

# STRESS CORROSION MECHANISMS IN GLASSES: OBSERVATIONS AT THE NANOSCALE

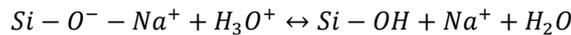
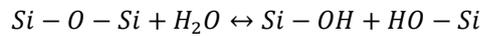
**M.George**, G. Pallares, A. Grimaldi, M. Ciccotti  
*Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221*  
*Université de Montpellier 2*  
*Place Eugène Bataillon*  
*34095 Montpellier Cedex*  
*Téléphone : 04 67 14 41 22*  
*Matthieu.george@univ-montp2.fr*

**Mots clés : Fracture, Corrosion sous contrainte, Verre, AFM, Nanomécanique**

## 1. INTRODUCTION

Les verres de silicates sont des matériaux homogènes et isotropes à des échelles supérieures à quelques nanomètres. Leurs propriétés mécaniques sont donc bien décrites par la théorie des milieux continus jusqu'à des échelles submicrométriques. Ce fort degré d'homogénéité est à l'origine des propriétés du verre les plus recherchées, telles que sa grande transparence, mais c'est aussi la cause de sa plus grande limitation: la fragilité ! L'homogénéité, combinée à la raideur des liaisons covalentes qui assurent la cohésion de la matrice vitreuse, entraîne une forte concentration de contraintes dans une zone nanométrique autour de petits défauts, toujours présents dans les produits verriers courants. Ceux-ci présentent ainsi une résistance mécanique cent fois inférieure à la résistance théorique estimée à partir des liaisons cohésives. La rupture est liée à la propagation critique d'une fissure à partir du défaut le plus important, quand le facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  local dépasse la ténacité du verre  $K_{IC}$ . La résistance mécanique est donc une grandeur statistique liée à la présence d'une distribution de défauts de taille micrométrique (Griffith, 1921).

La situation se complique en ambiance humide. L'application de contraintes insuffisantes pour provoquer la rupture instantanée peut entraîner une diminution progressive de la résistance mécanique, dite fatigue statique, qui conduit à une fracture retardée. Ce phénomène est dû à la croissance très lente (sous-critique) de fissures jusqu'au moment où  $K_I$  atteint  $K_{IC}$ . La propagation sous-critique s'explique par une accélération locale de l'action corrosive de l'environnement induite par le fort gradient de contraintes aux pointes de fissure (Charles et al, 1961), qu'on appelle corrosion sous contraintes (CSC). Dans le contexte le plus courant, les réactions chimiques mises en jeu sont essentiellement l'hydrolyse des ponts siloxanes ou les réactions d'échange ionique entre l'eau (sous forme d'ions hydronium) et les alcalins présents dans les compositions usuelles:



On peut distinguer trois régions de propagation sous-critique sur un diagramme  $v$ - $K_I$  (Figure 1).

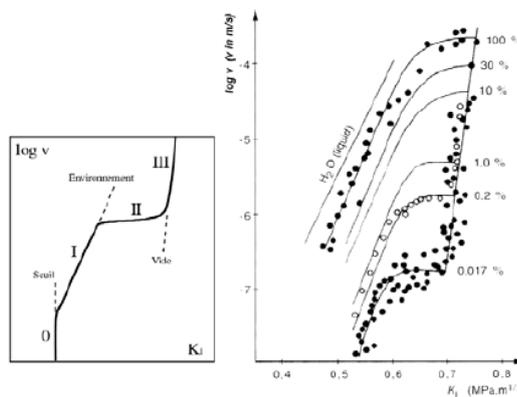


Figure 1 : Courbes de propagation sous-critique (vitesse de propagation en fonction du facteur d'intensité des contraintes) : à gauche, régions caractéristiques ; à droite, mesures en fonction de l'humidité relative pour un verre sodocalcique (Wiederhorn, 1967)

Dans la région I, la vitesse de fissure est déterminée par la cinétique de la réaction de CSC et dépend, selon une loi de type Arrhénius, de  $K_I$  et de la pression partielle de vapeur d'eau  $p$ . (Wiederhorn, 1967) :

$$v = A \left( \frac{pv}{p_0} \right)^m \exp \left( -\frac{\Delta E_a - bK}{RT} \right) \quad (1)$$

Les quatre constantes  $A$ ,  $m$ ,  $\Delta E_a$  et  $b$  dépendent de la composition du verre. Dans la région II, la vitesse est limitée par le transport de molécules d'eau vers la pointe de fissure et atteint un palier. Dans la région III, les contraintes sont suffisamment intenses pour

induire la rupture des liaisons siloxanes sans l'aide de réactions chimiques. Dans cette région, la vitesse augmente très rapidement avec les contraintes et conduit à la rupture catastrophique du matériau quand  $K_I$  dépasse  $K_{Ic}$ . Dans les verres sodocalciques on observe aussi la présence d'un seuil de propagation, parfois appelé région 0, lié à l'effet de relaxation locale causé par la migration ionique en pointe de fissure (Michalske, 1977).

## 2. ETUDE IN-SITU PAR AFM

Le développement récent de techniques de microscopies à sonde locale a permis d'étudier à l'échelle nanométrique les détails de ces phénomènes et de comprendre leur domaine d'action dans les différentes compositions verrières. En particulier, un dispositif a été développé au L2C par F. Célarié et C. Marlière (Célarié, 2004) combinant une platine d'application de contraintes de précision (Deben Microtest) adaptée à des échantillons en verre de type DCDC (Double Cleavage Drilled Compression, (Janssen, 1974)) et un microscope à force atomique (AFM, Veeco D3100), voir Figure 2.

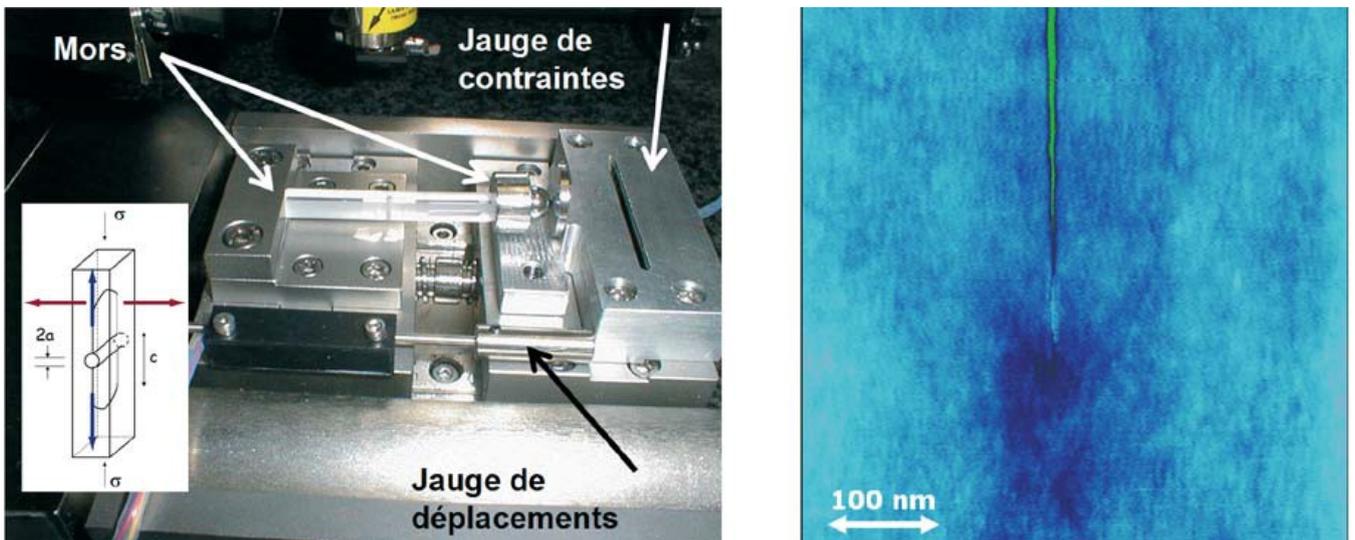


Figure 2 : A gauche : dispositif de suivi in-situ de la propagation d'une fissure sous AFM. Le schéma de chargement DCDC est représenté dans l'encart. A droite : image topographique AFM du voisinage de la pointe de fissure

Les échantillons DCDC sont des prismes de dimensions 4x4x40 mm percés d'un trou cylindrique de rayon  $a = 0,5$  mm selon l'axe médian. L'application de contraintes de compression  $\sigma$  aux extrémités entraîne l'initiation spontanée et la propagation stable de deux fissures planes de part et d'autre du trou avec un facteur d'intensité de contraintes  $K_I$  donné par (Janssen, 1974, Pallares, 2009) en fonction de la longueur de fissure  $c$  :

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

Ce dispositif permet de suivre en temps réel (*in-situ*) la propagation lente de fissures pour des vitesses  $v$  comprises entre  $10^{-12}$  et  $10^{-8}$  m/s en imageant par AFM la surface extérieure de l'échantillon au voisinage de la pointe de fissure. Une caméra optique intégrée au dispositif permet de prendre le relais dans le cas d'une propagation plus rapide et d'élargir la gamme de vitesse jusqu'à  $10^{-5}$  m/s. L'ensemble du dispositif expérimental est placé dans une enceinte environnementale où la circulation d'un mélange d'azote pur et de vapeur d'eau permet un contrôle de l'humidité relative entre 1 % et 80 %. Un interféromètre hétérodyne assure la mesure des déplacements de la platine avec une précision de 10 nm.

## 3. CONDENSATION CAPILLAIRE EN POINTE DE FISSURE

Ce montage a permis d'éclaircir plusieurs aspects fondamentaux des mécanismes de corrosion sous contrainte. En particulier, la cinétique de propagation par CSC est très sensible à l'environnement local en proximité de la pointe de fissure, qui est influencé par le fort confinement au niveau de cette région. Le rayon de courbure à la pointe de fissure est en effet de l'ordre de 0.5 nm et l'ouverture des lèvres de fissure  $2u_y$  à une distance  $X = 1 \mu\text{m}$  de la pointe reste de l'ordre de 10 nm dans des conditions typiques de propagation lente, comme décrit par la formule d'Irwin (Pallares, 2009) :

$$2u_y(X, K_I) = \frac{2K_I}{E'} \sqrt{\frac{8X}{\pi}} \quad (3)$$

$E'$  étant le module d'Young réduit. Dans de telles conditions, la théorie de Laplace-Kelvin prévoit que la vapeur d'eau condense en une phase liquide en pointe de fissure pour des distances  $X \leq L$  telles que l'ouverture soit inférieure à une valeur critique  $H_c$  d'ordre nanométrique (Grimaldi, 2008). Une évidence expérimentale directe de cette condensation liquide a été obtenue pour la première fois grâce aux observations AFM in-situ en imagerie de phase (mode 'tapping') (Wondraczek, 2006). Dans ce mode, la phase de l'oscillation du levier AFM peut être reliée à l'énergie dissipée par l'adhésion capillaire entre la pointe AFM et la surface, et présente donc un fort contraste dans la zone remplie par le condensat (Figure 3a) (Ciccotti, 2008). La mesure de la longueur  $L$  du condensat en fonction du facteur d'intensité de contraintes  $K_I$  (Figures 3b, c) a permis à la fois de conclure que le condensat se trouve à l'équilibre avec la phase vapeur (courbes en pointillé) et de déterminer les valeurs de la distance critique  $H_c$  en fonction de l'humidité relative (encart). Les données expérimentales écartent l'hypothèse d'un comportement à volume constant (courbes en bleu clair). Les modèles cinétiques classiques ne prennent pas en compte la présence d'un condensat liquide. Les formules décrivant la cinétique de réaction d'hydrolyse font intervenir l'activité chimique de l'eau, qui se réduit à l'humidité relative en phase vapeur. Le condensat étant en équilibre avec la phase vapeur (grâce à sa pression de Laplace négative), on s'attend à ce que la dépendance de la vitesse de fissure avec l'humidité soit peu modifiée dans la région I (eq. 1). En revanche, le condensat devrait d'une part devenir plus influent lorsque les problèmes de transport deviennent limitants, c'est-à-dire en s'approchant de la région II, et d'autre part jouer un rôle important à faible contrainte dans les mécanismes de refermeture de la fissure (Pallarès, 2011). En outre, la modélisation de la physico-chimie dans ce condensat permettra de mieux cerner l'effet de la composition du verre sur la propagation. Il faut souligner que la propagation avec condensation liquide à la pointe de fissure est différente de la propagation dans l'eau, parce que la composition chimique dans le faible volume du condensat peut évoluer subtilement dans le temps suite à l'enrichissement en produits de corrosion et influencer à son tour la cinétique des réactions de CSC.

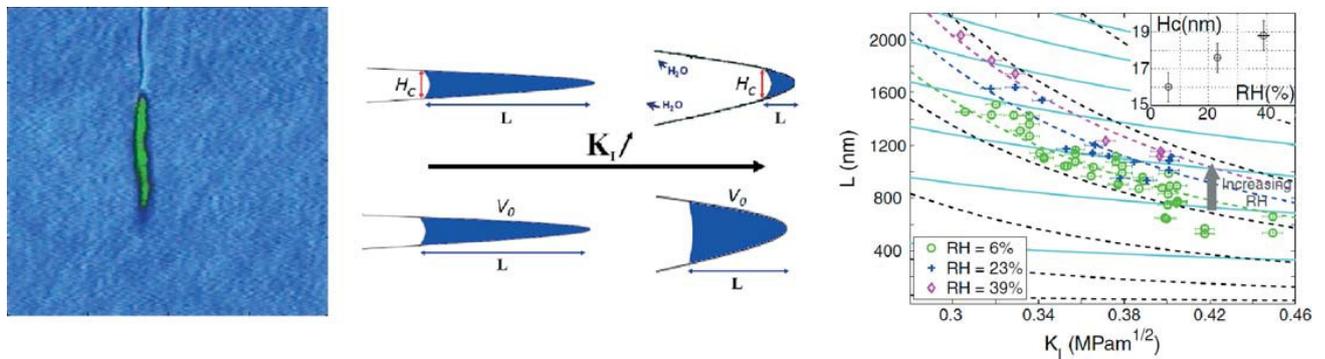


Figure 3 : a) Image de phase AFM révélant la condensation capillaire en pointe de fissure dans un verre de silice; b) modèle de variation de la longueur d'un condensat à l'équilibre avec la phase vapeur (en haut) ou à volume constant (en bas) ; c) comparaison des mesures AFM avec les deux modèles décrits (dans l'encart, valeurs de la distance  $H_c$  correspondant aux trois humidités)

#### 4. MIGRATION IONIQUE DANS LES VERRES SODOCALCIQUES

L'effet chimique lié à la condensation capillaire devient encore plus déterminant dans les verres riches en alcalins suite à la lixiviation et à la forte évolution du pH à la pointe de fissure. Ainsi, les observations in-situ par AFM de la propagation d'une fissure dans un verre sodo-calcique en ambiance humide présentent des structures très riches (figure 4) (Célarié, 2007).

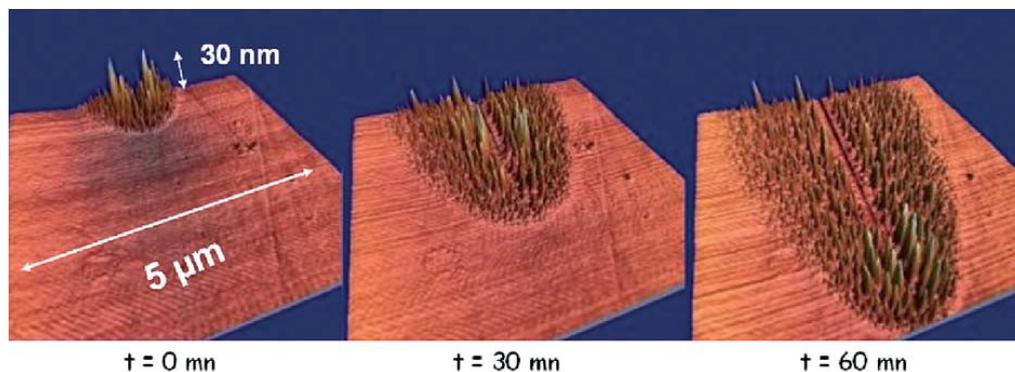


Figure 4 : Suivi in-situ par AFM des altérations de surface qui accompagnent la propagation d'une fissure dans un verre sodo-calcique (Célarié, 2004)

Une région de forme parabolique autour de la fissure est décorée par la croissance de plots de taille nanométrique. L'ouverture de la parabole diminue lorsque la vitesse de propagation augmente, révélant un phénomène de diffusion en compétition avec l'avancement de la fissure. Le coefficient de diffusion effectif, de l'ordre du nm/s, est une fonction croissante de l'humidité relative. L'aspect des plots est évocateur des motifs observés par Watanabe et al. (1994) sur les

surfaces fraîchement fracturées d'un verre de composition similaire. Ces motifs résultent vraisemblablement d'un processus complexe de corrosion et redéposition dans les films de mouillage nanométriques présents aux surfaces du verre. La propagation de la fissure est cause d'un enrichissement en alcalins aux surfaces de fracture, suite à l'intense migration ionique induite par le gradient de contraintes (Langford 1991). L'hydratation des alcalins fait s'épaissir les films d'eau et les rend basiques, ce qui entraîne une corrosion accélérée du verre. Mais le fort confinement de ces films les rend rapidement saturés, d'où une redéposition concomitante sous forme de plots riches en alcalins. Les observations *in-situ* (Figure 4), qui permettent de suivre les échelles d'espace et de temps de ces mécanismes liées à la diffusion ionique, sont très prometteuses pour mieux comprendre les comportements de guérison et vieillissement à proximité du seuil de propagation présenté par ces verres (région 0).

## 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les techniques AFM sont restreintes à des investigations de surface. L'approche *in-situ* ici présentée a donc le désavantage de ne pas pouvoir explorer le comportement de fracture dans le volume du verre. Ceci est a priori rendu possible par l'approche complémentaire des analyses *post-mortem* des surfaces de fracture (Bonamy, 2006, Guin, 2004) qui en revanche ne donnent pas accès aux échelles temporelles des mécanismes en jeu à la pointe de fissure. Des études récentes ont, de plus, souligné les risques d'artefacts, liés à ses analyses *post-mortem* réalisé par AFM (Lechenault 2010).

L'interprétation des observations *in-situ* pourra bénéficier de l'apport des simulations par dynamique moléculaire et des techniques spectroscopiques spatialement résolues, qui sont en train de progresser significativement pour s'approcher de l'échelle submicrométrique. Néanmoins, les techniques *in-situ* restent à présent les plus pertinentes pour éclaircir les échelles spatiales et temporelles des mécanismes de corrosion sous contraintes dans les verres et en particulier, les différentes pistes d'endommagement liées à l'action de l'eau.

En outre, pour pouvoir exploiter la richesse des informations fournies par les observations *in-situ*, il est primordial de modéliser correctement le comportement mécanique à l'intersection entre le front de fissure et la surface extérieure, et en particulier les détails tridimensionnels des champs de contraintes et déformations en proximité de cette singularité (Bazant, 1979). L'aspect multi-échelle de l'analyse mécanique en pointe de fissure est l'objet de deux collaborations :

- avec Laurent Ponson, les mesures *in-situ* AFM sont combinées avec des mesures d'interférométrie optiques qui couvrent les échelles micro et millimétriques, et des simulations aux éléments finis reliant les deux gammes de mesure.
- avec Stéphane Roux, une nouvelle technique de corrélation d'images AFM a été développée pour analyser à l'échelle nanométrique, les champs de déplacement hors plan (surface libre de l'échantillon DCDC) autour de la tête de fissure. Cette technique a notamment permis de montrer que les déplacements de surface restaient extrêmement bien modélisé par la réponse purement élastique d'un verre de silice jusqu'à 10 nm de distance de la pointe de fissure (Han 2010).

Cette étude a été financée par le projet ANR CORCOSIL (BLAN07-3\_196000), qui comporte une collaboration avec le CEA-Saclay et l'Université Lyon I. La première vise à combiner les investigations *in-situ* et *post-mortem* pour la compréhension des phénomènes inélastiques à la pointe de fissure ; la deuxième combine les mesures de capillarité à l'échelle nano avec des mesures bien établies par sonde colloïdale et machine de force (SFA) à des échelles respectivement micro et millimétriques.

## REFERENCES

- Bazant Z.P., Essentoro L.F., Int. J. Solids Struct., 15 (1979), p. 405  
Bonamy D., Ponson L., Prades S., Bouchaud E., Guillot C., Phys. Rev. Lett., 97 (2006), 135504  
Célarié F., Thèse soutenue à l'Université Montpellier 2, (2004)  
Célarié F., Ciccotti M., Marlière C., J. Non-Cryst. Solids 353 (2007), p. 51  
Charles R.J., Hillig W.B., in 'Symp. on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It' (Charleroi, Belgium: Union Scientifique Continentale du Verre, 1961), p. 511  
Ciccotti M., George M., Ranieri V., Wondraczek L., Marlière C., J. Non-Cryst. Solids. 354(2008), p. 564  
Griffith A.A., Phil. Trans. Roy. Soc. London, A221 (1921), p. 163  
Grimaldi A., George M., Pallares G., Marlière C. et Ciccotti M., Phys. Rev. Lett., 100 (2008), 165505  
Guin J.P., Wiederhorn S.M., Phys. Rev. Lett., 92 (2004), 215502  
Han K, Ciccotti M. and S. Roux, EPL. 89. (2010) Art 66003  
Janssen C., in 'Proc. 10th Int. Cong. on Glass' (Tokyo, Japan: Ceramic Society of Japan, 1974), p. 10.23  
Langford S.C., Jensen L.C., Dickinson J.T. et Pederson L.R., J. Mat. Res., 6 (1991) p. 1358  
Lechenault F., Pallares G., George M., Rountree C., Bouchaud E., and Ciccotti M., Phys. Rev. Lett., 104, 025502 (2010)  
Michalske T.A., in 'Fracture Mechanics of Ceramics' vol. 5, ed. R.C. Bradt, A.G. Evans et al (New York: Plenum Press, 1977), p. 277  
Pallares G., Ponson L., A. Grimaldi, George M., Prevot G., Ciccotti M., Int. J. Fracture. **156**, Issue 1, 11 (2009)  
Pallares G., A. Grimaldi, George M., Ponson L., Ciccotti M., J. Am. Ceram. Soc., 94 [8] 2613–2618 (2011)  
Watanabe Y., Nakamura Y., Dickinson J.T., Langford S.C., J. Non-Cryst. Solids, 177 (1994), p. 9  
Wiederhorn S.M., J. Am. Ceram. Soc., 50(1967), p. 407  
Wondraczek L., Ciccotti M., Dittmar A., Oelgardt C., Célarié F., Marlière C., J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006), p. 746