

L'approche multi-échelles de la modélisation des matériaux

La simulation multi-échelles des matériaux est une discipline émergente qui vise à prédire le comportement d'un matériau en couplant des techniques de modélisation opérant à différentes échelles d'espace et de temps. Ces échelles vont du nanomètre (quelques distances interatomiques) au millimètre ou au mètre (échelle des composants), et de la picoseconde (période de vibration d'un atome dans un solide) à quelques années (durée de fonctionnement d'un composant) ou quelques siècles (pour les matériaux de stockage). Cette approche est liée au caractère intrinsèquement multi-échelles des phénomènes qui régissent l'évolution des propriétés des matériaux : c'est l'énergétique des défauts à l'échelle atomique qui pilote la cinétique d'évolution de la microstructure du matériau et des propriétés macroscopiques qui en découlent.

Le nucléaire fait historiquement partie des secteurs en pointe dans le développement et l'utilisation des différents outils de simulation des matériaux, pour plusieurs raisons. D'une part, la complexité : la matière est fortement perturbée par l'irradiation neutronique, qui crée des défauts spécifiques, notamment les interstitiels, dont les propriétés sont difficilement acces-

sibles directement par l'expérience. D'autre part, le coût et la difficulté de réaliser des expériences sur les matériaux irradiés. Et, enfin, la nécessité de prédire le comportement des matériaux avant de les tester et de transposer les résultats obtenus en vieillissement accéléré par irradiation aux ions, notamment.

La très grande majorité des simulations multi-échelles consiste à coupler deux échelles de simulations, ou plus, mais uniquement par passage d'information d'une échelle à l'autre, non en couplant différentes échelles dans une même simulation. Ces échelles peuvent être grossièrement subdivisées en deux : les échelles les plus fines, celles de la physico-chimie des matériaux et les plus grandes, celles de la mécanique des matériaux. Ces deux catégories, qui se rejoignent typiquement à l'échelle de la dynamique des dislocations, obéissent à une logique un peu différente et sont présentées successivement ci-après (fig. 17).

La modélisation des matériaux sous irradiation a toujours été en pointe : une des premières applications de la dynamique moléculaire a été l'étude de la formation de défaut par irradiation dans un cristal [1].

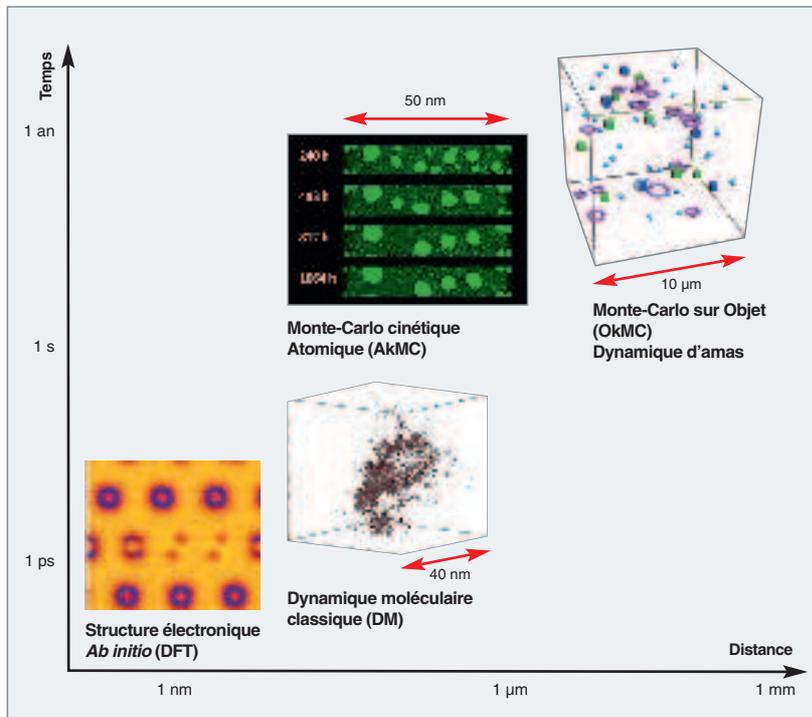


Fig. 17. Représentation schématique des principaux outils de la modélisation physique des matériaux.

Les outils de la modélisation physique des matériaux pour le nucléaire

Les physiciens ont tendance à partir de l'échelle la plus fine, celle à laquelle la physique est la plus robuste. C'est l'échelle des *calculs de structure électronique*. Les calculs dits « *ab initio* » basés sur la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)** ont connu un formidable essor ces dernières années (voir *infra*, pp. 29-32, « Les calculs électroniques *ab initio* pour la matière condensée »). Ils permettent de prédire, sans paramètres ajustables, la plupart des propriétés dans la majorité des matériaux avec une précision de quelques pourcents, mais aussi de nombreuses restrictions

liées, en particulier, à la taille du système simulé (au plus quelques centaines d'atomes). Les approximations les plus courantes (LDA ou GGA) permettent en particulier de prédire les énergies de formation ou de migration de défauts dans les métaux avec une précision de l'ordre du dixième d'eV. Pour les non métaux (semi-conducteurs, isolants) et pour les systèmes à électrons fortement corrélés comme les actinides il faut aller au-delà de ces approximations, et utiliser des méthodes, encore en cours de développement, qui nécessitent des temps de calculs plus longs jusqu'à plusieurs ordres de grandeurs (GW, RPA, LDA+U, DFMT). Les calculs *ab initio* dans les matériaux ont fortement bénéficié de l'augmentation de la puissance de calcul de ces dernières années. Ils peuvent être avantageusement complétés par des calculs de structure électronique semi-empiriques (de type liaisons fortes), moins lourds numériquement, mais qui nécessitent des paramètres ajustables (voir *infra*, pp. 29-32, « Les calculs électroniques *ab initio* pour la matière condensée »).

Les potentiels interatomiques* permettent une description moins quantitative des interactions entre atomes, mais beaucoup moins gourmande en temps de calcul (voir *infra*, pp. 33-37, « Les potentiels interatomiques »). Ils sont de plus en plus souvent ajustés sur des bases de données obtenues par calcul *ab initio*. Dans les métaux, différents modèles permettent de bien rendre compte du caractère non additif des liaisons. C'est le cas par exemple des très populaires potentiels EAM (*Embedded Atom Method*). Un certain nombre de métaux purs sont relativement bien décrits par ces potentiels. Des limitations sont rencontrées dans les métaux avec de fortes forces

angulaires (comme les métaux des groupes V et VI), et l'ajustement des paramètres pour les alliages reste un travail délicat. Combinés à la **Dynamique moléculaire***, les potentiels empiriques permettent de simuler la trajectoire de systèmes contenant jusqu'à plusieurs millions d'atomes et sur des temps allant jusqu'à la microseconde. Les applications les plus courantes dans le domaine des matériaux pour le nucléaire sont les cascades d'irradiation et les interactions entre dislocations et défauts d'irradiation. Il est également possible d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire quantique, en utilisant les énergies et les forces issus de *calculs ab initio*. Ces simulations, très coûteuses en temps de calcul, devraient se développer de plus en plus, en particulier pour accéder aux énergies *libres* de formation ou de migration de défauts.

Il existe ensuite une série de **modèles cinétiques***, permettant de simuler l'évolution de systèmes sous irradiation ou sous sollicitation thermique sur des temps beaucoup plus longs qu'en dynamique moléculaire (voir *infra*, pp. 57-60, « Les modèles cinétiques »). Dans les simulations de Monte-Carlo cinétique atomique, il n'est pas tenu compte du détail des vibrations des atomes autour de leur site, seuls les changements de site sont pris en considération. Les données d'entrée de ces modèles, les fréquences de sauts, sont maintenant obtenues le plus souvent à partir de calculs *ab initio*. Pour accéder à des temps encore plus longs, les méthodes de Monte-Carlo cinétique mésoscopique considèrent directement les macro-sauts des objets étudiés (Monte-Carlo sur objet) ou directement les probabilités de rencontre entre objets (Monte-Carlo sur événements). Pour accéder aux temps encore plus

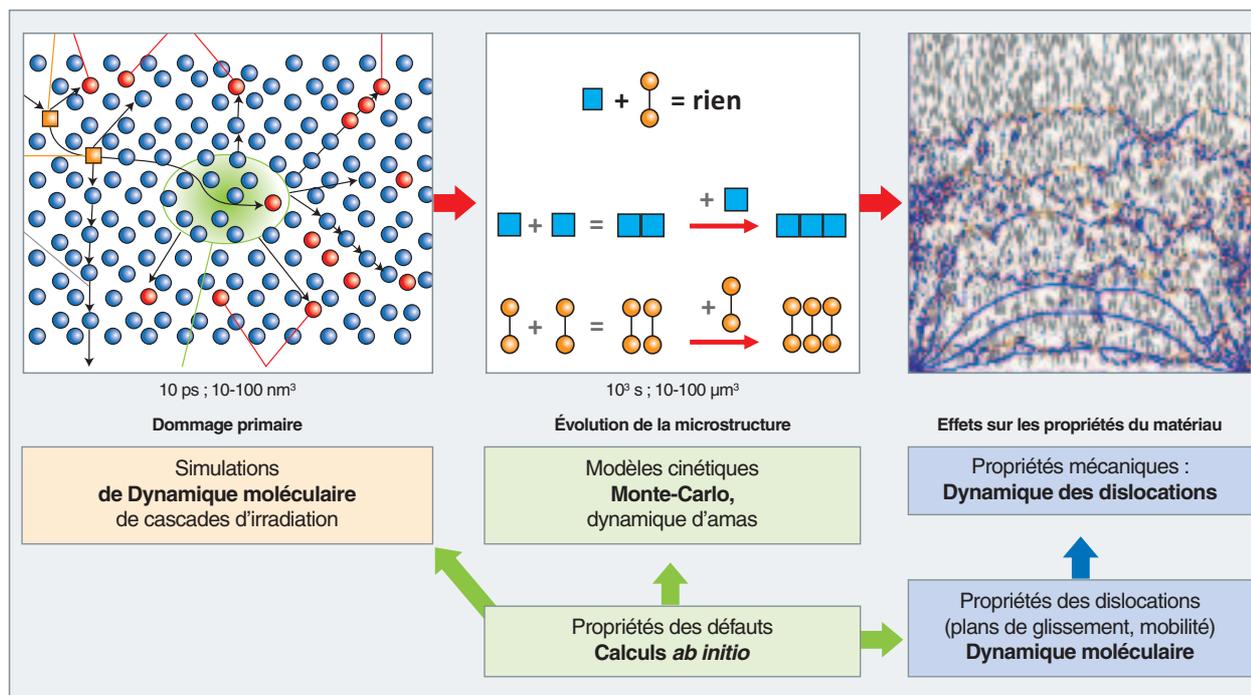


Fig. 18. Modélisation multi-échelles des matériaux sous irradiation ; les carrés représentent les lacunes, les haltères représentent des « dumbbells », paires d'interstitiels.

longs, on ne considère plus que les concentrations des différentes populations d'objets, en négligeant toutes les corrélations spatiales. Ces méthodes sont complémentaires.

Cette liste de méthodes n'est pas exhaustive. L'évolution de la microstructure peut par exemple être également décrite par des méthodes de type **champ de phase***. Ces méthodes sont actuellement encore peu développées pour les matériaux sous irradiation.

La manière dont ces différentes méthodes sont utilisées de manière séquentielle (*sequential multiscale modeling*) pour simuler le comportement d'un matériau sous irradiation est illustrée sur la figure 18. Le dommage primaire, c'est-à-dire la distribution spatiale des différents types de défauts après la cascade, est obtenue par dynamique moléculaire classique. Les potentiels interatomiques utilisés sont ajustés sur les calculs *ab initio*. Les modèles cinétiques, de type Monte-Carlo ou **Dynamique d'amas***, permettent de simuler comment la migration de ces défauts fait évoluer la microstructure du matériau. Les données d'entrée de ces modèles (les énergies de migration et de liaisons des défauts) sont également obtenues à partir de calculs *ab initio*. Enfin, l'effet de cette microstructure sur les propriétés du matériau est simulé par la **Dynamique des Dislocations*** (voir *infra*, pp. 63-65, « La dynamique des dislocations »), les phénomènes élémentaires à prendre en compte étant eux-mêmes tirés de simulations en dynamique moléculaire.

Les cas où plusieurs méthodes de simulations sont utilisées simultanément, au cours de la même simulation (*concurrent multiscale modeling*), sont en pratique assez rares. Nous pouvons signaler, par exemple, le cas des fractures : les quelques atomes en tête de fissure sont simulés par des calculs *ab initio*. Les atomes qui les entourent sont décrits par des potentiels empiriques. La zone la plus éloignée est décrite à l'échelle continue, par éléments finis.

Les outils de la modélisation mécanique des matériaux pour le nucléaire

La modélisation mécanique des matériaux pour le nucléaire a pour objectif de décrire les propriétés mécaniques et surtout leur évolution en condition de fonctionnement nominale ou incidentelle. Tout comme la modélisation des effets de l'irradiation évoquée précédemment, celle-ci se fonde sur une approche multi-échelles. Les outils à l'échelle atomique sont identiques : calculs *ab initio* et dynamique moléculaire. Ces simulations extrêmement précises de la physique présentent l'inconvénient de ne pouvoir considérer que des volumes de matière et des temps petits devant ceux visés par la modélisation du comportement mécanique. Il faut donc disposer d'outils qui assurent simultanément le changement d'échelle d'espace et de temps de simulation. Ce changement est géné-

ralement assuré par la simplification et l'homogénéisation des mécanismes décrits.

Par exemple, une dislocation est représentée en dynamique moléculaire par un défaut de l'empilement des atomes par rapport au cristal parfait, s'étendant linéairement sur quelques centaines de distances interatomiques. Son mouvement sous contrainte est régi par un potentiel interatomique tel que décrit plus haut. Typiquement, il est possible de simuler, dans ces conditions, le mouvement d'une dislocation pour des temps de l'ordre de la picoseconde. Afin d'accroître la durée et le volume simulés, cette même dislocation est représentée par une ligne porteuse d'un champ de déformation et dotée d'une loi de mobilité pouvant être déduite des calculs de dynamique moléculaire. Cette simplification est à la base des codes de dynamique des dislocations qui permettent l'étude du comportement collectif des dislocations décrivant la formation de structure de dislocation jusqu'à l'échelle de quelques microns et pour des temps de l'ordre de la centaine de microsecondes (fig. 18).

Pour des temps plus longs, la multiplication des dislocations, sous l'effet d'une sollicitation extérieure, envahit peu à peu le cristal et le mouvement de celles-ci se traduit par des déformations à l'échelle du grain, généralement incompatibles avec celles des grains voisins et créant, par conséquent, des contraintes internes au polycristal. À cette échelle, il n'est plus possible de considérer les dislocations individuellement ; il peut y avoir, en effet, plusieurs kilomètres de ligne de dislocation par millimètre cube de matériau. Les dislocations sont alors représentées par leurs densités dans les modèles de plasticité cristalline. Par exemple, on peut admettre que la vitesse de déformation d'un volume cristallin sera proportionnelle à la densité des dislocations mobiles qu'il contient et à la vitesse de déplacement de celles-ci (loi d'OROWAN). Dans ce cadre, il est possible d'accéder à des temps longs et des volumes de matière dont le comportement est représentatif de l'état macroscopique. Cela n'est, toutefois, possible que si on dispose d'une description de la microstructure, c'est-à-dire, de la disposition spatiale relative des grains et de leurs orientations cristallographiques. La représentation numérique de la microstructure et les lois de plasticité cristalline permettent, alors, *via* des outils numériques comme les éléments finis ou les transformations de Fourier rapides (sigle anglais FFT ou *Fast Fourier Transform*) de reproduire le comportement macroscopique. La figure 19, page suivante, illustre le principe de cette démarche.

Comme nous le verrons plus loin, dans cette section, l'endommagement et la rupture des matériaux fait l'objet d'une démarche similaire, bien que simplifiée. En effet, l'introduction explicite de discontinuités dans le milieu simulé complexifie et alourdit de façon significative les calculs ; il y a, dans ce domaine, de nombreux progrès à réaliser.

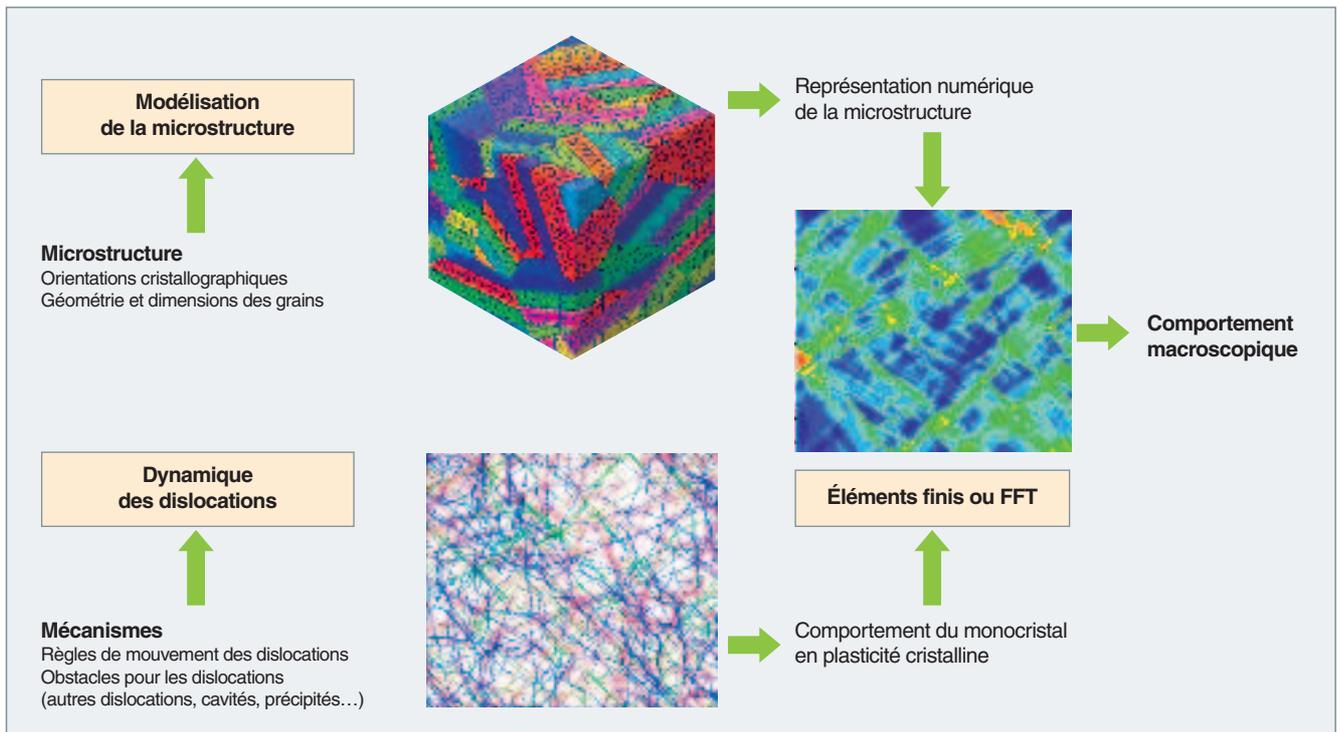


Fig. 19. Principaux outils de la modélisation de la mécanique des matériaux. Le lien avec les échelles inférieures se fait, principalement, au travers des mécanismes considérés par la dynamique des dislocations.

François WILLAIME et Bernard MARINI,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

[1] J.B. GIBSON, A.N. GOLAND, G.H. VINEYARD, *Phys. Rev.*, **120** (1960), p. 1229.

Les calculs électroniques *ab initio* pour la matière condensée

La physico-chimie des phénomènes mis en jeu dans la matière condensée provient quasiment exclusivement du comportement des électrons. Ainsi, tous ces phénomènes variés tels que la structure des solides, leurs constantes élastiques, leur couleur, leur caractère métallique, semi-conducteur ou isolant, leur teneur en défauts, leur déviation de la stœchiométrie, se comprennent par les propriétés des électrons. Les électrons sont, par nature, des particules quantiques ; leur description nécessite donc la résolution de l'équation fondamentale de la mécanique quantique, l'équation de SCHRÖDINGER.

Les **calculs électroniques dits « *ab initio* »**, c'est-à-dire à partir des premiers principes, proposent donc d'étudier les propriétés des électrons sans ajustement spécifique au système, directement à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cela représente, à première vue, un défi formidable, puisque l'équation de Schrödinger devient déjà très difficile à résoudre, dès que le nombre de particules quantiques interagissant dépasse l'unité. Comment donc procéder alors que le nombre d'électrons d'un solide macroscopique est de l'ordre de 10^{23} ?

La théorie de la fonctionnelle de la densité

Inventée dans les années 60 [1,2], mise en pratique dans des programmes informatiques, au cours des années 80-90, la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*** a connu un essor énorme, à tel point qu'elle règne aujourd'hui sans partage sur les calculs électroniques dans la matière condensée.

La DFT, récompensée par le prix Nobel de chimie attribué à Walter KOHN, en 1998 [3], est un ensemble de théorèmes mathématiques qui établissent rigoureusement une méthode simplifiant la mécanique quantique des électrons en interaction. Cette théorie prouve formellement ce qui était pressenti depuis les origines de la mécanique quantique [4,5], à savoir que les propriétés d'un système d'électrons découlent de la seule densité des électrons. En d'autres termes, l'objet central de la mécanique quantique n'est plus la fonction d'onde des électrons (fonction incroyablement compliquée, car dépendant de la position de tous les électrons à la fois), mais plutôt la densité électronique de l'état fondamental (fonction beaucoup plus simple, car ne dépendant que de la position).

Évidemment, cette transformation a un prix. Tous les phénomènes quantiques ont été cachés dans une expression recelant toute la complexité du problème : l'énergie d'échange-corrélation. L'échange provient de la nature indiscernable des électrons qui sont des fermions, tandis que la corrélation désigne, par définition, tout le reste des effets quantiques. Plus précisément, le terme de « corrélation » correspond au fait qu'on ne peut décrire la position d'un électron sans tenir compte de la position des autres. Leurs mouvements respectifs sont dits « corrélés ».

Heureusement, des approximations extrêmement simples, mais pourtant très précises, ont été proposées dès les travaux pionniers des années 60 [2]. Dans la DFT, l'énergie d'échange-corrélation est, en principe, une *fonctionnelle* de la densité électronique $\rho(r)$. Cela signifie que cette énergie est une fonction dont la valeur dépend de la connaissance de la fonction $\rho(r)$ en tout point de l'espace. L'approximation de la densité locale (LDA) propose de limiter cette dépendance drastiquement : l'énergie d'échange-corrélation n'est fonction que de la valeur de la densité au point considéré :

$$E_{xc} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)).$$

ε_{xc} désigne la densité d'énergie d'un système de référence dont on connaît l'énergie d'échange-corrélation : le gaz d'électrons homogène qui a pu être calculé numériquement de façon exacte, grâce à l'avènement du Monte-Carlo quantique, au début des années 80 [6]. Dans le cadre de la LDA, l'énergie d'échange-corrélation n'est plus une *fonctionnelle*, mais une simple *fonction*. Disposant de cette simple évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, tous les termes sont connus et calculables.

La figure 20, page suivante, illustre ces calculs par une étude du volume atomique du zirconium en fonction de la pression pour différentes phases cristallines. Les calculs DFT ont permis de prédire l'apparition sous pression d'une phase cubique centrée pour ce métal.

On peut améliorer l'approximation locale en incluant une dépendance vis-à-vis, non pas seulement de la densité électronique $\rho(r)$ elle-même, mais également vis-à-vis de son gradient $\nabla\rho(r)$. Cette approximation, appelée « approximation du gradient généralisé (GGA) », reste bien locale (on dit « semi-locale ») et permet une mise en œuvre numérique aisée. Elle améliore sensiblement les résultats pour les molécules.

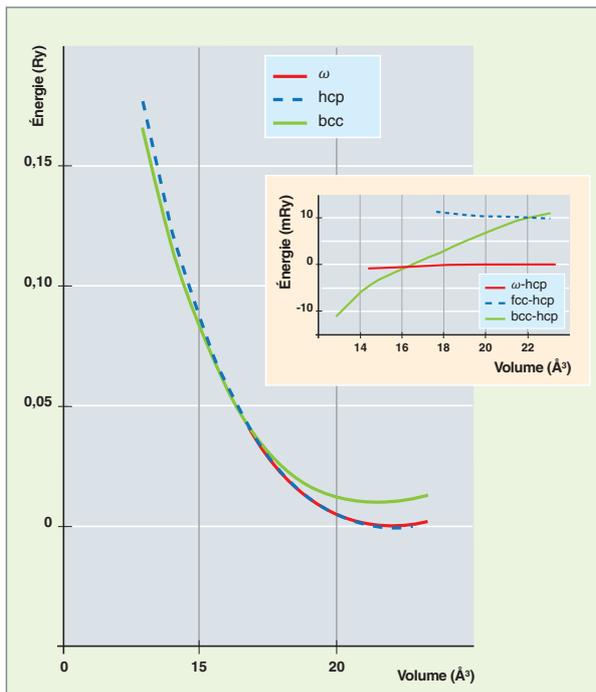


Fig. 20. Énergie des différentes phases cristallines du zirconium pur en fonction du volume atomique. La stabilité sous pression de la phase cubique centrée (bcc) a d'abord été prédite par les calculs avant d'être observée expérimentalement [Physical Review, B 48, 16269 (1990)].

Cependant, l'amélioration de la précision est anecdotique pour la matière condensée.

Bien qu'en général très robustes, ces deux approximations, LDA et GGA, échouent néanmoins pour certaines propriétés, en particulier sur ce qu'on appelle le « problème de la bande interdite ». La bande interdite, lorsqu'elle existe, est la zone d'énergie qui sépare les états électroniques occupés des états vides. La connaissance de cette bande interdite est primordiale, puisque de nombreuses propriétés physiques en découlent. Pour un cristal, son caractère métallique (pas de bande interdite), semi-conducteur (bande interdite de l'ordre de l'électron-volt), ou isolant (bande interdite plus large) en est une conséquence directe !... Malheureusement, la LDA et la GGA échouent lamentablement pour cette propriété essentielle : toutes deux sous-estiment systématiquement la largeur de la bande interdite d'un facteur 2 ou 3.

Aller au-delà en ajoutant une dépendance en termes de dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique complique énormément la théorie et n'a pas apporté grand-chose jusqu'à maintenant. De nos jours, certaines approches prometteuses, telles que les fonctionnelles hybrides ou l'approximation GW, sortent du cadre strict de la DFT en ajoutant des dépendances autres que la simple densité électronique. Ces approches sont encore peu utilisées pour la matière condensée, car leur coût en terme de calcul est infiniment plus grand

que la LDA ou la GGA, mais elles sont indispensables pour certaines propriétés liées à la bande interdite.

Mise en œuvre numérique : pseudopotentiels et fonctions de base

La théorie étant posée, il s'agit maintenant de comprendre les grandes lignes de la mise en œuvre pratique de la DFT. La DFT, dans sa variante standard KOHN-SHAM [2], requiert le calcul de fonctions d'onde auxiliaires d'électrons indépendants, dont la seule qualité demandée est de donner la bonne densité électronique. C'est le calcul et la manipulation de ces fonctions d'onde auxiliaires qui va constituer le plus grand effort d'un calcul *ab initio*.

Les calculs numériques se séparent en deux grandes familles : les calculs « tous électrons » et les **calculs à pseudopotentiels***. En effet, la question se pose ainsi : est-il nécessaire de décrire dans les calculs les électrons proches des noyaux qui ne participent pas aux liaisons chimiques dans les solides ? Pour la matière condensée, ce choix penche souvent du côté de la non-prise en compte de ces électrons chimiquement inactifs, à moins que l'on ne soit intéressé spécifiquement par ces électrons-là. La technique dite « des pseudopotentiels » (et ses améliorations ultérieures telles que la technique *Projector Augmented Wave*) proposent ainsi de considérer ensemble le noyau positif et les électrons de cœur qui en sont proches. Cela permet de traiter moins d'électrons explicitement et de faire des choix numériques plus adéquats.

Afin de calculer les fonctions d'onde des électrons, il faut résoudre des équations différentielles similaires à l'équation de Schrödinger pour un électron dans un potentiel effectif. Dans l'immense majorité des codes, les fonctions d'ondes $\Phi_i(r)$ sont recherchées comme combinaison de fonctions de base (au sens mathématique) $\varphi_j(r)$:

$$\Phi_i(r) = \sum_j c_{ji} \varphi_j(r),$$

où l'indice i désigne l'ensemble des nombres quantiques pertinents pour le système considéré : en général, pour les cristaux, ce sont un indice de bande (s,p,d,f), un vecteur d'onde et éventuellement un indice de spin.

Les fonctions de base les plus communément utilisées pour les solides sont illustrées dans la figure 21. D'une part, les ondes planes, qui sont des oscillations délocalisées dans tout le système calculé, offrent un gage de flexibilité et de robustesse, puisqu'elles ne dépendent ni des atomes présents ni de leur position. L'amélioration de la base est systématique : en ajoutant des ondes planes d'oscillations plus rapides, on permet naturellement une description plus fine des fonctions d'onde $\Phi_i(r)$. Par ailleurs, les ondes planes tirent avantageusement partie des transformées de Fourier rapides (FFT) qui autorisent de nombreuses astuces de calcul. En revanche, elles payent le prix de leur simplicité : les ondes planes impo-

sent, par construction, de traiter tout le système avec la même précision, qui est alors imposée par l'élément du système induisant les variations les plus rapides.

L'autre grande famille de fonctions de base est constituée par les bases localisées. La figure 21 représente un exemple de fonctions localisées. Leur allure précise peut prendre différentes formes (gaussienne, orbitale de SLATER, orbitale numérique quelconque, ondelettes...), mais leur trait commun est que les fonctions de base sont centrées sur les positions des atomes. Ainsi, les fonctions de base dépendent de la nature des éléments en présence et de leur position dans l'espace. Chaque élément requiert un certain travail pour la définition et la vérification des fonctions de base employées. Mais cela a l'avantage de traiter différentes parties du système avec une précision différente de façon flexible. Par exemple, les zones vides ne sont pas décrites inutilement. Les calculs utilisant une base localisée sont généralement rapides, car il est inutile de calculer les termes impliquant deux fonctions de base qui ne se recouvrent pas. Les orbitales localisées sont la voie identifiée comme permettant d'arriver à l'« ordre N » : la complexité du calcul croîtrait alors linéairement avec la taille du système.

Les codes de calcul

Les codes informatiques de calcul *ab initio* pour les solides ont connu une transformation énorme depuis la fin des années 90. La communauté scientifique est passée d'un modèle fondé sur une multitude de petits codes développés au sein de chaque équipe de recherche à un modèle de développement de grands codes (libres ou commerciaux) disponibles pour une large communauté d'utilisateurs. Ainsi, il s'est produit une séparation entre les activités de développement de code et les activités applicatives. L'interface des codes se simplifiant, il n'est désormais plus nécessaire d'être un expert dans tous les arcanes et tous les détails numériques de ce type de calcul pour obtenir des résultats de simulation *ab initio*. De l'autre côté de la chaîne, le développement des codes modernes est supporté par de grandes équipes ou par des collaborations entre équipes.

Malgré l'accroissement de la complexité des codes *ab initio* pour les solides, leur nombre reste néanmoins important. Pour ne citer qu'un sous-ensemble représentatif de ceux fondés sur la technique des pseudopotentiels (ou ses améliorations), mentionnons ABINIT [7,8], CASTEP, CPMD, Quantum-Espresso, VASP pour la base des ondes planes, et CP2K, Crystal, FHI-AIMS, ONETEP, SIESTA pour les bases localisées. Dans cette liste, la moitié est effectivement utilisée dans les différents services de la DEN.

En résumé, les calculs *ab initio* dans les solides sont devenus quasiment synonymes de calculs DFT. Aujourd'hui, les approximations les plus simples, telles que la LDA et la GGA, sont mises en œuvre avec une relative facilité dans des codes libres ou commerciaux. La précision de ces approximations,

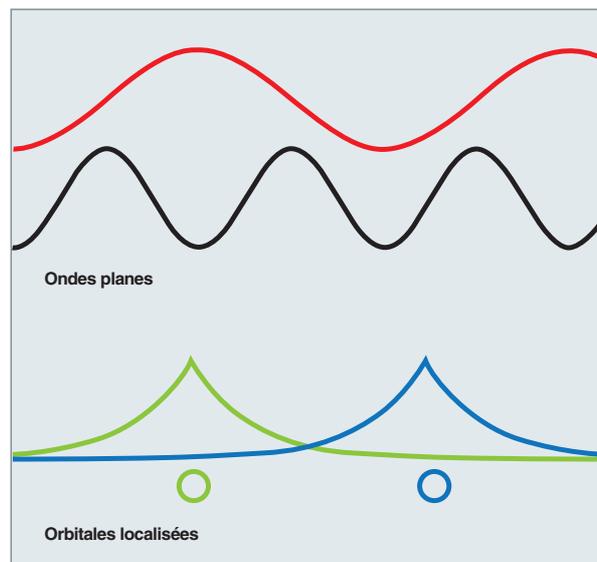


Fig. 21. Illustration des deux principales familles de fonctions de base servant à décrire les fonctions d'ondes : les ondes planes et les orbitales localisées.

associée à leur légèreté en termes de temps de calcul, les a rendues incontournables. Bien sûr, certaines propriétés des électrons sont mal décrites par ces approximations simples, mais elles restent l'exception plutôt que la règle.

Les calculs *ab initio* sont utilisés dans de nombreuses études présentées dans cette monographie. Dans ces études, ils sont le plus souvent employés comme un moyen d'obtenir des informations quantitativement correctes sur l'énergie de divers arrangements atomiques. Ainsi, ils sont à la base des modélisations thermodynamiques de diagrammes de phases d'alliages sur réseau rigide (voir *infra*, pp. 49-52, « Les diagrammes de phase ») qui sont illustrées dans le cas des alliages fer-chrome (voir *infra*, pp. 123-126, « La thermodynamique des alliages fer-chrome »). De même, ils permettent de calculer précisément les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels (voir *infra*, pp. 39-42, « Le paysage énergétique à l'échelle atomique »). Les résultats de ce type d'étude sont présentés pour plusieurs matériaux : carbure de silicium (voir *infra*, pp. 133-136, « Structure et cinétique des défauts ponctuels dans le carbure de silicium »), métaux de transition (voir *infra*, pp. 137-140, « Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer »). Ils sont également utilisés pour étudier l'évolution microstructurale dans des alliages proches des aciers (voir *infra*, pp. 157-160, « Évolution microstructurale dans les alliages modèles d'aciers de cuve ») et pour le cas de l'hélium dans des alliages de fer (voir *infra*, pp. 141-145, « Énergétique et cinétique de l'hélium dans le fer et les alliages à base de fer »).

Fabien BRUNEVAL, Jean-Paul CROCOMBETTE
et François WILLAIME
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] P. HOHENBERG et W. KOHN, « Inhomogeneous Electron Gas », *Physical Review*, **136** (1964), B864-B871.
- [2] W. KOHN et L.J. SHAM, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Physical Review*, **140** (1965), A1133-A1138.
- [3] W. KOHN, « Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals », *Review of Modern Physics*, **71** (1999), pp. 1253-1266.
- [4] L.H. THOMAS, « The calculation of atomic fields », *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23** (1927), pp. 542-548.
- [5] E. FERMI, « Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6** (1927), pp. 602-607.
- [6] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », *Physical Review Letters*, **45** (1980), pp. 566-569.
- [7] X. GONZE, B. AMADON, P.-M. ANGLADE, J.-M. BEUKEN, F. BOTTIN, P. BOULANGER *et al.*, « ABINIT : first-principles approach to material and nanosystem properties », department of chemistry and Institute for Research in Materials, Dalhousie University, Halifax, Canada *Computer Physics Communications* (Impact Factor: 311), **180**, 12 (2009), pp. 2582-2615.
- [8] M. TORRENT, F. JOLLET, F. BOTTIN, G. ZERAH and X. GONZE, « Implementation of the Projector Augmented-Wave Method in the ABINIT code. Application to the study of iron under pressure », *Comput. Mat. Science*, **42** (2008), p. 337.

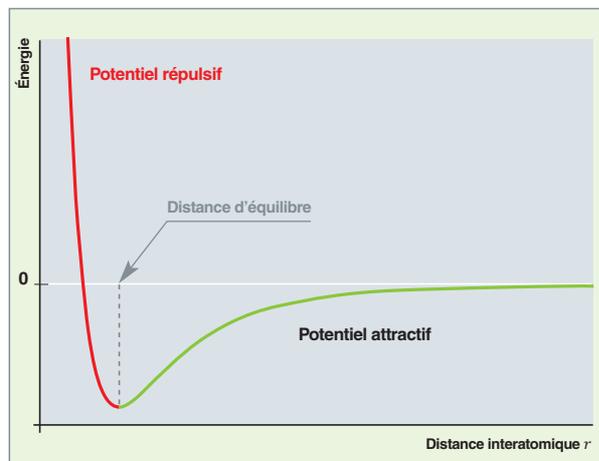
Les potentiels interatomiques

Les simulations de physique statistique fondées sur une description atomistique (comme la dynamique moléculaire) nous permettent d'accéder à l'évolution de la macrostructure en partant d'une échelle atomique des matériaux. La robustesse du modèle physique qui décrit la liaison interatomique est l'ingrédient clé des simulations et assure leur caractère réaliste, transférable et prédictif. De manière systématique, une simplification du modèle physique implique une efficacité numérique croissante qui va de pair avec une perte importante du caractère prédictif et transférable de la méthode. Cette simplification est l'objet principal des potentiels empiriques. Les potentiels empiriques s'attachent à décrire les liaisons entre les atomes à l'aide de fonctionnelles simples, comme celle représentée figure 22.

Les propriétés des matériaux sont pilotées par les électrons et leur caractère quantique. Une prédiction exacte de toute propriété physique passe par la résolution de l'équation de Schrödinger pour tous les électrons du système. Les calculs de structure électronique *ab initio* donnent accès aux propriétés de cohésion des matériaux, quelle que soit la nature des liaisons entre les atomes (métallique, covalente ou ionique). Ces calculs ont un grand pouvoir de prédiction car ils décrivent explicitement les électrons. Cette description passe par la résolution des équations de Schrödinger, *via* des hypothèses simplificatrices mais robustes (par exemple, la DFT ; voir *supra*, pp. 29-32, « Les calculs électroniques *ab initio* pour la

matière condensée »). La contrepartie de la précision des calculs *ab initio* est un temps de calcul qui évolue comme au moins le cube N^3 du nombre d'atomes considérés N . Les limites actuelles des puissances de calcul ne permettent pas de traiter plus d'une centaine d'atomes. Cette contrainte confine ce type de calcul à l'étude des propriétés physiques de matériaux massifs ou contenant des défauts de petite taille. Cette contrainte restreint, de plus, les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* à l'échelle de la picoseconde.

Il est légitime d'envisager de repousser les limites spatio-temporelles de ces calculs pour avoir accès à la description de volumes de l'ordre du nanomètre cube (nm^3) pendant des temps de simulation de l'ordre de la nanoseconde. L'extension spatiale est nécessaire à l'étude de défauts de grande taille, tandis que l'extension temporelle est impérative pour le calcul de propriétés physiques qui demandent un traitement statistique temporel (conductivité thermique, diffusion, énergie libre, changements de phase, etc.). L'étude des dommages primaires d'irradiation (voir *infra*, pp. 127-132, « La modélisation du dommage primaire d'irradiation par dynamique moléculaire ») impose à la fois une extension spatiale (quelques 10^5 atomes) et une extension temporelle (quelques dizaines de picosecondes). Notons que ces temps accessibles à ce type de simulation restent néanmoins courts, comparés à ceux atteints par les calculs de Monte-Carlo cinétique sur réseau, de champ moyen auto-cohérent ou de dynamique d'amas (voir *infra*, pp. 57-60, « Les modèles cinétiques »).



22. Potentiel d'interaction de type LENNARD-JONES entre deux atomes. La partie rouge est répulsive, et la verte attractive. La distance d'équilibre correspond au minimum d'énergie du potentiel d'interaction.

Étendre le domaine spatio-temporel des calculs *ab initio* requiert une simplification du modèle physique. Une approche intermédiaire entre les méthodes de type *ab initio* et celles des potentiels empiriques s'appuie sur l'observation simplificatrice que le potentiel effectif ressenti par les électrons est proche de la superposition des potentiels des atomes neutres. L'essentiel des modifications électroniques provoquées par les liaisons chimiques est porté par les électrons des couches électroniques externes ou de valence. Cette observation est à l'origine d'une classe de méthodes illustrée par la méthode des liaisons fortes. Cette méthode permet d'atteindre des systèmes de quelques milliers d'atomes. Elle comporte néanmoins quelques faiblesses, en particulier pour les métaux nobles où il existe une compétition entre les électrons localisés (ceux de la bande d) et délocalisés (ceux de la bande sp). La méthode des liaisons fortes constitue néanmoins le point de départ de la grande majorité des potentiels semi-empiriques des métaux et des matériaux covalents.

L'objet des potentiels interatomiques – empiriques ou semi-empiriques – est de remplacer la description fine de la structure électronique des liaisons interatomiques par des fonctionnelles judicieusement choisies pour (a) reproduire ces liaisons interatomiques et (b) réduire le temps de calcul. Ces fonctionnelles contiennent un certain nombre de paramètres qu'il convient d'ajuster. Bien entendu, la simplification créée par l'utilisation de ces fonctionnelles conduit à une perte qualitative de la description des liaisons. Les potentiels empiriques conservent la description des liaisons en fonction de la distance entre les atomes, contrairement aux calculs sur réseau de type Monte-Carlo cinétique, champ moyen auto-cohérent ou dynamique d'amas (voir *infra*, pp. 57-60, « Les modèles cinétiques »). En revanche, une des particularités des potentiels empiriques est de ne pas – ou peu – tenir compte de la chimie. La conséquence la plus évidente de ce défaut de construction est, par exemple, l'impossibilité de transférer des potentiels interatomiques dédiés aux métaux à la description d'isolants, et réciproquement. Pour les isolants, les électrons sont localisés et conduisent à des liaisons ioniques ou iono-covalentes, dont la caractéristique principale est la présence d'un terme de Coulomb. En revanche, les liaisons métalliques ne contiennent pas de terme « coulombien », en raison du fort écrantage électronique. En général, le transfert d'un potentiel interatomique d'un composé à l'autre se révèle difficile, même pour une classe de matériaux donnée. De plus, pour un composé donné, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, les potentiels ont un domaine de validité restreint. Enfin, pour un domaine de validité donné, si les propriétés physiques calculées à l'aide de potentiels interatomiques peuvent parfois atteindre une précision de l'ordre du pourcent, par rapport aux valeurs expérimentales ou calculées *ab initio*, le plus souvent la précision atteinte est de l'ordre de 10 à 20 %. Les résultats déduits des calculs en potentiels empiriques apportent ainsi, en général, des informations phénoménologiques – c'est-à-dire, par exemple, l'identification de mécanismes à l'échelle atomique – et plus rarement des données quantitatives.

Qu'en est-il, par conséquent, de l'intérêt des potentiels empiriques, de l'intérêt de les construire et de leur utilisation ? La réponse est simple : les potentiels empiriques doivent être construits pour répondre à un objectif. Cela signifie (a) qu'ils sont construits avec un domaine de validité limité comme hypothèse de départ (b) que, dans ce domaine, ils sont soigneusement construits et validés de manière indépendante (c'est-à-dire avec des bases de données de construction et de validation indépendantes) (c) que les résultats qui en découlent ne sont interprétés que dans ce domaine, et cela en tenant compte des barres d'erreur. Pour illustrer ces propos, nous prendrons deux exemples de potentiels empiriques. Le premier concerne les solides ioniques et le second les alliages métalliques.

Les interactions dans les solides ioniques contiennent un terme principal qui est le terme « coulombien ». Ce terme de paires à très grande distance (plus de 12 Å) est modulé par

des termes complémentaires à courte distance (entre 1,5 et 12 Å) qui tiennent compte des spécificités iono-covalentes de chaque liaison. Ces termes complémentaires prennent la forme de potentiels de paire de Buckingham ou de Morse dans la plupart des oxydes. C'est le cas pour UO_2 et l'ensemble des composés de structure fluorite (ZrO_2 , CeO_2 ...), mais aussi pour la zirconolite, les pyrochlores, les spinelles, les perovskites, etc. Certains oxydes (comme les verres ou les apatites) contiennent des silicates (SiO_4) ou des phosphates (PO_4). Leurs liaisons sont fortement covalentes et donc directionnelles. La description de la stabilité des angles O-Si-O nécessite alors de faire appel à des potentiels à trois corps ou plus qui tiennent compte de la dépendance angulaire. Finalement, la simulation des dommages primaires (voir *infra*, pp. 57-60, « Les modèles cinétiques ») par cascade de déplacements fait intervenir des interactions à très courte distance (moins de 1 Å). Ces interactions sont décrites par des potentiels de ZIEGLER-BIERSACK-LITTMARK qui sont raccordés aux potentiels à courte et longue distances.

Chaque potentiel de paire contient un certain nombre de paramètres. Le potentiel de Coulomb entre deux ions – par exemple, l'uranium et l'oxygène⁻ dans UO_2 – contient deux paramètres : les valeurs q de la charge de chaque ion. Les valeurs formelles $q = +4$ |e| pour l'uranium et $q = -2$ |e| pour l'oxygène peuvent être considérées comme une première hypothèse. Il s'avère que l'analyse des calculs *ab initio* dément cette hypothèse, quelle que soit la méthode d'analyse employée. Du point de vue des potentiels empiriques, cela signifie que les valeurs des charges de l'uranium et de l'oxygène sont des paramètres. Les valeurs de charges peuvent varier, à la condition que la neutralité électronique soit assurée, c'est-à-dire que $q(\text{uranium}) = -2 q(\text{oxygène})$. Les potentiels à courte distance – de type BUCKINGHAM ou MORSE – contiennent deux ou trois paramètres.

Les modèles semi-empiriques pour la liaison métallique ont la caractéristique d'être de courte portée et à plusieurs corps. L'écrantage des électrons, qui apparaît dans les métaux, annule le caractère à longue distance des interactions coulombiennes. Le terme principal devient un terme d'entourage à N-corps, complété par un potentiel de paire à courte distance. Ce terme d'entourage ou d'immersion peut se justifier à l'aide de la méthode des liaisons fortes ou par analogie avec un gaz d'électrons libres. Il représente l'immersion de l'atome dans le gaz des électrons délocalisés de ses voisins et dépend donc de la densité électronique ressentie par chaque atome. Cette classe de potentiels est appelée EAM (pour *Embedded Atom Method*). Ces potentiels sont bien adaptés aux métaux ayant une structure cubique à faces centrées ou hexagonale compacte.

En revanche, les métaux de transition de structure cubique centrée demandent d'introduire des termes angulaires. Ces termes décrivent le caractère légèrement covalent des liaisons métalliques qui provient de l'occupation partielle des

bandes d . Les potentiels EAM peuvent être ainsi adaptés en M-EAM (*Modified-EAM*). Les potentiels BOP (*Bond Order Potential*) constituent une version encore plus élaborée et permettent de tenir compte de manière plus détaillée de la structure électronique. Ils ont fait l'objet de nombreux développements, ces dernières années, et semblent très prometteurs, en particulier pour le tungstène, le fer et le molybdène.

Comme les potentiels pour les liaisons ioniques, les potentiels pour les liaisons métalliques contiennent un certain nombre de paramètres pour chaque terme d'interaction. Pour les métaux de structure cubique à faces centrées ou hexagonale compacte, par exemple, le terme d'immersion à N-corps dépend du carré de la densité électronique. Celle-ci dépend de deux paramètres, qui décrivent l'intensité des liaisons en fonction de la distance et de l'environnement. Le terme de « paire » contient au moins deux ou trois paramètres.

L'ajustement des paramètres des potentiels empiriques – que ce soit pour les potentiels ioniques ou pour les potentiels métalliques – se fait en plusieurs phases. La première étape est de définir le domaine de validité des potentiels. Ce domaine de validité indique les propriétés physiques que l'on souhaite décrire au mieux ; elle détermine l'objectif à atteindre. Pour les dommages d'irradiation, par exemple, la stabilité relative des phases susceptibles d'apparaître doit être décrite de manière fiable – au moins qualitativement. Dans le cas d' UO_2 , il est impératif que la phase amorphe soit moins stable que la phase fluorite (la plus stable à température ambiante). De même, pour les pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A étant un cation trivalent et B un cation tétravalent) ou pour les spinelles AB_2O_4 , les phases ordonnées doivent être plus stables que les phases désordonnées (pyrochlore $(\text{A}_{1/2}\text{B}_{1/2})_4\text{O}_7$ ou spinelle $(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})_3\text{O}_4$), elles-mêmes moins stables que les phases amorphes [1]. En contrepartie de cette exigence, les propriétés élastiques seront moins bien décrites.

Une fois l'objectif déterminé, le moyen d'y parvenir consiste en la construction de deux bases de données physiques. La première contient les données cibles sur lesquelles sont ajustés les paramètres. L'approche la plus simple est de choisir des observables expérimentales telles que des propriétés structurales comme le paramètre de maille et des paramètres internes, l'énergie de cohésion, la température de DEBYE, les propriétés élastiques, etc. Cette approche simple s'est cependant révélée insuffisante à plusieurs reprises, en particulier pour la description des défauts dans le fer. En effet, le paysage énergétique des défauts ponctuels est décrit de manière inexacte par rapport aux résultats des calculs *ab initio*. Cette observation a conduit F. ERCOLESSI et J.B. ADAMS au développement de la méthode « *force matching method* », à la fin des années 90 [2]. Des données plus précises, comme l'énergie totale et les forces agissant sur les atomes dans différentes configurations, ont été intégrées à la première base de données cibles pour l'ajustement des potentiels. Ces données, au-delà des observables expérimentales, jouent le même rôle clef

que le choix des fonctionnelles pour décrire le fer, par exemple. Cela conduit à des potentiels ajustés de façon plus précise et transférables qui contiennent des informations difficilement accessibles expérimentalement. Ainsi, l'intégration des forces agissant sur les atomes ouvre la voie à la prise en compte non seulement des configurations de minima ou de points-col, mais aussi des configurations hors équilibre (les forces agissant sur les atomes sont alors non nulles).

Les paramètres des potentiels empiriques sont ajustés sur la première base de données décrite précédemment. L'ajustement se fait par minimisation aux moindres carrés de la différence entre les valeurs cibles et les valeurs calculées, qui représente une fonction coût. Suivant l'objectif défini, le poids relatif de chaque valeur cible est modulé. La minimisation est alors réalisée à l'aide d'algorithmes mathématiques variés. Les méthodes stochastiques issues de la physique statistique (de type Metropolis, algorithmes génétiques, simplex, etc.) sont relativement gourmandes en temps de calcul : la minimisation d'un potentiel à N-corps pour le fer prend 24 heures sur les ordinateurs actuels. Les méthodes déterministes qui utilisent le gradient et/ou l'Hessien de la fonction coût (méthodes de Newton, d'Euler, gradient conjugué, etc.) sont plus efficaces : le temps de calcul est réduit à une minute. L'estimation du gradient de la fonction coût devient alors un problème crucial et très difficile d'un point de vue numérique, du fait de la forte non-linéarité des fonctions coûts. Cette estimation peut être faite selon les méthodes des différences finies ou, de manière plus efficace, par la méthode de l'adjoint du Jacobien de la fonction coût.

En pratique, un seul ajustement conduit rarement à une solution satisfaisante. Il est, en effet, fréquent que la relaxation des défauts – postérieure à l'ajustement – conduise à des grandeurs physiques qui s'écartent fortement des valeurs cibles dans les alliages métalliques. Il est donc nécessaire de valider les potentiels en recalculant les propriétés et en les comparant à la base de données initiale et à une seconde base de données, indépendante de la première. Cette seconde base de données peut contenir des grandeurs physiques délicates à intégrer dans l'ajustement. On y trouve fréquemment la dilatation thermique – c'est-à-dire l'évolution de la maille en fonction de la température ou encore la stabilité relative des phases ordonnées – désordonnées – amorphes. La validation de l'ajustement conduit donc à un processus itératif de minimisation / comparaison en réinjectant les données antérieures des configurations relaxées dans la minimisation suivante. Un algorithme d'ajustement typique est schématisé dans la figure 23a, page suivante.

Les critères de la qualité d'un ajustement, et donc de la qualité des potentiels interatomiques, dépendent de l'objectif fixé. Les paramètres structuraux sont, en général, bien décrits, car on leur attribue un poids important dans la fonction coût. En revanche, la qualification peut apparaître très subjective, et parfois déroutante, lorsque le potentiel est jugé satisfaisant,

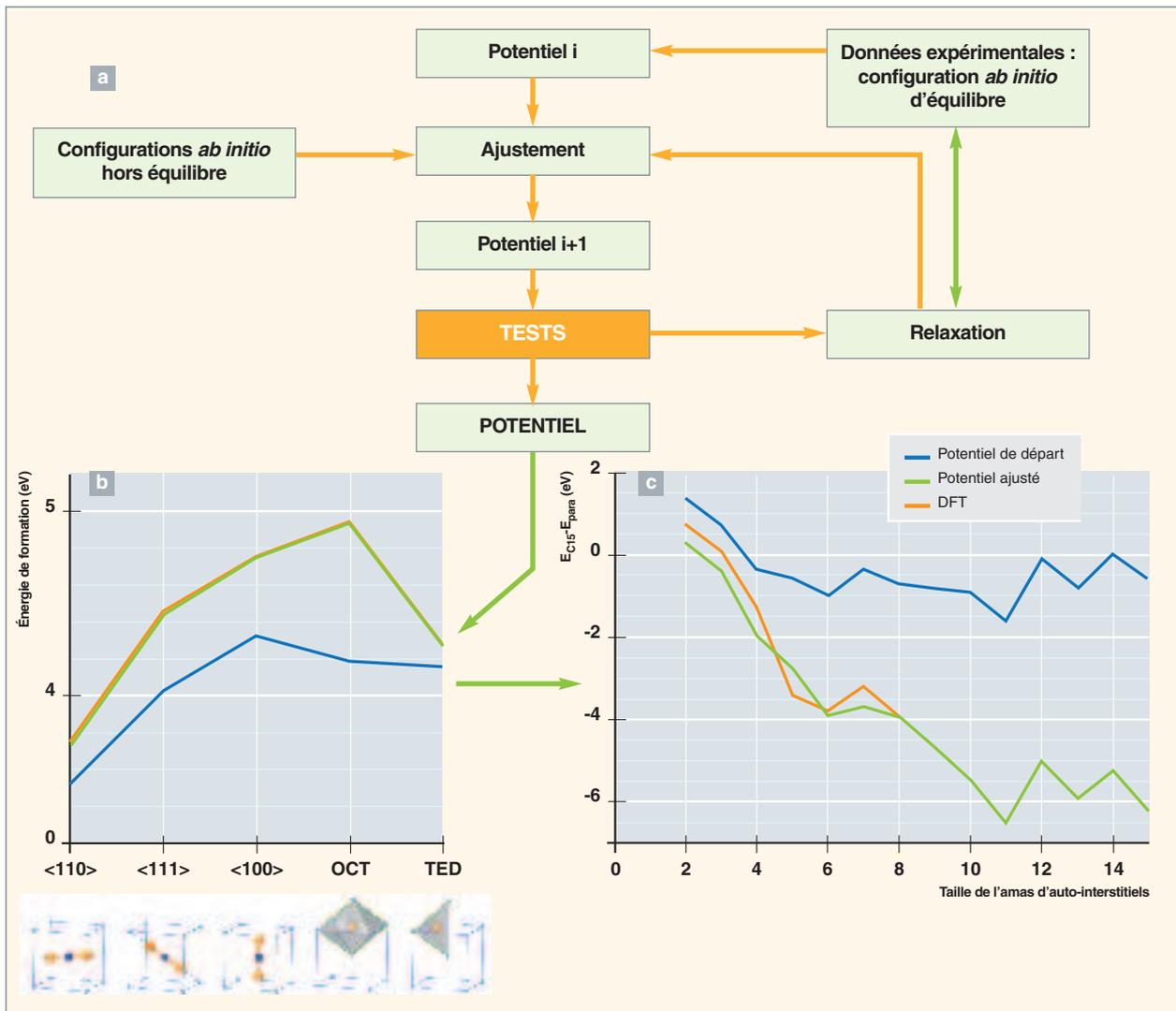


Fig. 23. a) Schéma de principe d'un ajustement de potentiel. b) Comparaison entre les valeurs cibles de la base de données (en orange les calculs *ab initio* DFT) et les valeurs ajustées pour l'auto-interstitiel de fer (en vert le potentiel interatomique ajusté sur la base de données DFT) et en bleu le potentiel de départ. c) Comparaison entre les calculs *ab initio* et les valeurs prédites par les deux potentiels EAM pour les nouvelles configurations d'amas d'interstitiels non incluses dans la base d'ajustement. On peut noter qu'un meilleur accord entre les calculs DFT et EAM pour les configurations des mono-interstitiels entraîne un accord remarquable pour les nouvelles configurations d'amas d'interstitiels.

alors que les erreurs sont de l'ordre de 20 % ou plus pour certaines propriétés. Il faut alors se rappeler des objectifs qui motivent l'utilisation de potentiels empiriques. L'utilisation des potentiels empiriques permet d'étendre l'investigation spatio-temporelle d'un solide, ainsi que de son espace configurationnel, mais cela, en partie, aux dépens de la précision. Ainsi, les résultats attendus aident à identifier des mécanismes, à rendre compte et à explorer des phénoménologies, mais donnent rarement accès à des valeurs quantitativement fiables des grandeurs physiques.

Il existe néanmoins des exemples où des résultats quantitatifs peuvent être obtenus. Citons le développement récent d'un potentiel simple (EAM) pour le cas complexe du fer pur [3]. Ce

nouveau potentiel, qui prend la suite du potentiel proposé en [4], permet de décrire avec une grande précision non seulement la stabilité relative des petits amas d'interstitiels dans le fer (fig. 23b) mais aussi la dilatation thermique, les barrières de migration des mono-interstitiels et mono-lacunes, les propriétés vibrationnelles des défauts, les surfaces et les γ -surfaces dans le fer. Il a été utilisé pour explorer de manière extensive le paysage énergétique des interstitiels dans le fer. Il a ainsi conduit à prédire la stabilité d'une structure cristalline tridimensionnelle de type phase de Laves C15 pour les amas d'auto-interstitiels dans ce métal [5], en accord remarquable avec les calculs *ab initio* pour ce type d'amas (fig. 23c). Cette prédiction s'oppose à la morphologie classique des boucles bidimensionnelles, sur lesquelles le potentiel avait pourtant été ajusté.

La qualité d'un tel potentiel pour le fer pur conduit à en développer son domaine de validité. Il pourrait ainsi être intéressant d'intégrer l'oxygène pour accéder au rôle des impuretés d'oxygène et même à l'oxydation du fer. Ce type de développement impose de décrire dans le même potentiel empirique tout à la fois des liaisons métalliques et des liaisons iono-covalentes, ce qui revient à introduire un certain caractère chimique aux liaisons. Les potentiels réactifs de type ReaxFF (*Reax Force Field*), par exemple, permettent d'aborder ce type d'étude. Ils ont déjà été développés pour les systèmes Fe-O-H et donnent une description prometteuse de l'oxydation du fer par l'eau. Ce type de méthode – plus coûteux en temps de calcul – constitue une piste intéressante et complémentaire aux calculs *ab initio*. Ces potentiels ouvrent la possibilité de faire des études sur les interfaces métal-oxyde, que ce soit en corrosion ou pour les alliages ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*).

Alain CHARTIER,

Département de physico-chimie

Mihai Cosmin MARINICA et Jean-Paul CROCOMBETTE,

Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] A. CHARTIER, G. CATILLON et J.-P. CROCOMBETTE, *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009), p. 155503.
- [2] F. ERCOLESSI et J. B. ADAMS, *Eur. Lett.*, **26** (1994), p. 583.
- [3] M.-C. MARINICA et F. WILLAIME, *Solid State Phenomena*, **129** (2007), p. 67.
- [4] M. I. MENDELEV *et al.*, *Phil. Mag.*, **83** (2003), p. 3977.
- [5] M.-C. MARINICA, F. WILLAIME et J.-P. CROCOMBETTE, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), p. 025501.



Le paysage énergétique à l'échelle atomique

L'énergie totale d'un système sans contrainte est la somme des énergies potentielle et cinétique de ses constituants. Pour la physique des matériaux, toutes les propriétés (état d'équilibre, changements de phases, évolution de la macrostructure pendant ou après irradiation, recuit de dommage primaire, etc.) découlent de l'énergie potentielle qui est une caractéristique intrinsèque du système. Ce concept fut rationalisé sous la forme de « surface d'énergie potentielle » (ou PES, « *Potential Energy Surface* », en anglais) par R. MARCELIN et H. EYRING, au début des années 30, pour décrire une réaction chimique comme l'évolution d'un point sur une surface d'énergie potentielle dans un espace à $3N$ dimensions, N étant le nombre d'atomes du système considéré.

Une surface d'énergie potentielle est souvent présentée comme un paysage montagneux où les minima correspondent au fond des vallées et les points de cols aux points de passage les plus bas en hauteur entre les vallées. L'information essentielle pour l'évolution d'un système est extraite à partir de la distribution de minima et de points de cols de la surface d'énergie. La distribution de minima détermine la thermodynamique du système et les points de cols, et les chemins qui relient les minima locaux déterminent l'évolution cinétique du système. Selon la distribution de BOLTZMANN, la probabilité de trouver le système dans un état décroît de manière exponentielle avec l'augmentation de l'énergie de l'état. Dans la limite de basse température, cette dépendance exponentielle signifie que le système est le plus susceptible de se retrouver dans le voisinage du minimum global. Par conséquent, à basse température, le minimum de la fonction énergie potentielle donne une bonne description de la structure atomique dans l'état thermodynamique du système. Dans la même gamme de température, les chemins qui relient les minima locaux nous indiquent les probabilités pour évoluer d'une configuration de minimum à l'autre. C'est exactement le cas des processus élémentaires de diffusion atomistiques de **défauts ponctuels*** ou des **dislocations*** (voir ci-après), les réactions cinétiques de défaut, annihilation, croissance ou élimination sur des puits à l'origine de toute évolution cinétique de la microstructure. Pour des températures plus grandes, la notion de paysage énergétique n'est plus adaptée et des changements quantitatifs et qualitatifs peuvent apparaître. À une température suffisamment grande, l'état le plus stable n'est donc pas forcément celui qui possède l'énergie potentielle la plus faible. Une entropie importante peut stabiliser une configuration d'énergie élevée. De la même manière que nous avons défini une surface d'énergie poten-

tielle, nous pouvons définir une surface de potentiel thermodynamique adéquat, par exemple l'énergie libre pour le système couplé à un thermostat. Pour d'autres conditions d'investigations (pression ou potentiel chimique constant), il faut utiliser le potentiel thermodynamique associé (pour plus de détails, voir *supra*, pp. 27 et 28, « Les outils de la modélisation mécanique des matériaux pour le nucléaire »). Les informations extraites du paysage énergétique sont utilisables pour le paramétrage de techniques multi-échelles très utilisées pour les études des dommages primaires d'irradiation comme les calculs de **Monte-Carlo cinétiques*** (voir *supra*, pp. 127-132, le chapitre intitulé « La modélisation du dommage primaire d'irradiation par dynamique moléculaire »), de champ moyen auto-cohérent (voir *supra*, pp. 133-136, le chapitre intitulé « Structure et cinétique des défauts ponctuels dans le carbure de silicium ») ou de **dynamique d'amas*** (voir *supra*, pp. 137-140, le chapitre intitulé « Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer »).

La recherche de minima et de points de col d'une fonction d'un grand nombre de variables est un sujet largement étudié par les physiciens et les mathématiciens. Pratiquement, pour atteindre un minimum, il est seulement nécessaire de suivre une évolution du système dans la direction de la plus grande descente (méthode du gradient). Pour localiser les minima, nous pouvons utiliser des algorithmes mathématiques spécifiques : soit des méthodes déterministes qui utilisent comme information le gradient (dérivée première) et/ou le Hessien (dérivée seconde) de la fonction, soit des méthodes stochastiques de physique statistique sans gradient, pour les situations spécifiques, quand les forces interatomiques sont très difficilement calculables (Metropolis, algorithmes génétiques, simplex, etc.). Les algorithmes sont généralement plus efficaces s'ils disposent du gradient de la fonction traitée. L'algorithme déterministe le plus facile est de suivre le gradient de la fonction en s'assurant que l'énergie cinétique du système est zéro à chaque pas d'itération. L'application directe de cette méthode peut prendre différents noms suivant le contexte de son utilisation : méthode d'EULER, de la descente la plus rapide (« *steepest descent* », en anglais) ou de la dynamique moléculaire trempée. Cette méthode n'est pas la plus efficace, mais elle est très utilisée car ses avantages majeurs sont qu'elle est très robuste et très facile à mettre en œuvre. Actuellement, les algorithmes les plus efficaces sont les méthodes de type quasi-Newton qui utilisent une approximation numérique de l'inverse du Hessien. Un exemple est la méthode BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO à mémoire

limitée (L-BFGS). Cette méthode est très efficace dans le domaine quadratique de la fonction, mais peut parfois être piégée dans des régions très éloignées du domaine quadratique.

Les points cols sont plus difficiles à déterminer pour la simple raison qu'il s'agit d'états de transition. Les méthodes de recherche des points col peuvent être divisées en deux catégories : a) celles qui recherchent le point col sur la base de l'interpolation de deux minima et (b) celles qui utilisent uniquement des informations locales du paysage énergétique.

Dans la première classe de méthodes, nous devons avoir une connaissance préalable du paysage énergétique et donc une estimation raisonnable du point col. Toutes ces méthodes sont une mise en œuvre indirecte du principe de moindre action de LAGRANGE : le chemin suivi par le système entre deux points de la PES est celui qui conduit à un extremum de l'action. Le premier pas est la construction d'un chemin initial, par intuition ou, le plus souvent, par une interpolation entre les deux minima. Dans cette étape, nous procédons à une discrétisation du chemin, par plusieurs « images » entre les deux minima. Le deuxième pas consiste dans l'optimisation du chemin. Chaque méthode a ses propres recettes pour minimiser l'action. Deux méthodes sont très utilisées dans la communauté de physique de matériaux : la méthode « *drag* » et la méthode « *Nudge Elastic Band* ». Ces deux méthodes ont été intensivement utilisées dans la physique de matériaux des vingt dernières années pour la diffusion de défauts ponctuels

(voir *infra*, p. 123-126, « La thermodynamique des alliages fer-chrome ») ou étendus (voir *infra*, p. 169-170, « La modélisation de la mobilité des dislocations », ainsi que l'exemple ci-après).

Dans la seconde classe de méthodes, la seule nécessité est de connaître un point de départ, minimum ou point col. Tous les autres minima et points cols sont trouvés par la méthode de façon automatique. On peut citer : Activation Relaxation Technique nouvelle (ARTn), *Eigenvector-Following* (EF), *dimer*, *Gentle Descent*. L'évolution du système dans une méthode de ce type suit deux étapes : a) à partir d'un minimum local, le système est poussé vers un point col ; b) à partir d'un point col, le système est relaxé dans un nouveau minimum. Ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul. À cause de la complexité des paysages énergétiques et de leur paramétrage particulier, ces méthodes n'ont été utilisées que récemment dans le domaine de la physique de matériaux. Les études avec ARTn ont permis de mettre en évidence la complexité du spectre énergétique pour les minima ainsi que pour les points col des petits amas d'interstitiels dans le fer, le Si cristallin et le Si amorphe et SiO₂.

Dans ce qui suit, nous développons deux exemples d'applications des méthodes décrites précédemment.

Nous présentons dans la figure 24 le paysage énergétique des défauts ponctuels interstitiels dans une représentation de

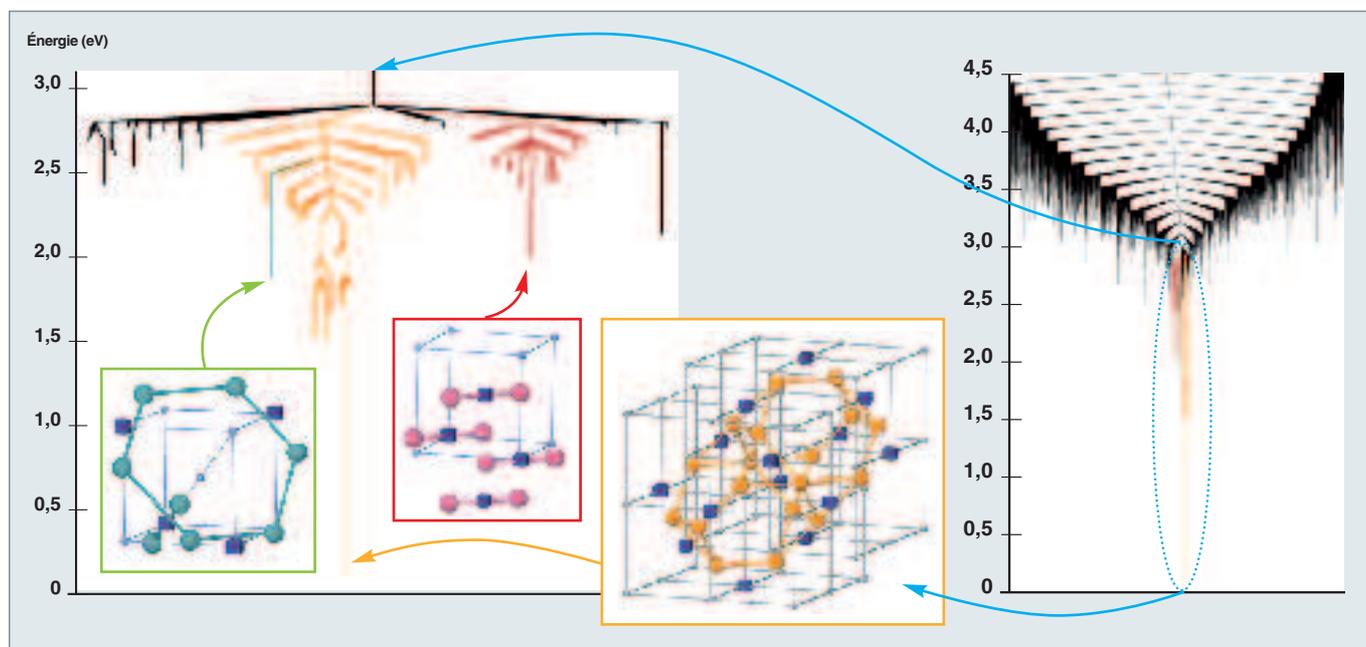


Fig. 24. Le paysage énergétique d'un amas de quatre auto-interstitiels dans le fer, c'est-à-dire à quatre atomes supplémentaires dans le réseau cubique centré. Le paysage énergétique a été déterminé en utilisant la méthode « Activation Relaxation Technique nouvelle » [1] et visualisé avec la technique des graphes : chaque terminaison représente un minimum ou configuration, et chaque nœud du graphe représente un point col. Nous remarquons plusieurs contributions : en rouge celle des amas avec une structure conventionnelle formée de *dumbbells* <110> et en orange celle des structures de type phase de Laves C15. Pour chaque configuration, les cubes bleus représentent des lacunes de la structure initiale, et les boules de couleur des atomes interstitiels.

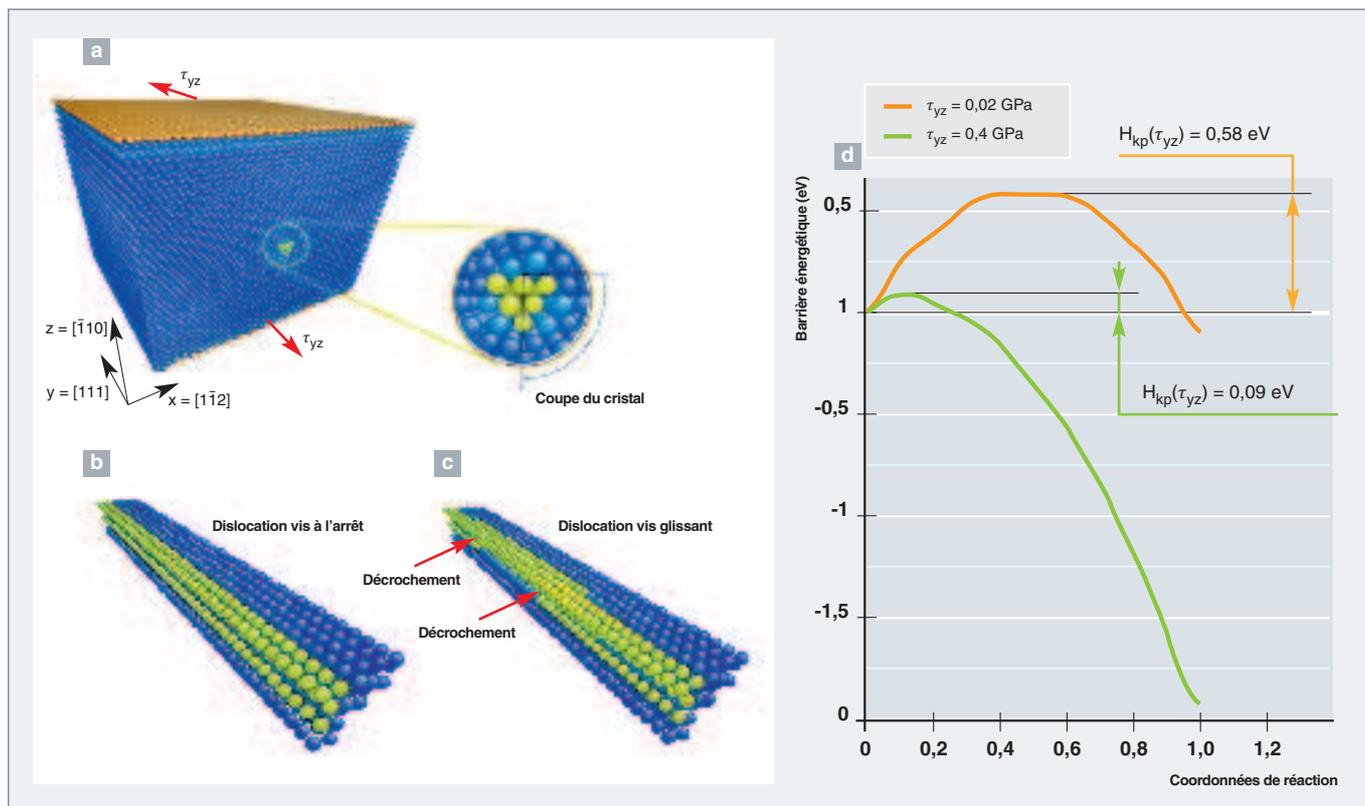


Fig. 25. Le paysage énergétique d'une dislocation vis avec les deux positions de minima et le chemin de passage entre les deux configurations. a) Une boîte de simulation avec des surfaces libres (en orange) qui contient une dislocation vis dans une position de minimum. Les atomes sont colorés en fonction de leur énergie potentielle. Une coupe du cristal permet la visualisation des atomes à proximité du cœur de la dislocation (les atomes jaunes). b) la dislocation dans la boîte de simulation dans la même position initiale vue de côté avec la même convention de couleurs. c) La dislocation vis glissant vers un autre minimum avec une paire de décrochements d) Calcul de la barrière énergétique pour la formation d'une paire de décrochements sur une dislocation vis dans un modèle de fer pour différentes valeurs de contrainte appliquée à la cellule de simulation. La méthode utilisée est la méthode *Nudge Elastic Band* [2]. La hauteur de barrière, notée ici H_{kp} , est un paramètre déterminant de la loi de mobilité des dislocations (voir, *infra*, pp. 169-170, « La modélisation de la mobilité des dislocations »).

graphe pour un amas de quatre auto-interstitiels dans un métal de structure cubique centré, le fer, en utilisant la méthode ARTn. Le paysage énergétique des interstitiels est beaucoup plus compliqué que celui des lacunes qui ne présente que quelques minima bien définis. Nous pouvons remarquer les milliers de minima et de points cols. Chaque graphe correspond à une morphologie bien définie, soit de boucle bidimensionnelle, soit de structure tridimensionnelle périodique. Cette nouvelle structure tridimensionnelle a été récemment déterminée et la structure cristalline sous-jacente correspond à la phase de Laves C15 (fig. 24, voir également, *infra*, pp. 123-126, le chapitre intitulé « La thermodynamique des alliages fer-chrome »). Dans le fer- α , ces agrégats C15 sont très stables, immobiles et se forment directement dans les cascades de déplacements. Ils peuvent croître en capturant des auto-interstitiels. Ils constituent ainsi un nouvel élément important à prendre en compte dans les prévisions de l'évolution microstructurale des matériaux à base de fer sous irradiation. La structure et la mobilité des amas d'auto-interstitiels sont une question encore largement ouverte (pour plus de détails voir, *infra*, pp. 123-126, le chapitre intitulé « La thermodynamique des alliages fer-chrome »).

Dans les métaux de symétrie cubique centrée, comme le fer pur, les dislocations de type vis glissent suivant un processus dit « de Peierls », c'est-à-dire par activation thermique de double décrochement le long de la ligne de dislocation (voir la figure 25a-c). La méthode *Nudge Elastic Band* est utilisée afin de calculer la barrière énergétique associée au processus de PEIERLS. La fonction enthalpie est utilisée pour analyser la dépendance de cette barrière en fonction de la contrainte résolue appliquée sur les surfaces de nos cellules de simulation. Deux exemples de calculs de barrière énergétique pour la formation de paire de décrochement sur une dislocation vis dans le fer ont été reportés en figure 25d. Plus la contrainte appliquée augmente, plus la formation de décrochement est facilitée par la diminution de la barrière. Ces calculs nous servent de paramètres pour déterminer la loi de mobilité des dislocations (voir *infra*, pp. 169-170, le chapitre intitulé « La modélisation de la mobilité des dislocations »).

Mihai Cosmin MARINICA, François WILLAIME
et Laurent PROVILLE,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

[1] M.-C. MARINICA *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), p. 025501.

[2] D. RODNEY et L. PROVILLE, *Phys. Rev. B*, **79** (2009), p. 094108.

► Bibliographie

Calcul *ab initio* de la plasticité : structure de cœur et mécanismes de glissement des dislocations vis

DEZERALD (L.), VENTELON (L.), CLOUET (E.), DENOVAL (C.), RODNEY (D.) et WILLAIME (F.), « *Ab initio* modelling of the two-dimensional energy landscape of screw dislocations in bcc transition metals », *Phys. Rev. B*, **89** (2014), p. 024104.

Les simulations de dynamique moléculaire

C'est entre 1950 et 1955 que Enrico FERMI et ses collègues, John R. PASTA et Stanislaw ULAM, de Los Alamos, réalisèrent les expériences numériques consistant à intégrer les équations de la mécanique newtonienne pour une chaîne d'oscillateurs couplés par des interactions non linéaires (potentiels d'interactions non quadratiques) [1]. Les 18 000 lampes de l'ordinateur MANIAC permettaient alors de traiter des systèmes unidimensionnels comportant quelques dizaines d'atomes. Cette étude heuristique, selon Enrico FERMI lui-même, peut être considérée comme la première simulation de dynamique moléculaire de solides modèles. Avec ces calculs numériques sur une chaîne unidimensionnelle d'oscillateurs, l'objectif de FERMI [1] était d'étudier la thermalisation des solides en tenant compte de la non-linéarité des interactions entre atomes. À la grande surprise de FERMI et de ses collègues, la chaîne d'atomes ne thermalisait pas dans les temps accessibles à la simulation et il fallut de nombreuses études, par la suite, afin de comprendre le processus menant à l'équilibre thermodynamique [2]. Cette première étude fondait la méthode dite « de **dynamique moléculaire*** », qui consiste à considérer, dans le cadre de la mécanique classique, des atomes ou des ions en interaction et de suivre pas à pas leurs mouvements par discrétisation du temps. Une représentation schématique est donnée dans la figure 26. Compte tenu de la rapidité des vibrations atomiques, le pas en temps des calculs de dynamique moléculaire est extrêmement court (de l'ordre de la femto-seconde). De nombreux physiciens et chimistes utilisent cette méthode, désormais standard. On peut classer les calculs de dynamique moléculaire en deux grandes familles :

- D'une part, l'étude des systèmes atomiques proches de l'équilibre thermodynamique et les propriétés associées. L'idée est alors d'imposer de façon *ad hoc* cet équilibre. Différentes techniques permettent de réaliser cette opération, ouvrant alors la voie vers l'étude des propriétés thermodynamiques à l'échelle atomique. L'une des toutes premières applications fut sans doute la mise en évidence théorique de la transition de phase solide-liquide dans un modèle idéal de sphères dures [3]. Pour toutes les études portant sur les propriétés thermodynamiques, la dynamique moléculaire est à comparer avec la méthode de Monte-Carlo [4]. Selon le type de système étudié, l'une des deux méthodes sera plus efficace. En effet, chaque incrément de l'algorithme de Monte-Carlo nécessite un seul calcul de l'énergie totale, mais n'autorise la réalisation que d'un seul et unique événement, alors que la dynamique moléculaire requiert à chaque incrément

le calcul des forces exercées sur chacun des atomes, mais autorise, par ailleurs, la réalisation d'événements collectifs ;

- d'autre part, la dynamique moléculaire permet de modéliser des phénomènes hors d'équilibre à l'échelle atomique. Par exemple, on peut noter l'étude d'endommagements mécaniques [5], de cascades de déplacements atomiques provoquées par irradiation (voir *infra*, pp. 127-132, le chapitre intitulé « La modélisation du dommage primaire d'irradiation par dynamique moléculaire ») ou encore la formation de couche d'oxyde [6], la diffusion d'atomes isolés sur certaines surfaces [7], la mobilité des dislocations (voir *infra*, pp. 169-170, le chapitre intitulé « La modélisation de la mobilité des dislocations »). Cette liste est non exhaustive.

L'explosion de la capacité de calcul des ordinateurs a permis non seulement d'augmenter considérablement les volumes de matière étudiés, mais aussi d'améliorer la description des interactions atomiques. Très tôt, ces interactions furent décrites par des fonctionnelles de différentes formes analytiques, principalement les interactions dites « à deux corps » et celles dites « à N-corps » (voir *supra*, pp. 33-37, le chapitre intitulé « Les potentiels interatomiques »). La première famille comporte des potentiels modèles de type LENNARD-JONES, mais également des potentiels permettant de décrire les interactions dans les solides ioniques. La seconde famille est constituée de potentiels de forme plus complexe (d'où le nom à N-

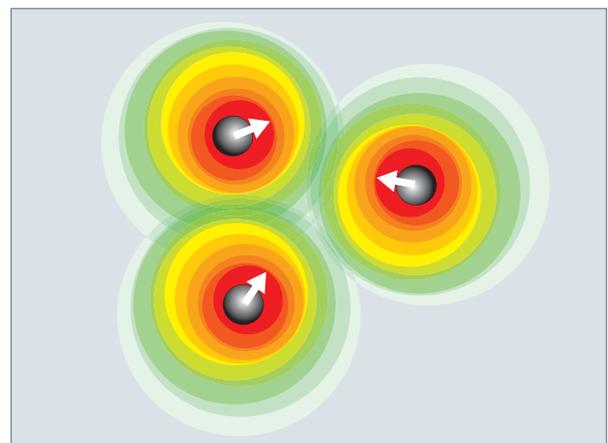


Fig. 26. Représentation schématique de la dynamique moléculaire pour un ensemble de particules (cercles gris) interagissant *via* un champ de force (symbolisé par les cercles colorés) et se déplaçant dans les directions (flèches) déterminées par le champ de force.

corps). On peut citer les potentiels de type *Embedded-Atom-Method* (EAM) pour décrire les métaux, ainsi que les potentiels traduisant les liaisons covalentes (du type potentiel de Tersoff). Voir *supra*, pp. 33-38, « Les potentiels interatomiques ». De nos jours, on trouve également de nombreuses études réalisées sur la base des calculs de structure électroniques et *ab initio* permettant de décrire correctement les liaisons chimiques au sein des molécules et des solides [8]. L'intégration des degrés de liberté électroniques diminue de manière considérable les volumes qui peuvent être traités mais, en contrepartie, cela ouvre un vaste champ d'analyse lié aux propriétés électroniques (voir *supra*, pp. 29-32, « Les calculs électroniques *ab initio* pour la matière condensée »).

Les calculs de dynamique moléculaire peuvent être relativement lourds. Ils sont limités soit par le volume de matière, c'est-à-dire le nombre d'atomes considérés, soit par le temps physique que l'on souhaite simuler. Avec une description des interactions de type EAM, les tailles d'échantillon numérique qui peuvent être traitées sont en constante progression ; actuellement, nous pouvons les estimer à plusieurs millions d'atomes sur une durée de quelques microsecondes ou bien à quelques centaines de millions d'atomes sur quelques picosecondes. Ces capacités, bien qu'étant encore en-deçà des échelles macroscopiques d'espace et de temps, permettent toutefois de couvrir un spectre d'étude relativement large, car de nombreux processus physiques sont initiés, voire achevés, sur des échelles compatibles avec la dynamique moléculaire. Outre les études portant sur des systèmes classiques, dont la dynamique est dite « newtonienne », nous pouvons également mentionner l'étude de systèmes quantiques, dont la détermination des propriétés d'équilibre est rendue possible grâce aux intégrales de chemin de FEYNMAN et à l'isomorphisme entre la physique statistique d'une particule quantique et celle d'un polymère classique [9]. On trouvera, par exemple, l'étude des électrons piégés dans les centres colorés de sels fondus [9]. Il est donc possible de couvrir un grand nombre de problèmes physiques dans différents domaines de température et de pression.

Hormis l'amélioration des théories décrivant les interactions entre atomes (voir *supra*, pp. 33-37, « Les potentiels interatomiques »), les développements méthodologiques sont permanents. Ils portent essentiellement sur les limites temporelles de la dynamique moléculaire. Nous décrivons ici quelques exemples choisis afin d'illustrer ces développements, sans toutefois être exhaustif. Plusieurs types de méthodes d'accélération sont possibles suivant la nature du problème physique abordé. Le premier exemple concerne les processus thermiquement activés (voir *infra*, pp. 169-170, « La modélisation de la mobilité des dislocations »), pour lesquels l'échelle de temps est beaucoup plus longue que le temps caractéristique des vibrations du cristal [10,11]. Il est alors possible de traiter les deux échelles de temps séparément et d'établir des prédictions *via* des méthodes de physiques statistiques comme la théorie de l'état de transition et ses nombreux développe-

ments. En ce qui concerne le calcul de processus non thermiquement activés comme la diffusion de flux de chaleur [12] ou la viscosité des liquides ou des verres, nous retrouvons, en quelque sorte, la problématique mise à jour par FERMI, PASTA et ULAM. Il s'agit alors d'étudier l'évolution d'un système qui est maintenu éloigné de son équilibre thermodynamique, La simulation directe de ce type de processus reste particulièrement difficile et ne permet actuellement d'établir des prédictions quantitatives que dans de très rares cas [13]. La combinaison de la théorie statistique de la réponse linéaire [14] et des simulations atomistiques permet également de progresser dans ce domaine [12].

**Laurent PROVILLE, Mihai Cosmin MARINICA
et Jean-Paul CROCOMBETTE,**
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] E. FERMI, J. R. PASTA et S. M. ULAM, « Studies of nonlinear problems », *Los Alamos Scientific Laboratory Rapport No. LA-1940* (1955). Réédité dans *Collected papers* (University of Chicago Press, Chicago, 1965), p. 978.
- [2] A.C. SCOTT, *Nonlinear Science : Emergence and Dynamics of Coherent Structures*, 2^e édition, (Oxford University Press, Oxford, 2003).
- [3] B.J. ALDER et T.E. WAINWRIGHT, *J. Chem. Phys.*, **27** (1957), p. 1280.
- [4] N. METROPOLIS *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), p. 1087.
- [5] R. K. KALIA *et al.*, *Int. J. of Fracture*, **121** (2003), p. 71.
- [6] J. DALLA TORRE *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002), p. 1084.
- [7] M.-C. MARINICA *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70** (2004), p. 75415.
- [8] R. CAR et M. PARRINELLO, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), p. 204.
- [9] M. PARRINELLO et A. RAHMAN, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984), p. 860.
- [10] A.F. VOTER, *Phys. Rev. B*, **57** (1998), p. 13985.
- [11] N. MOUSSEAU *et al.*, *Journal of Atomic, Molecular and Optical Physics*, **2012** (2012), p. 925278.
- [12] J.-P. CROCOMBETTE et L. PROVILLE, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011), p. 191905.
- [13] G. CICCOTTI et G. JACUCCI, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975), p. 789.
- [14] R. KUBO, *J. Phys. Soc. (Jpn)*, **12** (1957), p. 570.

Potentiels thermodynamiques et potentiels de force moyenne

Le premier objectif de la simulation atomistique sur ordinateur est de prévoir la stabilité des phases d'un matériau au cours du temps en fonction de la température, de la pression et des potentiels chimiques de chacun de ses constituants. Le second objectif, tout aussi important, est de calculer les constantes de réaction associées aux mécanismes atomiques contrôlant l'évolution de la microstructure. Le moyen le plus direct pour résoudre ces deux problèmes consiste à laisser le système évoluer au cours du temps en résolvant l'équation de mouvement de Newton, éventuellement couplée à un thermostat et un barostat. Malheureusement, cette approche nécessite des temps de calcul importants et ne peut être utilisée que dans des cas simples. La raison en est que les processus thermiquement activés, qui contrôlent les mécanismes atomiques et le transport dans les matériaux, sont très rarement observés à l'échelle du pas de temps de la dynamique moléculaire, lequel est typiquement de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s).

En pratique, il est presque toujours préférable de calculer un potentiel thermodynamique en fonction des paramètres de contrôle du système. Cela permet, par la suite, de déterminer les conditions de coexistence à l'équilibre thermodynamique en maximisant les fonctions thermodynamiques appropriées. C'est ce qui est fait, en pratique, dans un alliage binaire dans lequel deux phases coexistent lorsque l'on met en œuvre la construction de MAXWELL.

Le potentiel thermodynamique le plus simple est celui qui est associé à l'ensemble microcanonique et qui correspond à l'entropie de Boltzmann du système :

$$S(E, N, V) = k_B \ln \Omega(E, N, V), \quad (1)$$

où $\Omega(E, N, V)$ est le nombre d'états quantiques d'un système dans lequel on impose la valeur E de l'énergie, le nombre N de particules et le volume V . La quantité $\Omega(E, N, V)$ est aussi l'inverse de la densité d'état. La constante k_B est la constante de Boltzmann. Si l'on se restreint au cadre de la mécanique classique, l'énergie du système est la somme de l'énergie cinétique et d'un potentiel interatomique empirique. Formellement, une ou plusieurs transformées de Legendre de l'entropie de Boltzmann par rapport aux grandeurs extensives (énergie, volume, nombre de particules...) permet d'obtenir les potentiels thermodynamiques des autres ensembles. Par exemple, le potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique à la température inverse $T^{-1} = \partial S / \partial E$ s'écrit comme une fonction de Massieu :

$$\Phi(T^{-1}, N, V) = S - \langle E \rangle / T = k_B \ln \sum_i \exp[-E_i / k_B T] \quad (2)$$

La somme, appelée « fonction de partition », comprend tous les états E_i du système. Les termes exponentiels correspondent aux poids de Boltzmann non normalisés. L'ensemble canonique autorise les échanges d'énergie sous forme de chaleur entre la boîte de simulation et un thermostat, ce qui se traduit par des fluctuations de l'énergie du système autour d'une valeur moyenne $\langle E \rangle$.

Notons que l'on aurait également pu effectuer la transformée de Legendre de l'énergie par rapport à l'entropie du système en considérant cette dernière comme une variable d'état. La fonction thermodynamique correspondante est alors l'énergie libre :

$$F = E - TS \quad (3)$$

Cette fonction, obtenue en utilisant la relation $T = \partial E / \partial S$, est équivalente à $-T\Phi$. L'énergie libre est plus communément considérée dans le domaine de la simulation moléculaire. Elle possède une analogie évidente avec le principe de stabilité en mécanique classique. Mécaniquement, un système est stable si son énergie potentielle est dans un minimum local. Thermodynamiquement, une phase est stable si son énergie libre est plus basse que celle de toutes les autres phases possibles. À température non nulle, la phase la plus stable n'est donc pas forcément celle qui possède l'énergie interne la plus faible : une entropie importante peut stabiliser une phase d'énergie interne élevée. C'est le cas pour les structures fortement dégénérées présentant une multitude de minima énergétiques voisins et des modes de vibration très lents.

Les similarités entre stabilité mécanique et thermodynamique nécessitent de clarifier ce que l'on entend par « énergie libre d'une phase » pour des systèmes de taille finie. En simulation numérique, on doit tout d'abord être capable de distinguer les différentes phases possibles dans un système atomique. Pour cela, on a recours à un paramètre d'ordre Q . Il s'agit, le plus souvent, d'une fonction réelle des positions atomiques dont les valeurs varient de façon continue quand on passe d'une phase à l'autre. Pour un alliage présentant une lacune de miscibilité et simulé dans l'ensemble pseudo-grand canonique, la concentration jouera parfaitement ce rôle. Pour un alliage ordonné, le paramètre d'ordre pourra être une fonction des occupations atomiques sur les sous-réseaux de la phase ordonnée. Dans le cas d'une transition structurale, on utilisera

plutôt un paramètre d'ordre basé sur l'orientation des liaisons atomiques. On définit l'énergie libre de LANDAU par rapport au paramètre d'ordre de la façon suivante :

$$F(Q) = -k_B T \ln \sum_{Q_i \in \partial\Omega(Q)} \exp[-E_i/k_B T], \quad (4)$$

où $\partial\Omega(Q)$ englobe toutes les configurations i pour lesquelles le paramètre Q_i est compris entre $Q - dQ/2$ et $Q + dQ/2$, dQ étant la largeur de l'intervalle de l'histogramme. L'énergie libre de Landau est également appelée « potentiel de force moyenne ». Elle s'obtient en évaluant numériquement l'histogramme :

$$P(Q) = \exp[(F - F(Q))/k_B T], \quad (5)$$

associé à la probabilité d'observer le système atomique avec une valeur Q_i du paramètre d'ordre dans l'intervalle défini autour de Q .

Calculer un potentiel thermodynamique ou un potentiel de force moyenne est une tâche difficile et un domaine de recherche très actif. La difficulté vient du fait qu'il n'est pas possible de calculer les fonctions de partition par quadrature, étant donné la forte dimensionnalité du système. La solution universellement utilisée consiste à effectuer un échantillonnage pondéré : une méthode Monte-Carlo produit les configurations contribuant le plus à la grandeur que l'on souhaite évaluer. Un estimateur permet ensuite d'obtenir les moyennes en les repondérant judicieusement. La moyenne statistique utilisée traduit une relation de perturbation thermodynamique pour le calcul d'une énergie libre, ou bien est associée à la construction de l'histogramme pour le calcul d'une énergie libre de Landau. Chacune des deux moyennes peut être prise en laissant le système évoluer hors ou à l'équilibre thermodynamique. Pour une dynamique moléculaire hors équilibre, une action extérieure force mécaniquement le système à visiter les régions inexplorées le long du paramètre d'ordre, ou bien transforme progressivement les contraintes thermodynamiques qui s'exercent naturellement sur le système à l'équilibre. La variation du potentiel de force moyenne est directement reliée aux travaux mécaniques utilisés pour forcer le système. De même, la variation du potentiel thermodynamique s'obtient à partir des travaux thermodynamiques récupérés lorsque l'on transforme le système. La méthode d'intégration thermodynamique apparaît comme le cas particulier d'une dynamique moléculaire hors-équilibre dans laquelle les paramètres de contrôle sont transformés très lentement de manière quasi statique.

À titre d'illustration, nous avons mis en œuvre la méthode Monte-Carlo fondée sur des dynamiques moléculaires forcées mécaniquement dans un agrégat monoatomique de 38 atomes [1]. Bien que le potentiel interatomique, de type Lennard-Jones, soit très simple, ce système est très riche thermodynamiquement [2], comme le montre le paysage d'énergie libre de la figure 27, porté en fonction de la température et du paramètre d'ordre (ici noté Q_6).

En examinant les minima d'énergie libre apparaissant sur la figure 27 en fonction de la température, on constate que la phase liquide (L) est la plus stable pour une température réduite T supérieure à $T_{ls} = 0,17$ (l'unité des températures est la profondeur du potentiel Lennard-Jones divisé par k_B). À la température T_{ls} , les phases liquide et solide coexistent, la phase solide icosaoédrique restant la plus stable aux températures supérieures à $T_{ss} = 0,12$. Aux températures inférieures, la phase octaédrique, associée au minimum énergétique global du système, devient la plus stable.

La connaissance de la surface d'énergie libre en fonction de la température et d'un paramètre d'ordre permet non seulement de caractériser les stabilités relatives des phases possibles dans un système mais aussi de calculer, dans certaines conditions, les constantes gouvernant la cinétique du système. En effet, pour une réaction d'un bassin initial A vers un bassin d'arrivée B séparés par une barrière d'énergie libre ΔF calculée par rapport au paramètre d'ordre, la constante de réaction k est reliée à la barrière d'énergie libre *via* la formule suivante :

$$k = \kappa \left[\frac{k_B T}{h} \right] \exp \left[- \frac{\Delta F}{k_B T} \right] \quad (6)$$

où h est la constante de Planck, et κ est le facteur de transmission. Cette quantité est définie comme la fraction des trajectoires initiées à partir du sommet de la barrière et qui atteignent le bassin B avant le bassin A. Si cette quantité n'est pas trop proche de 0 ni de 1, elle peut être estimée relativement facilement à partir d'un échantillon de trajectoires. Le paramètre d'ordre utilisé dans la simulation est alors une bonne

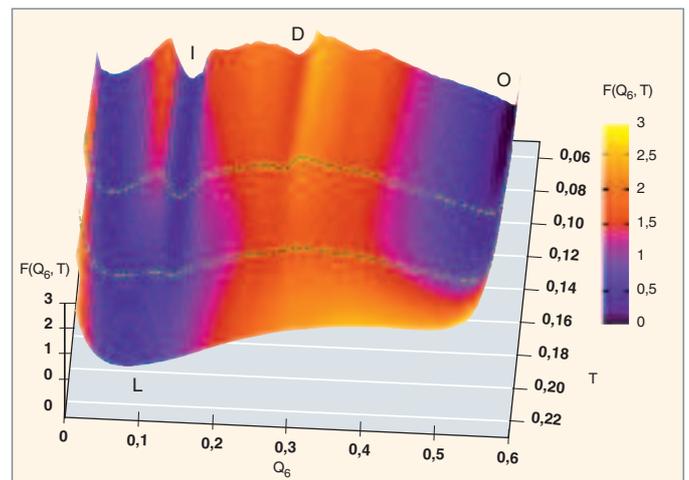


Fig. 27. Énergie libre de LANDAU de l'agrégat LJ₃₈ en fonction du paramètre d'ordre (ici noté Q_6) et de la température. Les bassins d'attraction correspondant aux phases liquide (L), icosaoédrique (I) et octaédrique (O) apparaissent clairement à toutes les températures pour les valeurs du paramètre d'ordre comprises dans les intervalles respectifs [0,02, 0,06], [0,11, 0,13] et [0,5, 0,56]. D est une structure octaédrique présentant une faute d'empilement qui est observée lors des transitions entre les structures octaédrique et icosaoédrique.

coordonnée de réaction : il permet de bien caractériser le degré d'avancement d'un mécanisme réactif. Dans le cas contraire, le paramètre d'ordre n'est pas une bonne coordonnée de réaction : le sommet de la surface d'énergie libre décrit incorrectement l'état de transition.

Ainsi, dans l'exemple de l'agrégat LJ₃₈, les paramètres d'ordre structuraux les plus simples sont connus pour être de mauvaises coordonnées de réaction pour la transition structurale entre les phases icosaédrique et octaédrique. La surface d'énergie libre de la figure 27, page précédente, ne permet pas ainsi d'extraire les constantes de réaction associées à cette transition structurale. La raison en est que les états de transition et certains minima locaux ont les mêmes valeurs des paramètres d'ordre structuraux. Dans cette situation, le maximum de la barrière d'énergie libre se trouve donc déplacé dans le bassin d'attraction du minimum local. La détermination d'un paramètre d'ordre pertinent peut donc s'avérer difficile.

L'étude de la migration d'un défaut lacunaire dans le fer est nettement moins problématique. Dans une boîte de simulation de fer pur de structure cubique centrée comprenant une seule lacune, la position d'un atome voisin de la lacune est une bonne coordonnée de réaction, qui décrit correctement le degré d'avancement de la migration de l'atome vers le site initialement vacant. Nous avons calculé le potentiel de force moyenne pour la migration lacunaire en utilisant la même méthode que précédemment. Le Fe- α est modélisé avec le potentiel de ACKLAND ET MENDELEV [3]. Les dynamiques moléculaires forcées sont produites en tirant sur un atome voisin r de la lacune à l'aide d'un potentiel harmonique, de façon à ce que l'atome échange sa position avec celle de la lacune. À partir de la force exercée sur l'atome, la probabilité d'équilibre ($P(\xi)$) de sa position ξ le long d'une direction [111] (passant par l'atome et le site vacant) peut être reconstruite. La figure 28 illustre cette reconstruction pour des dynamiques moléculaires générées à partir des deux bassins stables de l'énergie libre (*forward* ou *backward*).

La moyenne du cologarithme de $P(\xi)$ définit une divergence $D(\xi)$ qui indique les fluctuations des mesures numériques en fonction de la coordonnée de réaction ξ . Cette quantité donne indirectement accès à la précision de la moyenne directe de $P(\xi)$ (Moyen sur la figure 28) calculée sur un grand nombre de trajectoires (ici 100). Le cologarithme de cette moyenne est l'énergie libre de Landau représentée sur la figure 29 pour des températures variant de 20 K à 1 000 K.

À basse température, le profil de l'énergie libre de la lacune présente les deux bosses attendues [3]. L'atome voisin de la lacune doit effectuer deux sauts pour s'échanger avec la lacune. Lorsque la température augmente, la double bosse s'estompe puis disparaît complètement. L'atome voisin ne doit plus franchir qu'un seul col pour migrer.

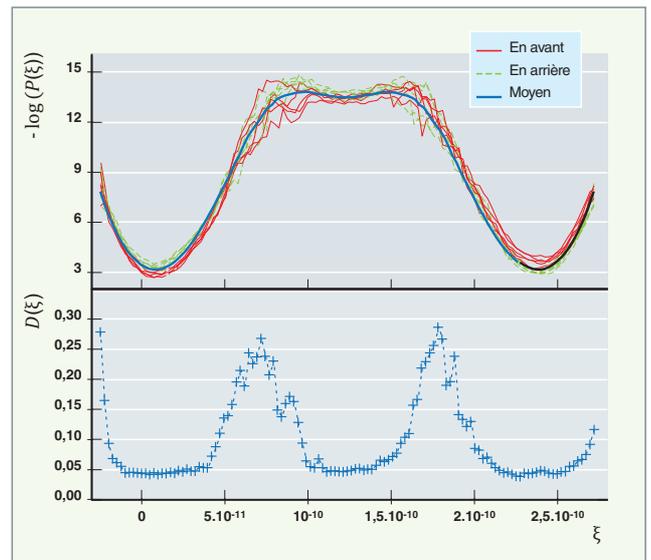


Fig. 28. Migration lacunaire dans le fer- α . La position de l'atome migrant vers le site vacant est représentée par la coordonnée de réaction ξ (exprimée en mètres). La probabilité de la configuration le long d'une migration est $P(\xi)$. Le cologarithme de la moyenne de $P(\xi)$ donne accès au profil d'énergie libre. La moyenne du cologarithme de $P(\xi)$ est notée $D(\xi)$ et correspond à une divergence. Elle renseigne sur la précision des calculs : les estimations sont plus précises lorsque l'atome de fer est dans une des deux positions stables ou dans la position métastable entre les deux bosses de la barrière de migration.

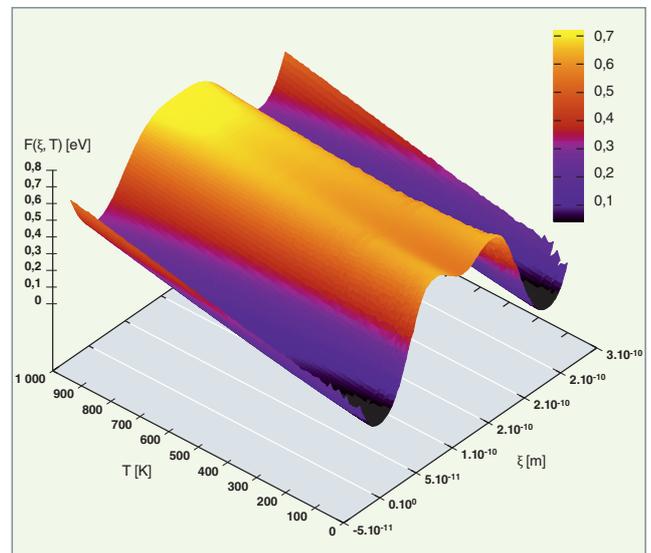


Fig. 29. Migration lacunaire dans le fer α . Paysage d'énergie libre en fonction de la température et de la coordonnée de réaction ξ représentant la position de l'atome migrant vers le site vacant (en mètres).

À partir des données de la figure 29, les barrières d'énergie libre sont obtenues en fonction de la température et peuvent être comparées aux valeurs calculées dans le cadre classique de l'approximation harmonique [1,2] (fig. 30).

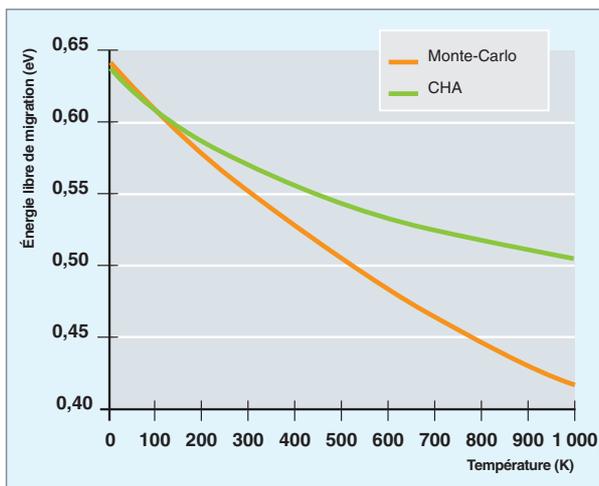


Fig. 30. Énergie libre de migration de la lacune dans le fer- α en fonction de la température : les résultats des simulations Monte-Carlo sont comparés à ceux issus de l'approximation harmonique classique (CHA).

À la température de service des réacteurs, la prise en compte de l'anharmonicité (fig. 30) augmente d'un ordre de grandeur la mobilité de la lacune dans le fer par rapport aux calculs usuels effectués dans le cadre de l'approximation harmonique. Cela montre tout l'intérêt de quantifier de la sorte les effets anharmoniques et de les prendre en compte, par la suite, dans les modèles cinétiques.

Le calcul des potentiels thermodynamiques et des potentiels de force moyenne est une composante importante de la simulation des matériaux à l'échelle atomique. Cette approche reste cependant cantonnée aux systèmes pouvant être décrits de façon suffisamment réaliste avec des potentiels semi-empiriques. En effet, mieux décrire les interactions atomiques nécessiterait de combiner les codes de calcul de potentiel thermodynamique et de structure électronique. Cela se tradui-

rait par un coût en temps de calcul considérable, hors de portée des ordinateurs actuels. Pour l'estimation d'un taux de migration ou d'un coefficient de diffusion, la solution la plus judicieuse à l'heure actuelle est d'obtenir la contribution entropique dans le cadre de l'approximation harmonique, à partir des spectres de phonons. Une telle prise en compte de l'entropie de migration harmonique introduit un facteur correctif de l'ordre de 10^2 à 10^3 dans le calcul du taux de migration, dans le cadre de la théorie de l'état de transition [1], comparé à l'utilisation souvent faite de la fréquence de DEBYE pour estimer la contribution entropique [2]. Cette correction est nettement plus importante que celle due aux effets anharmoniques, qui doivent cependant être pris en compte à haute température. Nous préconisons alors la méthode décrite ci-dessus en utilisant des potentiels semi-empiriques ajustés sur les calculs *ab initio*.

Manuel ATHÈNES et Mihai Cosmin MARINICA,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] D.J. WALES, *Energy Landscapes*, Cambridge UP (2003).
- [2] M. ATHÈNES et M.-C. MARINICA, « Free energy reconstruction from steered dynamics without post-processing », *J. Comp. Phys.*, **229** (2010), pp. 7129-7146.
- [3] G. ACKLAND, M. MENDELEV, D. SROLOWITZ, S. HAN et A. BARASHEV, « Development of an interatomic potential for phosphorous impurities in α -Fe », *J. Phys. : Cond. Matter*, **16** (2004), S2629.

Les diagrammes de phase

Afin de modéliser les propriétés d'équilibre des alliages, en particulier leur **diagramme de phase***, il faut une approche permettant de calculer les fonctions thermodynamiques associées, telles que l'énergie libre, et non seulement l'énergie à 0 K. Il est vrai que les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* peuvent être réalisés à température finie, mais la partie de l'espace des phases qui est ainsi explorée est généralement beaucoup trop restreinte pour que l'on puisse en déduire les propriétés d'équilibre du système. Cette limitation, liée au temps de calcul, peut être levée par l'emploi de potentiels empiriques : des méthodes de simulation existent pour calculer, à partir de ces potentiels empiriques, les différentes fonctions thermodynamiques et construire ainsi un diagramme de phase. Cependant, peu de potentiels empiriques existent pour les alliages, notamment au-delà des alliages binaires, et ces potentiels souffrent d'un manque de robustesse quant à leur prédictivité. En outre, les approches thermodynamiques utilisant des potentiels empiriques demeurent très lourdes en temps de calcul. Nous présentons dans ce chapitre deux approches alternatives permettant toutes deux de modéliser la thermodynamique d'un système tel qu'un alliage à partir de données expérimentales ou de calculs atomiques. La première approche utilise une description atomistique des différentes configurations possibles d'un alliage, *via* un modèle de réseau rigide, pour construire ensuite la thermodynamique du système grâce à la physique statistique. La seconde approche, la méthode CALPHAD, est fondée sur la thermodynamique macroscopique.

La thermodynamique du réseau rigide

Nous nous intéressons ici à la modélisation d'un alliage cristallin. À température non nulle, les atomes vibrent autour de positions moyennes occupant les nœuds d'un réseau périodique. Toutes les configurations de l'alliage peuvent donc être décrites en précisant le type d'atomes occupant chacun des nœuds du réseau. Il devient alors très simple de construire un modèle prédisant l'énergie de chacune de ces configurations. Ce modèle est ensuite utilisé pour en déduire la thermodynamique et les propriétés d'équilibre de l'alliage [1,2].

Le modèle d'Ising

Initialement développé pour les systèmes magnétiques, le modèle d'Ising est le modèle le plus simple permettant de

construire la thermodynamique d'un alliage binaire à partir d'un seul paramètre J d'interaction entre premiers voisins. L'énergie d'une configuration est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} J \sigma_i \sigma_j, \quad (1)$$

où la somme est restreinte aux sites i et j premiers voisins. La variable de pseudo-spin σ_i prend la valeur +1 (respectivement -1) si le site est occupé par un atome de type A (respectivement B). L'alliage est à tendance à l'ordre pour un paramètre d'interaction $J > 0$, et à tendance à la démixtion pour $J < 0$. Le modèle peut ensuite être facilement généralisé pour inclure des interactions de paire allant au-delà des premiers voisins, ainsi que des interactions de multiplets mettant en jeu plus de deux sites cristallins. Ces interactions de multiplets sont particulièrement importantes pour dissymétriser la thermodynamique de l'alliage : avec seulement des interactions de paire, le comportement thermodynamique est le même des côtés riche en A et riche en B du diagramme de phase (fig. 31).

Enfin, ce modèle ne se limite pas aux alliages binaires et se généralise aux alliages avec plus de deux constituants.

Les paramètres d'interaction J apparaissant dans le modèle d'Ising [Eq. (1)] peuvent être déduits de calculs *ab initio*. Pour

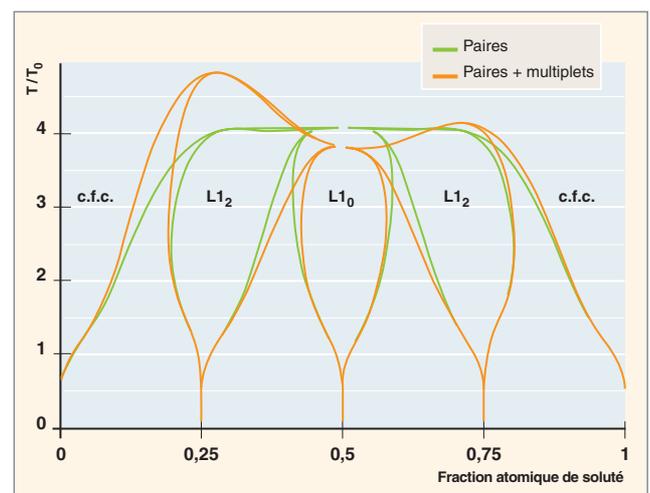


Fig. 31. Diagramme de phase pour un alliage modèle à tendance à l'ordre sur un réseau cfc avec des interactions de paire 1^{ers} et 2^{nds} voisins ($J_1 > 0$ et $J_2 < 0$), puis en y ajoutant des interactions de multiplets (ici le triangle et le tétraèdre de 1^{ers} voisins). Le diagramme de phase est calculé en *Cluster Variation Method*.

cela, les énergies de formation d'un certain nombre de structures ordonnées sont calculées *ab initio* et les paramètres d'interaction sont ensuite obtenus par ajustement du modèle sur la base de données ainsi constituée. On effectue alors un « développement en amas » de l'énergie de l'alliage.

Un développement en amas n'est utile que si les interactions sont à courte portée, permettant ainsi de limiter à un nombre restreint les interactions apparaissant dans le modèle d'ISING généralisé. En présence de forts effets élastiques, cela n'est pas possible puisque l'interaction élastique entre atomes est à longue portée : elle décroît comme l'inverse du cube de la distance. Une solution mathématique consiste alors à compléter le développement en amas par des interactions calculées dans l'espace réciproque. Il est également possible de faire appel aux fonctions de GREEN du réseau cristallin pour traiter ces contributions élastiques.

L'entropie de configuration

Le modèle énergétique ainsi fixé, il est possible de calculer rapidement l'énergie de toute configuration de l'alliage. On peut ainsi échantillonner l'espace des configurations du système pour en déduire l'énergie libre associée à l'entropie de configuration et calculer ensuite les propriétés d'équilibre du système, telles que le diagramme de phase.

La façon la plus simple d'effectuer cet échantillonnage est d'utiliser un algorithme de Monte-Carlo thermodynamique. Dans de telles simulations, des échanges entre des atomes de différents types sont réalisés avec des taux d'acceptation donnés par les poids de Boltzmann calculés à partir des énergies des différentes configurations. Il est alors possible de calculer le potentiel chimique pour une composition fixée de l'alliage (simulation dans l'ensemble canonique), ou bien, à l'inverse, d'obtenir la composition pour un potentiel chimique fixé (ensemble semi-grand canonique). Cette méthode, très générale, présente le désavantage d'être purement numérique. On obtient en sortie les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques, mais pas d'expression analytique qu'il serait possible d'utiliser, par la suite, dans des modèles aux échelles supérieures.

Les approximations de champ moyen, couramment utilisées, permettent d'obtenir de telles expressions analytiques. L'approximation la plus courante est celle de BRAGG-WILLIAMS (ou « champ moyen de point »). Elle considère que la probabilité d'avoir une espèce chimique sur un site est indépendante de son voisinage et donc égale à la composition nominale de l'alliage. Cela permet d'obtenir une expression simple de l'entropie de configuration et donc de l'énergie libre de l'alliage. Ainsi, pour un alliage binaire dont l'énergie de chaque configuration est donnée par l'équation (1), page précédente, l'énergie libre par atome pour une solution solide de composition nominale x et une température T sera :

$$F(x, T) = \frac{z}{2} J \frac{(1-2x)^2}{4} - kT \left[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \right], \quad (2)$$

où z est le nombre de premiers voisins d'un atome et k la constante de Boltzmann. La même approximation de champ moyen peut être utilisée pour des structures ordonnées à longue distance en introduisant des sous-réseaux de composition nominale différente. Il est également possible de traiter des hétérogénéités telles que celles produites par une interface ou une surface en considérant une composition variant spatialement.

Néanmoins, cette approximation néglige toutes les corrélations pouvant exister à courte distance entre les atomes, c'est-à-dire l'ordre à courte distance. Il est possible d'améliorer cette approximation de champ moyen en considérant des probabilités sur un amas plus gros que le point, afin de traiter de façon exacte l'ensemble des corrélations existant à l'intérieur de cet amas. On obtient ainsi la méthode de variation des amas (CVM pour *Cluster Variation Method*). Pour un modèle énergétique donné, cette méthode tend vers la solution exacte, prédite, par exemple, par Monte-Carlo, à mesure que la taille de l'amas maximal augmente (fig. 32).

D'autres méthodes peuvent également être utilisées pour modéliser la thermodynamique d'un alliage à partir d'un modèle énergétique de type Ising comme les développements basse et haute température.

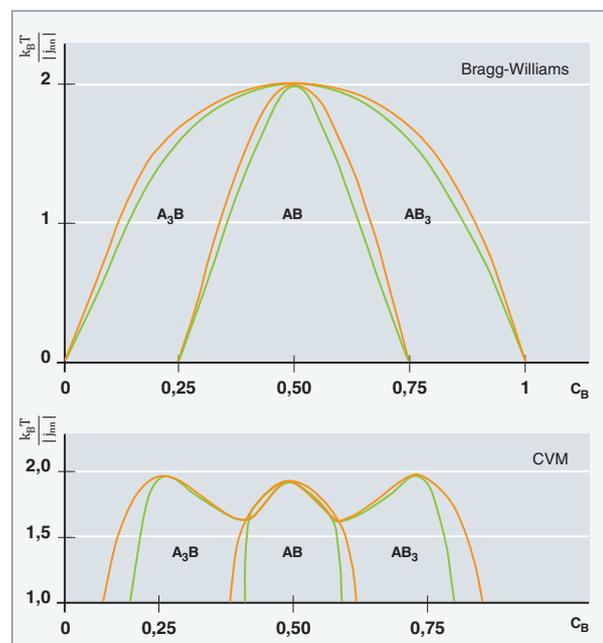


Fig. 32. Diagramme de phase pour un alliage à tendance à l'ordre sur un réseau cfc avec des interactions de paire premiers voisins, calculé soit avec l'approximation de Bragg-Williams, soit avec une approximation CVM (*Cluster Variation Method*).

Les autres sources d'entropie

Les méthodes précédentes permettent de modéliser la thermodynamique associée à l'entropie de configuration de l'alliage. D'autres sources d'entropie existent, liées par exemple à des excitations électroniques ou magnétiques, ou bien aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Pour les excitations électroniques et les vibrations, l'échelle de temps mise en jeu est beaucoup plus petite que celle typique d'un échange entre deux atomes intervenant dans l'entropie de configuration. Il est généralement possible de faire une approximation adiabatique afin de séparer ces différents degrés de liberté. On peut alors définir pour chaque configuration de l'alliage une énergie libre intégrant les degrés de liberté rapides (excitations électroniques, vibrations...) puis effectuer un développement en amas. On obtient ainsi un modèle d'ISING avec des paramètres d'interaction dépendant de la température pour rendre compte des contributions entropiques des degrés de liberté internes. Ce modèle d'ISING peut ensuite être utilisé dans les approches classiques décrites ci-dessus pour prendre en compte l'entropie de configuration. Cette approche, simple à mettre en œuvre, présente tout de même des limites, puisqu'elle suppose que les interactions effectives découlant des contributions entropiques correspondant aux degrés de liberté internes peuvent se réduire à un nombre fini d'interactions à courte portée, ce qui n'est pas toujours justifiable physiquement. Pour l'entropie de vibration, il peut s'avérer, en fait, plus judicieux, mais également plus coûteux en temps de calcul, d'effectuer un développement en amas des matrices de constantes de forces qui sont à courte portée pour en déduire ensuite l'entropie de vibration des différentes configurations de l'alliage.

À haute température, les effets anharmoniques peuvent devenir importants. Comme la principale source d'anharmonie provient de la variation des fréquences de vibration atomique avec le volume, l'approximation quasi harmonique s'avère généralement très satisfaisante pour traiter ces effets anharmoniques. Cette approximation consiste à appliquer le modèle harmonique pour différents volumes et à minimiser ensuite l'énergie libre du système par rapport au volume.

Quant aux excitations magnétiques, le modèle d'Ising peut être complété par un modèle d'Heisenberg décrivant les interactions entre les moments magnétiques des atomes ainsi qu'une seconde contribution magnétique décrivant la variation de l'énergie d'un atome avec son moment magnétique. Les propriétés thermodynamiques du système sont alors obtenues en échantillonnant non seulement les différentes configurations atomiques du système, mais également ses différents états magnétiques (amplitude et direction du moment magnétique de chaque atome).

La méthode CALPHAD

La méthode **CALPHAD*** (*Calculation of Phase Diagrams*) [3] est une méthode semi-empirique de calcul de diagrammes de phases de systèmes multi-éléments. Cette méthode permet d'obtenir une description de l'enthalpie libre de toutes les phases d'un système en fonction de la composition, de la température et de la pression à travers des modèles thermodynamiques.

La combinaison de systèmes simples (binaires ou ternaires) permet, par extrapolation, de prévoir des équilibres de phases dans des systèmes d'ordre supérieur : avantage non négligeable dans le cadre d'études de systèmes multi-éléments, puisque cela permet la rationalisation d'un plan d'expériences.

Le choix des données expérimentales

Les données expérimentales utiles pour optimiser un système peuvent provenir de :

- La détermination de diagrammes de phases : mesures de températures d'invariants, de **liquidus*** ou de **solidus***, de limites de solubilité ;
- mesures thermodynamiques : activité, potentiel chimique, enthalpie de formation, de transformation ou de mélange ;
- mesures physiques : chaleur spécifique, magnétisme ;
- données calculées : enthalpies de formation ou de mélange par l'approche de MIEDEMA ou par calculs *ab initio*.

Une fois le jeu de données expérimentales sélectionné, les modèles thermodynamiques adaptés aux phases à modéliser sont choisis.

Le choix des modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques associés aux différentes phases d'un système donné sont choisis en tenant compte de leurs caractéristiques cristallographiques.

Il est également important de se préoccuper, à ce stade du travail, de la compatibilité des modèles choisis pour un système donné avec d'autres systèmes mettant en jeu des éléments et des phases communs. Cela est fait dans la perspective de créer des bases de données par mutualisation de différents systèmes optimisés, et donc de pouvoir extrapoler des équilibres dans des systèmes multi-constitués.

Selon le type de phases : éléments purs, composés stoechiométriques et solutions de substitution, différents formalismes mathématiques sont utilisés.

Le principe de l'optimisation

L'optimisation consiste à ajuster les paramètres des modèles par une méthode de moindres carrés. Le principe est de déterminer les valeurs des termes d'interaction et des enthalpies libres de formation des composés à partir des données expérimentales.

On considère que l'optimisation d'un système est terminée lorsqu'on a réussi à décrire toutes les données expérimentales sélectionnées, avec un minimum de paramètres.

Le calcul d'un diagramme de phases

Une fois qu'un système multi-constitué donné est considéré comme optimisé, on peut procéder à des calculs d'équilibre. Ces calculs consistent en la minimisation de l'énergie de Gibbs en prenant en compte toutes les phases du système. Le logiciel Thermocalc [4] permet de réaliser ces calculs de minimisation d'énergie de GIBBS. À partir de ce calcul, il est possible de tracer les diagrammes de phases (fig. 33), mais aussi des **isoplèthes*** ou des fonctions thermodynamiques du système (Cp, H, S...) en fonction des diverses variables. Les calculs thermodynamiques permettent de prédire les équilibres stables dans un système, mais également des équilibres métastables. Ils permettent aussi d'effectuer des extrapolations dans des domaines de température et de composition difficilement atteignables expérimentalement.

Les approches sur réseau rigide et CALPHAD s'avèrent complémentaires. Elles peuvent faire appel aux mêmes données d'entrée pour construire une modélisation thermodynamique, mais elles diffèrent par les théories qui les sous-tendent. En outre, les modèles thermodynamiques utilisés par la méthode CALPHAD se justifient généralement *via* une description atomistique.

**Emmanuel CLOUET, Frédéric SOISSON
et Caroline TOFFOLON,**

Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] D. DE FONTAINE, « Configurational thermodynamics of solid solutions », *Solid State Physics*, **34** (1979), pp. 73-274; « Cluster approach to order-disorder transformations in alloys », *Solid State Physics*, **47** (1994), pp. 33-176.
- [2] F. DUCASTELLE, *Order and phase stability in alloys* (North-Holland, 1991).
- [3] P. SPENCER, « A brief history of CALPHAD », *CALPHAD*, **32** (2008), pp. 1-8.
- [4] B. SUNDMAN *et al.*, « The Thermo-Calc databank system », *CALPHAD*, **9** (1985), pp. 153-190.

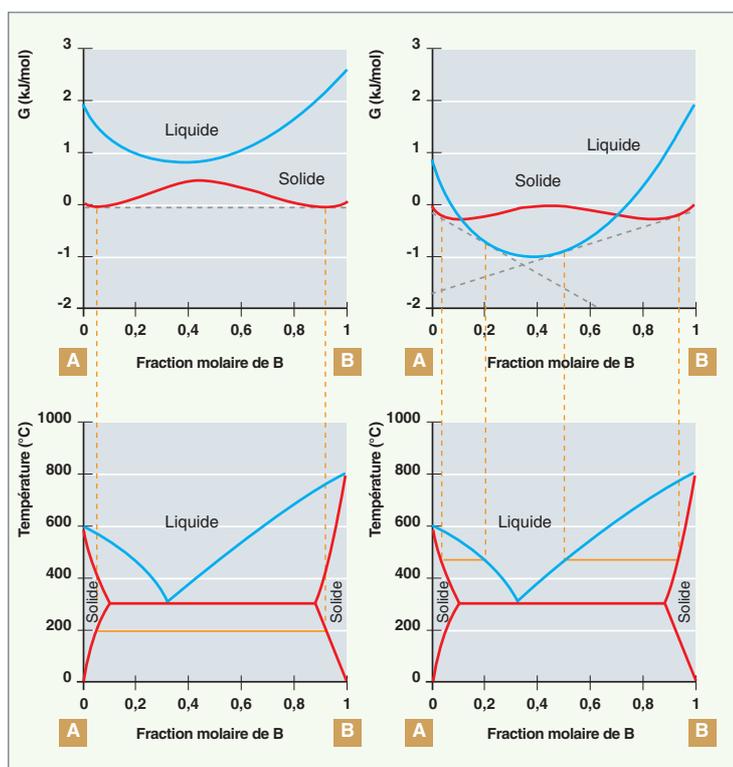


Fig. 33. Exemple de tracé d'un diagramme de phases A-B à partir des courbes d'enthalpies libres correspondantes à 200 et 480 °C.

La simulation des dommages primaires dans les matériaux en réacteur

La compréhension du comportement des matériaux soumis à des irradiations exige une approche multi-échelles à même de transposer les résultats des simulations d'endommagement effectuées à l'échelle la plus locale (nanométrique) vers les échelles microscopiques pertinentes. Les simulations à l'échelle nanométrique, telles que les « boîtes à outils » exposées préalablement (voir *supra*, pp. 43-44, « Les simulations de dynamique moléculaire ») et plus avant (voir *infra*, pp. 127-132, « La modélisation du dommage primaire d'irradiation par dynamique moléculaire »), souffrent de deux limitations importantes. D'une part, elles ne peuvent, en pratique, être effectuées que pour une seule particule incidente et ne sont donc pas adaptées à la description des effets induits par des particules ayant un spectre énergétique très étendu, tel que le spectre énergétique des neutrons dans un réacteur. D'autre part, elles sont très coûteuses en termes de capacités de calcul et ne peuvent donc pas facilement être étendues à des simulations pour des particules très énergétiques, produits de fission ou faisceaux d'ions. Nous présentons dans ce paragraphe deux approches mises en œuvre pour dépasser ces limitations, d'une part en permettant une comparaison des endommagements obtenus dans divers environnements, réacteurs ou faisceau d'ions, et d'autre part en analysant la structure des **cascales*** de déplacements produites par des particules très énergétiques.

Des travaux récents ont permis de montrer que la cascade de déplacements présentait un caractère fractal. En d'autres termes, la densité spatiale de dommages produits au sein d'une cascade de déplacements est loin d'être uniforme, ce que décrit ce caractère fractal [1]. Ainsi, pour une particule incidente très énergétique, l'endommagement est distribué en zones de densités de défauts très hétérogènes, qu'il est alors possible de définir comme des sous-cascades indépendantes.

La figure 34 présente une telle schématisation de la décomposition d'une cascade en sous-cascades [2,3]. Une particule d'énergie E de l'ordre de la dizaine de keV va produire des chocs dans une zone dont la taille caractéristique $R(E)$, calculable par un modèle de collisions binaires, est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Chaque particule mise en mouvement suit alors une trajectoire calculable en collisions binaires (traits pleins). Quand l'énergie de la particule déplacée devient inférieure à une énergie seuil, la densité de défauts créés localement augmente du fait de la diminution du parcours moyen entre chocs successifs.

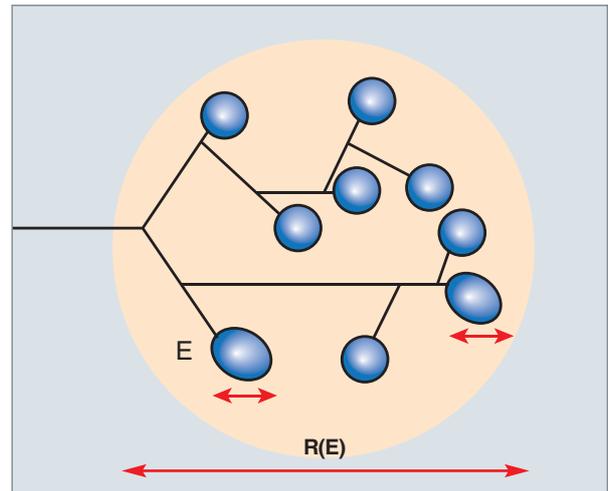


Fig. 34. Décomposition d'une cascade de déplacements de taille caractéristique $R(E)$, dont l'ordre de grandeur est de quelques centaines de nanomètres, en différentes sous-cascades (ellipses bleues) quasi indépendantes dont la taille est d'une dizaine de nanomètres.

Cela définit un sous-volume fortement endommagé (ellipses bleues), où seule la **Dynamique Moléculaire*** (DM) est apte à décrire le nombre et la nature des défauts formés. La dimension caractéristique de ces sous-cascades est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. De plus, cette distribution de sous-cascades est distribuée de manière non uniforme au sein de la cascade, présentant un taux de recouvrement non nul. Il apparaît que l'énergie seuil en-deçà de laquelle on peut définir les sous-cascades dépend uniquement du matériau et du type de particule incidente. Sa détermination est complexe mais fondamentale, car elle permet de faire le lien entre l'approche par collisions binaires et la DM. En effet, lorsque les sous-cascades ne se recouvrent pas, une simple sommation des effets de chaque sous-cascade décrite par des simulations de DM est suffisante pour calculer le nombre de défauts dans une cascade de déplacements. L'intérêt de cette description est fondamental, en ce sens qu'elle autorise la détermination de l'endommagement par le seul calcul de ces sous-cascades, nécessitant de considérer des dimensions de cellules de calcul réduites.

Dans un réacteur, la distribution énergétique des particules incidentes constitue une caractéristique fondamentale. La distribution en énergie cinétique des neutrons dépend du réacteur considéré, qui est ainsi caractérisé par son spectre neu-

tronique (neutrons/cm²/s/eV) qui s'étend entre quelques milli-électronvolts (neutrons thermalisés) et quelques dizaines de millions d'électronvolts (neutrons émis par fission) [4]. Dans un réacteur, cette distribution en constitue une caractéristique fondamentale. Lors de la traversée du matériau par les neutrons, de nombreuses collisions se produisent entre ces particules et les atomes constituant le matériau. À titre d'exemple, un neutron de 1 MeV transmet une énergie moyenne de 35 keV à un atome de fer dans un cristal de fer [5]. Cet atome de fer met en mouvement environ 500 autres atomes de fer avant de s'arrêter : ces déplacements atomiques, appelés aussi « dommages primaires », constituent le premier stade de l'endommagement du matériau [6].

Les dommages primaires

Sur le plan technologique, le calcul des dommages primaires dans un matériau permet non seulement une estimation de l'endommagement de ce matériau dans un environnement donné, mais au-delà une comparaison plus réaliste du comportement des matériaux dans différents réacteurs. Ce concept de dommages primaires peut ainsi être étendu à tous les moyens d'endommagement sous irradiation, en particulier les implantations par faisceau d'ions. On conçoit alors tout l'intérêt de développer des outils qui permettent de valider l'usage d'une irradiation par faisceau d'ions pour simuler une irradiation neutronique en réacteur. Ces irradiations présentent, en effet, d'énormes avantages relativement à celles en réacteur : choix de la particule, modulation de la cinétique de l'expérience, choix de la température, faible disponibilité des réacteurs expérimentaux, absence de radioactivité induite [7]...

L'approximation des collisions binaires

Une particule pénétrant dans un solide perd son énergie cinétique, lors de multiples collisions. Lorsqu'une particule possède une énergie cinétique importante, de l'ordre de 1 MeV, la distance entre deux collisions est très grande et les chocs avec les atomes du cristal sont bien distants. Ils peuvent alors être décrits dans le cadre des collisions binaires.

De nombreux travaux débutés dans les années 60 permettent de simuler cette phase de collisions binaires, à partir de modèles universels (modèles dits « *Binary Collision Approximation* » ou « *BCA* ») [8].

Afin d'obtenir une estimation des dommages primaires, les programmes *BCA* s'avèrent des outils fiables et peu coûteux en temps de calcul. Le programme *SRIM* [9], par exemple, est largement utilisé pour définir la profondeur de pénétration d'ions dans un matériau. Un tel programme ne permet pas, en revanche, de décrire l'effet d'un flux de particules ayant une distribution en énergie, tel le flux de neutrons d'un réacteur. Un autre programme couramment utilisé, *SPECTER* [10], cal-

culé, dans le cadre du modèle de collisions nucléaires isotropes, les dommages primaires dans un réacteur, ainsi que le nombre d'atomes mis en mouvement dans la phase primaire de la cascade de déplacements. Néanmoins, il ne permet pas d'avoir ces informations, dans le cas d'un faisceau d'ions. Nous citerons également le programme *MARLOWE*, qui permet d'introduire des matériaux anisotropes et se trouve, par conséquent, plutôt adapté à l'irradiation de monocristaux par des faisceaux d'ions.

Du fait qu'aucun de ces programmes ne permet de prendre en compte à la fois une distribution en énergie des particules incidentes et différents types de particules, le programme *DART* [1] et [11] a été conçu pour permettre une réelle comparaison des dommages primaires résultant d'irradiations neutroniques ou par faisceaux de particules, ions et électrons.

Les estimateurs de dommages primaires

Pour permettre cette comparaison entre diverses irradiations, il apparaît nécessaire de définir différents estimateurs à même de représenter les endommagements.

Le **taux de production de dommages P** correspond au nombre d'atomes déplacés par un flux de particules incidentes en une seconde. À partir de cet estimateur, on peut ainsi définir le nombre total de dommages N après une durée d'irradiation t : $N = Pt$. N est classiquement appelé le « nombre de déplacements par atome » (**dpa***). Bien que cet estimateur soit largement utilisé pour définir l'endommagement dans un réacteur, il n'est pas suffisant pour comparer les dommages dans différents réacteurs ou irradiateurs. En effet, pour des taux de production de dommages égaux, il peut correspondre des distributions de défauts très diverses, induisant des effets microstructuraux très différents.

De surcroît, il est d'usage de définir le **spectre de primaires*** (ou spectre de *PKA*, *Primary Knocked-on Atoms*) comme étant la distribution en énergie des premiers atomes déplacés. Ce spectre permet de connaître l'énergie transférée aux différents atomes constituant le matériau.

Enfin, si l'on considère non seulement l'énergie des atomes primaires, mais aussi la totalité des déplacements qu'ils induisent au cours de leur ralentissement et de celui des atomes successivement déplacés, on peut déterminer le spectre pondéré, distribution en énergie des atomes déplacés lors de la cascade ; cette distribution conditionne la réponse du matériau soumis à une irradiation. C'est ce spectre qui doit être pris en compte pour sélectionner la masse et l'énergie de l'ion projectile simulant les mêmes dommages primaires qu'en réacteur.

Les dommages primaires dans les ODS

Cette approche est illustrée ici en considérant un matériau développé dans le cadre des études de nouveaux réacteurs à neutrons rapides. Il s'agit d'un acier contenant une dispersion de particules nanométriques d'oxydes dit « **ODS (Oxide Dispersion Strengthened)*** » [13]. Le spectre pondéré de ce matériau sous irradiation neutronique a été déterminé avec le code DART à partir de la connaissance du spectre des neutrons dans le réacteur, des sections efficaces de collision neutron-isotope, et du nombre de déplacements induits par la cascade. Ce spectre pondéré a ensuite été comparé à celui obtenu par différentes irradiations dans les ODS. Pour simuler la stabilité structurale des ODS dans un réacteur, des expériences sont menées en testant ces matériaux sous irradiation ionique ou électronique.

La figure 35 compare le spectre pondéré pour un flux de neutrons rapides, avec les spectres pondérés produits par différents faisceaux d'ions (He 1 MeV, Ar 600 keV) ou par une irradiation électronique (électrons de 1 MeV). Ici, ce sont les ions Argon de 600 keV qui donnent le spectre pondéré le plus proche du spectre obtenu dans le réacteur. De cette analyse, il en ressort que la morphologie des cascades de déplacements induites par des ions Ar de 600 keV est similaire à celle produite par un réacteur nucléaire.

Des observations au microscope électronique ont été faites sur des échantillons irradiés à 30 dpa en réacteur, ainsi que

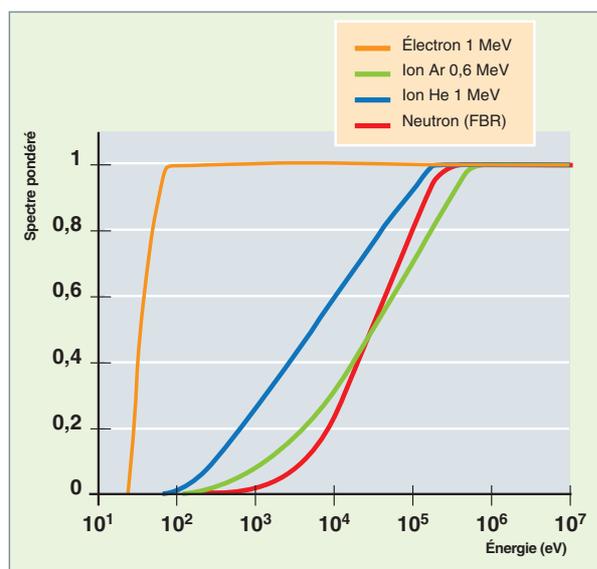


Fig. 35. Évolution du spectre pondéré dans un acier ODS pour différents projectiles : électrons d'1 MeV (orange), ions Ar de 600 keV (vert), ions He de 1 MeV (bleu) et pour un flux de neutrons typique d'un réacteur à neutrons rapides (FBR) [rouge] : ce sont les ions Argon de 600 keV qui donnent le spectre pondéré le plus proche du spectre obtenu dans le réacteur.

par des ions Argon [14,15,16] et la microstructure obtenue dans les deux cas est tout à fait similaire (dissolution partielle des oxydes et apparition de fins précipités dans la matrice métallique), ce qui n'est pas le cas pour une irradiation avec des électrons (diminution de la taille des particules d'oxydes).

La limitation de l'approximation des collisions binaires

Le ralentissement des particules dans un matériau induit une distribution hétérogène de défauts, créant ainsi des microstructures complexes. En effet, lorsque l'énergie d'une particule diminue lors d'une collision avec un atome du milieu pour atteindre quelques dizaines de keV, la distance entre deux chocs devient très faible et il se produit une forte concentration de déplacements atomiques localisés dans un faible volume, appelée « sous-cascade » ou « pic de déplacement » [1] et [17]. Lorsque l'énergie cinétique des particules est inférieure à une centaine d'électronvolts, il se produit une quasi-fusion de cette zone. Cette étape constitue la pointe thermique et correspond à la fin de la cascade de déplacements. Ainsi, les chocs entre les atomes ne peuvent plus se décrire par des collisions binaires et échappent à tout traitement analytique. En particulier, on observe la recombinaison d'un grand nombre de défauts ou, au contraire, leur ségrégation en petits amas, conduisant à des nombres effectifs de défauts très différents de ceux estimés par les approches globales précédentes. Seule la simulation numérique permet d'obtenir une description représentative de cette étape. La DM permet ainsi de décrire qualitativement le nombre d'atomes déplacés et de défauts effectivement produits dans ce pic de déplacement.

Laurence LUNÉVILLE, Guido BALDINOZZI
et David SIMEONE,
LRC CARMEN CEA/CNRS/ECP

► Références

- [1] D. SIMEONE et L. LUNÉVILLE, *Phys. Rev. E*, **82** (2010), p. 011122.
- [2] S. JUMEL et J. VAN DUYSSEN, *Journal of Nuclear Materials*, **328** (2004), p. 151.
- [3] L. LUNÉVILLE, D. SIMEONE et W. WEBER, *Journal of Nuclear Materials*, **415** (2011), p. 55.
- [4] J. BUSSAC et P. REUSS, *Traité de neutronique*, Hermann (1986).
- [5] M. ROBINSON, *Journal of Nuclear Materials*, **216** (1994), p. 1.
- [6] G. MARTIN, P. BELLON, *Solid State Physics*, **53-54** (1997), p. 1.
- [7] L. LUNÉVILLE, D. SIMEONE et Y. SERRUYS, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1215** (2010), V13-03.
- [8] J. LINDHARD, V. NIELSEN et M. SCHRAFF, *Kgl. Dan. Vid. Mat. Fys. Medd.*, **36** (1968), p. 1.

- [9] J. ZIEGLER, J. BIRSACK and U. LITTMARK, *The stopping power and range of ions in solids*, Pergamon (1985).
- [10] L. GREENWOOD et R. SMITHER, « SPECTER: Neutron damage calculation for materials irradiations », *ANL/FPP/TM* (1985), p. 187.
- [11] L. LUNEVILLE, D. SIMEONE et C. JOUANNE, *Journal of Nuclear Materials*, **353** (2006), p. 89.
- [12] D. SIMEONE et O. HABLOT, *Journal of Nuclear Materials*, **246** (1998), p. 206.
- [13] A. HIRATA, T. FUJIA, Y. WEN, J. SCHNEBEL, C. LIU et M. CHEN, *Nature Materials*, **10** (2011), p. 922.
- [14] M. KLIMIANKOU, R. LINDAU, A. MÔSLANG et J. CRYST, *Growth*, **249** (2003), p. 381.
- [15] I. MONNET, *PhD* (2000).
- [16] C. CHEN, J. SUN et Y. XU, *Journal of Nuclear Materials*, **283** (2000), p. 1011.
- [17] D. SIMEONE et L. LUNEVILLE, *Euro. Phys. Let.*, **83** (2008), p. 56002.

Les modèles cinétiques

La modélisation de la cinétique d'évolution des matériaux en vieillissement thermique ou sous irradiation peut être faite à différentes échelles et avec différents niveaux d'approximation, selon le degré de précision requis, la complexité des phénomènes envisagés et les temps physiques simulés. Nous décrivons dans cette section quatre **modèles cinétiques*** et discutons leurs champs d'application.

Monte-Carlo cinétique atomique (AKMC)

Dans ces simulations, on suit la position de tous les atomes du système, ce qui nécessite une description précise des propriétés thermodynamiques et cinétiques. À l'échelle atomique, ces propriétés interviennent dans les fréquences de saut des atomes, sauts qui se produisent par l'intermédiaire de défauts ponctuels. Le point clé est donc la description des concentrations et des fréquences de saut des défauts ponctuels, avec, en particulier, la dépendance de ces fréquences avec l'environnement local.

Le calcul de toutes les fréquences de saut par des méthodes *ab initio*, que ce soit tout au long de la simulation ou par une tabulation préalable des fréquences pour tous les environnements possibles, semble, pour l'instant, hors de portée. Il faut donc employer des approximations plus simples. Deux types de méthodes sont utilisés : celles avec relaxation des positions atomiques et celles sur réseau rigide. Dans le premier cas, les fréquences de saut des défauts sont calculées à l'aide de potentiels interatomiques, tels que ceux déjà décrits (voir *supra*, pp. 25-28, « L'approche multi-échelles de la modélisation des matériaux »), en prenant en compte les relaxations et les vibrations des atomes autour de positions cristallines parfaites, et donc en intégrant naturellement l'entropie de vibration et les interactions élastiques à longue portée. En pratique, il est toutefois très difficile de construire des potentiels interatomiques offrant une description satisfaisante de l'ensemble des propriétés pertinentes (énergie des confi-

gurations stables d'un alliage, énergie de formation et de migration des défauts). De plus, le calcul des fréquences de saut – en particulier, celui du terme pré-exponentiel qui intègre la contribution des phonons – reste très coûteux [2]. Une approche alternative consiste à adapter les méthodes d'interactions effectives sur réseau rigide déjà présentées (voir *supra*, pp. 25-28, « L'approche multi-échelles de la modélisation des matériaux »), en y intégrant la description des configurations de col. Dans les deux cas, l'ajustement sur des calculs *ab initio* peut améliorer considérablement la qualité du modèle.

Une fois connues les fréquences de saut, les simulations sont réalisées avec des systèmes de quelques dizaines de milliers à quelques millions d'atomes. Les algorithmes dits « à temps de résidence » sont particulièrement adaptés aux simulations des cinétiques, se faisant par l'intermédiaire de défauts ponctuels, et permettent de définir une échelle de temps physique. Si les simulations sont réalisées avec un nombre de défauts constant, il faut cependant corriger ce temps pour tenir compte du fait que, dans un système réel, les concentrations en défauts évoluent avec la microstructure [12].

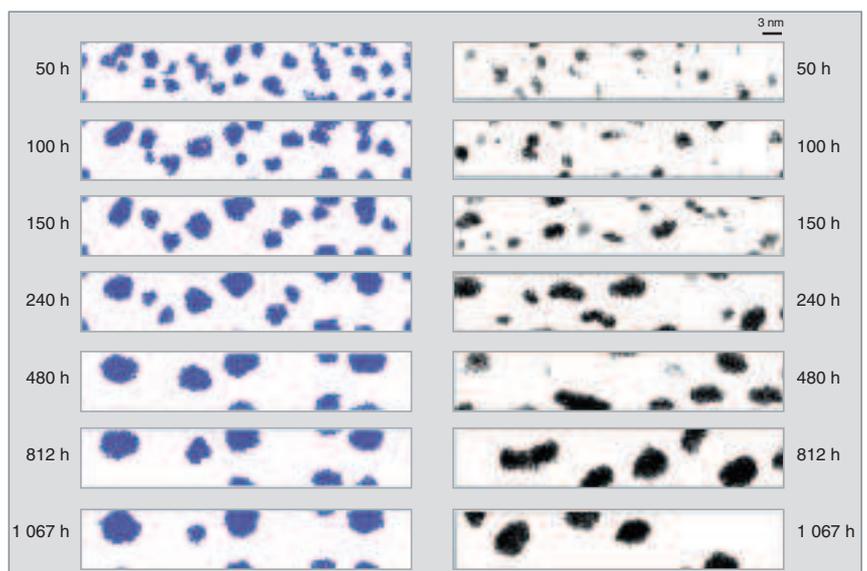


Fig. 36. Décomposition d'un alliage Fe-20 % at.Cr entre une phase riche en fer (α) et une phase riche en chrome (α'), au cours d'un vieillissement thermique à 500 °C. Seuls les atomes de Cr situés dans la phase α' sont représentés. À gauche : simulation par Monte-Carlo cinétique atomique AKMC, à droite : observation à la sonde atomique 3D [10].

Par rapport aux méthodes de champ moyen, le grand avantage des simulations de **Monte-Carlo*** atomique est de permettre un calcul exact des fréquences de saut pour chaque environnement, dans le cadre du modèle énergétique choisi, ainsi que la prise en compte directe des effets de corrélation entre sauts successifs des défauts ponctuels. Ce dernier point est particulièrement important pour décrire les phénomènes de couplage qui contrôlent la ségrégation induite par l'irradiation [11]. Par ailleurs, les fluctuations thermiques sont naturellement présentes, ce qui permet une bonne description des processus de germination [12]. Par rapport aux simulations de Monte-Carlo sur objets ou sur événements (voir ci-après), les simulations de Monte-Carlo atomique ne requièrent pas la définition d'objets prédéfinis : les éléments de la microstructure et leur évolution sont le résultat des sauts individuels des défauts ponctuels. La contrepartie est un temps de calcul plus important, qui limite l'emploi des méthodes AKMC aux premiers stades des transformations de phases (fig. 36).

Les équations de diffusion en champ moyen

La complexité des mécanismes de diffusion, et notamment les effets de corrélation, sont bien traités en AKMC. Cependant, comme tous les sauts successifs doivent être considérés, le temps de calcul peut être long, et les temps physiques envisagés restent limités. La modélisation des cinétiques à une échelle plus grossière que l'échelle atomique nécessite de savoir comment déduire une équation de diffusion macroscopique pour les atomes, à partir des fréquences de saut d'un défaut ponctuel.

Dans les alliages concentrés, cette approche multi-échelles est plus difficile à établir que dans le cas dilué, cela en raison du grand nombre de fréquences de saut mises en jeu du fait de la variation du nombre d'atomes de soluté possibles à proximité du défaut ponctuel. Les premiers modèles de diffusion se sont appuyés sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI), qui relie les flux macroscopiques des atomes aux forces thermodynamiques par une forme généralisée de la loi de Fick, en introduisant des coefficients de diffusion phénoménologiques. Ces derniers, appelés également « coefficients d'Onsager » ou « coefficients Lij », représentent les couplages cinétiques entre les flux. La théorie de la TPI est couramment utilisée pour interpréter les évolutions continues d'un champ de concentration, comme celles apparaissant dans une expérience de diffusion, ou encore les phénomènes de couplage de flux, qui sont très importants sous irradiation. Sur le principe, un ensemble d'expériences de diffusion bien choisies, combiné à des mesures thermodynamiques de type calorimétrie, doivent permettre de déterminer la variation des forces motrices et des coefficients Lij avec la température et la composition de l'alliage. Cependant, dans la pratique, ces expériences de diffusion ne peuvent être réalisées qu'à haute température, et les données dont nous dispo-

sons ne sont pas suffisantes pour estimer l'ensemble des couplages de flux mis en jeu dans un alliage donné.

Dès lors, la tendance actuelle est d'affronter la complexité d'une approche multi-échelles, d'autant plus que les progrès actuels des méthodes de calcul de structure électronique permettent d'envisager une estimation complète des fréquences de saut. On est capable de calculer à la fois les énergies d'activation et les fréquences d'attaque des défauts ponctuels en fonction de la concentration locale en atomes de soluté. Quand le système étudié se prête à une modélisation Monte-Carlo de la diffusion sur un réseau rigide, on peut mesurer les coefficients Lij en calculant le parcours quadratique moyen des particules à l'équilibre. Parallèlement à cette approche numérique, des théories de champ moyen ont été développées pour comprendre les effets du mécanisme de diffusion sur les flux atomiques (voir [1] pour une revue sur les modèles de diffusion). Le calcul en champ moyen des coefficients Lij n'est cependant pas si simple, cela pour plusieurs raisons. Dans un alliage, la diffusion est assurée par une tierce espèce, *i.e.* le défaut ponctuel. Un alliage contient donc, au minimum, trois espèces chimiques, deux espèces atomiques et le défaut ponctuel. Ce ménage à trois exige du défaut ponctuel, quand il s'échange avec un atome, un choix entre un atome de l'une ou l'autre espèce chimique. Cette compétition induit de fait des séquences de saut qui s'écartent du chemin aléatoire, ce qui constitue les effets de corrélation. L'estimation de ces séquences, et en particulier les écarts au chemin aléatoire qui s'accompagnent d'un couplage entre les séquences de saut des différentes populations, se complique d'autant plus que l'ordre à courte distance est grand. Rappelons que l'ordre à courte distance est caractérisé par le fait que la probabilité d'occupation d'un site dépend de l'occupation des sites voisins. Il existe principalement deux théories qui incluent les effets de l'ordre à courte distance sur le calcul des coefficients Lij, la *Path Probability Method* (PPM) [8], et celle que nous avons développée, le champ moyen auto-cohérent (SCMF) [9].

Dans cette dernière approche, la variation temporelle des moments de la fonction de distribution est dérivée de l'équation maîtresse microscopique. Le point original de cette théorie est d'explicitier la correction à la fonction de distribution d'équilibre employée pour calculer les moments associés et de fournir une méthode auto-cohérente pour calculer cette correction. Cette théorie a été appliquée avec succès à l'étude de l'effet de l'ordre à courte distance et a été étendue, par la suite, au mécanisme de diffusion par interstitiel dissocié, cela dans différentes structures cristallographiques.

Au-delà du calcul des coefficients Lij dans l'état stationnaire, les méthodes de champ moyen peuvent aussi être employées pour simuler des cinétiques complexes sous irradiation [9]. Ce type de modélisation, qui s'appuie sur des équations de diffusion déterministes, permet une description fine des couplages de flux et de leur effet sur les variations de composition d'un

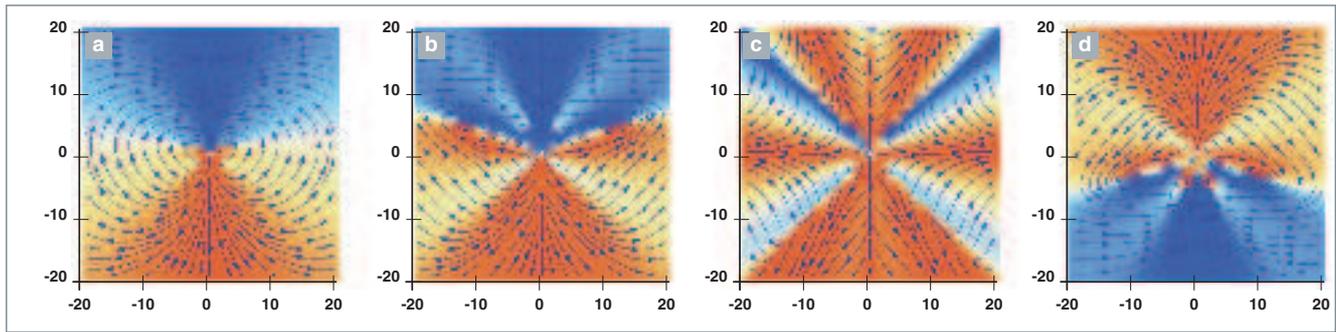


Fig. 37. Autour d'une dislocation dans l'alliage Ni-Si, lignes de flux (a) des lacunes, des atomes de silicium aux températures (b) $T = 1010$ K, (c) $T = 1060$ K, et (d) $T = 1110$ K. La distribution initiale des atomes Si et des lacunes est homogène. Les dimensions sont données en unité de vecteur de Burgers (0,25 nm) pour une dislocation coin dans le nickel placée à l'origine, avec un axe horizontal selon $[1\bar{1}0]$ et un axe vertical selon $[11\bar{1}]$ dans le plan $(11\bar{2})$. Les couleurs indiquent l'amplitude du cosinus de l'angle entre la direction du flux et le vecteur radial de la dislocation \vec{r} , avec en orange les flux qui sortent du cœur de la dislocation, en bleu ceux dirigés vers le cœur et en blanc ceux orthogonaux à \vec{r} [13].

alliage à proximité des puits de défauts ponctuels tels que les joints de grains, les surfaces ou les dislocations (fig. 37). Toutefois, cette approche ne permet pas d'étudier les séparations de phases de type germination-croissance susceptibles d'avoir lieu à proximité de ces mêmes puits de défauts.

Monte-Carlo cinétique sur objets (OKMC) et sur événements (EKMC)

Pour éviter de traiter tous les sauts atomiques successifs, comme c'est le cas en AKMC, une approximation consiste à considérer la cinétique comme une cinétique d'évolution d'amas constitués d'espèces minoritaires et/ou de défauts ponctuels créés sous irradiation, sans traiter explicitement l'espèce majoritaire. Cela se révèle bien adapté au cas d'un matériau idéal sans impureté ou d'un alliage dilué. Le système est donc vu comme un « gaz d'amas » (fig. 38) : les amas diffusent dans la matrice constituée de l'espèce majoritaire, réagissent entre eux et peuvent se dissocier thermiquement. Les mécanismes élémentaires de diffusion ne sont pris en compte que de manière effective, par les valeurs des coefficients de diffusion attribués aux différents amas. Outre les coefficients de diffusion effectifs, qui peuvent être déterminés par des calculs AKMC, les autres paramètres de ce modèle sont principalement les énergies libres de formation des amas. Ces paramètres peuvent être déduits de calculs *ab initio* ou à l'aide de potentiels semi-empiriques pour les petits amas, et de lois analytiques pour les amas de plus grande taille. Généralement, un amas

est identifié par son nombre d'atomes de chaque espèce minoritaire et son nombre de défauts ponctuels, et une forme lui est attribuée. Les différentes configurations atomiques des amas sont prises en compte dans les termes d'entropie de configuration de l'énergie libre de formation [5], qui sont cependant souvent négligés, en pratique.

Comme pour les simulations AKMC, l'évolution du système se fait en choisissant à chaque instant le prochain événement, dont la fréquence d'apparition est connue, selon un algorithme à temps de résidence. Dans l'approche OKMC, un événement peut être le saut d'un amas sur une distance interatomique, la dissociation d'un amas, ou la production de défauts et d'amas

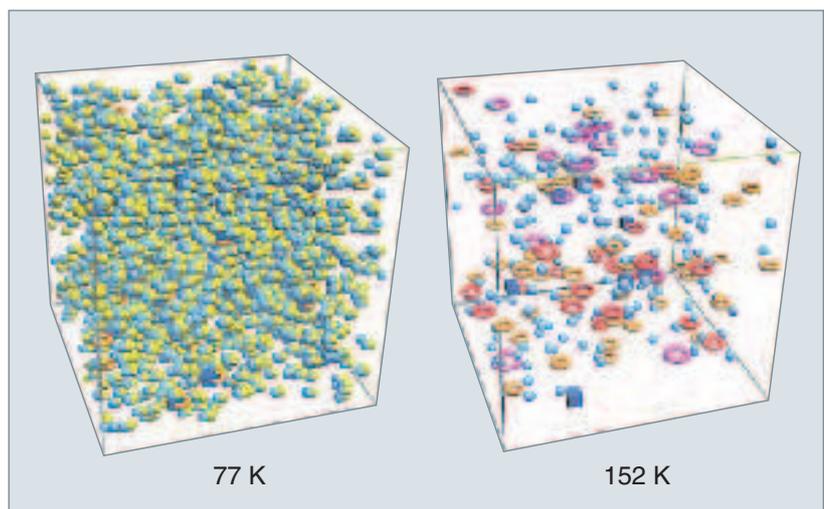


Fig. 38. Modélisation en Monte-Carlo cinétique sur événements d'un échantillon de fer irradié aux électrons à 4 K et soumis à un recuit isochrone [4]. Le système est représenté à deux températures ; les amas interstitiels sont représentés par des tores (boucles de dislocation), les cavités par des cubes. Les atomes de fer situés sur les sites du réseau cubique centré ne sont pas considérés dans la simulation. À basse température, les défauts sont essentiellement présents sous la forme de paires de Frenkel (sphères bleues et jaunes, pour les mono-lacunes et mono-interstitiels respectivement), alors qu'à plus haute température, la migration des interstitiels entraîne la formation d'amas d'interstitiels et une diminution du nombre de défauts due aux recombinaisons avec les lacunes.

de défauts sous irradiation. La migration des amas par sauts atomiques successifs pouvant pénaliser lourdement les calculs, une approximation supplémentaire consiste à remplacer les événements de migration par les conséquences de ces migrations, c'est-à-dire des événements de réaction entre amas ou d'absorption d'amas par les puits (surfaces, joints de grains, etc.). Cette approche est connue sous le nom de Monte-Carlo cinétique sur événements (EKMC). Elle a été utilisée notamment pour la précipitation homogène en vieillissement thermique [5] et pour les recuits de résistivité ([4] et *infra*, pp. 137-140, « Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer »).

La dynamique d'amas

De même que les simulations EKMC, la **dynamique d'amas*** est une approche de type « gaz d'amas ». Les paramètres d'entrée sont très proches : ce sont principalement les énergies libres de formation des amas et leurs coefficients de diffusion. À la différence des simulations EKMC, le système est traité en champ moyen. Ainsi, les variables du problème sont les concentrations des différents types d'amas, qui sont supposés être uniformément répartis dans l'espace. Cette hypothèse n'est pas toujours valide ; par exemple, les corrélations spatiales entre défauts créés par irradiation sont souvent fortes, ce qui peut rendre l'utilisation de cette méthode plus délicate. Dans certains cas, comme pour la simulation d'irradiations aux ions qui induisent un dommage fortement dépendant de la profondeur, il est utile de s'affranchir de l'hypothèse d'homogénéité sur tout le système. On considère alors un système découpé en tranches, couplées entre elles par la diffusion des espèces mobiles, le système étant supposé homogène dans chaque tranche.

L'évolution du système est obtenue en résolvant un jeu d'équations de cinétique chimique sur les concentrations d'amas. La résolution déterministe du système d'équations permet, dans de nombreux cas, de simuler l'évolution sur des temps physiques longs et d'avoir accès aux fortes doses (plusieurs dizaines de dpa). Toutes les classes d'amas étant simulées, du monomère aux amas contenant quelques millions de défauts ou de solutés, les processus de germination, croissance et coalescence d'amas sont directement pris en compte, comme dans les approches AKMC et EKMC. Les distributions des tailles d'amas (boucles interstitielles, cavités, précipités) obtenues peuvent être directement comparées aux observations expérimentales, par exemple en microscopie électronique à transmission.

À titre d'exemple, la dynamique d'amas a été utilisée pour simuler les recuits de résistivité dans le fer en présence de carbone ([7] et *infra*, pp. 137-140, « Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer »), la formation d'amas de défauts ponctuels sous irradiation dans le zirconium ([3] et *infra*, pp. 147-150, « L'évolution de la microstructure des

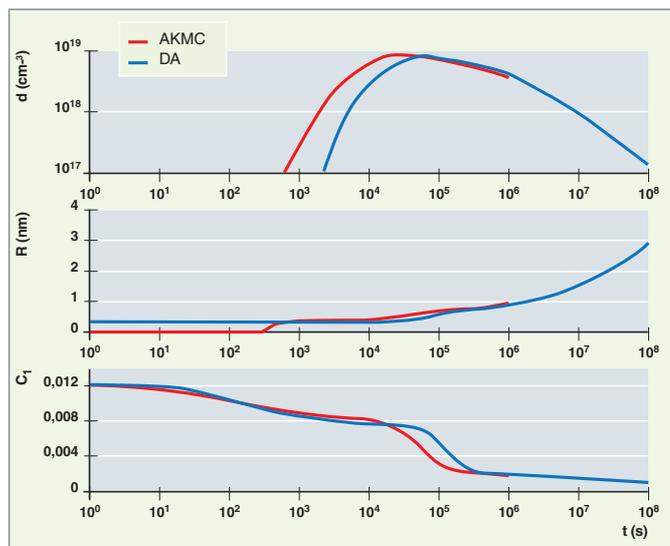


Fig. 39. Cinétique de précipitation à 500 °C dans un alliage Fe-1.34 %Cu, simulée par dynamique d'amas (DA) et par Monte-Carlo cinétique atomique (AKMC), en utilisant des paramètres avec lesquels les amas sont immobiles. De haut en bas : densité d'amas, rayon moyen, concentration de monomères de Cu dans la matrice. Les différents stades (germination, croissance, coalescence) sont clairement visibles. La dynamique d'amas permet de traiter le stade de coalescence sur des temps longs.

alliages de Zr »), ou encore la précipitation homogène du cuivre dans le fer (fig. 39, [6] et *infra*, pp. 157-160, « L'évolution microstructurale dans les alliages modèles d'aciers de cuve »).

**Thomas JOURDAN, Frédéric SOISSON
et Maylise NASTAR,**

Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] A. R. ALLNATT et A. B. LIDIARD, « Atomic Transport in Solids », Cambridge University Press (1993).
- [2] J.-L. BOCQUET, « Contribution of shear strains to the vibrational entropy of defect configurations », *Philos. Mag.*, **87** (2007), pp. 3259-3295.
- [3] F. CHRISTIEN et A. BARBU, « Cluster dynamics modelling of irradiation growth of zirconium single crystals », *Journal of Nuclear Materials*, **393** (2009), pp. 153-161.
- [4] C.-C. FU, J. DALLA TORRE, F. WILLAIME, J.-L. BOCQUET et A. BARBU, « Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron », *Nature Materials*, **4** (2005), pp. 68-74.
- [5] T. JOURDAN, J.-L. BOCQUET et F. SOISSON, « Modeling homogeneous precipitation with an event-based Monte Carlo method : Application to the case of Fe-Cu », *Acta Mater.*, **58** (2010), pp. 3295-3302.

- [6] T. JOURDAN, F. SOISSON, E. CLOUET et A. BARBU, « Influence of cluster mobility on Cu precipitation in α -Fe : A cluster dynamics modeling », *Acta Mater.*, **58** (2010), pp. 3400-3405.
- [7] T. JOURDAN, C.-C. FU, L. JOLY, J.-L. BOCQUET, M. J. CATURLA et F. WILLAIME, « Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped alpha-iron », *Physica Scripta*, **T145** (2011), p. 014049.
- [8] R. KIKUCHI, « Statistical dynamics of crystalline diffusion », *J. Phys. Chem. Sol.*, **20** (1961), p. 17.
- [9] M. NASTAR, « Diffusion and coupled fluxes in concentrated alloys under irradiation: a self-consistent mean-field approach », *C. R. Physique*, **9** (2008), pp. 362-369.
- [10] S. NOVY, P. PAREIGE et C. PAREIGE, « Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe-20 at.%Cr Alloy », *Journal of Nuclear Materials*, **384** (2009), pp. 96-102.
- [11] F. SOISSON, « Kinetic Monte-Carlo simulations of radiation induced segregation and precipitation », *Journal of Nuclear Materials*, **349** (2006), pp. 235-250.
- [12] F. SOISSON et C.-C. FU, « Cu-precipitation kinetics in α -Fe from atomistic simulations: Vacancy-trapping effect and Cu-cluster mobility », *Phys. Rev. B*, **76** (2007), p. 214102.
- [13] T. GARNIER, V. MANGA, D. R. TRINKLE, M. NASTAR et P. BELLON, « Stress-induced anisotropic diffusion in alloys: Complex Si solute flow near a dislocation core in Ni », *Phys. Rev. B*, **88** (2013), p. 134108.



La dynamique des dislocations

La **dynamique des dislocations*** (DD) a pour objet l'étude des mécanismes de déformation plastique à l'échelle du grain (quelques μm) par une modélisation du comportement de l'ensemble des **dislocations*** sous-jacentes¹⁹ (voir l'encadré *supra*, p. 20, intitulé « Les dislocations »). Le mouvement de ces défauts cristallins linéiques, leurs interactions mutuelles ou avec les autres éléments microstructuraux (joints de grains, précipités...) sont, en effet, responsables de nombreuses propriétés mécaniques du matériau (écrouissage, tenue à la fatigue, ténacité...).

La DD s'inscrit par nature dans une démarche multi-échelle et vise à faire le lien entre la dynamique moléculaire (voir *supra*, pp. 43-44, « Les simulations de dynamique moléculaire ») et la plasticité cristalline (voir *infra*, pp. 71-74, « La viscoplasticité cristalline »). Intégrant les mécanismes physiques élémentaires étudiés par la première méthode (voir *infra*, pp. 163-167, « Le calcul *ab initio* de la plasticité : structure de cœur et mécanismes de glissement des dislocations vis ». Voir également, *infra*, pp. 169-170, « La modélisation de la mobilité des dislocations »), elle a pour objectif de fournir des lois de comportement physiquement motivées à la deuxième. La DD permet, en outre, l'étude des mécanismes d'endommagement lorsque ceux-ci se jouent à l'échelle du grain (voir *infra*, pp. 171-173, « La fatigue des aciers austénitiques inoxydables »).

19. Les densités typiques sont de l'ordre de 10^{12} à 10^{15} m^{-3} , soit une longueur de dislocation de l'ordre de 1 mm à 1 m pour un grain de taille 10 μm .

Le premier code de dynamique des dislocations 3D a été développé en France au début des années 90 [1]. Depuis cette date, plusieurs codes ont été développés en France et à l'étranger. Parmi les plus significatifs, citons les codes MICRO-MEGAS (CNRS-ONERA) et TRIDIS (CNRS-Grenoble INP) pour la France, les codes PARANOID (IBM T.J. Watson), *Parametric Dislocation Dynamics* (UCLA) et PARADIS (LLNL, UCLA) pour les États-Unis, le code développé au Karlsruhe Institute für Technologie en Allemagne ainsi que le code NUMODIS développé conjointement par le CEA, le CNRS et l'INRIA.

Le principe de la dynamique des dislocations

La modélisation par dynamique des dislocations permet de suivre l'évolution d'un ensemble de dislocations, représentées individuellement par la ligne de discontinuité du champ de déplacement, au cours du temps et sous une sollicitation mécanique donnée [2]. Chaque ligne de dislocation est alors discrétisée par une succession de segments caractérisés par leur **vecteur de Burgers***, leur plan de glissement voire de montée (fig. 40).

Cette représentation conduit, par comparaison avec la dynamique moléculaire, à une réduction drastique du nombre de degrés de liberté nécessaire au suivi d'une dislocation indivi-

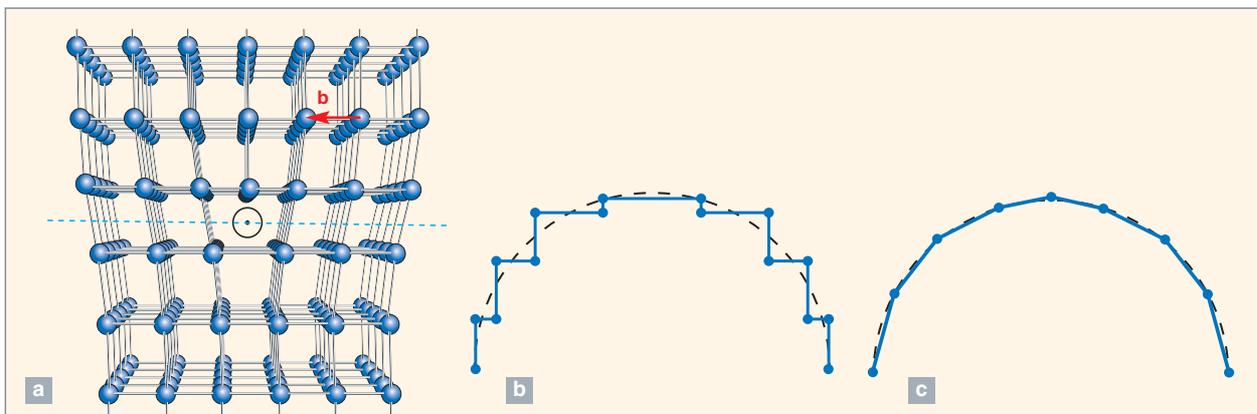


Fig. 40. a) Une dislocation « coin ». La présence de cette dislocation induit une distorsion du réseau cristallin caractérisée par la ligne de dislocation (vecteur normal sortant) et par son vecteur de Burgers b . Le plan de glissement (pointillé bleu) de cette dislocation contient à la fois la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers. La figure (b) présente la discrétisation en segments « vis » et « coin » utilisée par le code TRIDIS pour représenter une ligne de dislocation courbe (noir pointillé). La figure (c) présente la discrétisation de cette même dislocation par une succession de segments d'orientations quelconques, telle qu'elle est utilisée par le code NUMODIS.

duelle, ce qui permet de simuler des domaines plus vastes sur des temps plus longs. La contrepartie de cette simplification est de devoir introduire explicitement les règles de comportement de ces segments individuels (interactions, mobilité...).

Une fois cette représentation choisie, un calcul de DD consiste à intégrer au cours du temps le mouvement de la population de dislocations initiales. Le déroulement d'un calcul varie d'un code de DD à l'autre, en fonction des modèles physiques et des méthodes de résolution numérique choisis. Il est toutefois possible de distinguer les trois étapes suivantes qui se succèdent à chaque pas de temps.

Les forces exercées sur les dislocations

Les interactions entre segments de dislocations résultent de la distorsion du réseau cristallin induite par leur présence [3]. Elles peuvent être calculées dans le cadre de la théorie élastique linéaire sur la base de travaux théoriques réalisés dans les années 60-70 [4], dont de nombreuses études [5] ont montré la pertinence, même aux échelles très fines. Le champ de contrainte en tout point R de la simulation peut ainsi s'exprimer comme la somme du champ de contrainte extérieure appliquée σ_{ext} et des champs de contrainte dus à chaque segment de dislocation s :

$$\sigma(R) = \sigma_{ext}(R) + \sum_s^{\text{segments}} \sigma_s(R)$$

La force par unité de longueur f^{PK} ressentie par chaque élément de dislocation est fonction de cette contrainte locale, de son vecteur de Burgers b et de sa direction donnée par le vecteur unitaire ξ . Elle est donnée par la formule de Peach-Koehler :

$$f^{PK} = (\sigma \cdot b) \times \xi.$$

La vitesse des dislocations

La vitesse de déplacement d'un élément de dislocation s'exprime en fonction de la force de Peach-Koehler qui s'exerce sur lui à travers une loi de mobilité B :

$$f^{PK} = B(v)$$

Cette loi de mobilité contient une part importante de la physique du matériau et peut être déterminée expérimentalement ou par la modélisation (voir *infra*, pp. 163-167, « Le calcul *ab initio* de la plasticité : structure de cœur et mécanismes de glissement des dislocations vis ». Voir également, *infra*, pp. 169-170, « La modélisation de la mobilité des dislocations »).

Les collisions et recombinaisons des dislocations

Au gré de leur mouvement au sein d'un même grain, les dislocations peuvent se multiplier comme dans le cas du mécanisme de Frank-Read, s'annihiler ou se rencontrer entre elles formant ainsi des jonctions (fig. 41a-b). Elles peuvent également rencontrer des éléments microstructuraux comme des joints de grains ou des précipités, qui vont alors servir d'obstacle à leur mouvement (fig. 41c). Ces mécanismes d'interactions doivent être introduits explicitement dans la DD et confèrent aux dislocations un caractère particulièrement dynamique.

Le code NUMODIS

S'appuyant sur une collaboration de longue date autour du code TRIDIS (voir *infra*, pp. 171-173, « La fatigue des aciers austénitiques inoxydables »), la DEN, le CNRS-Paris Est-Créteil, le CNRS-Grenoble INP et l'INRIA de Bordeaux ont entrepris, depuis 2007, le développement d'un code de deuxième génération appelé NUMODIS dont la première ver-

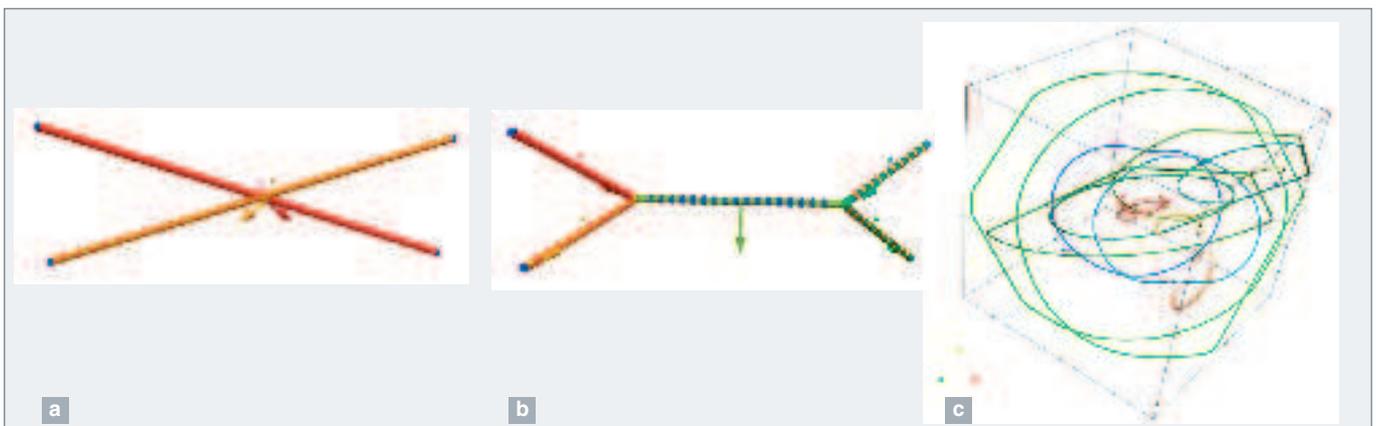


Fig. 41. a-b) Formation d'une jonction de LOMER-COTTRELL dans un matériau de structure cubique à faces centrées : le croisement entre deux dislocations (a) situés dans deux plans de glissement distincts conduit à la formation d'une jonction située (b) dans la direction commune aux deux plans. (c) Simulation de la plasticité dans un grain de forme cubique (taille 1 μm) contenant initialement quatre sources de FRANK-READ de taille 0,1 μm situées au centre du grain. On note que les dislocations interagissent avec les joints du grain en venant s'y empiler.

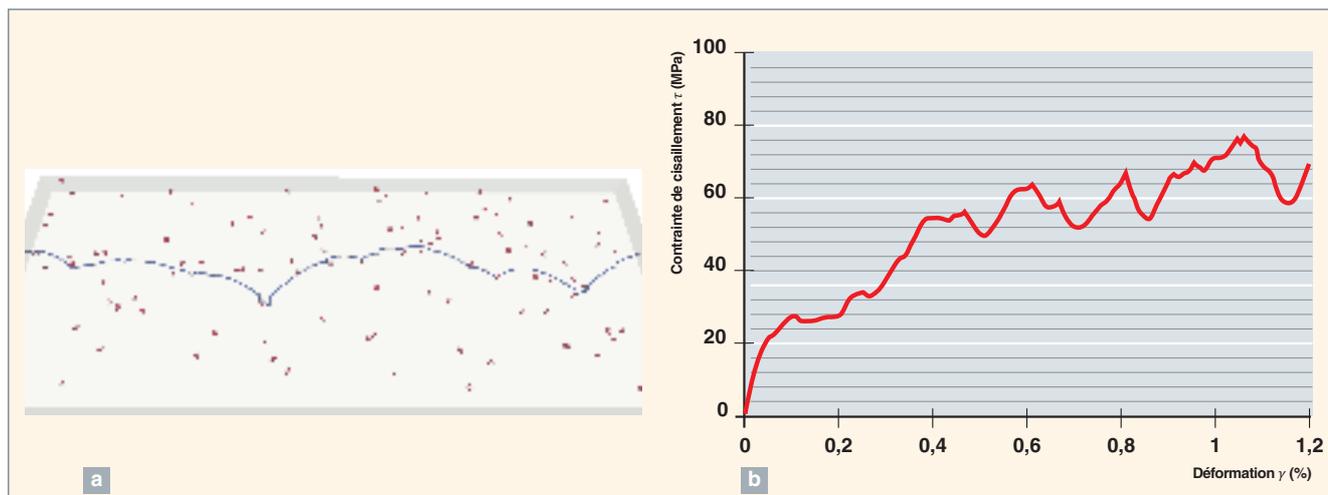


Fig. 42. Simulation de l'interaction d'une dislocation « coin » avec une population de boucles induites par l'irradiation (boucles de type $\langle 100 \rangle$, densité 6.10^{22} m^{-3} , taille 2,6 nm). a) La dislocation apparaît en bleu et les défauts d'irradiation en rouge. b) courbe contrainte-déformation pour un cisaillement effectué dans le plan de glissement de la dislocation « coin ». Cette courbe permet de mesurer le durcissement induit par la présence des boucles et ainsi de faire le lien avec les lois de plasticité cristalline (voir *infra*, pp. 69-72, « La viscoplasticité cristalline »).

sion²⁰ a été livrée en 2009. Son objectif est de répondre à l'ensemble des besoins en modélisation par DD de la DEN et du CNRS, en intégrant, d'une part, les spécificités des matériaux du nucléaire et en exploitant, d'autre part, le calcul haute performance, afin de permettre la modélisation de volumes et de temps suffisamment significatifs. Un exemple de résultat obtenu avec le code NUMODIS est donné dans la figure 42.

Parmi les spécificités de ce code figurent notamment (a) la gestion des toutes les structures cristallographiques d'intérêt (structure cubique centrée pour l'acier de cuve, structure cubique à faces centrées pour les aciers austénitiques et structure hexagonale pour le zirconium (voir *infra*, pp. 147-150, « L'évolution de la microstructure des alliages de Zr »), (b) le traitement explicite des défauts induits par l'irradiation [6] et [7] comme les boucles de Frank ou les tétraèdres de faute d'empilement *via* la prise en compte de leurs vecteurs de Burgers et la gestion des fautes d'empilement, (c) la possibilité d'intégrer des lois de mobilité de glissement ou de montée [8] et (d) son intégration dans la plateforme de simulation MATIX, ce qui lui permet d'utiliser des microstructures réalistes générées par le module MICROGEN ou d'être couplé au code CAST3M pour permettre des géométries et des sollicitations complexes.

Laurent Dupuy,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] L.P. KUBIN, G.R. CANOVA, M. CONDAT, V. PONTIKIS et Y. BRECHET, *Sol. Stat. Phen.*, **23-24** (1992), pp. 455-472.
- [2] V.V. BULATOV, et W. CAI, *Computer simulations of dislocations*, Oxford University Press (2006).
- [3] J. FRIEDEL, *Dislocations*, Pergamon, Oxford (1964).
- [4] J.P. HIRTH et J. LOTHE, *Theory of dislocations*, Wiley Interscience, Mc-Graw-Hill, New York (1982).
- [5] M.J. HÛTCH, J.L. PUTAUX, et J.M. PENISSON, *Nature*, **423** (2003), pp. 270-273.
- [6] J. DROUET, L. DUPUY, F. MOMPIOU, S. PERUSIN et A. AMBARD, *Journal of Nuclear Materials*, **449** (2014), pp. 252-262.
- [7] X.J. SHI, L. DUPUY, B. DEVINCRE, D. TERENTYEV et L. VINCENT, *Journal of Nuclear Materials*, **460** (2015), pp. 37-43.
- [8] B. BAKO, E. CLOUET, L.M. DUPUY et M. BLÉTRY, *Philosophical Magazine*, **91** (2011), pp. 3173-3191.

20. La version 2.0 actuelle a été livrée fin 2014.

La production de microstructures de matériaux pour la simulation

Les simulations numériques sur **microstructures*** sont utilisées dans le but d'évaluer le comportement homogénéisé du matériau (voir *infra*, pp. 75-79, « Les méthodes d'homogénéisation en mécanique des milieux continus ») et/ou d'étudier en détail les répartitions des contraintes, des déformations ou de l'endommagement à une échelle locale. Ces calculs s'appuient sur une représentation de la microstructure, sous la forme d'une ou de plusieurs cellules élémentaires. Ces cellules élémentaires peuvent être directement issues de moyens d'imagerie expérimentaux 2D (microscopie optique, électronique, EBSD...) ou 3D (tomographie X). Ces cellules élémentaires peuvent également être simulées, on parle alors de microstructures virtuelles. Dans ce cas, la cellule simulée doit être la plus représentative possible de la microstructure étudiée.

Les microstructures réelles

On cherche ici à utiliser la microstructure réelle des matériaux à partir d'images, discrétisées en pixels (ou voxels, pour des images 3D), selon une grille régulière orthogonale, obtenues par différentes techniques de microscopie expérimentale. Ces images numériques peuvent être utilisées directement au sein d'un code de calcul mécanique, généralement après un traitement numérique (filtrage, seuillage, etc.). Parmi les techniques expérimentales d'imagerie largement utilisées à cet effet, nous citerons l'**EBSD*** (*Electron Back Scattering Diffraction*), qui permet d'obtenir une image 2D de l'orienta-

tion cristalline des grains présents à la surface d'un polycristal (fig. 43a) [1] et la tomographie X, qui conduit à une image 3D du coefficient d'absorption des rayons X permettant de séparer certains constituants ou des porosités au sein d'un matériau (fig. 43b) [2].

La génération de microstructures virtuelles

Les outils de génération de microstructures virtuelles présentent l'intérêt de pouvoir modifier simplement certaines caractéristiques de la microstructure, mais aussi, dans le cas de microstructures aléatoires, de pouvoir modifier la taille des cellules élémentaires et multiplier les réalisations de configurations géométriques différentes mais équivalentes d'un point de vue statistique. Grâce à ces outils, il est alors possible de définir la taille de la cellule simulée la plus représentative du matériau étudié (Volume Élémentaire Représentatif). Par ailleurs, pour les matériaux polycristallins, l'EBSD 3D est encore trop peu répandu pour être utilisé couramment et les microstructures polycristallines sont alors classiquement représentées par un découpage en cellules de VORONOI (fig. 44a) [3].

Différentes équipes du CEA ont travaillé autour de cette question et un travail de capitalisation est en cours sous la forme d'un module (MICROGEN) de la plateforme logicielle MATIX (*A Multiscale Materials Modeling and Simulation Platform*).

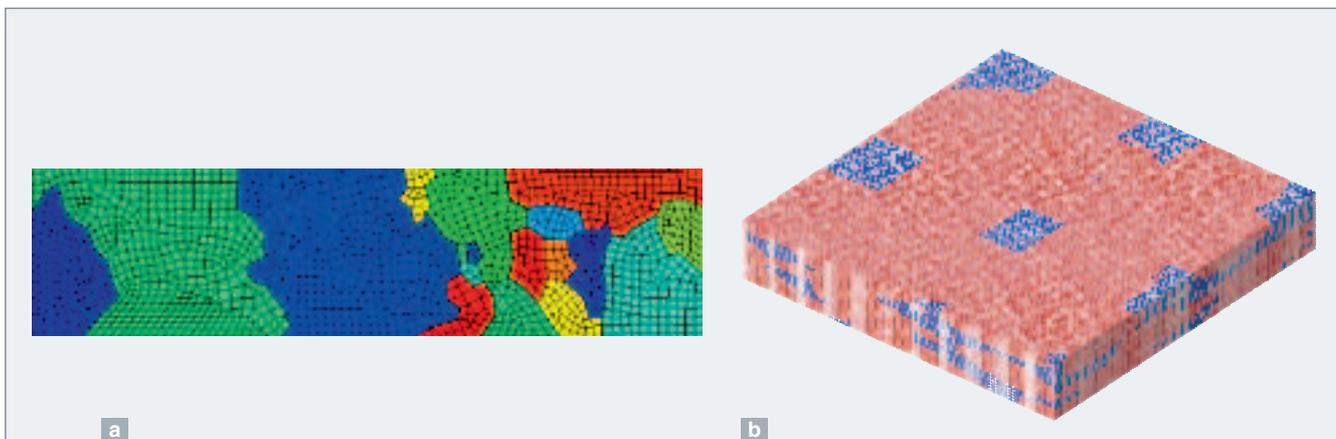


Fig. 43. a) Maillage réalisé à partir d'une « image » EBSD d'une éprouvette en alliage de Zirconium à gros grains. b) Maillage cubique régulier réalisé à partir d'une image 3D obtenue par tomographie X d'un matériau composite SiC/SiC (en rouge, le matériau, en bleu la porosité).

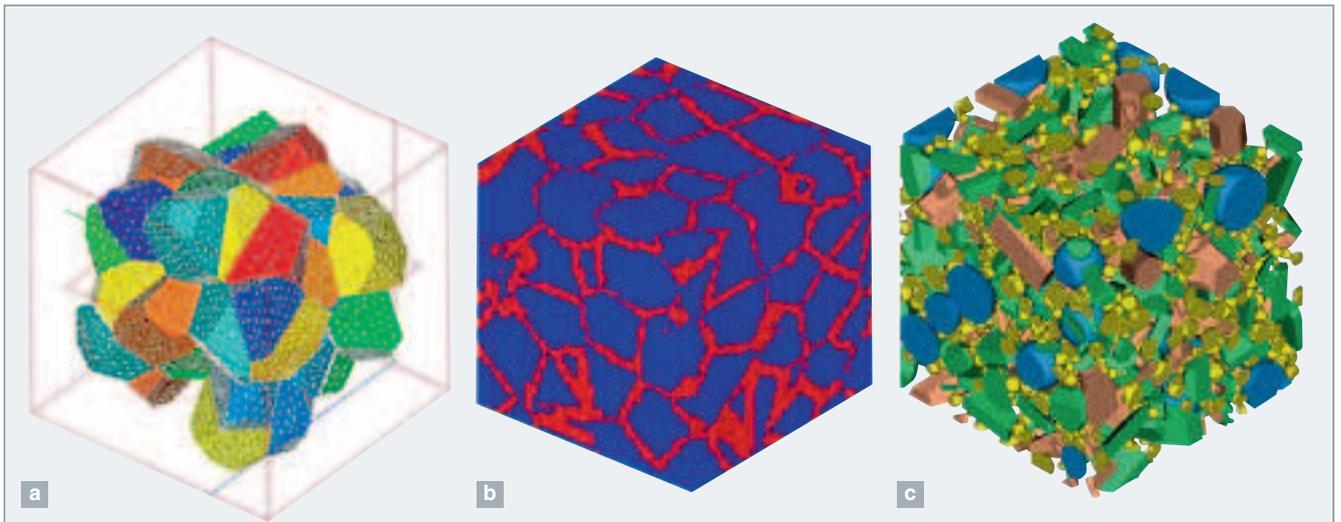


Fig. 44. Exemples de maillage d'une microstructure polycristalline (a) d'une microstructure biphasée avec croissance de phase aux joints de grains (b) et d'une microstructure de type « béton » constituée d'inclusions sphériques et prismatiques distribuées aléatoirement au sein d'une matrice.

Ce découpage en cellules de Voronoi a également été utilisé pour produire des microstructures représentatives d'alliages de zirconium polycristallins avec croissance de phase aux joints de grains (fig. 44b) [4]. On notera également d'autres types de développements réalisés pour introduire différentes formes d'inclusions afin de reproduire des microstructures représentatives de béton (fig. 44c) [5].

Si la comparaison des microstructures réelles et simulées s'est limitée à un accord qualitatif pour les microstructures présentées ci-dessus, une confrontation plus quantitative permet d'asseoir la méthode de changement d'échelles sur une base solide. Une telle démarche a notamment été mise en œuvre sur les matériaux composites SiC/SiC [6] à l'échelle du toron

(voir la description des composites SiC/SiC, *infra*, pp. 181-183, « Le comportement macroscopique des aciers déduit de la plasticité cristalline »), microstructures réelles et virtuelles ont été confrontées sur la base de différents descripteurs statistiques. Les figures 45a et 45b, montrent le bon accord qualitatif, tandis que la figure 45c révèle l'accord quantitatif, ici observé sur la fonction de distribution radiale des centres de fibres.

À l'échelle supérieure, des outils de génération de microstructures tissées ont également été développés pour les composites SiC/SiC. À nouveau, les microstructures simulées ont pu être comparées aux microstructures expérimentales (fig. 46) observées en 3D par tomographie X.

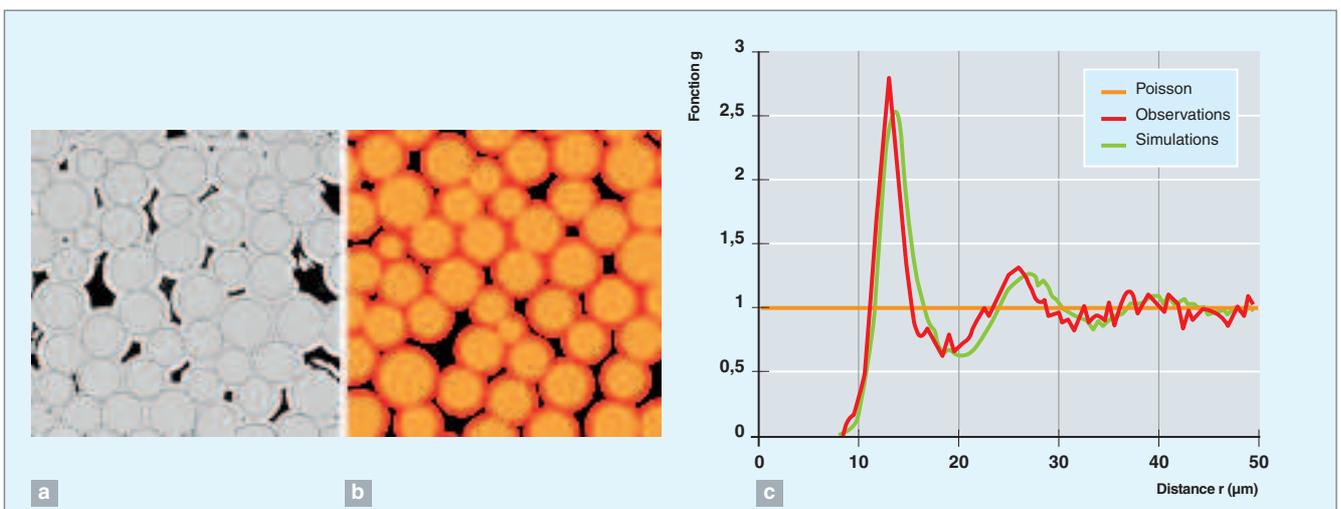


Fig. 45. Exemples de cellules élémentaires réelles (image MEB) (a) et simulées (b) et confrontation des microstructures par la fonction de distribution radiale des centres de fibres (c) d'un matériau composite SiC/SiC.

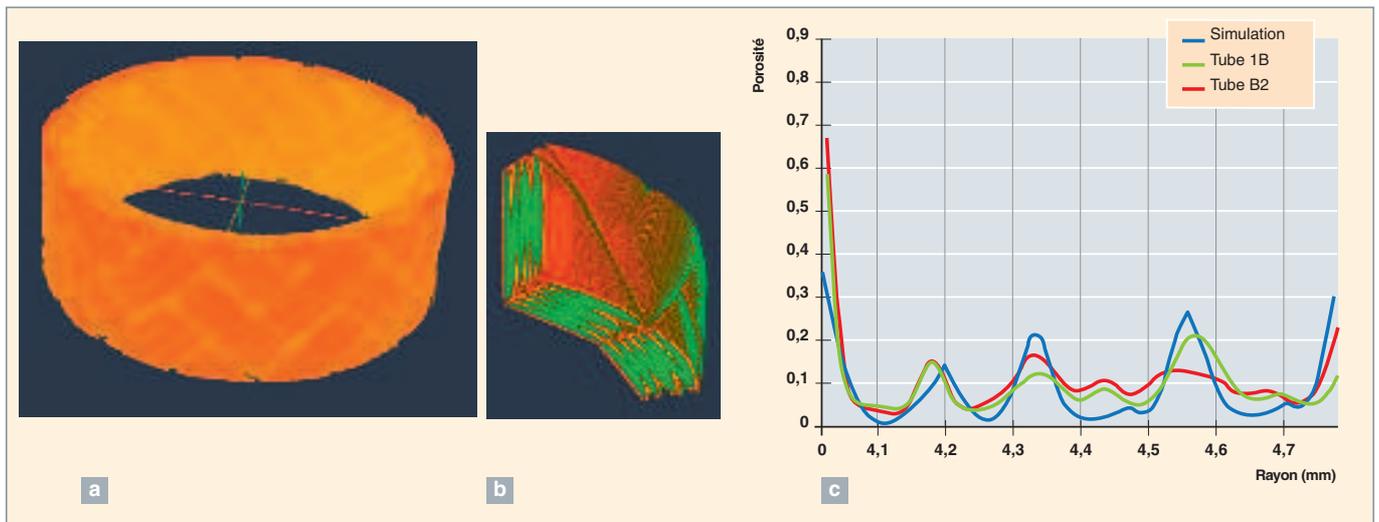


Fig. 46. Image d'un tube SiC/SiC obtenue par tomographie X (a). Cellule élémentaire virtuelle (b). Comparaison des évolutions de fraction surfacique de porosité en fonction du rayon pour deux tomographies de tubes et pour la cellule simulée (c).

Nous disposons désormais d'outils pour simuler de manière réaliste la microstructure de matériaux polycristallins et composites, donnée d'entrée des méthodes d'homogénéisation numériques (voir *infra*, pp. 75-79, « Les méthodes d'homogénéisation en mécanique des milieux continus »).

**Lionel GÉLÉBART, Fabien ONIMUS
et Ludovic VINCENT,**
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] C. LEBON, « Étude expérimentale et simulation numérique des mécanismes de plasticité dans les alliages de zirconium », Thèse, Université de La Rochelle (2011).
- [2] L. GÉLÉBART *et al.*, « X-ray tomographic characterization of the macroscopic porosity of CVI SiC/SiC composites: effects on the elastic behavior », *International Journal of Advanced Ceramic Technology*, 7 (2010), pp. 348-360.
- [3] J. PACULL, « Modèle numérique micromécanique d'agrégat polycristallin pour les cavités sous pression dans les combustibles oxydes », Thèse, Université de Provence, Aix-Marseille I (2011).
- [4] G. TRÉGO, « Comportement en fluage à haute température dans le domaine biphasé (a + b) de l'alliage M5® », Thèse, École des Mines de Paris (2011).
- [5] B. BARY *et al.*, « Numerical and analytical effective elastic properties of degraded cement pastes », *Cement and Concrete Research*, 39 (2009), pp. 902-912.
- [6] C. CHATEAU, « Analyse expérimentale et modélisation micromécanique du comportement élastique et de l'endommagement de composites SiC/SiC unidirectionnels », Thèse, École Polytechnique (2011).

La viscoplasticité cristalline

La viscoplasticité* cristalline s'inscrit dans le cadre de la mécanique des milieux continus, à l'échelle du cristal. Elle permet de traduire au moyen de variables continues les phénomènes discrets que sont le glissement et la multiplication/annihilation des dislocations, ce qui constitue, en un sens, la première étape d'un changement d'échelle plus vaste entre le comportement collectif des dislocations dans un grain et le comportement élasto-visco-plastique macroscopique du matériau. Les différentes techniques qui permettent de passer du comportement d'un grain décrit par la plasticité cristalline à celui du polycristal font l'objet d'un chapitre spécifique (voir *infra*, pp. 75-79, « Les méthodes d'homogénéisation en mécanique des milieux continus »).

De nombreuses lois de viscoplasticité cristalline existent selon le type de matériau et de comportement que l'on souhaite représenter : monotone ou cyclique, visqueux, thermiquement activé ou non. Au-delà de ces différences, les points suivants restent communs aux lois de viscoplasticité cristalline :

- Une partition de la déformation plastique en glissements plastiques sur les différents systèmes de glissement du matériau : $\underline{\underline{\epsilon}}^p = \sum_s \underline{\underline{M}}^s \gamma^s$, où $\underline{\underline{M}}^s = \frac{1}{2} (\underline{\underline{n}}^s \otimes \underline{\underline{m}}^s + \underline{\underline{m}}^s \otimes \underline{\underline{n}}^s)$ est la matrice de Taylor permettant d'orienter chaque système de glissement dans l'espace à partir de la normale au plan de glissement $\underline{\underline{n}}^s$ et de la direction de glissement, $\underline{\underline{m}}^s \cdot \gamma^s$ étant l'incrément de glissement viscoplastique sur le système de glissement S ;
- le calcul d'une **cission résolue*** τ^s sur chaque système de glissement sous forme de produit contracté entre la matrice de Taylor $\underline{\underline{M}}^s$ et le tenseur de contraintes local $\underline{\underline{\sigma}}$:
 $\tau^s = \underline{\underline{M}}^s : \underline{\underline{\sigma}}$;
- le calcul d'une **cission critique*** τ_c^s qu'il faut dépasser pour activer le glissement d'un système à une température donnée et qui fait intervenir les interactions mutuelles entre les différents systèmes de glissement au moyen de variables internes. Peuvent aussi intervenir la solution solide, la présence de précipités, les vallées de Peierls...
- une loi d'écoulement reliant l'incrément de glissement viscoplastique d'un système γ^s à la cission résolue τ^s et à la cission critique τ_c^s ;

- des lois d'évolution des différentes variables internes du modèle en fonction des incréments de glissement sur chaque système.

Pour faciliter le transfert entre la mécanique des dislocations discrètes (voir *supra*, pp. 63-65, « La dynamique des dislocations ») et la mécanique des milieux continus cristallins, la plupart des lois de comportement cristallines actuelles intègrent comme variables internes les densités de dislocations par système ρ^s , dont l'évolution suit une loi du type [3] :

$$\dot{\rho}^s = \frac{|\dot{\gamma}^s|}{b} \left(\frac{1}{L^s} - \gamma \rho^s \right) \quad (1)$$

avec b la norme du vecteur de Burgers, L^s le libre parcours moyen ou distance parcourue par un segment de dislocation avant qu'il ne soit ancré par interaction avec la microstructure et γ une distance maximale d'annihilation entre deux dislocations de signe opposé. Le libre parcours moyen dépend des densités de dislocations présentes sur tous les systèmes rencontrés par le système actif, ainsi que de la taille de grain.

L'application aux matériaux cristallins [5] du cadre des grandes transformations de la mécanique des milieux continus permet enfin de reproduire la rotation cristalline qui apparaît pour accommoder les forts niveaux de déformation plastique [4].

Quelques exemples d'application de la viscoplasticité cristalline aux matériaux du nucléaire

Les matériaux de structure des centrales nucléaires sont soumis à divers chargements ou dommages dont certains mécanismes peuvent être avantageusement décrits à l'échelle de la plasticité cristalline. Trois exemples d'applications réalisées au CEA sont présentés dans ce qui suit.

Fatigue et fluage à haute température des aciers martensitiques

Les aciers martensitiques sont des candidats potentiels comme matériaux de structures des réacteurs de quatrième génération. On observe expérimentalement que leur microstructure très fine, composée de sous-joints, disparaît progressivement en cours de déformation, ce qui conduit à un adoucissement notable du matériau. Les sous-joints peuvent être

représentés comme des réseaux de familles de dislocations [7] portant une désorientation angulaire θ^s dont l'évolution dépend du glissement viscoplastique, par exemple dans le cas d'un joint de flexion symétrique composé de dislocations coins [2] :

$$\dot{\theta}^s = \frac{-\dot{\gamma}}{b} \theta^s |\dot{\gamma}^s|$$

L'équation d'évolution de la densité de dislocations est similaire à (1), avec ajout d'un terme supplémentaire, $-\frac{\dot{\gamma}}{b} \frac{1}{bd} \theta^s |\dot{\gamma}^s|$, représentant l'annihilation de dislocations mobiles avec les dislocations des sous-joints. La diminution de la densité de dislocations et la croissance de la taille de sous-grain, d , prédites permettent alors de décrire l'adoucissement observé. Dislocations vis et coin sont distinguées du fait de leur cinétiques d'annihilation différentes.

À haute température, les mécanismes de montée des dislocations sous l'effet de la diffusion de lacunes sont actifs et accélèrent les mécanismes d'annihilation entre dislocations. Ces mécanismes prenant en compte la contrainte et l'éventuelle supersaturation en lacunes, peuvent également être intégrés dans une loi de viscoplasticité cristalline [1].

Des comparaisons entre prévisions et données expérimentales sont détaillées dans le chapitre intitulé « Déformation et endommagement des aciers martensitiques revenus à haute température », *infra*, pp. 175-179.

Le durcissement d'irradiation

Le durcissement d'irradiation résulte de l'interaction des dislocations avec les défauts produits par l'irradiation neutronique. La dynamique moléculaire et la dynamique des dislocations peuvent fournir des informations quantitatives sur les forces d'obstacles α_{irr} de ces défauts qui ancrent les dislocations. Connaissant la densité ρ_{irr}^s de ces défauts sur chaque système de glissement, le durcissement d'irradiation $\Delta\tau_{irr}^s$ peut alors être introduit par une relation de Taylor du type :

$$\Delta\tau_{irr}^s = \alpha_{irr} \mu b \sqrt{\rho_{irr}^s}$$

avec μ le module de cisaillement du matériau. À basse température dans le fer de structure cubique centrée, la mobilité des dislocations vis est fortement réduite par rapport à celle des dislocations coins, et l'on observe alors que le glissement plastique dépend directement de la longueur des segments vis formés, laquelle dépend à son tour de la distance moyenne entre les obstacles qui épinglent les dislocations. Le durcissement d'irradiation peut alors être introduit, dans ce cas, en recalculant la distance moyenne entre obstacles, réduite par l'ajout des défauts d'irradiation dans la microstructure.

La densité de défauts d'irradiation peut être amenée à diminuer sur les systèmes de glissement actifs par un mécanisme de nettoyage, lors du passage des dislocations. Ce mécanisme, à l'origine, notamment, de la formation de bandes claires dans les matériaux fortement irradiés (alliages de zirconium ou aciers inoxydables austénitiques) [fig. 47] peut se traduire par la relation suivante [6] : $\dot{\rho}_{irr}^s = -\frac{H}{b} \rho_{irr}^s |\dot{\gamma}^s|$ où le coefficient H correspond à la distance de capture du défaut d'irradiation par la dis-

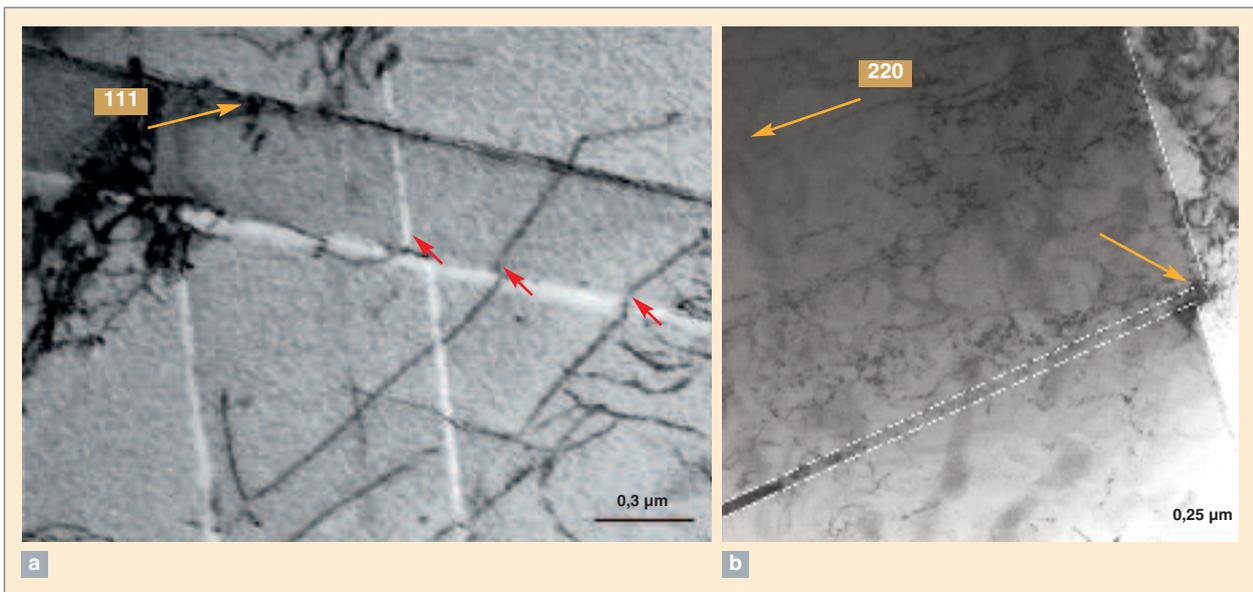


Fig. 47. Bandes claires dans un acier inoxydable austénitique irradié aux neutrons puis déformé [8]. a) Cisaillement de bandes claires d'un système primaire par celles d'un système secondaire (flèches rouges) et (b) déformation au voisinage d'un joint de grains (traits continus) impacté par une bande claire (traits en pointillés).

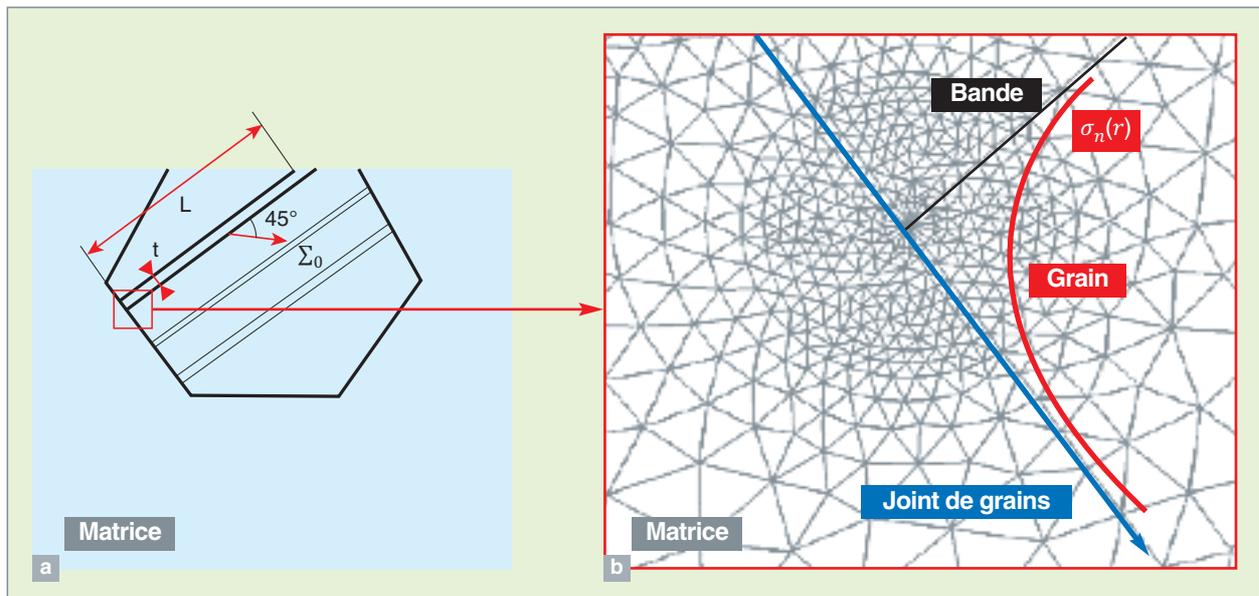


Fig. 48. Introduction de bandes de localisation de la déformation dans un grain lui-même noyé dans une matrice polycristalline. L'épaisseur et la longueur des bandes sont notées t et L (qui s'identifie à la taille de grain) (a) ; champ de contrainte intergranulaire, $\sigma_n(r)$, résultant de l'interaction de cette bande avec un joint de grains, en fonction de la distance au point d'impact de la bande, r (b).

location. Cette diminution du nombre de défauts sur les systèmes de glissement actifs conduit à un adoucissement qui favorise la localisation des déformations observée expérimentalement à toutes les échelles, depuis le grain jusqu'à, éventuellement, l'éprouvette de traction macroscopique.

La localisation intense de la déformation dans des bandes conduit à la formation d'une microstructure composite à l'échelle du grain même (fig. 48a). La forte localisation de la déformation plastique dans ces bandes induit d'importantes incompatibilités de déformation entre la bande et les grains voisins (fig. 48b) qui produisent un écrouissage cinématique (*back stress*) significatif. Ce dernier peut être également pris en compte dans les lois cristallines par un terme d'écrouissage cinématique intra-granulaire (de type ARMSTRONG-FREDERICK) dans la loi d'écoulement [6] :

$$\dot{\gamma}^s = \left(\frac{|\tau^s - x^s| - \tau_c^s}{K} \right)^n \text{sign}(\tau^s - x^s),$$

$$\dot{x}^s = C\dot{\gamma}^s - D\dot{x}^s |\dot{\gamma}^s|,$$

où K , n , C et D sont des paramètres dépendant du matériau.

Afin de calculer précisément les champs de contrainte locaux, on peut également introduire dans un calcul aux éléments finis utilisant des lois de plasticité cristalline une ou plusieurs bandes de localisation dont le comportement diffère de celui du grain dans lequel elles sont apparues (fig. 47a).

Localisation de la déformation

La localisation de la déformation sous forme de bandes à l'échelle du grain est un phénomène que l'on observe également en fatigue, ou même en chargement monotone, et qui peut donc être étudié avec les mêmes types d'outils numériques. On observe, par ailleurs, au cours de sollicitations uniaxiales monotones ou cycliques, que la déformation plastique dans les matériaux de structure cubique à faces centrées résulte essentiellement d'un glissement simple dans la plupart des grains pour lesquels le rapport entre facteur de SCHMID secondaire et primaire est suffisamment faible (directions de traction au centre du triangle standard, figure 49a, cristaux dits « bien orientés »). Ce type de comportement n'est pas correctement décrit par la plupart des lois de plasticité cristalline fondées sur les écrouissages isotrope et cinématique. Le glissement simple est imposé dans les grains bien orientés et deux lois de comportement distinctes sont appliquées selon que le cristal est en glissement simple (bandes de glissement) ou multiple (cellules, labyrinthes...), en accord avec les données expérimentales (fig. 49b) [9]. Les paramètres identifiés sont une contrainte résolue critique commune à tous les grains et un jeu de deux paramètres d'écrouissage cinématique non-linéaire d'ARMSTRONG-FREDERICKS par famille d'orientations. Le comportement macroscopique des polycristaux est alors convenablement prédit à partir de la seule connaissance des courbes expérimentales mesurées sur monocristaux (voir le chapitre suivant).

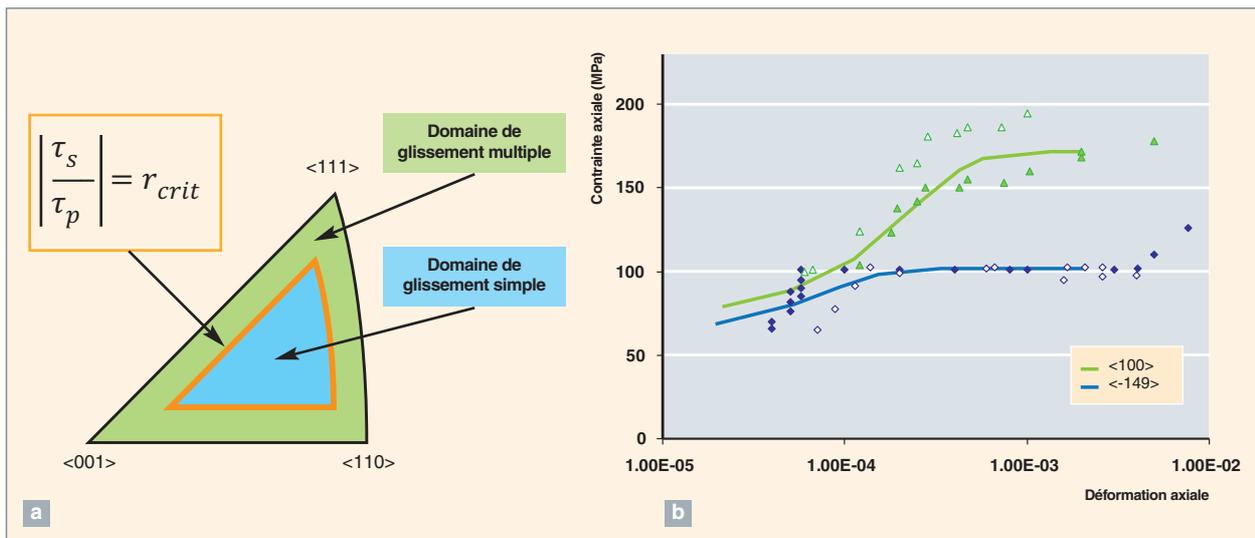


Fig. 49. a) Définition des zones de glissement simple ou multiple en fonction de la direction de chargement dans un grain sollicité en traction-compression. Le critère est fondé sur la comparaison entre le rapport des contraintes résolues secondaire et primaire avec une valeur critique identifiée grâce aux observations des microstructures de dislocations. b) Identification du comportement contrainte-déformation en fonction du type de glissement, simple ou multiple ($\langle -149 \rangle$, direction pour laquelle on n'active qu'un seul système de glissement ; $\langle 100 \rangle$, direction pour laquelle on active plusieurs systèmes de glissement). Les simulations (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales de BUQUE et BOCHWITZ (symboles).

Ludovic VINCENT, Maxime SAUZAY
et Fabien ONIMUS,

Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] D. CAILLARD et J. L. MARTIN, *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*, Pergamon, (2003).
- [2] M. F. GIORDANA, P.-F. GIROUX, I. ALVAREZ-ARMAS, M. SAUZAY et A. ARMAS, « Micromechanical modelling of the cyclic softening of EUROFER 97 steel », *Mat. Sci. Eng. A*, (2012), à paraître.
- [3] U. F. KOCKS et H. MECKING, « Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case », *Progress in Materials Science*, **48** (2003), pp. 171-273.
- [4] M. LIBERT, C. REY, L. VINCENT et B. MARINI, « Temperature dependant polycrystal model application to bainitic steel behavior under tri-axial loading in the ductile-brittle transition », *International Journal of Solids and Structures*, **48** (2011), pp. 2196-2208.
- [5] J. MANDEL, « Plasticité classique et viscoplasticité », vol. 97 of *CISM Courses and lectures*, Springer Verlag, (1971).
- [6] F. ONIMUS et J. L. BECHADE, « A polycrystalline modeling of the mechanical behavior of neutron irradiated zirconium alloys », *Journal of Nuclear Materials*, **384** (2009), pp. 163-174.
- [7] W. T. READ et W. SHOCKLEY, « Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries », *Physical Review*, **78** (1950), pp. 275-289.
- [8] M. SAUZAY, K. BAVARD et W. KARLSEN, « TEM observations and finite element modelling of channel deformation in pre-irradiated austenitic stainless steels – Interactions with free surfaces and grains boundaries », *Journal of Nuclear Materials*, **406** (2010), pp. 152-165.
- [9] A. STECKMEYER, M. SAUZAY, A. WEIDNER et E. HIECKMANN, « Micromechanical modelling of the cyclic stress-strain behaviour of nickel polycrystals », *International Journal of Fatigue*, **40** (2012), pp. 154-167.
- [10] C. TEODOSIU, J. L. RAPHANEL et L. TABOUROT, « Finite element simulation of the large elastoplastic deformation of multicrystals », *Mecamat 97*, eds. Raphanel et Sidoroff, Balkema (1993), pp. 153-160.

Les méthodes d'homogénéisation en mécanique des milieux continus

Les méthodes d'**homogénéisation*** en mécanique des milieux continus visent à évaluer le comportement macroscopique (ou moyen) d'un matériau hétérogène en s'appuyant sur la connaissance de sa microstructure et sur le comportement mécanique de chacune des phases constituant le matériau (fig. 50).

L'approche analytique de l'homogénéisation

Les approches analytiques de l'homogénéisation permettent de déduire le comportement homogénéisé du matériau à partir d'une description statistique de ce dernier [1,2]. Dans le cas d'un polycristal, cette approche statistique se conçoit naturellement, compte tenu du très grand nombre de grains contenus dans le **Volume Élémentaire Représentatif** (VER). Les grains ne sont pas considérés individuellement, ceux-ci sont remplacés par la notion de « phase cristalline » (désignée par l'indice g) qui regroupe l'ensemble de tous les grains de même orientation cristallographique, caractérisée par les trois angles d'Euler ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$) et la fraction volumique de grains correspondante (f_g) (fig. 50). Dans cette description, les grains de même orientation sont indiscernables et n'ont pas de position

géométrique particulière au sein du polycristal. De plus, la phase cristalline est considérée comme homogène, les hétérogénéités de dimensions inférieures à celle-ci étant négligées. Les champs de contrainte et de déformation dans chaque phase cristalline sont donc estimés en moyenne. Certaines approches, comme celle de BRENNER *et al.* [3], permettent néanmoins de tenir compte de façon statistique de l'hétérogénéité intra-phase. Afin de décrire les interactions entre les grains du polycristal, une approche statistique de type « champ moyen » est adoptée. Celle-ci consiste à considérer que, compte tenu du grand nombre de grains dans le VER, les effets de voisinage sur un grain unique peuvent être vus en moyenne comme équivalents aux interactions mécaniques que subirait la phase cristalline correspondante (tous les grains de même orientation) en inclusion dans un milieu homogène dont le comportement est celui du **Milieu Homogène Équivalent** (MHE). Pour les polycristaux constitués de grains équiaxes distribués aléatoirement, l'inclusion représentative est de forme sphérique. Cependant, afin de déterminer la réponse de la phase cristalline en interaction avec le MHE, il est nécessaire de connaître le comportement du MHE, or c'est justement lui qui est l'inconnue du problème. La formalisation de ce schéma auto-cohérent aboutit à une

équation implicite dont la résolution nécessite la mise en place d'une procédure spécifique et complexe, dans les cas les plus généraux (fig. 50) [1].

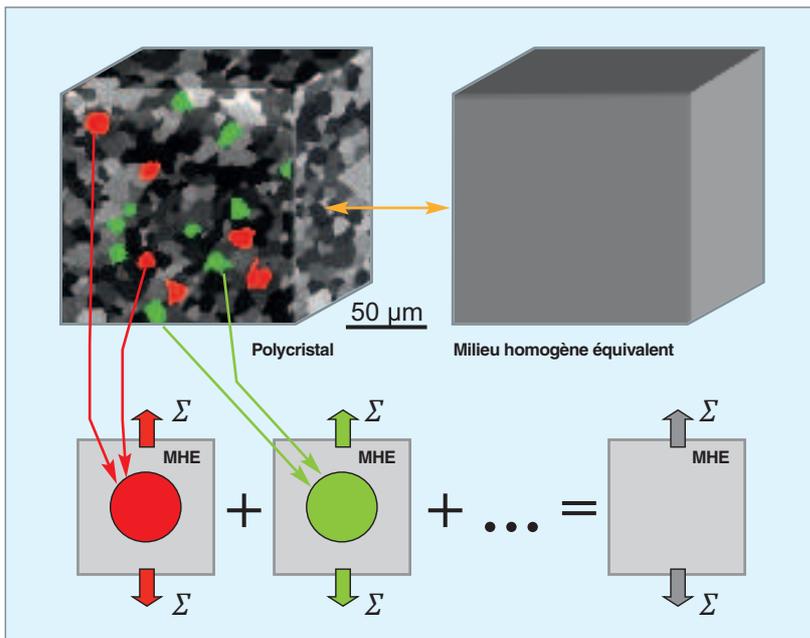


Fig. 50. Illustration de la démarche d'homogénéisation, dans le cas d'un polycristal. Description du polycristal en phases cristallines et principe du schéma auto-cohérent.

Au CEA, plusieurs approches de ce type ont été mises en œuvre dans le cas d'aciers à 9 % de Cr, d'aciers renforcés par dispersion d'oxyde ou bien d'alliages de zirconium. Les lois cristallines caractérisant le comportement des grains du polycristal sont celles présentées dans le chapitre intitulé « La viscoplasticité cristalline », *supra*, pp. 71-74. Dans le cas des alliages de zirconium irradiés, le modèle polycristallin développé a pu être validé à la fois, d'une part au niveau macroscopique sur des essais spécifiques de la littérature et, d'autre part, sur des observations réalisées en microscopie électronique en transmission [4]. Ce modèle a notamment permis de prédire le comportement d'alliages de zirco-

nium irradiés dans des conditions d'essais non encore testées par les techniques expérimentales à disposition. Ces simulations mettant en œuvre une démarche hiérarchique ont également permis de justifier le choix du formalisme des modèles empiriques opérationnels.

L'approche numérique de l'homogénéisation

Parallèlement aux approches analytiques, l'approche numérique consiste à estimer le comportement homogénéisé du matériau à partir d'un calcul mécanique réalisé sur une cellule élémentaire telle que celles présentées au chapitre intitulé « La production de microstructures de matériaux pour la simulation », *supra*, pp. 67-69. Cependant, excepté le cas des matériaux à microstructure périodiques, les matériaux présentent, en général, une microstructure aléatoire (comme, par exemple, pour les polycristaux ou bien pour les fibres de composite). Il est alors nécessaire de simuler non pas une cellule élémentaire mais un grand nombre de cellules élémentaires, afin d'en déduire le comportement moyen, qui est alors une estimation du comportement homogénéisé [5, 9]. Par ailleurs, il s'avère également indispensable de s'assurer que le résultat obtenu n'est pas trop dépendant du choix des conditions aux limites ou de la taille des cellules utilisées pour ces calculs. La taille des cellules doit, en effet, être suffisamment grande par rapport à l'hétérogénéité considérée.

Différentes procédures ont été introduites dans le code de calcul par éléments finis CAST3M [10], afin de faciliter la mise en œuvre de cette démarche d'homogénéisation numérique, notamment pour la définition des conditions aux limites et l'évaluation du comportement moyen d'une cellule élémentaire. Nous pouvons observer sur la figure 51 [5,6] (voir détails dans la légende), d'une part que le comportement moyen tend vers le comportement homogénéisé recherché, lorsque la taille des cellules augmente, et, d'autre part, que la meilleure convergence est obtenue avec des conditions aux limites périodiques.

Parallèlement à la méthode des éléments-finis, des méthodes alternatives fondées sur la Transformée de Fourier Rapide (« méthodes FFT » en anglais), en plein essor dans la communauté « mécanique des matériaux », sont en cours de développement au CEA. Cette méthode repose sur une résolution itérative du problème élastique linéaire écrit sous la forme de l'équation intégrale de LIPPMANN-SCHWINGER [11, 13] :

$$\varepsilon + \Gamma_0 * \{(c - c_0): \varepsilon\} = E$$

où E désigne la déformation moyenne imposée, ε le champ de déformation inconnu, c le champ de propriétés élastiques hétérogènes au sein de la cellule, c_0 les propriétés élastiques d'un matériau de référence homogène sur la cellule et Γ_0 le tenseur de Green relatif à ce milieu. À chaque étape de l'algorithme itératif, le produit de convolution $*$ est ici évalué simplement dans l'espace de Fourier, tirant ainsi parti des algorithmes performants de FFT.

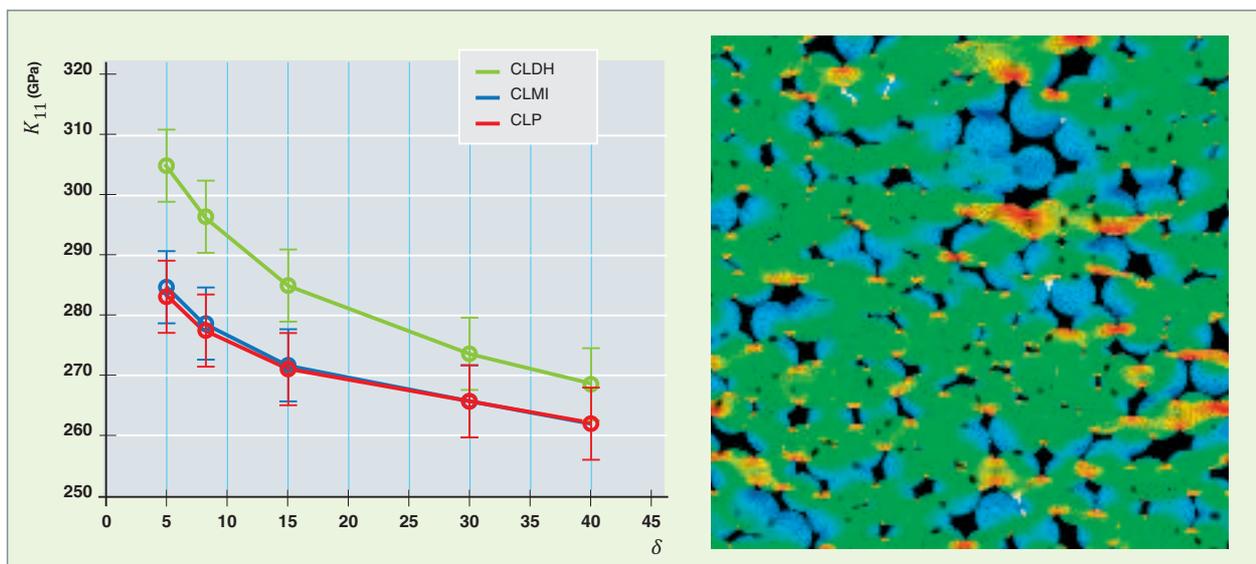


Fig. 51. Homogénéisation de composites SiC/SiC à l'échelle du toron (voir figure 45 du chapitre intitulé « La production de microstructures de matériaux pour la simulation », *supra*, pp. 65-67). Évaluation du coefficient K_{11} du tenseur d'élasticité moyen (1 = direction perpendiculaire aux fibres) en fonction de la taille des cellules (δ = dimension de la cellule / diamètre des fibres) et du choix des Conditions aux Limites Périodiques (CLP), Mixtes (CLMI) ou Déformation Homogène (CLDH). Sur ce graphique, chaque point est le résultat de la moyenne d'un grand nombre de calculs réalisés sur différentes cellules élémentaires. Un exemple de champ de contrainte associé à ces calculs est également proposé (figure de droite).

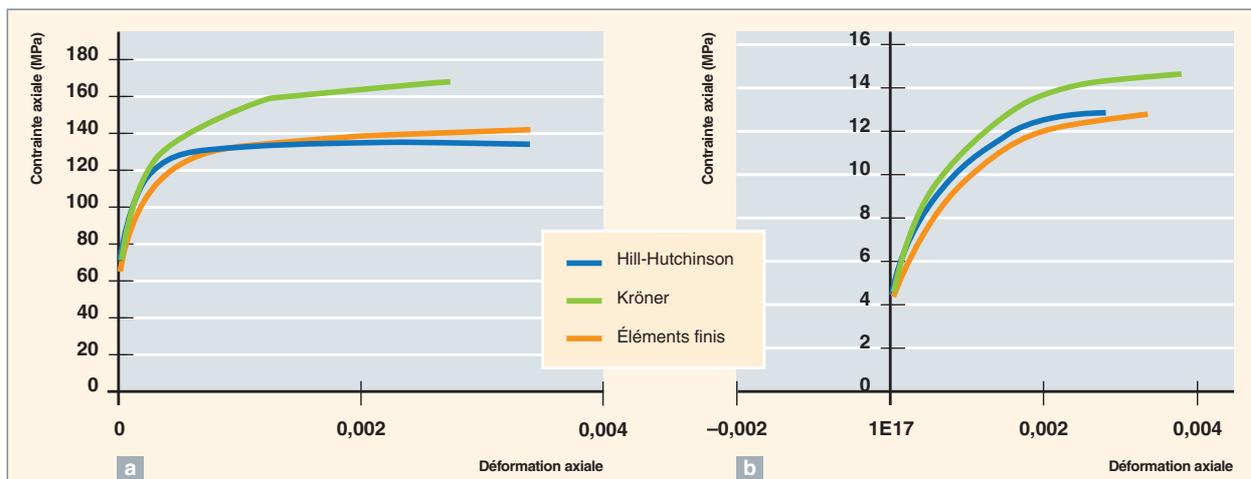


Fig. 52. Prédications des courbes d'écrouissage cyclique obtenues par les modèles à champ moyen ou la méthode des éléments finis : a) nickel ; b) aluminium. L'identification des paramètres de plasticité cristalline s'effectue à l'échelle des monocristaux (fig. 49 du chapitre « La viscoplasticité cristalline », *supra*, p. 72) [8].

La confrontation des méthodes analytiques et numériques d'homogénéisation

Récemment, des travaux visant à comparer les démarches d'homogénéisation numérique (en champ complet) et analytique (en champ moyen) ont également été menés au CEA. Le cadre élastoplastique a été choisi ici, ce qui a motivé l'utilisation des modèles classiques : le modèle thermoélastique de KRÖNER et le modèle élastoplastique incrémental de HILL-HUTCHINSON. Afin de donner une généralité à ces résultats, différents métaux cubiques à faces centrées ont été considérés : aluminium, cuivre, austénite, nickel... Les lois de plasticité cristallines ont été identifiées uniquement à partir de données

expérimentales obtenues sur monocristaux en chargement monotone ou cyclique. Ainsi, une large gamme de modules élastiques, de contraintes critiques et de coefficients d'écrouissage a été prise en compte. Quel que soit le matériau considéré, les courbes macroscopiques monotones ou cycliques prédites par le modèle de HILL-HUTCHINSON diffèrent de moins de 5 % de celles prédites par la méthode des éléments finis [8], et ce pour des déformations plastiques allant jusqu'à 10^{-2} (fig. 52) [14].

À l'échelle polycristalline, l'accord entre les prédictions et les courbes expérimentales est en général satisfaisant (fig. 53) du fait qu'aucun paramètre cristallin n'est identifié grâce à ces courbes. Ces constats sont valides pour l'acier austénitique

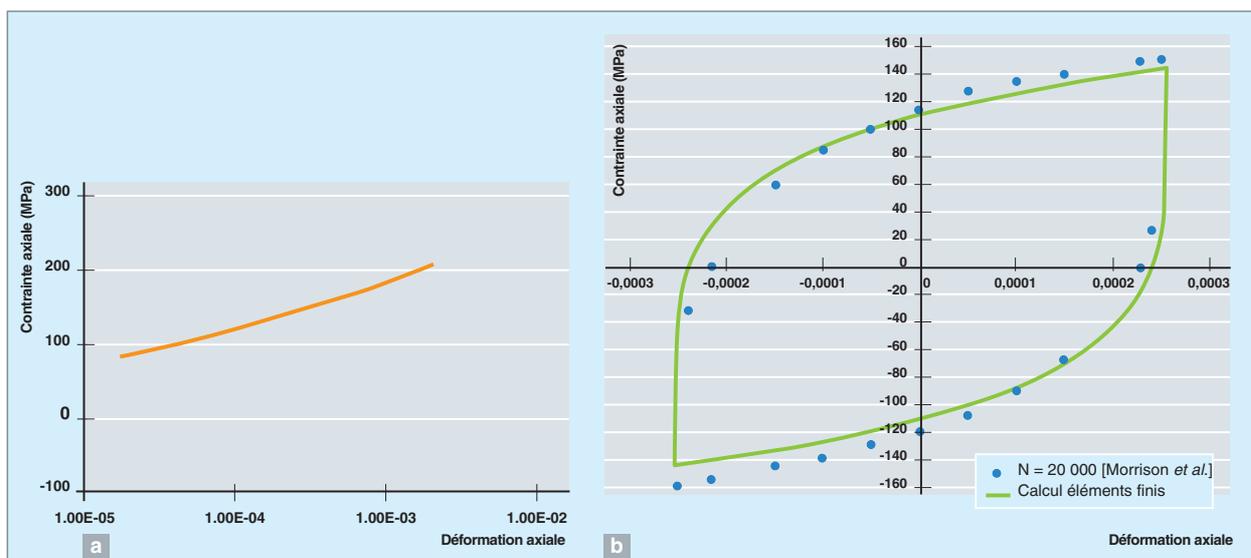


Fig. 53. Comparaison entre courbes d'écrouissages cycliques mesurée et prédite par la méthode des éléments finis (a), et boucles d'hystérésis (dites stabilisées) sur du nickel à température ambiante [8].

inoxydables 316L(N) [14,15] ainsi que le nickel [8], le cuivre et l'aluminium [15]. À l'échelle, les contraintes internes sont proches des valeurs mesurées par diffraction des rayons X [8].

Enfin, des calculs d'homogénéisation numérique ont été réalisés sur un grand nombre de polycristaux représentatifs d'un acier de cuve, après avoir identifié une loi de comportement cristalline adaptée sur la réponse expérimentale macroscopique du matériau. Afin de limiter les temps de calcul dans cette phase d'identification de paramètres, une méthode d'homogénéisation analytique a été utilisée. Une fois les paramètres de la loi cristalline choisis, la série de calculs d'agrégats a pu être lancée et a conduit à un bon accord entre la réponse macroscopique moyennée sur l'ensemble de ces calculs et celle prédite par le modèle d'homogénéisation. Des résultats expérimentaux de mesure par diffraction de neutrons *in situ* ont ensuite permis de valider à l'échelle locale ce type d'approche numérique de l'homogénéisation en comparant les valeurs expérimentales et simulées de contrainte moyenne dans certaines phases cristallines [7].

**Lionel GÉLÉBART, Fabien ONIMUS, Maxime SAUZAY
et Ludovic VINCENT,**
Département des matériaux pour le nucléaire

Références

- [1] M. BORNERT, T. BRETHERAU et P. GILORMINI, *Homogénéisation en mécanique des matériaux 2, Comportements non linéaires et problèmes ouverts*, Hermès Science Publications, Paris (2001).
- [2] U. F. KOCKS, C. N. TOMÉ et H.-R. WENK, *Texture and Anisotropy, first Ed., Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties*, Cambridge University (1998).
- [3] R. BRENNER, R. MASSON, O. CASTELNAU et A. ZAOUI, « A "quasi-elastic" affine formulation for the homogenised behaviour of nonlinear viscoelastic polycrystals and composites », *Eur. J. Mech. A/Solids*, **21** (2002), p. 943.
- [4] F. ONIMUS et J. L. BECHADE, « A polycrystalline modeling of the mechanical behavior of neutron irradiated zirconium alloys », *Journal of Nuclear Materials*, **384** (2009), pp. 163-174.
- [5] C. CHATEAU, *Analyse expérimentale et modélisation micromécaniques du comportement élastique et de l'endommagement de composites SiC/SiC unidirectionnels*, Thèse, École Polytechnique (2011).
- [6] C. CHATEAU, L. GÉLÉBART, M. BORNERT, J. CRÉPIN et D. CALDEMAISON, « Multiscale approach of mechanical behaviour of SiC/SiC composites : elastic behaviour at the scale of the tow », *Technische Mechanik*, **30** (2010), pp. 45-55.
- [7] L. VINCENT, L. GÉLÉBART, R. DAKHLAOUI et B. MARINI, « Stress localization in BCC polycrystals and its implications on the probability of brittle fracture », *Mat. Sci. Eng. A*, **528** (2011), pp. 5861-5870.
- [8] A. STECKMEYER, M. SAUZAY, A. WEIDNER et E. HIECKMANN, « Micromechanical modeling of the cyclic stress-strain behavior of nickel polycrystals », *Int. J. of Fatigue*, **40** (2012), pp. 154-167.
- [9] F. BARBE, L. DECKER, D. JEULIN et G. CAILLETAUD, *Int. J. Plast.*, **17** (2001), p. 513.
- [10] <http://www-cast3.cea.fr>.
- [11] É. CASTELIER, T. HELFER et J. PACULL, *Spécifications d'un code de thermomécanique avec résolution par transformées de Fourier rapides*, Note Technique SESC/LSC 09-045- Indice 0- Décembre 2009.
- [12] S. BRISARD et L. DORMIEUX, « Combining Galerkin approximation techniques with the principle of Hashin and Shtrikman to derive a new FFT-based numerical method for the homogenization of composites », *Comp. Meth. in Appl. Mech. and Eng.* (2012), article accepté.
- [13] L. GÉLÉBART et C. LESTRINGANT, *FFT-based homogenization of the mechanical behavior of SiC/SiC composites*, Note Technique DEN/DANS/DMN/SRMA/LC2M/NT/2011-3255/A.
- [14] F. RACHDI et M. SAUZAY, *Prediction of the cyclic behavior of FCC polycrystals using mean-field homogenization*, 16th Conference on Strength of Materials, Bangalore, 2012.
- [15] M. SAUZAY, P. EVRARD, A. STECKMEYER et E. FERRIÉ, « Physically-based modeling of the cyclic macroscopic behavior of metals », *Procedia Engineering*, **2** (2010), pp. 531-540.

la rupture des matériaux

Le terme ultime d'un essai de traction ou de fluage est la rupture de l'éprouvette. Cette rupture peut être **ductile*** ou **fragile*** c'est-à-dire avec ou sans déformation plastique. Considérons ici le second cas (rupture fragile), où les deux surfaces de la pièce cassée peuvent être remises en contact l'une avec l'autre, jusqu'à l'échelle atomique.

Si l'on cherche à écarter deux plans cristallins d'un matériau en traction (rupture dite « en mode I »), il faut exercer une contrainte de traction qui dépend du module de Young Y et de la variation x de l'écartement entre les plans. Cette contrainte croît d'abord linéairement avec x , atteint une valeur seuil correspondant à la contrainte théorique de clivage, puis retombe à zéro au-delà d'une distance α entre les plans, désormais clivés. La forme la plus simple décrivant cette relation contrainte-déplacement est une fonction sinus :

$$\sigma = \frac{Y \cdot \alpha}{\pi \cdot d} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{\alpha}\right),$$

où d est l'espacement entre plans atomiques et α la distance au-delà de laquelle l'interaction entre plans cristallins s'annule. L'énergie de surface du clivage est le travail nécessaire pour séparer les plans, soit :

$$\gamma = \frac{Y \cdot \alpha^2}{\pi^2 \cdot d}.$$

La densité d'énergie surfacique γ des matériaux est de l'ordre de 1 J/m². La contrainte théorique de clivage est la valeur maximale de la sinusoïde, soit :

$$\sigma_{th} = \frac{Y \cdot \alpha}{\pi \cdot d} \cdot \sin\left(\frac{\gamma Y}{d}\right)^{1/2},$$

σ_{th} prend, en général, des valeurs très élevées, de l'ordre de 10 GPa, beaucoup plus grandes que les contraintes de rupture observées sur matériaux réels, de l'ordre de 100 MPa. En fait, la rupture est due à l'existence de défauts microscopiques sous forme de fissures dans le matériau, qui concentrent la contrainte en fond de fissure. Si on considère une fissure elliptique, de longueur $2l$ et de rayon de courbure ρ en fond de fissure, la théorie de l'élasticité dit que la contrainte σ_m en fond de fissure est $2 \cdot (l/\rho)^{1/2}$ fois plus forte que la contrainte moyenne dans le matériau (fig. 54).

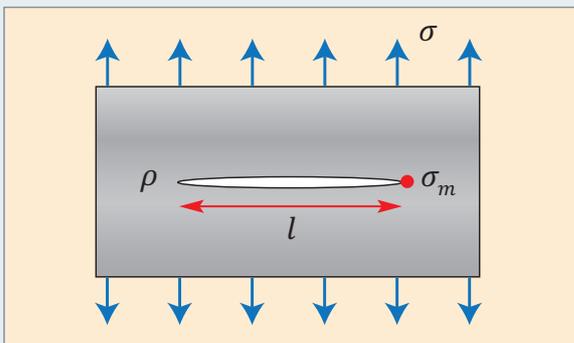


Fig. 54. Matériau sous contrainte de traction, avec fissure elliptique.

Il y a rupture fragile du matériau fissuré si σ_m dépasse la contrainte théorique de clivage σ_{th} , ce qui arrive si la contrainte macroscopique σ dépasse

$$\sigma_{rupt} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma \cdot \rho \cdot Y}{d \cdot l} \right)^{1/2},$$

Or, le rayon de courbure minimal du fond de fissure est de l'ordre de la distance interatomique d , donc

$$\sigma_{rupt} \approx \left(\frac{\gamma \cdot Y}{l} \right)^{1/2} \text{ (critère de Griffith*)}.$$

L'expérience montre qu'effectivement le produit de la racine carrée de la longueur de défauts (l) et la contrainte à la rupture (σ_{rupt}) est à peu près constant.

La quantité $K \equiv (2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot Y)^{1/2}$ est une grandeur intrinsèque au matériau, appelée « **facteur d'intensité de contrainte*** », qui caractérise sa **ténacité*** (résistance à la rupture fragile). On la mesure classiquement par des essais de ténacité sur des éprouvettes entaillées (essai Charpy). Elle s'exprime en Pa.m^{1/2}. La connaissance de K permet de savoir à partir de quel niveau de contrainte macroscopique une fissure de longueur donnée pourra se propager dans le matériau.

Les calculs simplistes, ci-dessus, n'ont guère qu'une valeur pédagogique permettant d'introduire les notions essentielles et les principaux ordres de grandeur. En fait, les choses sont plus compliquées dans la mesure où la rupture du matériau peut aussi être provoquée par des contraintes de cisaillement (rupture en mode II et III). Par ailleurs, même en rupture dite « fragile », il y a souvent en fond de fissure une zone où le matériau subit une déformation plastique dans laquelle se produit une relaxation des contraintes et une dissipation de l'énergie de rupture. On entre alors dans le domaine plus complexe de la rupture ductile.

Approche locale et approche probabiliste de la rupture des matériaux

L'approche locale de la rupture

Le principe de l'approche locale de la rupture est de décrire les mécanismes d'**endommagement*** à l'échelle d'un volume dont le comportement peut être supposé comme relevant de la mécanique des milieux continus et de la plasticité standard. Cet élément de volume dit « représentatif » (**VER***) constitue la brique élémentaire du modèle dans laquelle l'évolution de l'endommagement est décrite. L'endommagement est généralement représenté par un scalaire dans une loi d'évolution fonction de certaines composantes des champs mécaniques régnant dans l'élément de volume. Cette loi d'évolution obtenue par modélisation du mécanisme doit faire l'objet d'une validation expérimentale. On distingue deux cas : celui où l'endommagement ne modifie pas de façon significative le comportement mécanique du VER et celui où l'endommagement est couplé au comportement.

Dans les cas où l'endommagement n'est pas couplé au comportement mécanique, l'intégration de la loi d'évolution au cours du chargement et la comparaison avec la valeur critique déterminée expérimentalement permet de définir l'instant de la rupture. Ce calcul est réalisé en post-traitement d'un calcul élastoplastique de la structure à analyser.

Pour décrire les cas où l'endommagement est couplé au comportement mécanique, la variable représentant l'endommagement est souvent introduite dans le potentiel plastique servant à l'évaluation des champs mécaniques dans le VER. Dans ce cas, l'endommagement peut introduire un comportement adoucissant qui entre en compétition avec l'écroutissement du matériau. L'évaluation de l'endommagement se fait donc simultanément à celle des champs mécaniques et l'instant de la rupture du VER peut être directement déterminé par la chute des contraintes dans le VER du fait du développement de l'endommagement. L'intérêt de cette approche est de simuler un endommagement progressif du matériau et la redistribution des champs mécaniques associée, permettant ainsi de décrire la propagation des fissures.

L'approche probabiliste de la rupture

Un atout majeur de l'approche locale de la rupture est d'être utilisable pour reproduire les dispersions des propriétés de rupture des matériaux. Pour cela, un paramètre physique distribué statistiquement est introduit dans la loi d'évolution de

l'endommagement. Les champs mécaniques n'étant pas homogènes, à cause de la géométrie et du chargement du volume simulé, différents tirages aléatoires successifs du paramètre d'endommagement conduiront à différentes valeurs de l'instant critique d'amorçage de la rupture, reproduisant ainsi la dispersion de la ductilité du matériau. De plus, la taille du VER étant constante, toutes les structures homothétiques auront des distributions différentes d'instant de rupture. En particulier, à niveau de chargement équivalent, plus le volume sollicité sera grand, plus l'amorçage de la rupture sera facile.

Nous voyons ici qu'une telle approche permet potentiellement une description probabiliste de la rupture ainsi que la prédiction des effets d'échelle. Dans les cas de rupture brutale, la probabilité de rupture macroscopique peut être obtenue en appliquant le principe du maillon faible qui considère que le matériau est rompu quand un des VER qui le constitue est rompu. De façon complémentaire, et si les événements de rupture des VER sont indépendants, la probabilité de survie d'un volume de matériau V est le produit des probabilités de survie de chacun des VER qui le constituent. Ainsi, la probabilité de rupture de V soumis à un chargement Σ sera donnée par :

$$P_r(V, \Sigma) = 1 - \prod_{V_0 \in V} [1 - P_r(V_0, \sigma)] \quad (1)$$

Lorsque plusieurs mécanismes de rupture sont en compétition, cette expression peut être généralisée ; la probabilité de survie du volume V étant le produit des probabilités de survie associées à chaque mécanisme [5].

L'exemple de modélisation de référence de l'approche locale probabiliste de la rupture est le modèle de BEREMIN pour la rupture par clivage transgranulaire des aciers faiblement alliés [3]. Dans ce modèle, la rupture par clivage transgranulaire d'un volume élémentaire représentatif est obtenue lorsque ce volume est en train de se déformer plastiquement et que la plus grande contrainte principale atteint une contrainte critique. La rupture de ce VER est probabilisée en considérant que les particules à l'origine des microfissures responsables de la rupture ont une taille qui suit une distribution asymptotique de type loi puissance. Pour un volume constitué de plusieurs VER, la probabilité de rupture par clivage s'écrit alors :

$$P_r(V, \Sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_w(\Sigma)}{\sigma_u} \right)^m \right], \quad (2)$$

où σ_w est appelée « contrainte de WEIBULL » et m et σ_u sont des caractéristiques du matériau, qui dépendent, en particulier, de l'exposant de la loi puissance décrivant le comportement asymptotique de la taille des particules considérées plus haut. Cela illustre la capacité de l'approche locale à prendre en compte certains aspects microstructuraux des matériaux, établissant ainsi un lien entre la mécanique et la métallurgie. Cette capacité constitue un avantage décisif de l'approche locale de la rupture et représente l'assurance d'une bonne transférabilité aux structures industrielles des propriétés des matériaux déterminées en laboratoire.

Endommagement et rupture dans le volume élémentaire

Nous avons considéré jusqu'ici le volume élémentaire représentatif comme un volume homogène en termes de comportement. Le développement récent des techniques de modélisation des microstructures et des comportements cristallins permet de décrire le VER comme un ensemble de domaines ayant des propriétés mécaniques distinctes.

Pour les matériaux métalliques, il est possible de considérer le VER comme un « agrégat de grains » caractérisés par leur géométrie et leurs orientations cristallines, dans lequel les champs mécaniques sont hétérogènes. Ces champs peuvent être soit utilisés directement, soit être représentés par des distributions statistiques pour décrire l'endommagement et la rupture du VER plus finement que précédemment. Un exemple d'application de cette possibilité est présenté dans le chapitre intitulé « La modélisation physique du comportement mécanique des alliages de zirconium, avant, après irradiation et en conditions accidentelles », *infra*, pp. 193-196.

La modélisation des réseaux de fissures

La description probabiliste précédente considère, d'une part, une indépendance des événements et, d'autre part, que la rupture est obtenue dès l'apparition du premier VER rompu. Il existe certaines situations, comme dans le cas d'un endommagement de fatigue, pour lesquelles de nombreuses fissures peuvent apparaître sans pour autant entraîner la ruine de la structure. L'amorçage de ces fissures et leur propagation dépendent alors de l'état d'endommagement existant du matériau, une schématisation de ce phénomène étant proposée sur la figure suivante [4]. Parmi tous les sites pouvant potentiellement conduire à l'amorçage d'une nouvelle fissure (point rouges sur la figure 55), seuls ceux (points blancs) situés en dehors des **zones de décharge*** (orange) entourant les fissures déjà existantes pourront effectivement amorcer une fissure. De même, les plus petites fissures seront arrêtées lorsqu'elles tomberont dans la zone de décharge de fissures plus grandes.

Pour modéliser ce type d'endommagement progressif, on considère le voisinage entourant un défaut D susceptible d'amorcer une fissure à N cycles et dans lequel il ne faut pas rencontrer de fissures. La zone à considérer dépend, en fait, du nombre de cycles N_1 pendant lesquels une fissure peut amorcer, ou plus exactement du nombre de cycles pendant lequel cette fissure va se propager, à savoir $(N-N_1)$ cycles. En effet, plus une fissure apparaîtra tôt, plus sa taille aura augmenté par propagation et, par conséquent, plus il faut que cette fissure ait amorcé loin de D pour ne pas l'écranter (fig. 55a). Partant d'une distribution de Poisson, la probabilité élémentaire $\overline{p_{obs}}(N_1)$ de ne trouver aucune fissure nouvellement créée à N_1 cycles dans une zone $Z_{obse}(N-N_1)$ s'écrit :

$$\overline{p_{obs}}(N_1) = \exp \left[- \frac{d\lambda_t(N_1)}{dN} Z_{obse}(N-N_1) dN_1 \right],$$

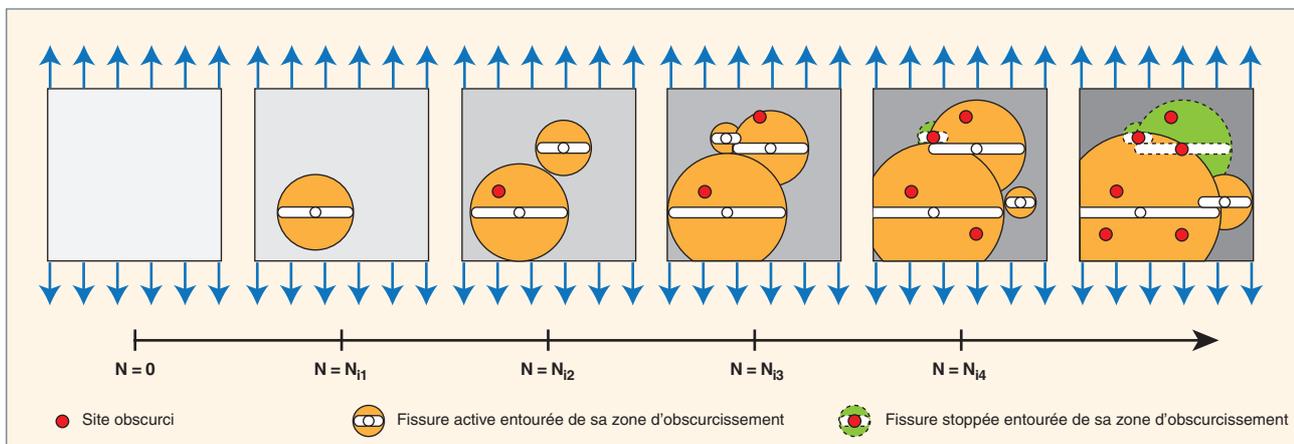


Fig. 55. Évolution de l'endommagement d'un matériau par fissuration multiple. Les grandes fissures empêchent la germination et la propagation des fissures situées dans leur zone d'obscurissement, zone dans laquelle le champ de contraintes est localement relaxé.

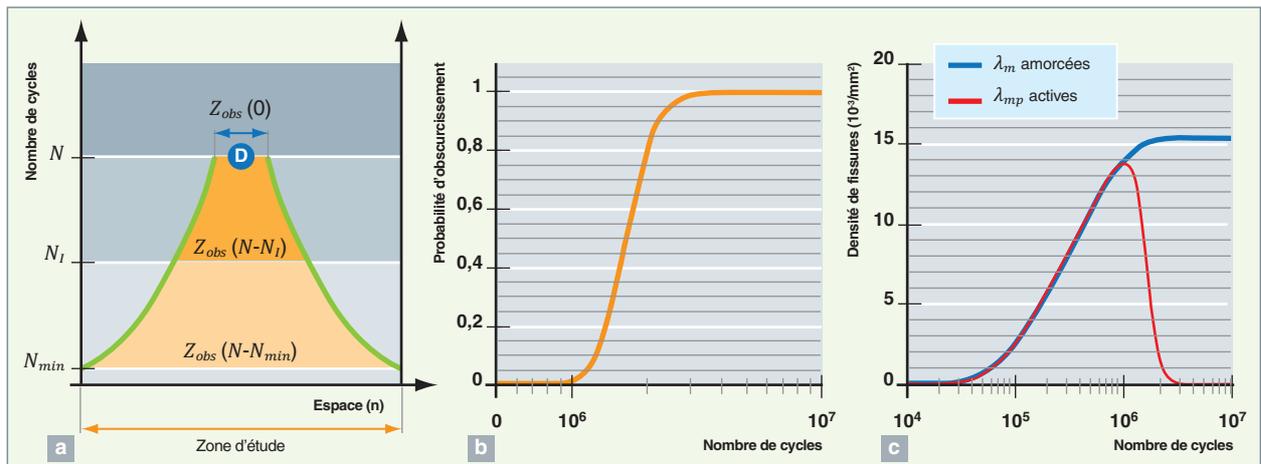


Fig. 56. a) Définition de la zone espace-Nombre de cycles dans laquelle il faut ne trouver aucun défaut pour que le défaut D puisse amorcer une fissure après N cycles. b) Évolution de la probabilité d'obscurcissement P_{obse} . c) Évolution des densités de fissures amorçables λ_m et actives λ_{mp} . Application au cas d'un chargement de chocs thermiques cycliques produisant une décroissance rapide du chargement et un arrêt des fissures dans l'épaisseur du matériau (conditions favorables pour le développement d'un réseau important de fissures en surface).

avec $\lambda_t(N)$ la densité de fissures amorçables indépendamment de tout effet de voisinage. On réutilise alors la notion de maillon faible [eq. (1)], en considérant qu'il suffit de trouver au moins un défaut dans une des zones $Z_{obse}(N-N_i)$ l'entourant pour empêcher un défaut D d'amorcer une fissure à N cycles, ce qui s'écrit :

$$P_{obse}(N) = 1 - \prod_{N_i=N_{min}}^N p_{obse}(N_i) = 1 - \exp \left[- \int_{N_{min}}^N \frac{d\lambda_t(N_i)}{dN} Z_{obse}(N-N_i) dN_i \right] \quad (3)$$

Cette probabilité d'obscurcissement est en fait une variable d'endommagement du matériau qui permet également de calculer la densité de fissures amorçables ou actives (qui se propagent encore).

Une application de cette modélisation est proposée sur la figure 56b et c, dans le cas de chocs thermiques cycliques induisant une décroissance rapide du chargement et un arrêt des fissures dans l'épaisseur du matériau. Ce type de chargement favorise alors l'amorçage et la propagation de multiples fissures en surface d'échantillons, là où le chargement est encore élevé, d'où la présence de réseaux denses de fissures macroscopiques.

Toutefois, ce type de modèle peut également s'appliquer au cas de sollicitations de fatigue uniaxiale isotherme classique (type traction/compression), et l'on constate alors que l'on parvient à prédire l'évolution des tout premiers stades de développement de réseaux de fissures, avant qu'une fissure macro-

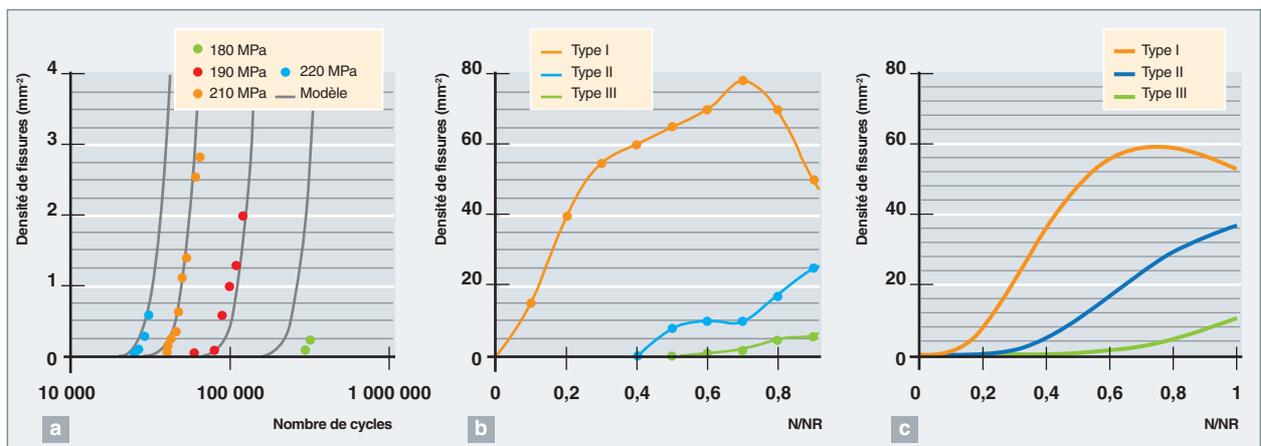


Fig. 57. a) Évolution de la densité de fissures amorçables à l'échelle du grain sous chargement de fatigue uniaxiale. Comparaison modèle/expérience sur un acier inoxydable austénitique de type 304L à température ambiante. b) Mesures expérimentales sur un autre type d'acier inoxydable (316L) de l'évolution de la densité de fissures en fonction du nombre de cycles N rapporté au nombre de cycles à rupture NR et de la taille des fissures (type I : une taille de grain, type II : deux tailles de grains, Type III : plus de trois tailles de grains), d'après [2]. c) Prédiction par le modèle probabiliste de l'évolution des mêmes évolutions de tailles de fissures. D'après [6].

scopique ne l'emporte sur toutes les microfissures voisines (fig. 57). Ce résultat est en partie lié à la loi probabiliste retenue pour l'amorçage des fissures à l'échelle microscopique [6].

Enfin, les prévisions de ce type de modèle probabiliste ont été comparées avec succès à des simulations stochastiques 3D aux éléments finis faisant intervenir des tirages aléatoires pour les nombres de cycles à l'amorçage des défauts [1].

Bernard MARINI et Ludovic VINCENT,
Département des matériaux pour le nucléaire

Références

- [1] J. BARES, L. GÉLÉBART, J. RUPIL et L. VINCENT, *International Journal of Fatigue*, à paraître.
- [2] A. BATAILLE et T. MAGNIN, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42** (1994), pp. 3817-3825.
- [3] F.M. BEREMIN, *Metallurgical Transactions A*, **14** (1983), pp. 2277-2287.
- [4] N. MALÉSYS, L. VINCENT et F. HILD, *International Journal of Fatigue*, **31** (2009), pp. 565-574.
- [5] B. MARINI, *Journal de Physique IV*, **8** (1998), pp. 95-104.
- [6] J. RUPIL, L. VINCENT, F. HILD et S. ROUX, *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, **9** (2011), pp. 445-458.
- [7] W. WEIBULL, *Ingeniörs Vetenskaps Akademiens, Handlingar*, **151** (1939).