce qui se passe dans les alliages métalliques.

Des échantillons de verres binaires SiO_2/Na_2O ont également été étudiés afin de voir l'influence des alcalins sur la propagation de la fissure. Malheureusement, il s'est avéré impossible de suivre une fissure in-situ car du silicate de sodium se forme en pointe de fissure, masquant complètement les mécanismes pouvant intervenir à cet endroit. Cela laisse néanmoins présager d'un enrichissement en sodium des surfaces de rupture, car le silicate de sodium ne se forme pas à la surface libre de l'échantillon. Il a cependant été impossible de conclure de manière formelle à ce sujet, car les analyses XPS réalisées ne permettaient pas une résolution suffisamment fine.

Les surfaces de rupture des verres de silice pure amorphe ont été étudiées post-mortem. Pour cela, nous avons d'abord déterminé le meilleur moyen de mesurer l'exposant de rugosité de nos surfaces de rupture. La longueur de corrélation est plus faible au bord qu'au centre de l'échantillon, ce que nous relierions à l'existence d'une épaisseur de peau au voisinage de la surface libre de l'échantillon où les conditions mécaniques sont différentes du centre de l'échantillon. En outre, la longueur de corrélation évolue avec la vitesse de propagation de la fissure : plus la vitesse est faible, plus la longueur de corrélation est grande, ce qui suggère une relation entre la longueur de corrélation et la taille de la zone non linéaire élastique. Les surfaces de rupture de matériaux hétérogènes ont été l'objet de nombreuses études ces vingt dernières années, ce qui a permis de montrer l'existence d'un exposant de rugosité universel et égal à 0.8. Le régime auto-affine correspondant à cet exposant a bien été retrouvé sur nos surfaces de rupture de silice amorphe. Plus récemment, un second régime auto-affine correspondant à un exposant 0.5 a été mis en évidence dans les alliages métalliques, et dans les verres. S'il existe, ce régime est en dessous de notre résolution expérimentale, *i.e.* 5 nm. Le scénario proposé par E. Bouchaud et F. Paun doit donc être affiné dans notre cas, car la taille des cavités à coalescence est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, et si la longueur de coupure entre les deux régimes était la taille des cavités à coalescence, nous devrions observer un régime 0.5. Dans les simulations en Dynamique Moléculaire par contre, le seul exposant de rugosité observé est l'exposant 0.5 et les cavités sont de l'ordre du nanomètre. On peut alors émettre l'hypothèse que cet exposant 0.5 correspond à des cavités "originelles", créées par la contrainte, mais non activées par la corrosion.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes souvent demandé à quel point ce que nous observions en surface était représentatif de ce qui se passe dans le volume de l'échantillon. Réciproquement, nous nous doutons que les phénomènes volumiques ont des conséquences sur la surface. C'est d'ailleurs le cas, par exemple, dans la zone II de la corrosion sous contrainte où la vitesse de propagation de la fissure en surface est probablement limitée par la diffusion d'eau le long des lèvres de la fissure en volume. Laurent Ponson, qui a

commencé sa thèse en 2003, étudie les effets 2D/3D à l'aide des éléments finis pour tenter de répondre à ces questions. Cindy Rountree, qui vient de rejoindre le groupe Fracture en tant que post-doc, va mettre au point un algorithme permettant de faire du FRASTA 3D, à partir d'images AFM de surface de rupture sur des zones qui étaient en vis à vis avant la rupture de l'échantillon. Ceci permettra de mettre directement en évidence l'existence de cavités d'endommagement dans le volume de l'échantillon.

Laurent Ponson étudie également la rupture de matériaux frittés. Il dispose de différents échantillons qui ont des tailles de grains différentes allant de la dizaine de nanomètres à la centaine de micromètres. Ce sont donc des matériaux hétérogènes modèles où la taille de la microstructure est maîtrisée, contrairement aux verres dont la structure reste encore méconnue à moyenne échelle (ie. de 1 à 10 nm). Son objectif est donc de voir le lien entre les hétérogénéités structurales et la fissure. Cela permettra d'appréhender le lien entre rupture et microstructure.

Les résultats présentés ici ont été obtenus pour des fissures se propageant en corrosion sous contrainte ; il y a donc une interaction très forte entre l'eau et la pointe de fissure. La nature de cette interaction reste cependant encore méconnue. Des simulations très récentes en Dynamique Moléculaire essaient de reproduire ce type d'interactions, cependant le nombre de molécules d'eau introduites au sein de l'échantillon est très faible et cela ne peut donc reproduire les conditions expérimentales. Une collaboration entre le groupe Fracture et l'équipe de Nanomécanique du Laboratoire des Verres (Montpellier) va permettre de mettre en évidence l'influence du taux d'humidité sur la taille des cavités à coalescence. Ceci est possible grâce aux chambres à atmosphère contrôlées dont disposeront les deux équipes, et qui leur permettront de faire varier le taux d'humidité de 0 à 80%. Une autre façon de comprendre le rôle de l'eau est d'étudier des ruptures où la corrosion n'intervient pas : c'est le cas des ruptures dynamiques, et c'est l'un des objectifs du groupe.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Annexe A : Détermination du plan moyen sur une image AFM

Lorsqu'on réalise une image AFM, l'échantillon n'est pas toujours exactement parallèle au plan défini par le balayage de la pointe AFM. Chaque ligne obtenue présente donc une pente, ce qui se voit assez nettement sur la figure 4 a), où tous les pixels de droite sont plus sombres que les pixels de gauche. Si l'on veut réaliser un seuillage efficace, c'est à dire obtenir une image binaire où seule la fissure apparaisse, il faut impérativement s'affranchir de ce plan moyen ¹⁰.

A chaque image correspond une matrice $z(i,j)$ de taille $n \times n$, avec $n=256$ dans le cas présent. On définit alors le plan moyen $z_p(i, j) = ai + bj + c$. Les coefficients a , b et c sont définis suivant la méthode des moindres carrés. On cherche donc à minimiser la différence Σ entre la surface réelle et le plan :

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (ai + bj + c - z(i, j))^2 \quad (1)$$

Il faut alors que a et b vérifient le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Sigma}{\partial a} = 0 \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial b} = 0 \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial c} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Ce système se réécrit de la manière suivante :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n 2i(ai + bj + c - z(i, j)) = 0 \\ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n 2j(ai + bj + c - z(i, j)) = 0 \\ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n 2(ai + bj + c - z(i, j)) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

¹⁰Nous n'avons pas tenu compte des effets non-linéaires dus à la course du piézoélectrique qui régit le mouvement de la pointe AFM. Ces effets existent mais nous semblent négligeables pour la détection des contours de la fissure.

ANNEXE A : DÉTERMINATION DU PLAN MOYEN SUR UNE IMAGE AFM

En développant, on obtient les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\sum_{i=1}^n i^2 \right) a + \left(\frac{n^2(n+1)^2}{4} \right) b + \left(\frac{n^2(n+1)}{2} \right) c = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n iz(i, j) \\ \left(\frac{n^2(n+1)^2}{4} \right) a + \left(\sum_{i=1}^n i^2 \right) b + \left(\frac{n^2(n+1)}{2} \right) c = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n iz(i, j) \\ \left(\frac{n^2(n+1)}{2} \right) a + \left(\frac{n^2(n+1)}{2} \right) b + n^2 c = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z(i, j) \end{array} \right. \quad (4)$$

En résolvant ce système linéaire de 3 équations à 3 inconnues, on trouve les valeurs suivantes pour a, b et c :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{12}{n^2(n^2-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n iz(i, j) - \frac{6}{n^2(n^2-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z(i, j) \\ b = \frac{12}{n^2(n^2-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n jz(i, j) - \frac{6}{n^2(n^2-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z(i, j) \\ c = \frac{7n-5}{n^2(n-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z(i, j) - \frac{6}{n^2(n-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (i+j)z(i, j) \end{array} \right. \quad (5)$$

Annexe B : Extraction des contours sur une image AFM

Pour pouvoir appliquer la méthode FRASTA à nos séquences d'images AFM, il faut être capable d'extraire les contours de la fissure une fois qu'elle a traversé la zone d'observation, i.e. la dernière image d'une séquence présentée chapitre 3. Il faut donc pouvoir identifier les pixels appartenant à la fissure. pour cela, une fois qu'on a retiré (cf. annexe A) le plan moyen de l'image étudiée, on va calculer la distribution des niveaux de gris au sein de l'image. Ceci nous permettra de tracer l'histogramme des niveaux de gris, et de déterminer un seuil afin de réaliser une image binaire où tous les pixels ayant un niveau de gris en dessous du seuil seront noirs, et ceux ayant un niveau de gris supérieur seront blancs. La fissure apparaîtra donc en noir, alors que le matériau non fissuré sera blanc. Il sera alors possible d'obtenir les contours de la fissure.

1 Histogramme des niveaux de gris

La seconde étape pour extraire les contours de l'image est d'obtenir l'histogramme des niveaux de gris. Une image de la surface non fissurée devrait correspondre à une répartition des niveaux de gris suivant une gaussienne. On s'attend donc à avoir une superposition de deux gaussiennes, avec un pic correspondant à un niveau de gris sombre pour la fissure, et un pic correspondant à un niveau de gris clair pour le matériau non fissuré (cf figure 1).

Dans le cas idéal de la figure 1, le seuil est aisé à déterminer. Pourtant, si l'on rapproche les deux pics, comme c'est le cas sur la figure 2, ce seuil devient non trivial car les deux pics se superposent.

Des programmes en fortran ont été mis au point pour réaliser l'histogramme des niveaux de gris de la dernière image de la séquence. Un premier programme parcourt la matrice $n \times n$ $z(i,j)$ et recherche la valeur minimale $zmin$ et la valeur maximale $zmax$. Tous les $z(i,j)$ sont donc compris entre ces deux valeurs extrêmes, et l'image est codée sur 256 niveaux de gris. On peut donc définir P_z , le pas de codage, égal à $\frac{zmax-zmin}{255}$. Un second programme parcourt la matrice $z(i,j)$ afin de compter l'occurrence du niveau de gris $n(k)$ égal à $n(k) = zmin + (k - \frac{1}{2})P_z$ où $k \in [1, 255]$. Les pixels vérifiant l'inégalité suivante sont alors comptabilisés :

$$zmin + (k - 1)P_z \leq z(i, j) < zmin + kP_z \quad (1)$$

ANNEXE B : EXTRACTION DES CONTOURS SUR UNE IMAGE AFM

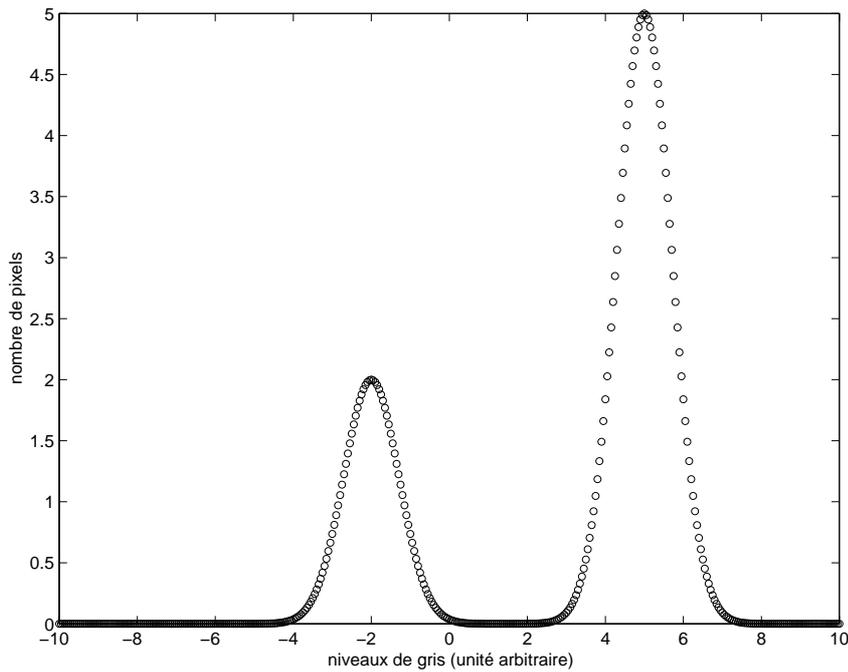


FIG. 1 – histogramme idéal des niveaux de gris dans une image de surface de verre présentant une fissure

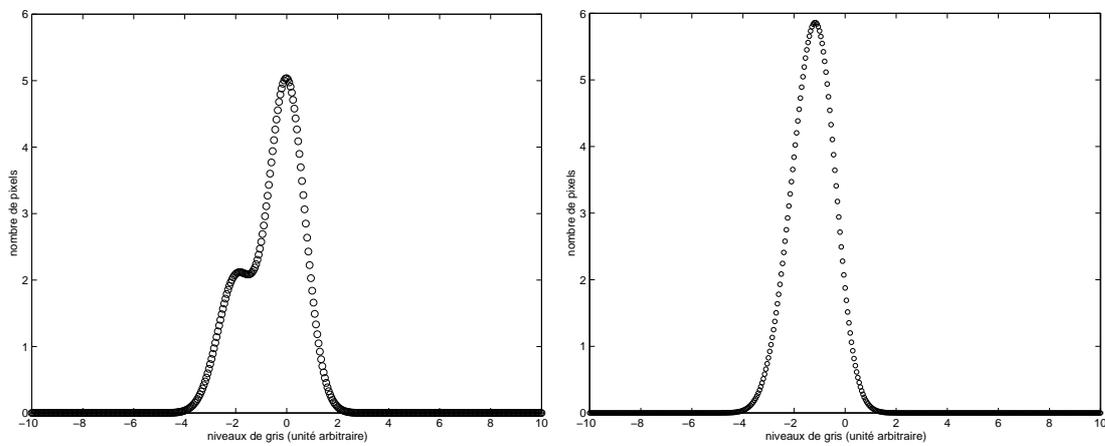


FIG. 2 – histogramme possible des niveaux de gris dans une image de surface de verre présentant une fissure a) un pic centré sur -2, le second sur 0 b) un pic centré sur -2, le second sur -1

On obtient alors l'histogramme représenté figure 3. Cet histogramme est très éloigné de l'histogramme idéal présenté figure 1 : non seulement les 2 gaussiennes se superposent, mais elles sont bruitées. Cela rend le seuil difficile à évaluer précisément.

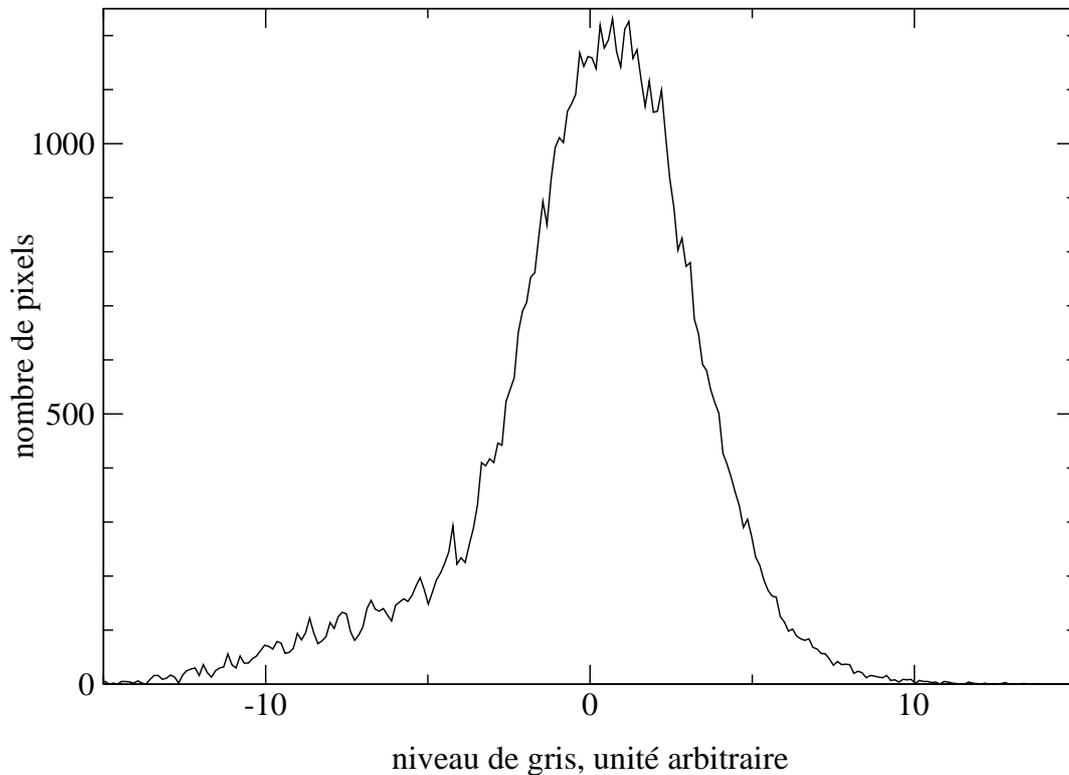


FIG. 3 – histogramme obtenu sur une image réelle

Seuillage La figure 4 représente les images binaires obtenues pour différents seuils. Le seuil optimal est choisi en comparant l'image binaire à l'image en niveau de gris. Une première plage de valeurs du seuil est retenue par une simple comparaison *de visu*. Puis le test final est de comparer les contours extraits de l'image binarisés à l'image en niveaux de gris, ce qui permet de vérifier que le seuil choisi est le bon.

2 Extraction des contours

Une fois l'image binaire réalisée, on peut en extraire les contours. La matrice correspondant à l'image binaire n'est composée que de 0 et de 1 (0 représentant le matériau non fissuré et 1 la fissure). Les pixels situés sur les contours de la fissure sont donc des pixels correspondant à 1, mais ils ne sont pas entourés que de 1. Un algorithme permet de comparer un pixel à ses voisins et de ne retenir que les pixels qui ont des voisins différents.

La figure 5 représente les points correspondant à des 1 (en noir), et les points corres-

ANNEXE B : EXTRACTION DES CONTOURS SUR UNE IMAGE AFM

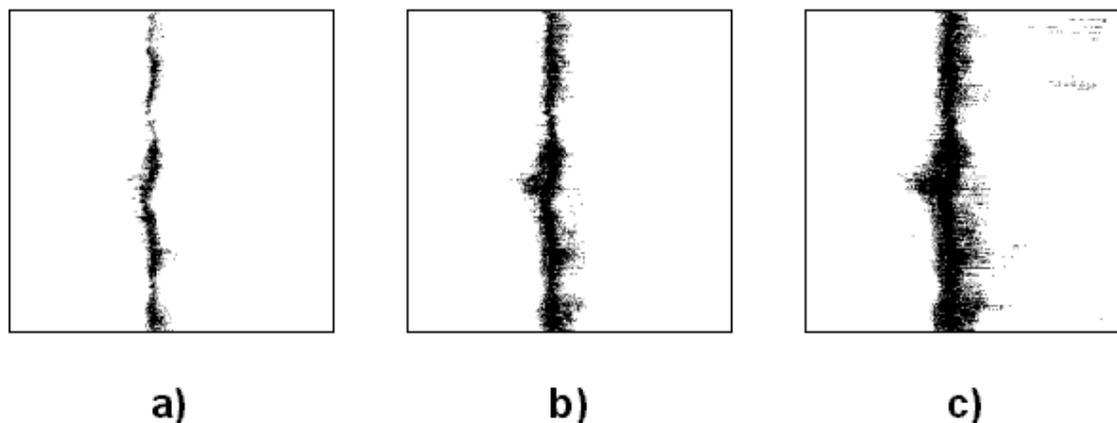


FIG. 4 – Images binaires obtenues avec différentes valeurs de seuils : a) seuil à -10, b) seuil à -7, c) seuil à -5

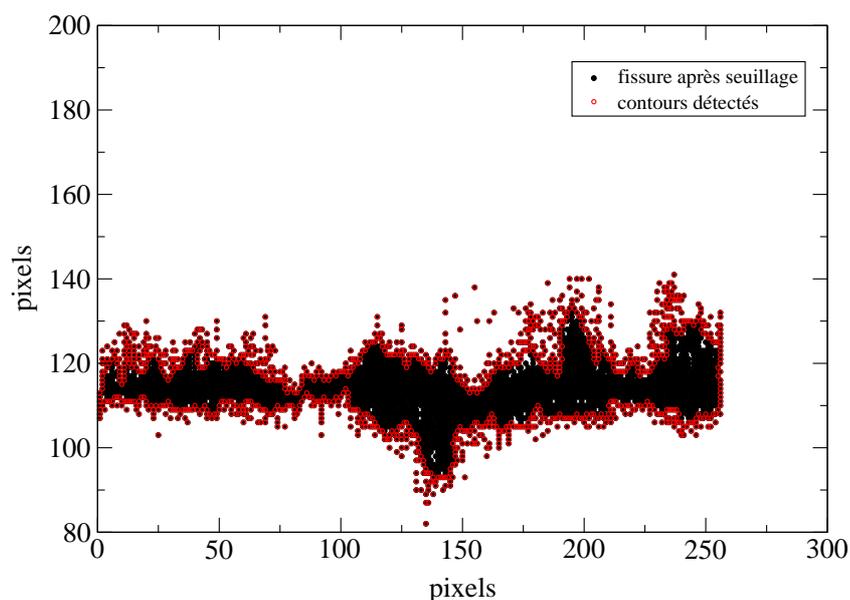


FIG. 5 – Contours de la fissures détectés à partir de l'image binaire

pondants aux contours détectés (en rouge). Si l'algorithme détecte bien les contours de la fissure, certains points n'appartenant pas à la fissure sont également détectés : c'est le cas des pixels noirs isolés, et des lignes de bruit.

Il faut donc corriger les contours obtenus. Pour cela, seuls les points inférieurs du

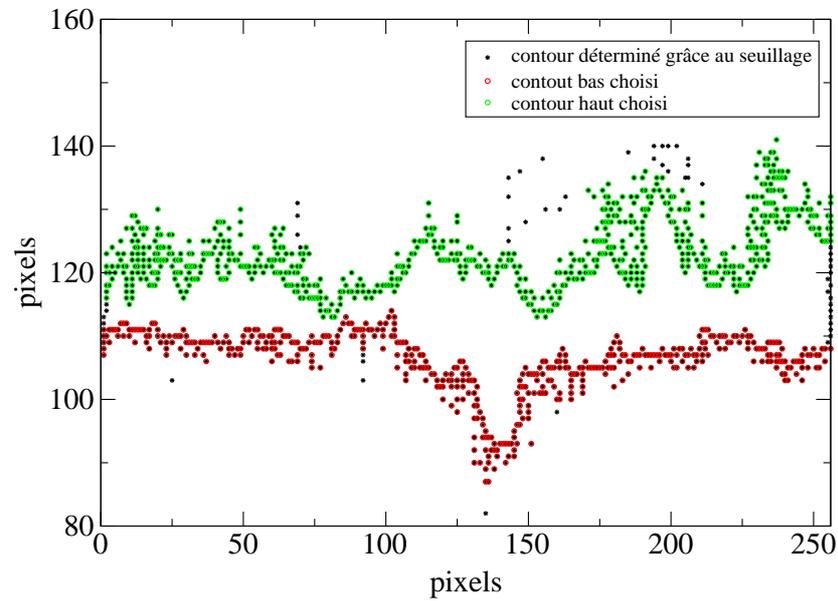


FIG. 6 – Contours de la fissure sur l’image finale : en noir, les contours extraits par l’algorithme, en vert et rouge les contours supérieurs et inférieurs retenus

contour supérieur et les points supérieurs du contour inférieur ont été retenus (cf figure 6. Ces contours ont alors été comparés à l’image finale de la séquence (cf figure 7), et correspondent parfaitement aux contours de la fissure. Il est alors possible de reconstituer l’historique de la fissure.

ANNEXE B : EXTRACTION DES CONTOURS SUR UNE IMAGE AFM

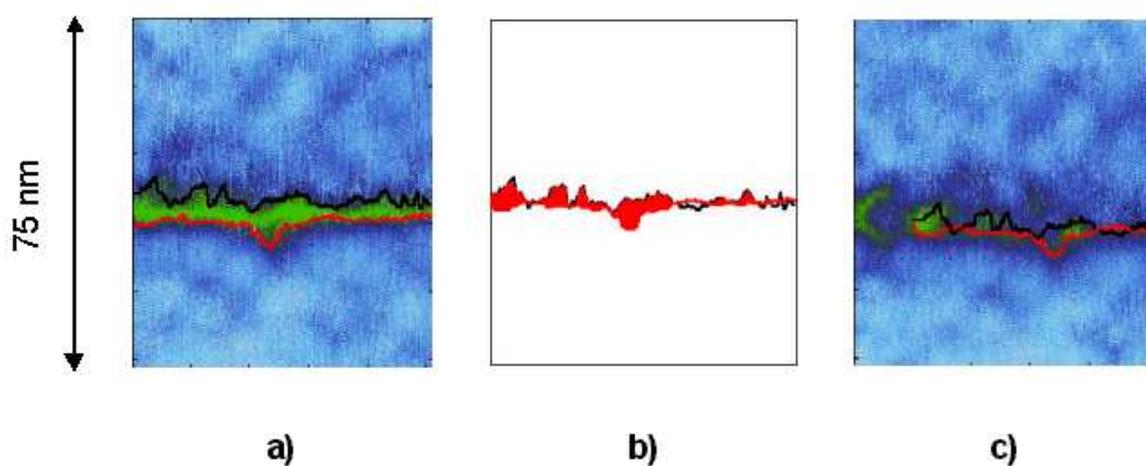


FIG. 7 – a) superposition des contours sur l'image finale b) une étape obtenue par la méthode frasta (les cavités apparaissent en rouge) c) superposition entre une image du film et les prédictions obtenues par la méthode FRASTA

Bibliographie

- [1] G.I Barenblatt. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. *Adv. Appl. Mech.*, 7 :55, 1962.
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933, 1986.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :57–61, 1982.
- [4] E. Bouchaud. Scaling properties of cracks. *J. Phys. : Condens. Matter*, 9 :4319–4344, 1997.
- [5] E. Bouchaud, G. Lapasset, and E. Planès. *Europhys. Letters*, 13 :73, 1990.
- [6] E. Bouchaud and F. Paun. Fracture and damage at a microstructural scale. *Comput. Sci. Eng.*, 1 :32–38, 1999.
- [7] L. Van Brutzel. Contribution à l'étude de mécanismes de rupture dans les amorphes : étude par dynamique moléculaire de la rupture de verres de silice, 2000.
- [8] L. Van Brutzel, C.L. Rountree, R.K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashista. Dynamic fracture mechanisms in nanostructured and amorphous silica glasses : million-atom molecular dynamics simulations. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 703 :V.3.9.1–V.3.9.6, 2002.
- [9] H.D. Bui. *Eng. Fract. Mech.*, 6 :287, 1974.
- [10] F. Célarié, S. Prades, D. Bonamy, L. Ferrero, E. Bouchaud, C. Guillot, and C. Marlière. Glass breaks like metal but at the nanometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :075504, 2003.
- [11] R.J. Charles and W.B. Hillig. *Symp. Mechanical Strength of Glass and Way of Improving It*. Union Sci., Charleroi, 1962.
- [12] P. Daguier, S. Hénaux, E. Bouchaud, and F. Creuzet. Quantitative analysis of a fracture surface by atomic force microscopy. *Phys. Rev. E*, 53 :5637, 1996.
- [13] P. Daguier, B. Nghiem, E. Bouchaud, and F. Creuzet. Pinning and depinning of crack fronts in heterogeneous materials. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1062–65, 1997.
- [14] R.H. Doremus. The diffusion of water in fused silica. In J.W Michell, R.C DeVries, and R.W. Roberts, editors, *Reactivity of Solids*, pages 667–73, New York, 1969. Wiley.
- [15] D. Ertas and M. Kardar. Dynamic roughening of directed lines. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :929, 1992.

BIBLIOGRAPHIE

- [16] D. Ertas and M. Kardar. Critical dynamics of contact line depinning. *Phys. Rev. E*, 49 :R2532, 1994.
- [17] K.T. Faber and A.G. Evans. *Acta Metall.*, 31 :565, 1983.
- [18] M. Falk. Molecular-dynamics study of ductile and brittle fracture in model noncrystalline solids. *Phys. Rev. B*, 60 :7062, 1999.
- [19] M. Falk and J.S. Langer. From simulation to theory in the physics of deformation and fracture. *MRS Bull.*, 25 :40, 2000.
- [20] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui. *Comportement mécanique des matériaux*. Hermès, Paris, 1993.
- [21] H. Gao and J. Rice. *J. Appl. Mech.*, 56 :828, 89.
- [22] E. Gehrke, Ch. Ullner, and M. Hähner. Fatigue limit and crack arrest in alkali-containing silicate glasses. *J. Mat. Sci.*, 26 :5445–5455, 1991.
- [23] S. Glasstone, K.J. Laidler, and H. Eyring. *The theory of rate process*. McGraw-Hill, New York, 1941.
- [24] G.N. Greaves. Exafs and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 71 :203–217, 1985.
- [25] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids.
- [26] A.A. Griffith. The theory of rupture. In C.B. Biezeno and J.M. Burgers, editors, *Proc. First Internat. Congr. Appl. Mech.*, page 55, Delft, 1924. J. Waltman.
- [27] M.Y. He, M.R. Turner, and A.G. Evans. Analysis of the double cleavage drilled compression specimen for interface fracture energy measurements over a range of mode mixities. *Acta Metall Mater.*, 43 :3453–3458, 1995.
- [28] S. Hénaux and F. Creuzet. Crack tip morphology of slowly growing cracks in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 :415–17, 2000.
- [29] K. Hirao and M. Tomozawa. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 :497–502, 1987.
- [30] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. Dynamics of sodium disilicate : Channel relaxation and sodium diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :125502, 2002.
- [31] J. Hutchinson. Singular behaviour at the end of a tensile crack in a hardening material. *J. Mech. Phys. Sol.*, 16 :13.
- [32] C.E. Inglis. Stress in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. *Trans. Inst. Naval Archit.*, 55 :219, 1913.
- [33] G.R. Irwin. Fracture. In *Handbuch der Physik*, pages Vol.6, p557, Berlin, 1958. Springer-Verlag.
- [34] K.B McAfee Jr. Stress-enhanced diffusion in glass.i. glass under tension and compression. *J. Chem. Phys.*, 28 :218–26, 1958.
- [35] P. Jund, W. Kob, and R. Jullien. Channel diffusion of sodium in a silicate glass.
- [36] T. Kobayashi and D.A. Shockey. A fractographic investigation of thermal embrittlement in cast duplex stainless steel. *Metall. Trans. A*, 18A :1941–1949, 1987.

- [37] T. Kobayashi, D.A. Shockey, G. Ogundele, and D.D. McNabb. Deducing crack history in an aged boiler tube from fracture surface topography. *Journal of testing and evaluation*, pages 309–317, 1994.
- [38] K. Kokura, M. Tomozawa, and R.K. MacCrone. Defect formation in SiO_2 glass during fracture. *J. Non-Cryst. Solids*, 111 :269–76, 1989.
- [39] B. Lawn. *Fracture of brittle solids- Second edition*. Cambridge University Press, 1993.
- [40] K.J. Maloy, A. Hansen, E.L. Hinrichsen, and S. Roux. Experimental measurements of the roughness of brittle cracks. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :213, 1993.
- [41] B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja, and A.J. Paullay. Fractal character of fracture surfaces of metals. *Nature*, 308 :721–22, 1984.
- [42] M. Marder and J. Fineberg. How things break. *Phys. Today*, 49 :24–29, 1996.
- [43] C. Marlière, S. Prades, F. Célarié, D. Dalmas, D. Bonamy, E. Bouchaud, and C. Guillot. Crack fronts and damage in glass at the nanometre scale. *J.Phys. : Cond. Mat.*, 15 :S2377–S2386, 2003.
- [44] T.A. Michalske and S.W. Freimann. *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 :284–88, 1983.
- [45] S. Moulinet. Rugosité et dynamique d’une ligne de contact sur un substrat désordonné, 2003.
- [46] A. Nakano, R.K. Kalia, and P. Vashishta. Dynamics and morphology of brittle cracks - a molecular dynamics study of silicon nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :3138–3141, 1995.
- [47] B. Nghiem. Fracture du verre et hétérogénéités à l’échelle submicronique, 1998.
- [48] E. Orowan. Energy criteria of fracture. *Weld. Res. Supp.*, 34 :157, 1955.
- [49] S. Prades, D. Bonamy, D. Dalmas, E. Bouchaud, and C. Guillot. Nano-ductile crack propagation in glasses under stress corrosion : Spatiotemporal evolution of damage in the vicinity of the crack tip. *Int. J. of Solids and Structures*, à paraître, 2004.
- [50] S. Ramanathan, D. Ertaş, and D.S. Fisher. Quasi-static crack propagation in heterogeneous media. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :873–76, 1997.
- [51] J. Rice. Mathematical analysis in the mechanics of fracture. In H. Liebowitz, editor, *Fracture*, page Vol.2, New York, 1968. Acad. Press.
- [52] J. Rice. A path-independant integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. *J. Appl. Mech*, 35 :379, 1968.
- [53] J. Rice and G.F. Rosengren. Plane strain deformation near a crack tip in a power-law hardening material. *J. Mech. Phys. Sol.*, 16 :1–2, 1968.
- [54] C.L. Rountree. Massively parallel molecular dynamics simulation of crack fronts dynamics and morphology in amorphous and nanostructured silica, 2003.
- [55] C.L. Rountree, R.K. Kalia, E. Lidorikis, A. Nakano, L. Van Brutzel, and P. Vashishta. Atomistic aspects of crack propagation in brittle materials : Multimillion atom molecular dynamics simulations. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32 :377–400, 2002.
- [56] J. Schmittbuhl, J.P. Vilotte, and S. Roux. Reliability of self-affine measurements. *Phys. Rev. E*, 51 :131–147, 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [57] E. Sunyer, P. Jund, and R. Jullien. Characterization of channel diffusion in a sodium tetrasilicate glass via molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. B*, 65 :214203, 2002.
- [58] M. Tomozawa. Fracture of glasses. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, - :43–74, 1996.
- [59] M. Tomozawa. Stress corrosion reaction of silica glass and water. *Phys. Chem. Glasses*, 39 :65–9, 1998.
- [60] M. Tomozawa and W.H. Han. Water entry into silica glass during slow crack propagation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 :2573–76, 1991.
- [61] M. Tomozawa and K. Hirao. Diffusion of water into oxydes during microhardness indentation. *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 :867–868, 1987.
- [62] S.M. Wiederhorn. Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *J. Am. Ceram.Soc*, 50 :407–414, 1967.
- [63] S.M. Wiederhorn and L.H. Bolz. Stress corrosion and static fatigue of glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 :543–548, 1970.
- [64] S.M. Wiederhorn, A. Dretzke, and J. Rodel. Near the static fatigue limit in glass. *Int. J. Fracture*, 121 :1–7, 2003.