

La rupture du verre au travers d'un microscope

Daniel Bonamy et Elisabeth Bouchaud

CEA-SACLAY, DSM/DRECAM/SPCSI, Bâtiment 462, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
 daniel.bonamy@cea.fr ; elisabeth.bouchaud@cea.fr

L'observation de l'avancée d'un front de fissure à la surface d'un verre de silice en corrosion sous contrainte à l'aide d'un microscope à force atomique révèle l'existence de cavités d'endommagement nanométriques en avant de la pointe de fissure. Ces cavités sont similaires à celles classiquement observées lors de la rupture d'alliages métalliques... à des échelles mille fois supérieures. La distinction entre rupture ductile et rupture fragile pourrait bien n'être qu'une question d'échelle.

Comprendre la rupture des matériaux n'est pas une mince affaire ! Lorsqu'une fissure commence à apparaître, on peut en effet montrer qu'elle concentre les forces à sa pointe. C'est donc au voisinage de ce point, sur une zone d'extension très petite, que les processus physico-chimiques de rupture et d'endommagement sont activés. Ceux-ci dépendent crucialement de la structure du matériau à des échelles très petites. Les théories classiques rendent compte de ces mécanismes à travers des lois de comportement phénoménologiques, et distinguent les modes de rupture « fragiles » [1] et « ductiles » [2] (voir encadré 1).

Et pourtant, qu'on analyse la surface rugueuse qui résulte de la rupture d'un acier ou celle, parfaitement lisse « à l'œil », d'un verre (on parle de « zone miroir » !), on observe les mêmes caractéristiques [3]. Bien entendu, il faut utiliser la bonne loupe pour s'en rendre compte, et grossir mille fois plus la surface du verre que celle du métal. Si, dans ce dernier cas, l'instrument le plus adapté est un microscope à balayage, la surface de

rupture du verre, en revanche, ne pourra être explorée qu'avec un microscope à force atomique capable de détecter des dénivellations de l'ordre de l'angström (0,1 nm) sur une surface de quelques nanomètres carrés.

Nous avons montré récemment que la similitude entre rupture du verre et rupture du métal ne s'arrêtait pas là, et que, contrairement à ce qu'implique la classification classique, la ductilité (ou la fragilité) pourrait bien n'être qu'une question d'échelle.

Dispositif expérimental

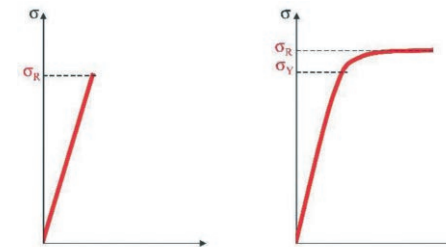
Nos expériences ont consisté à suivre, avec un Microscope à Force Atomique (« AFM », voir encadré 2), la pointe d'une fissure au cours de sa propagation dans du verre. Pour qu'on arrive à la suivre, la fissure doit aller très lentement. Faire une image en Microscopie à Force Atomique demande quelques minutes, pendant lesquelles il serait très ennuyeux de voir la fissure traverser la

Les différents modes de rupture encadré 1

La manière dont une fissure concentre les forces en sa pointe est à l'heure actuelle bien comprise. Il existe en particulier un cadre théorique unifié, la Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture (MELR), qui permet d'évaluer le flux d'énergie mécanique en pointe de fissure dans n'importe quelle géométrie. La manière dont la fissure s'étend en réponse à ce flux est, en revanche, beaucoup plus mystérieuse. On distingue :

Le mode de rupture dit *fragile*. Le front de fissure se propage par ruptures successives des liaisons chimiques en sa pointe, là où se trouvent les tensions les plus importantes. Ce mode de rupture s'observe en particulier dans des matériaux très homogènes et décrit, par exemple, le clivage d'un cristal parfait, ou – comme on le pensait jusqu'ici – la rupture du verre. La résistance à la rupture du matériau est prédite par le critère de Griffith : l'énergie mécanique concentrée en tête de fissure sert uniquement à créer deux nouvelles surfaces. Dans ce cas idéal, il n'y a aucune dissipation et la pointe de la fissure reste atomiquement fine. On conserve jusqu'à la rupture (voir courbe contrainte/déformation ci-dessous) une relation linéaire entre contrainte et déformation.

Le mode de rupture dit *ductile*. Dans ce cas, au contraire, la majeure partie de l'énergie mécanique concentrée en pointe de fissure se dissipe en déformation plastique. Seule une faible part de l'énergie mécanique contribue réellement à rompre des liaisons, à créer de nouvelles surfaces et à faire avancer la fissure. La courbe contrainte-déformation est très différente de la précédente (voir figure) : au-delà de la limite élastique σ_Y , un accroissement beaucoup plus modeste de la contrainte permet d'induire une déformation, purement plastique. La pointe de fissure s'é mousses rapidement et, dans le cas des alliages métalliques contenant des inclusions, le front de fissure ne progresse plus de manière continue et régulière, mais par croissance et coalescence de cavités d'endommagement qui nucléent soit à l'interface précipité-matrice, soit à partir de la rupture du précipité lui-même.



Courbes contrainte (σ) – déformation (ϵ). À gauche, cas purement fragile : σ_R est la contrainte à la rupture. On conserve une relation linéaire entre σ et ϵ dans tout le domaine. À droite, cas ductile : au-delà de la limite élastique σ_Y , la relation entre σ et ϵ n'est plus linéaire.

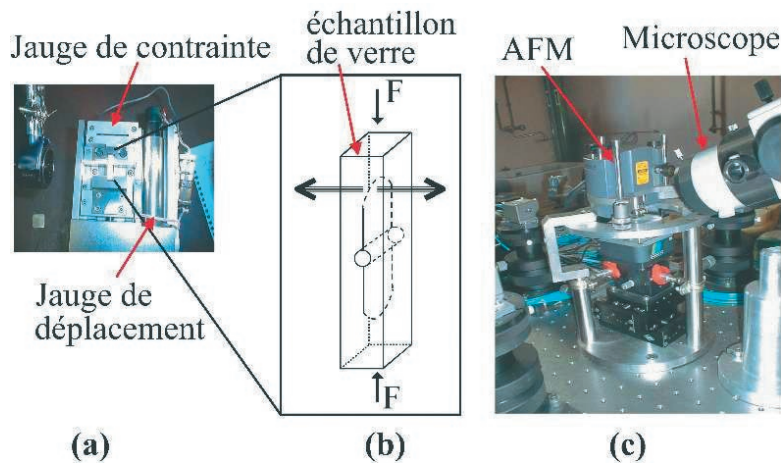


Figure 1. Dispositif expérimental utilisé pour faire se propager une fissure à très basse vitesse, du picomètre par seconde à quelques dizaines de nanomètres par seconde, dans un verre de silice en corrosion sous contrainte.

zone d'observation ! Ainsi, nous avons choisi un mécanisme qui permet de contrôler la vitesse de propagation au moyen de la charge appliquée, et de la maintenir à des valeurs très faibles. Ce mécanisme, dit de « corrosion sous contrainte », est aussi celui qui fait avancer lentement les fissures amorcées par un gravier dans votre pare-brise. Il est l'action combinée de la mécanique et de la chimie, et l'une sans l'autre serait incapable de faire avancer la fissure.

Le dispositif expérimental est schématisé en figure 1. Nos éprouvettes sont des parallélépipèdes percés d'un trou cylindrique en leur milieu (épreuves de type DCDC : *double cleavage drilled compression*, pour lesquelles aucune entaille préalable n'est nécessaire). Nous plaçons ensuite une de ces éprouvettes entre les mâchoires d'une machine de compression et lui appliquons graduellement une charge croissante. Lorsque cette charge atteint une certaine valeur, typiquement comprise entre 1500 et 2000 N, deux fissures symétriques émergent du trou. Les pointes de ces deux fissures sont localement sollicitées en tension. Et cette tension diminue lorsque la longueur des fissures augmente. Si l'on se trouvait sous ultra-vide, on s'attendrait donc à

ce que les fissures cessent de grandir au-delà d'une certaine taille, quand la tension locale devient trop faible. Mais il suffit qu'une liaison atomique Si-O soit suffisamment étirée pour qu'une molécule d'eau vienne l'hydrolyser, c'est-à-dire rompre cette liaison, en se scindant elle-même en un O-H qui s'associe à l'atome de silicium et un H qui se lie à l'atome d'oxygène. Plus la liaison Si-O est étirée, en effet, plus il y a de chances que la réaction d'hydrolyse se produise. Et plus il y a de liaisons hydrolysées à charge constante, plus la fissure va vite. Au cours de nos expériences, les vitesses de propagation vont environ du picomètre (10^{-12} m) par seconde – environ 3 millimètres par siècle ! – à quelques dixièmes de nanomètres par seconde. Il nous est alors possible de suivre en temps réel, à l'échelle du nanomètre, la propagation de la pointe de fissure à la surface de l'échantillon.

Mise en évidence de cavités d'endommagement nanométriques dans le verre

Si l'on regarde notre échantillon à l'œil nu, on a une fissure bien droite, bien continue, qui se propage lentement et de manière régulière à la surface. Les observations réalisées à l'échelle du nanomètre en microscopie à force atomique révèlent un tout autre mécanisme [4]. Elles sont résumées sur la figure 2. Contrairement à ce qui était classiquement admis, le front de fissure ne se propage pas de manière régulière et continue. En fait, on voit sur cette figure l'ouverture d'une cavité à une centaine de nanomètres en avant du front de fissure. Cette cavité grandit, puis rejoint la fissure principale pour coalescer avec elle.

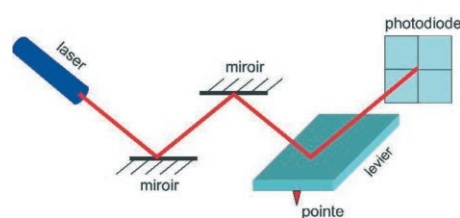
Ce mode de propagation est en fait très semblable à celui observé à des échelles mille

Principe du microscope à force atomique (AFM)

encadré 2

Un Microscope à Force Atomique permet de sonder une surface à l'échelle du nanomètre, grâce à une pointe très fine (en rouge sur le schéma), dont le rayon de courbure est lui-même de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, supportée par un levier d'une centaine de micromètres de long.

En mode dit de *contact*, la pointe touche la surface à étudier. Toute modification de topographie rencontrée au cours du balayage se traduit alors par une flexion du levier, sur la surface duquel se réfléchit un rayon laser. L'impact du laser sur la photodiode change alors de position. En réponse à cette modification, la position verticale du levier est modifiée grâce à des transducteurs piézo-électriques de manière à replacer l'impact du laser au centre de la photodiode. On peut ainsi mesurer une variation de hauteur extrêmement faible – de l'ordre de l'angström (10^{-1} nm) – avec une résolution latérale de 1 à 5 nanomètres.



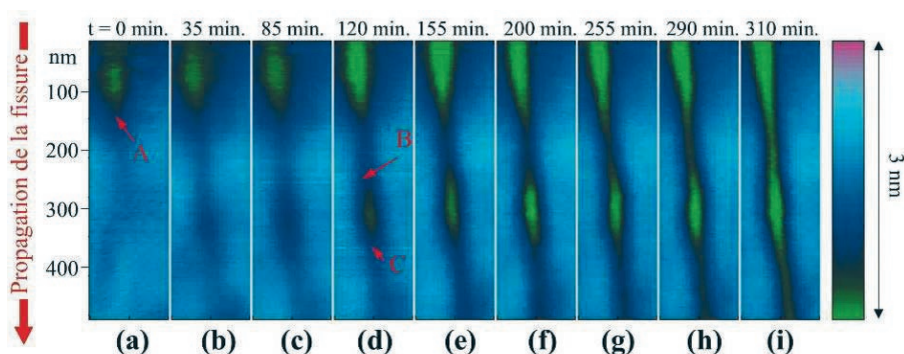
En mode *tapping*, la pointe oscille au voisinage de la surface à étudier, et ne la touche que de façon intermittente. L'amplitude de ces oscillations, qui dépend du relief local, est maintenue constante grâce à une boucle de rétroaction qui asservit des tubes piézo-électriques qui contrôlent la position du levier. Ce mode permet d'avoir une cartographie des propriétés viscoélastiques locales de la surface, qu'on appelle *image de phase*.

fois supérieures lors de la rupture ductile des alliages métalliques. Dans ce cas, l'observation d'une pointe de fissure à l'aide d'un microscope à balayage révèle en effet la présence d'une série de cavités à quelques dizaines de micromètres à l'aval de la pointe.

Origine des cavités d'endommagement dans le verre

Dans les alliages métalliques qui comportent une dispersion de précipités plus fragiles que la matrice, par exemple, l'origine de ces cavités d'endommagement est relativement bien connue. En effet, les inclusions vont rompre en avant de la pointe de fissure parce qu'elles ne sont pas capables de se déformer comme la matrice métallique – les dislocations sont incapables de s'y propager. Ces zones rompues grandissent ensuite sous l'action des contraintes, pour finalement donner naissance à des cavités d'endommagement de taille micrométrique. Mais, dans le verre, on ne peut pas définir de dislocations puisqu'il n'est pas cristallin mais amorphe. Par ailleurs, ce matériau apparaît homogène dès que l'échelle d'observation dépasse quelques dizaines de taille atomique. Or, il a été montré que, dans un matériau parfaitement homogène, une fissure concentre les forces à sa pointe. On s'attendrait donc à ce que les liaisons chimiques les plus proches de la pointe de fissure soient les plus sollicitées, et par conséquent les premières à se casser. En d'autres termes, la fissure se propagerait par ruptures successives des liaisons atomiques, comme une fermeture « éclair » qu'on ouvre, sans cavités d'endommagement. Et ce n'est pas ce qui est observé : que se passe-t-il ?

D'après nous, ces cavités trouvent leur origine dans la structure amorphe du verre. Celle-ci rend le verre homogène, certes, mais uniquement à grande échelle. Pas à celle de quelques dizaines d'atomes où ce matériau présente une structure désordonnée. Les simulations par Dynamique Moléculaire [5, 6] du verre de silice suggèrent en effet que chaque atome de silicium s'entoure de quatre atomes d'oxygène pour former des tétraèdres. Ces tétraèdres se connectent ensuite entre eux et s'organisent en anneaux de différentes tailles, composés de trois à huit tétraèdres (figure 3). Cette structure en anneaux se traduit par des fluctuations de ténacité lorsqu'on regarde le verre à l'échelle de quelques nanomètres. Il existe en particulier des zones contenant une proportion plus importante de liaisons Si-O plus étirées, moins stables, qui peuvent se rompre avant les liaisons directement en pointe



de fissure. Les défauts ainsi créés concentrent les forces de tension, ce qui augmente rétro-activement le nombre de liaisons cassées et la taille des défauts, etc. Ils donnent ainsi naissance aux cavités d'endommagement observées par Microscopie à Force Atomique.

Influence de l'endommagement nanométrique sur la vitesse moyenne de rupture

Les observations précédentes montrent l'existence d'un mode de rupture par croissance et coalescence de cavités d'endommagement dans le verre... à l'échelle du nanomètre. *A priori*, il n'est pas du tout évident que ce mode de rupture dit « nanoductile » ait une quelconque influence sur les propriétés mécaniques du verre à l'échelle optique. Et pourtant, tel est bien le cas ! À partir de la séquence d'images présentée sur la figure 2, nous avons étudié le mouvement du front de la fissure principale (point A de la figure 2) et des fronts avant et arrière de la cavité d'endommagement (points B et C de la figure 2) [7]. La position de ces différents fronts en fonction du temps est tracée sur la figure 4. Il est alors possible, à partir de ces courbes, d'extraire les vitesses de ces fronts. Les points B et C de la figure 2 s'éloignent l'un de l'autre à une vitesse

Figure 2. Propagation lente d'une fissure à la surface d'un verre de silice en corrosion sous contrainte observée en temps réel, à l'échelle nanométrique, à l'aide d'un AFM. La taille de la zone observée est de $470 \times 170 \text{ nm}^2$. L'échelle de couleur (à droite) traduit la topographie de la surface observée. La fissure se propage de haut en bas à une vitesse moyenne de 40 picomètres par seconde (mesurée à l'aide d'un microscope optique). Images (a) → (b) : apparition d'une cavité en avant du front de fissure (repéré par le point A sur l'image (a)). Images (c) → (f) : croissance de cette cavité ; les points B et C correspondent à ses extrémités arrière et avant. Images (g) → (i) : coalescence de la cavité avec la fissure ; celle-ci traverse alors l'ensemble de la zone observée.

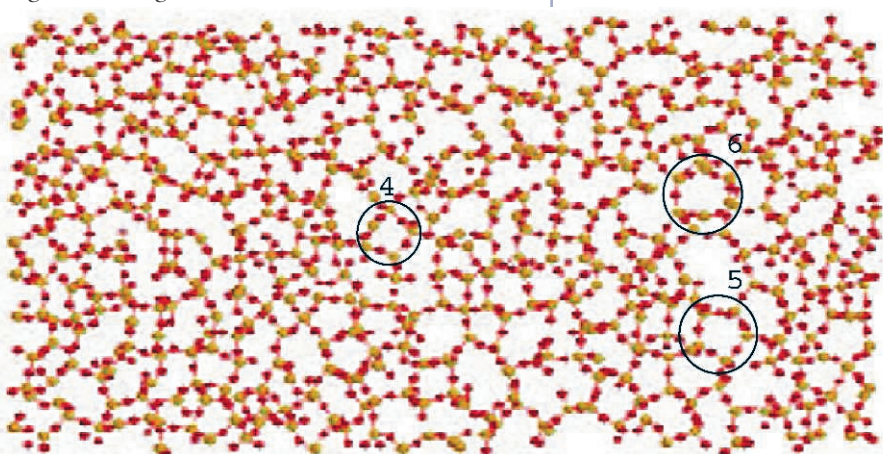


Figure 3. Coupe de 5 Å d'épaisseur d'un verre de silice simulé par Dynamique Moléculaire. On peut observer les structures en anneaux de tétraèdres. Les atomes entourés correspondent à des anneaux de 4, 5 et 6 tétraèdres (Extrait de la thèse de Laurent Van Brutzel [5]).

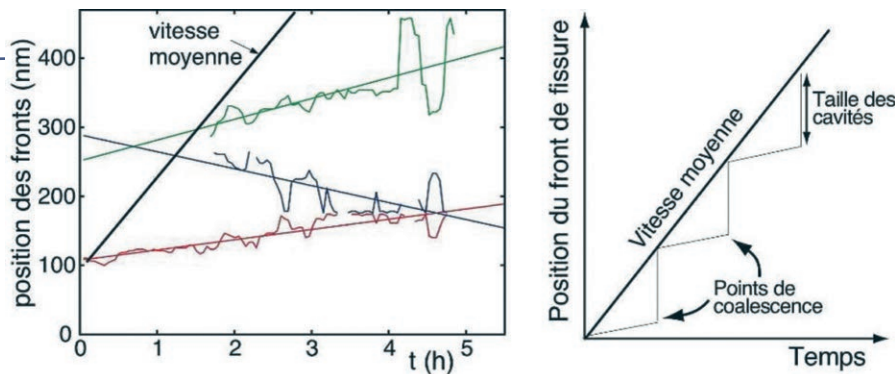


Figure 4. Gauche : évolution du front de la fissure principale (en rouge), du front arrière (en bleu) et du front avant (en vert) de la cavité, représentés respectivement par les points A, B, et C sur la figure 2. Les lignes droites correspondent à des ajustements linéaires et permettent d'extraire les vitesses moyennes. La vitesse de croissance de la cavité, mesurée à partir de ces images, est estimée à 12 picomètres par seconde. La vitesse du front de la fissure principale est estimée à 4 picomètres par seconde... Tandis que la vitesse moyenne, prise sur plusieurs jours, mesurée à l'aide d'un microscope optique, est de l'ordre de 40 picomètres par seconde. Droite : schéma illustrant la propagation intermittente du front de fissure.

de l'ordre de 12 picomètres par seconde : autrement dit, la cavité d'endommagement grandit uniformément à cette vitesse. Le front de la fissure principale se propage quant à lui à une vitesse de l'ordre de 4 picomètres par seconde... à comparer avec la vitesse moyenne de 40 picomètres par seconde mesurée non pas à l'échelle nanométrique, mais à l'échelle optique, mille fois supérieure. La fissure avance donc de manière intermittente, par sauts successifs. Ces sauts coïncident avec les instants où une cavité coalesce avec le front de fissure principal. À chacun de ces sauts, qui interviennent au bout de quelques heures, la fissure s'agrandit d'un coup de toute la longueur de la cavité, c'est-à-dire d'une centaine de nanomètres.

Lorsqu'on regarde la fissure à l'œil nu, ou même à l'aide d'un microscope optique, ces sauts sont indiscernables. Ce que l'on voit n'est que la vitesse moyenne de ces brusques saccades. Cette vitesse moyenne n'est donc pas donnée par la vitesse typique de rupture des liaisons chimiques, comme il était classiquement admis, mais par la taille des cavités d'endommagement. Or, comme nous l'avons vu dans la section précédente, cette taille est fonction de la structure du verre. Celle-ci peut être partiellement contrôlée en choisissant judicieusement la composition chimique du verre et les procédés de fabrication.

Conclusion

L'utilisation d'un microscope à force atomique nous a permis de suivre en temps réel, à l'échelle du nanomètre, la propagation d'une fissure à la surface d'un verre de silice en corrosion sous contrainte. À ces échelles, le front de fissure avance par croissance et coalescence de cavités d'endommagement de taille nanométrique, et non pas de manière régulière et continue comme il était communément admis jusqu'à présent. Nos expériences montrent par ailleurs que c'est la taille de ces cavités au moment de leur coalescence – ou encore, la distance entre la pointe de fissure principale et l'endroit où la première cavité nucléée – qui contrôle la vitesse moyenne de croissance de fissure. Comprendre plus précisément comment cette taille dépend de

la structure du verre constitue maintenant un enjeu important. Cela pourrait permettre, dans l'avenir, d'obtenir des verres plus résistants à la corrosion sous contrainte, dont la durée de vie serait accrue.

Les mêmes mécanismes de fissuration par croissance et coalescence de cavités ont été observés sur des simulations numériques de Dynamique Moléculaire [5, 6]. Bien évidemment, les charges à appliquer sont alors très supérieures, les fissures se propageant dans ce cas sous la seule action de la contrainte extérieure (les simulations ne font pas intervenir l'eau). C'est ce qu'on obtiendrait si l'on était capable de suivre, expérimentalement, une fissure sous ultra-vide. L'eau n'intervenant plus, ce n'est bien sûr plus la cinétique de la réaction d'hydrolyse des liaisons Si-O qui détermine la vitesse de fissuration, mais le fait que seule une petite zone au voisinage de la pointe de fissure – dont l'extension décroît avec la vitesse de fissure pour s'annuler quand celle-ci est égale à la vitesse de Rayleigh (vitesse des ondes acoustiques se propageant le long des surfaces) – est sensible au champ de contraintes et peut contribuer à relaxer la tension concentrée en tête de fissure. Les vitesses de propagation sont alors bien plus élevées que dans l'expérience, de l'ordre du kilomètre par seconde.

Et pourtant, le même mode de rupture par croissance et coalescence de cavités d'endommagement est observé [5, 6]. Celui-ci semble donc générique à la rupture du verre. De manière plus générale, ce mode de rupture par croissance et coalescence de cavités d'endommagement est assez similaire à ce qui est observé – à l'échelle optique – pour de nombreux matériaux hétérogènes (bois, béton, matériaux métalliques, polymères, céramiques...). De là à supposer qu'il est universel, il n'y a qu'un pas !

Remerciements

Ces travaux ont été effectués au CEA-Saclay avec D. Dalmas, C. Guillot, S. Prades et C.L. Rountree. Nous remercions également T. Bernard et S. Foucquart pour la réalisation du dispositif expérimental, et F. Célarié, C. Marlière, L. Ponson, R. Kalia, K. Ravi-Chandar et S. Wiederhorn pour les nombreuses discussions passionnantes que nous avons eues avec eux.

Références

- [1] B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [2] A. Pineau, D. François & A. Zaoui, *Comportement mécanique des matériaux* (Hermès, Paris, 1995).
- [3] E. Bouchaud, "Scaling properties of cracks", *Journal of Physics : Condensed Matter* **9**, 4319 (1997).
- [4] F. Célarié *et al.*, "Glass breaks like metals, but at the nanometer scale", *Physical Review Letters* **90**, 075504 (2003).
- [5] L. Van Brutzel, « Contribution à l'étude des mécanismes de rupture dans les amorphes : étude par dynamique moléculaire de la rupture d'un verre de silice », Thèse de doctorat, Univ. Paris VI (1999).
- [6] C.L. Rountree *et al.*, "Atomistic aspects of crack propagation in brittle materials: multi-million atom molecular dynamics simulations", *Annual Review of Material Research* **32**, 377 (2002).
- [7] S. Prades *et al.*, "Nano-ductile crack propagation in glasses under stress corrosion: Spatiotemporal evolution of damage in the vicinity of the crack tip", *International Journal of Solids and Structures* **42**, 637 (2005).