



HAL
open science

Modélisation de phénomènes locaux : vers leur prise en compte dans la simulation de la cinétique d'oxydation d'un métal.

Sébastien Garruchet

► **To cite this version:**

Sébastien Garruchet. Modélisation de phénomènes locaux : vers leur prise en compte dans la simulation de la cinétique d'oxydation d'un métal.. Matériaux. Université de Bourgogne, 2006. Français. NNT: . tel-00438186

HAL Id: tel-00438186

<https://theses.hal.science/tel-00438186v1>

Submitted on 2 Dec 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Ecole Doctorale CARNOT
Laboratoire de Recherches sur
la Réactivité des Solides
UMR 5613 CNRS



Thèse de Doctorat

Discipline : Sciences

Spécialité : Chimie-Physique

Modélisation de phénomènes locaux :
vers leur prise en compte dans la simulation
de la cinétique d'oxydation d'un métal.

Sébastien Garruchet

Soutenue le 30 janvier 2006

Composition du jury :

- M. G. BERTRAND, Professeur à l'Université de Bourgogne (Président du jury)
- M. G. CAILLETAUD, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris (Rapporteur)
- M. M. HOU, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles (Rapporteur)
- M. M. SALAZAR, Chargé de Recherche CNRS au LRRS de l'Université de Bourgogne (Directeur)
- M. T. MONTESIN, Professeur à l'Université de Bourgogne (Co-directeur)
- M. H. SABAR, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz

A ma Mère regrettée
A mon Père

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Bourgogne, au sein du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, dirigé par Monsieur Gilles Bertrand que je remercie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui adresse également mes plus sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, sa lecture du manuscrit et les discussions fructueuses qui ont suivi.

Je remercie Monsieur Georges Cailletaud et Monsieur Marc Hou pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur Marcos Salazar, mon directeur de thèse, pour avoir accepté de diriger ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Tony Montesin qui a co-dirigé ce travail. Il a su me communiquer son enthousiasme et ainsi m'empêcher de baisser les bras dans les moments difficiles.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Olivier Politano, mon voisin de bureau et ami, avec qui j'ai travaillé durant ces quatre années, et sans qui ce travail n'aurait pu aboutir.

Je remercie également Monsieur Etienne Patoor, directeur du Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux de Metz, pour m'avoir chaleureusement accueilli quelques mois au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Hafid Sabar, pour son accueil à Metz, pour sa collaboration à ce travail et pour les discussions scientifiques que nous avons pu partager.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'utilisation de calculateurs performants. Ceci a été possible grâce au travail du personnel du Centre de Calcul de l'Université de Bourgogne et du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur à qui j'exprime ma profonde reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes du laboratoire avec lesquelles

j'ai vécu de bons moments durant ces années.

Enfin cette liste serait incomplète si je ne remerciais pas les personnes qui m'ont soutenu et supporté, je parle, bien entendu, de mes amis et de ma famille.

Je ne pouvais commencer cette liste non exhaustive (j'espère que je ne vais oublier personne), par une autre personne que le nivernais neo-germanique, grand amateur de Ricard et de tout breuvage alcoolisé dont je tairais le nom (tout le monde a deviné). Je ne m'étendrai pas plus sur l'énergumène et ses activités car c'est une deuxième thèse en anthropologie qu'il faudrait écrire! (on a trouvé le chaînon manquant, l'homo-picolus!!) Une grosse pensée aussi pour sa moitié, notre jolie Brésilienne qui est rentrée au pays, en constatant que les critères de beauté masculine pour les filles ne sont pas les mêmes dans tous les pays!!

Je continuerais maintenant par ceux que j'ai rencontrés durant ces quatre années, les dijonnais. Tout d'abord je voudrais remercier Luc et toute sa famille, Magali, Guillaume et Arthur, de m'avoir accueilli chaleureusement chez eux durant ces derniers mois. Et aussi pour les nombreuses bières bues ensemble au Mirande avec le Shag.

Les soirs n'auraient pas été les mêmes sans les apéros improvisés (ou habituels plutôt, les fréquences étaient quand même soutenues!!) à Dijon, Selongey, Magny ou Orville avec Raph, Steph, Soph, Enzo, Pluc et Gluc (on les retrouve souvent ces deux là, c'est bizarre!!), Bizet, Nico, Greg, Aurore, Claude, Elyane, Stephane , Laure, ...

Je remercie par ailleurs toutes les personnes au sein du laboratoire qui sont devenus mes amis au fil de ces 4 ans et avec lesquels j'ai passé de très bons moments : Magali, Lionel, Seb, Caro, Olivier, Gluc, Pluc (encore eux!!), Christophe, Philou, Gwen, Jérôme, Franklin, Vincent, ...

Enfin la liste serait incomplète si je ne citais pas mes amis issus de ce doux pays qu'est celui qui m'a vue naître, la Nièvre. Je pense plus particulièrement à tous mes

camarades de soirées que j'ai passées au Café des Sports de Luthenay-Uxeloup (et oui on est sportif dans la Nièvre), Ben, Jéré, Fab, Flefle, Julien, Pierre, Luc (il est partout !!), Cyrille, Babeth, Séverine, Coco, Ludo, Thierry, et bien sûr notre barman Yves. Je voudrais aussi avoir une pensée vers toutes les personnes que j'ai côtoyées dans le milieu associatif de Luthenay et qui m'ont permis de m'ouvrir aux gens et de me changer les idées.

Je ne saurais oublier, Héléna, celle qui m'a supporté durant de longs moments et qui était toujours prête à m'écouter même si les choses ont évolué durant ces années.

Je tiens à remercier toute ma famille pour le soutien moral qu'elle m'a apporté, et plus particulièrement mon père, ma sœur et ma tante pour les nombreuses fautes d'orthographe trouvées lors de la relecture de ce manuscrit.

Pour terminer, je voudrais avoir une pensée toute particulière pour ma mère qui nous a quittée, il y a quelques mois. Elle m'a soutenu et encouragé jusqu'à ces derniers instants et aurait été fière de voir aboutir ce travail.

Merci Maman !!

Table des matières

Introduction	i
1 Analyse Bibliographique	1
1.1 Introduction	1
1.2 Les études macroscopiques	3
1.2.1 Modélisation de systèmes complexes	4
1.2.2 Modélisation de l'oxydation	6
1.3 Les études microscopiques	10
1.3.1 Les interfaces à l'échelle microscopique	10
1.3.2 Traitement microscopique de l'oxydation	12
1.4 Vers un couplage entre échelles d'espace	14
1.4.1 L'approche quasicontinuum	15
1.4.2 L'approche MAAD	17
1.5 Discussion	19
2 Approche thermodynamique de la diffusion-réaction dans les solides déformables	23
2.1 La modélisation du processus d'oxydation des métaux	24
2.1.1 Thermodynamique du processus de diffusion-réaction dans les métaux	26

II

2.1.2	La partie volumique de la dissipation : vers une loi de Fick modifiée.	37
2.1.3	La partie interfaciale de la dissipation : vers une loi de Stefan incluant les contraintes.	45
2.2	Résolution numérique des équations.	48
2.2.1	Application à la diffusion de l'oxygène dans un métal	48
2.2.2	Choix du système à modéliser	49
2.2.3	Influence de la nouvelle équation de vitesse : application à l'oxydation d'un métal	58
2.3	Discussion	68
3	Vers la prise en compte de phénomènes locaux	71
3.1	Etude des différentes surfaces monocristallines d'aluminium	75
3.1.1	Surfaces étudiées	78
3.1.2	Variation de la distance entre les plans proches de la surface	80
3.1.3	Variation de la densité d'énergie de surface	92
3.1.4	Variation des constantes élastiques en fonction de la température	96
3.2	Obtention d'une équation empirique pour déterminer la densité d'énergie de surface	105
3.2.1	Formulation du modèle	105
3.2.2	Comparaison du modèle avec les simulations	110
3.3	Discussion	114
	Conclusion et perspectives	117
	Bibliographie	134
	Annexes	135
A	Les méthodes numériques	135

B	Notions de bases de mécanique	139
C	Condition de compatibilité d'Hadamar	143

Introduction

Dans l'étude de la croissance d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal (cinétique d'oxydation), l'approche systémique de modélisation conduite depuis quelques années au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (LRRS), s'attache à intégrer progressivement dans un même modèle l'ensemble des phénomènes régissant le processus d'oxydation. En effet, en dehors de quelques cas particuliers, la plupart des études expérimentales confirment les limites des modèles reposant sur des lois empiriques et confortent l'intérêt d'une approche incluant d'autres variables internes que la seule concentration de l'espèce diffusante.

Les déformations mécaniques ont fait l'objet des premières investigations avec la thèse de C. Valot qui a permis d'établir un lien entre vitesse d'oxydation et contraintes mécaniques [Valot 96]. Suite à ces travaux, les déformations ne pouvaient plus être considérées uniquement comme les conséquences de l'oxydation, mais comme des variables actives du processus réactionnel. D'où la nécessité de construire un modèle associant transport de matière et contraintes mécaniques, ce que I. Desvignes a développé dans une approche élasto-chimique isotrope reposant sur les formalismes de Fick et de Larché [Desvignes 99]. Ces travaux, appliqués au cas de l'oxydation anionique et enrichis par J. Favergeon [Favergeon 01] d'une part, pour considérer l'aspect anisotrope du métal, et d'autre part par F. Desserey [Desserey 02], pour aborder l'oxydation cationique (système Ni/NiO), ont aboutis à différentes conclusions parmi lesquelles on retiendra :

- aux premiers instants de la réaction, l’ajout des contraintes dans les simulations (éléments finis) permet d’obtenir des courbes cinétiques reproduisant plus fidèlement l’allure des courbes expérimentales,
- lorsque l’on considère que l’interface interne est également le lieu de la réaction (régime anionique), les déformations mécaniques conditionnent l’évolution de la couche d’oxyde tout au long du processus.

Même si le processus d’oxydation est principalement régi par la diffusion de matière dans le volume, l’étude des interfaces est donc essentielle pour comprendre les mécanismes de croissance d’une couche d’oxyde. Mais en termes de modélisation, les difficultés rencontrées dans la prise en considération de l’interface sont multiples, par exemple :

- les processus activés relèvent de l’échelle microscopique. Comment établir alors un lien entre l’échelle macroscopique de l’expérience (cinétique d’oxydation) et les mécanismes locaux intervenant à l’échelle microscopique ?
- les causes de la transformation du métal en oxyde à l’interface métal/oxyde ne peuvent plus se limiter aux seules déformations mécaniques d’épitaxie, hypothèses jusque-là adoptées dans les simulations.

C’est dans la perspective d’aborder des questions qui dépassent le cadre strict de l’oxydation des métaux, que s’inscrivent les travaux développés dans ce mémoire. Pour ce faire, deux voies d’investigation ont été privilégiées.

La première repose sur la thermodynamique de l’irréversibilité. Son objectif est de revisiter les formulations macroscopiques des lois d’évolution des variables internes régissant un système métal/oxyde réactif, trop souvent extraites de lois phénoménologiques reposant sur l’hypothèse d’un état d’équilibre thermodynamique. Par cette approche, les mécanismes interfaciaux sont intégrés aux équations macroscopiques, permettant ainsi d’obtenir des cinétiques d’oxydation simulées, comparables directement aux courbes expérimentales.

La seconde est numérique. Elle s'attache à traiter l'interface à l'échelle atomique et l'outil mis en œuvre est la dynamique moléculaire. Mais, notre souci reste d'établir un lien avec l'échelle macroscopique. Dans cette perspective, les notions de déformation et de température obtenues par simulation du comportement d'un milieu discontinu sont reliées aux grandeurs équivalentes extraites d'équations phénoménologiques ou de lois empiriques à l'échelle d'une matière continue.

La première partie de ce manuscrit présente une étude bibliographique des travaux de modélisation relatifs à l'oxydation des métaux, en évoquant leurs limites au regard de la prise en compte des mécanismes interfaciaux. Les approches théoriques relatives aux interfaces réactives sont également abordées en considérant les moyens utilisés par les auteurs pour relier les différentes échelles d'espace des matériaux. Les limites de ces modélisations dans leur application à l'oxydation des métaux sont discutées.

La seconde partie expose les développements théoriques réalisés à partir de la thermodynamique irréversible. Les nouvelles formulations des équations de flux de matière et de vitesse d'interface, à partir des forces thermodynamiques du système, sont présentées et suivies de premières applications numériques au cas de l'oxydation du Zr. Les résultats sont discutés au regard de différentes études expérimentales.

La dernière partie traite d'une approche microscopique des interfaces à l'aide d'une modélisation numérique de type dynamique moléculaire. Il s'agit d'une première étape dans l'établissement d'une relation entre échelles d'espace. Sa vocation est de démontrer la pertinence et la complémentarité, de ce type de simulation, dans la validation de modèles empiriques ou d'équations phénoménologiques. Les potentialités d'une telle approche y sont analysées dans la perspective de la modélisation de l'oxydation d'un métal.

Chapitre 1

Analyse Bibliographique

1.1 Introduction

L'oxydation des métaux est un des principaux thèmes de recherche du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. C'est un phénomène qui se compose de très nombreux processus, eux-mêmes dépendant de différents mécanismes (réactivité, transport de matière et de chaleur, mécanique, microstructures, ...). Les différents modes de diffusion à l'origine de la formation d'une couche d'oxyde sont étudiés au laboratoire à la fois de manière expérimentale et théorique : l'oxydation cationique (par exemple celle du nickel) [Desserey 02], et l'oxydation anionique (par exemple celle du zirconium) [Valot 96, Desvignes 99, Favergeon 01]. Les techniques telles que la thermogravimétrie permettent de reconstituer des cinétiques d'oxydation traduisant la variation de masse d'un échantillon à l'échelle macroscopique, comme le montre la figure (1.1). De ces expériences, nous pouvons remarquer deux aspects importants des cinétiques d'oxydation :

- les conditions expérimentales affectent considérablement les cinétiques d'oxydation.
- l'échelle de temps d'une expérience peut, selon le matériau et les conditions

thermodynamiques, varier de quelques minutes à plusieurs années.

– les cinétiques sont composées de plusieurs régimes.

De nombreux modèles et études théoriques ont été envisagés à ce sujet afin d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu.

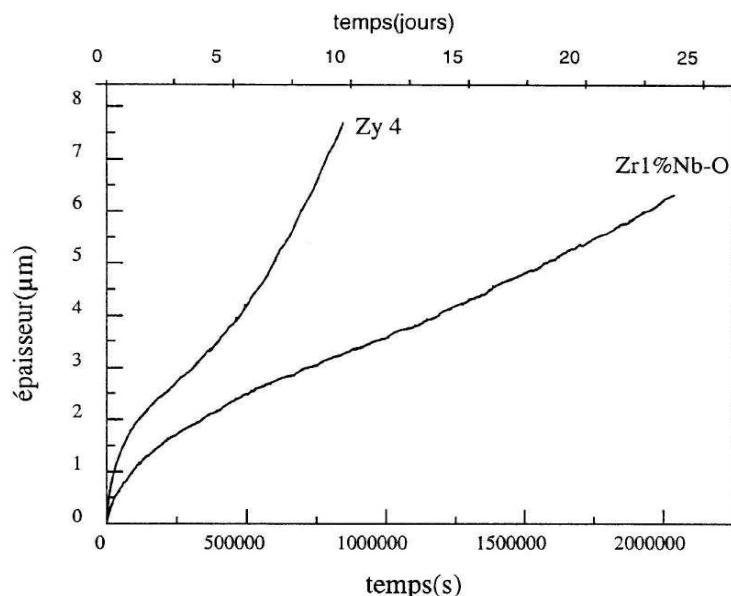


Figure 1.1: cinétiques d'oxydation des alliages Zr1%Nb-O et Zy4 oxydés à 470 °C sous $1,7 \cdot 10^3$ Pa d'oxygène d'après [Gosmain 01].

Dans les divers travaux théoriques, deux conduites différentes mais néanmoins complémentaires ont émergé. La première part d'abord de l'expérience. Il s'agit de déterminer des fonctions approchées qui reflètent bien les courbes expérimentales, les paramètres extraits alors de ces fonctions sont associés aux phénomènes physiques qu'ils doivent caractériser [Soustelle 97, Monceau 98]. Cette démarche plutôt mécanistique s'appuie sur la notion d'étapes limitantes. Chaque régime cinétique est dirigé par un "acteur principal" qui détermine quel genre de fonction représentative employer et c'est en ajoutant tous ces différents stades que l'on obtient une courbe complète. C'est par cette démarche que les premières portions de cinétiques

expérimentales ont pu être reconstituées.

La seconde, systémique, permet d'aboutir à un ensemble d'équations couplées. Différentes théories sont exploitées en fonction de l'échelle (de temps et/ou d'espace) à laquelle a lieu le phénomène traité. C'est pour cela que ces méthodes regroupent aussi bien une partie des études macroscopiques basées sur la thermodynamique irréversible que tous les développements microscopiques et atomiques. C'est cette conduite qui a été privilégiée dans les derniers travaux menés au LRRS. Son objectif est, par une approche unifiée, d'associer les différents processus à leurs échelles caractéristiques. Une interconnexion de ces derniers serait possible, ce qui permettrait de déterminer quel mécanisme est prépondérant aux divers moments de la cinétique. Mais la plupart des études déjà menées traitent séparément chacune des parties du processus d'oxydation (adsorption de l'oxygène, cohésion de la couche d'oxyde,) ou bien traitent de l'oxydation en général mais en se limitant à intégrer seulement quelques éléments constituant cette dernière.

Nous allons donc dresser, dans la suite de ce chapitre, un état de l'art des diverses techniques utilisées dans la modélisation de systèmes associant plusieurs phénomènes couplés tels que transport de matière, diffusion de chaleur, réactions chimiques, contraintes mécaniques. Nous ferons d'abord un bilan des modélisations macroscopiques, ensuite nous changerons d'échelles pour répertorier les travaux réalisés d'un point de vue microscopique. La suite exposera les diverses tentatives entreprises pour coupler ces deux échelles et sur quels problèmes ce genre de couplage est envisageable à l'heure actuelle. Enfin nous essaierons dans cette partie de nous éloigner le moins possible de notre premier sujet, la modélisation de l'oxydation d'un métal.

1.2 Les études macroscopiques

Le traitement systémique macroscopique découle le plus souvent de théories appuyées sur la thermodynamique irréversible [Prigogine 97, De Groot 63]. Les tra-

vaux les plus avancés, traitent de systèmes mêlant diffusion de matière, de chaleur et réaction chimique [Sieniutycz 01, Sestak 02] ou bien des systèmes subissant des gradients thermiques et des déformations mécaniques tel que les transformations de phases [Levitas 98, Cherkaoui 98, Levitas 00]. Mais peu d'entre eux associent à la fois de la diffusion de matière et de chaleur, à la réaction chimique et aux déformations mécaniques, alors même que tous ces phénomènes sont couplés dans un problème comme l'oxydation d'un métal.

1.2.1 Modélisation de systèmes complexes

Les études théoriques, les plus généralistes partent de la thermodynamique irréversible, avec le calcul de la production d'entropie du système. Nous pouvons citer par exemple les travaux de Levitas [Levitas 00], qui tendent à définir d'une façon générale toutes les singularités apparaissant dans les matériaux inélastiques (fracture, dislocation, interfaces entre différentes phases, ...) et responsables des changements structuraux à l'intérieur du système. L'auteur part d'une théorie thermomécanique sur les transformations martensitiques et la généralise à ces divers phénomènes. Il pose les variables internes du système les décrivant et extrait alors les forces thermodynamiques qui leur sont reliées.

Dans un même ordre d'idées, Gurtin et Voorhees développent une description thermodynamique de l'évolution d'une interface loin de l'équilibre [Gurtin 96]. Leur approche est un développement thermodynamique qui ne se limite pas aux systèmes proches de l'équilibre et conduit à une non-linéarité des relations entre les flux et les forces thermodynamiques. Ils ont obtenu des équations couplées traitant la diffusion de matière et de chaleur dans un système hors équilibre (cf. figure (1.2)) .

Johnson travaille également sur les interfaces dans les matériaux solides et en particulier sur l'influence des contraintes (qu'elles soient dues à la composition et/ou aux déformations d'épitaxiales) et l'effet de ces dernières dans les cinétiques de

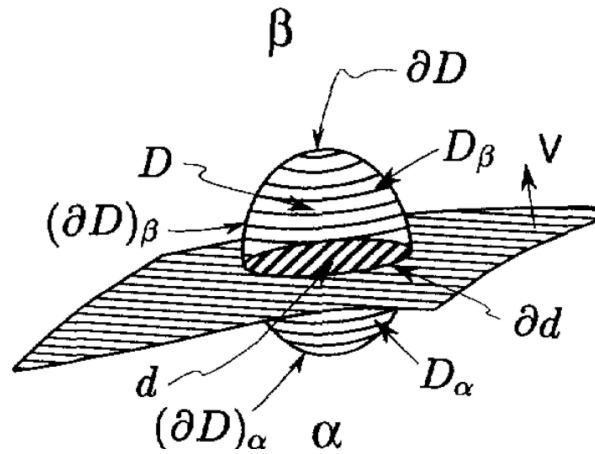


Figure 1.2: Représentation du système utilisé par Gurtin et Voorhees pour leur étude d'après [Gurtin 96]. Il est composé d'un volume D contenant deux phases α et β séparés par une surface mobile d .

transformation de phases [Johnson 00, Voorhees 04].

D'autres auteurs abordent plutôt l'aspect chimique en travaillant sur des systèmes couplant diffusion de matière et de chaleur, ainsi que la réaction chimique. Par exemple Y. Demirel et S. I. Sandler utilisent la thermodynamique irréversible linéaire pour résoudre des problèmes couplés de diffusion de matière et de chaleur dans un système à plusieurs composantes [Demirel 01, Demirel 02]. Cette théorie détermine la production d'entropie du système représentant les flux et les forces liées au transport de matière et de chaleur. Ils peuvent ainsi, identifier les coefficients phénoménologiques obéissant aux relations d'Onsager et reliant les flux et leurs forces conjuguées.

Dans un même ordre d'idée, les approches effectives de la thermodynamique irréversible des systèmes monophasés ont été étendues par S. Sieniutycz, aux interfaces discontinues, aux réactions de surfaces et aux phénomènes de transports dans les systèmes polyphasés [Sieniutycz 01]. Il propose une forme efficace des équations de transports et des lois cinétiques permettant de généraliser les modèles linéaires

vers des modèles non-linéaires.

Un autre type d'approche est celle de Cherkaoui et al. qui travaillent sur l'effet des sollicitations mécaniques lors des transformations de phases et plus particulièrement sur les transformations martensitiques. Ils proposent, à partir d'une démarche thermomécaniques, d'obtenir les forces thermodynamiques motrices liées aux variables internes du processus en fonction de la déformation macroscopique. Celles-ci sont incluses dans un modèle micromécanique lui-même inséré dans un modèle auto-cohérent pour traiter les problèmes des transformations martensitiques dans des métaux soumis à des contraintes mécaniques.

Toutes ces études, ne traitent pas en elles-mêmes du phénomène d'oxydation d'un métal, mais elles peuvent contribuer à l'avancée de la modélisation de celui-ci, car elles considèrent séparément une partie des phénomènes qui ont lieu lors de ce phénomène complexe. Pour définir au mieux un modèle thermodynamique permettant de représenter l'oxydation d'un métal en incorporant le plus grand nombre de mécanismes, il nous faut puiser dans ces divers travaux en essayant d'unifier les divers résultats qu'ils avancent. Pour compléter ce rappel bibliographique sur les travaux traitant de la thermodynamique de systèmes complexes faisons une petite rétrospective des différentes études portant sur la modélisation de l'oxydation des métaux. En se limitant, pour simplifier, aux mécanismes que nous avons considérés comme primordiaux : la diffusion de matière, les contraintes mécaniques et la réaction chimique.

1.2.2 Modélisation de l'oxydation

De l'aspect purement diffusif ...

La première théorie apparue pour modéliser l'oxydation des métaux date des années trente et est due à Wagner [Wagner 52, Wagner 69]. Cette théorie se fonde sur l'hypothèse d'une croissance de la couche d'oxyde dominée par des phénomènes

thermoactivés de diffusion dans la couche pour des états stationnaires (l'étape limitante est la diffusion de matière dans l'oxyde). Elle a mené à une première loi cinétique simple (loi parabolique en $t^{\frac{1}{2}}$) décrivant l'évolution de la prise de masse d'un échantillon (cf. équation(1.1)). Cette loi, approfondie pour modéliser des cinétiques pseudo-paraboliques, a abouti à l'équation :

$$\frac{\Delta m}{A} = k_p t^{\frac{1}{n}} \quad (1.1)$$

Où Δm est la variation de masse, A l'aire de la surface, k_p la constante cinétique et n une constante caractérisant la forme générale de la courbe ($n = 2$ dans le cas de courbes paraboliques). Cette théorie a permis de relier les cinétiques d'oxydation et les profils de concentration dans l'oxyde et dans le métal, aux concentrations de lacunes et aux coefficients de diffusion. Les modèles basés sur cette dernière, ont été appliqués avec succès pour représenter une partie des cinétiques, lors de la modélisation d'oxydation à haute température dans le cas de systèmes d'épaisseur conséquente (supérieure au micron). Pour les systèmes de taille plus petite (quelques couches atomiques), le champ électrique créé par l'oxygène adsorbé à la surface devient très important. Il est alors plus judicieux d'utiliser la théorie développée par Cabrera et Mott dans les années soixante [Cabrera 49]. Les courants de tunnel d'électron à travers l'oxyde, liés à l'injection de cations, sont considérés comme l'étape limitante de la réaction d'oxydation. Fromhold [Fromhold 90] a approfondi la théorie de Cabrera et Mott en tenant compte des effets des charges d'espaces durant la croissance de la couche. Ceci influence les vitesses de transport des différentes espèces, et ainsi modifie la vitesse de croissance de la couche d'oxyde. Avec ce genre de modèle, représenter une cinétique d'oxydation dans sa globalité n'est possible que pour des matériaux et conditions d'oxydation bien spécifiques. Dans les cas les plus généraux, il est uniquement possible de représenter une petite portion de la cinétique expérimentale avec l'équation (1.1) pour un jeu de paramètres (k_p, n) donné. Pour pouvoir modéliser celle-ci sur une plus grande durée, il faut faire varier

ces paramètres en fonction du temps de manière empirique. De plus, ces modèles sont basés uniquement sur la diffusion des espèces constituant le système métal/oxyde, or bon nombre d'observations expérimentales [Gosmain 01, Lipkin 96, Kobeda 88] font apparaître d'importants gradients de contraintes dont l'origine physique est encore très discutée [Godlewski 00].

... Vers une incorporation des contraintes

Différents mécanismes pour expliquer la distribution de contraintes observées dans les métaux lors de l'oxydation, ont été émis. Une des premières interprétations fut celle de Pilling et Bedworth [Pilling 23]. Ils supposent que les contraintes sont dues à la différence de volume molaire entre l'oxyde et le métal, $\Omega_{ox} - \Omega_{met}$. Certes cette théorie prédit assez bien le signe des contraintes (tension/compression), mais leurs amplitudes sont très supérieures à celles observées expérimentalement. Une autre théorie pour expliquer l'origine de l'apparition de contraintes lors de la croissance de l'oxyde est celle de Rhines et Wolf [Rhines 70] qui associe les contraintes à la formation d'oxyde aux joints de grains de la couche d'oxyde existante. Une étude expérimentale conclut que la formation de molécules d'oxyde à l'intérieur de l'oxyde peut expliquer les fortes contraintes observées. Bien que toutes ces théories prévoient la génération de contraintes pendant la croissance de l'oxyde, elles ne décrivent pas leur distribution ou la nature des gradients. De plus ces études posent les contraintes comme les conséquences de la réaction d'oxydation et les dissocient de celle-ci. Or il est de nos jours prouvé que les contraintes mécaniques présentes à l'intérieur du système métal/oxyde influencent les différents processus (diffusion, vitesse de réaction, ...).

D'autres études, précédemment entreprises au laboratoire de Recherche sur la réactivité des solides par I. Desvignes, J. Favergeon et F. Desserey, ont tenté de modéliser les cinétiques d'oxydation des métaux en prenant en compte les sources de

déformation et les conséquences des contraintes mécaniques sur les vitesses d'oxydation. Elles ont utilisé comme point de départ les lois de Fick (équation (1.2)) pour la diffusion et de Stefan (équation (1.3)) pour l'avancement de l'interface métal/oxyde [Stefan 91].

$$\vec{J} = -B\vec{\nabla}\mu \quad (1.2)$$

$$\vec{w} = \frac{[\vec{J}]}{[c]} \quad (1.3)$$

Où \vec{J} est le flux de matière d'une espèce diffusante, B sa mobilité, μ son potentiel chimique, $[c]$ et $[\vec{J}]$ respectivement les sauts de concentration et de flux à l'interface Σ , et w la vitesse de l'interface métal/oxyde. Elles ont prouvé combien il est important d'inclure les contraintes dans ces lois empiriques, pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Les contraintes ont été introduites dans ces lois par l'intermédiaire du potentiel chimique à l'aide du formalisme de Larché et Cahn, et des coefficients de diffusion qui deviennent dépendants des différentes déformations subies par le système. Les travaux de I. Desvignes ont montré que les déformations d'épitaxies influencent de façon non négligeable la croissance de la couche d'oxyde lors des premiers instants de la réaction. De plus les études de J. Favergeon et F. Deserey ont permis de caractériser d'un point de vue mécanique les différents régimes (anionique et cationique) :

- Pour le régime cationique, le lieu de la réaction est l'interface oxyde-gaz. Au début de l'oxydation, d'importantes contraintes sont observées, mais au fur et à mesure de l'augmentation de la couche d'oxyde, ces contraintes (présentes principalement à l'interface métal/oxyde) se relaxent plus facilement. Ceci génère donc peut de contraintes induites à la surface.
- Pour le régime anionique c'est l'inverse, le lieu de la réaction et l'endroit du maximum de contraintes se situent tous deux à l'interface métal-oxyde. Les

contraintes ont donc une influence importante dans ce cas sur les cinétiques d'oxydation.

Dans de récentes études, Krisnamurthy et Srolovitz ont utilisé un modèle considérant explicitement la diffusion d'oxygène et de cations [Krisnamurthy 03]. En variant la diffusivité de l'oxygène et des cations, ils ont pu explorer divers régimes de diffusion. Les contraintes générées durant l'oxydation sont modélisées comme précédemment à travers l'utilisation de déformations libres de contraintes dépendant de la différence de concentration des diverses espèces dans l'oxyde par rapport à une concentration de référence pour une température d'oxydation donnée. Dans ce modèle, les contraintes peuvent aussi bien affecter le processus de diffusion en modifiant le potentiel chimique de l'espèce diffusante (potentiel chimique décrit comme précédemment par le formalisme donné par Larché et Cahn), que la vitesse de la réaction d'oxydation en influant sur son énergie libre de réaction. Certes, ces modèles permettent de saisir les caractéristiques essentielles des contraintes et des gradients de contraintes générés lors de la croissance de la couche d'oxyde, mais il laisse quelques questions sans réponses sur les mécanismes qui produisent ces contraintes.

1.3 Les études microscopiques

1.3.1 Les interfaces à l'échelle microscopique

La connaissance des propriétés mécaniques, électriques et chimiques des matériaux aux interfaces est très importante car elles influencent directement la réponse qu'aura celui-ci dans de nombreux processus (cf. oxydation, déposition d'atomes, adsorption, réactions chimiques, etc.) intervenant dans un grand nombre d'applications industrielles (catalyse hétérogène, micro-électronique, barrière thermique, corrosion, etc. [Kohyama 96, Hoekstra 98, Kohyama 00, Benedek 96,

Batirev 99, Rao 95, Dudy 00, Hartford 00, Ogata 96]). Pour cette raison, parallèlement aux études expérimentales, des études théoriques ont été entreprises à la fois pour aider à comprendre les mécanismes dirigeant ces processus, mais aussi pour développer de nouveaux modèles destinés à prédire l'évolution des matériaux.

La connaissance des propriétés thermiques et mécaniques est cruciale dans les travaux sur les interfaces métal/céramique [Finnis 96, Siegel 02, Siegel 03]. Par exemple, l'interface entre l'aluminium et son oxyde l'alumine (Al_2O_3) est très étudiée du fait de l'effet protecteur de la couche d'alumine. La croissance de la couche d'oxyde peut être contrôlée par oxydation directe de l'aluminium métallique avec de l'oxygène à haute température (réaction très exothermique). Cette croissance dépend directement de la surface sur laquelle elle croît. Dans ce cas la connaissance de la dépendance vis-à-vis de la température des propriétés physiques a un intérêt industriel non négligeable. Par exemple, l'industrie de l'enregistrement des données est très intéressée par les propriétés atomiques de ce type d'interfaces afin de créer de nouvelles têtes magnétiques d'enregistrement et des appareils électroniques et optiques de pointe. De même, la résistance et la fiabilité des implants médicaux, comme les dents en chirurgie dentaire, dépend de l'adhérence et de l'intégrité de la couche de céramique et par conséquent des liaisons qui se forment à l'interface métal-céramique. Les travaux de modélisation sur les métaux à l'échelle atomique sont nombreux depuis ces dernières années. Ces études utilisent des techniques aussi différentes que les méthodes quantiques comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour des clusters de quelques dizaines d'atomes, la dynamique moléculaire ou des méthodes stochastiques de type Monte Carlo pour des systèmes beaucoup plus grand allant de plusieurs milliers à quelques millions d'atomes pour des programmes parallèles lancés sur de gros clusters de calculs.

Les méthodes quantiques permettent de faire des calculs avec une grande précision par contre ils sont exécutés pour une température de 0K. La dynamique

moléculaire permet de modéliser des systèmes de plus grandes tailles et à des températures finies, mais les temps représentés sont très courts (quelques nanosecondes). Ceci empêche l'étude de certains mécanismes à temps de relaxation important, comme la diffusion. Dans un autre ordre d'idée, les méthodes de Monte Carlo sont des techniques purement stochastiques qui font évoluer un système dans son espace des phases. Nous pouvons donc modéliser des phénomènes ayant des temps de relaxation beaucoup plus important, tel que la ségrégation de divers éléments dans les alliages, mais il est impossible de suivre l'évolution temporelle de ceux-ci. Néanmoins, une variante de cette technique permet d'introduire d'une manière physiquement acceptable la notion de temps, le Monte Carlo cinétique [Abinandanan 98]. Dans cette méthode le temps est incorporé dans les simulations à l'intérieur des probabilités de transition du système par l'intermédiaire des fréquences de saut des atomes.

1.3.2 Traitement microscopique de l'oxydation

Les travaux sur l'oxydation à cette échelle portent surtout sur des calculs très précis par des méthodes quantiques telles que la DFT. Les premières études théoriques sur les oxydes prennent pour système un cristal d'oxyde parfait afin d'obtenir les valeurs des différentes grandeurs qui le caractérisent (énergie de cohésion, paramètre de maille, constantes élastique, ...) [Siegel 02, Siegel 03]. D'autres étudient la stabilité de l'oxygène sur les sites d'absorption [Kiejna 02] ou l'interaction de la molécule de dioxygène sur des surfaces d'aluminium [Zhukovskii 03, Yourdshahyan 01, Yourdshahyan 02]. Siegel quant à lui, détermina par un calcul *ab initio*, l'énergie d'adhésion entre la couche d'oxyde d'aluminium (l'alumine α Al_2O_3) et l'aluminium pour diverses orientations. Par contre, dans ces calculs, le système est plus ou moins "figé" dans un état de référence, il n'y a pas de réaction d'oxydation, les propriétés du système sont uniquement déterminées dans cet état. Le problème

de ces techniques réside dans la limitation à de très petits systèmes athermiques, ce qui rend difficile leur transposition à l'étude de systèmes dépendant fortement de la température.

Campbell et al. [Ogata 98, Campbell 99] sont les premiers à mettre en œuvre la technique de la dynamique moléculaire avec transfert dynamique de charge, dans l'étude de l'oxydation d'un métal. Ces études, développées par la suite par Politano et Hasnaoui [Hasnaoui 05b] sur des cristaux d'aluminium (comme le montre la figure (1.3)), ont permis de reproduire les premiers instants de l'oxydation (quelques centaines de picosecondes). Pour cela, un code de dynamique moléculaire avec charge

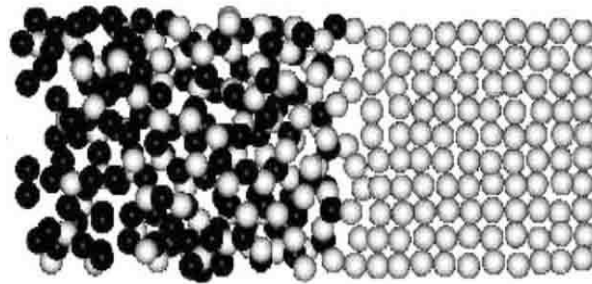


Figure 1.3: Exemple de film d'oxyde pour la face (100) de l'aluminium après 384 ps d'exposition, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée est d'environ 3 nm, d'après [Hasnaoui 05b]. Les atomes d'aluminium sont représentés en gris clair, et ceux d'oxygène en noir.

dynamique a été développé, utilisant un potentiel divisé en une partie électrostatique qui dépend de la charge des ions et une partie non-electrostatique indépendante de la charge (représenté par un potentiel EAM (Embedded Atom Method)). Ces travaux ont permis d'obtenir :

- la cinétique d'oxydation aux premiers instants sous diverses conditions de températures et pressions d'oxygène [Hasnaoui 05b, Hasnaoui 05a], comme le montre la figure (1.4).
- observation d'un régime d'oxydation mixte (cationique et anionique).

- les caractéristiques structurales du système métal/oxyde et de l’alumine seule sous diverses températures [Hasnaoui].

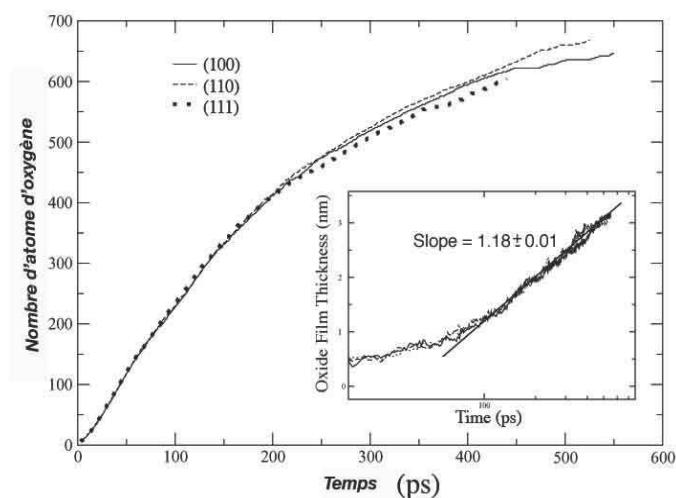


Figure 1.4: Cinétiques d’oxydation des surfaces (100), (110), et (111) de l’aluminium. Ces courbes représentent le nombre total d’atome d’oxygènes dans la couche d’oxyde en fonction du temps. La courbe insérée représente l’épaisseur de la couche d’oxyde en fonction du temps dans une échelle semi-logarithmique d’après [Hasnaoui 05b].

Malheureusement, toutes ces simulations se limitent à l’étude de systèmes de quelques milliers d’atomes (quelques nanomètres) et sur des temps très court (temps de calcul prohibitif même sur des calculateurs parallèles).

1.4 Vers un couplage entre échelles d’espace

Les deux paragraphes précédents amènent la question du couplage des deux échelles d’espaces, ceci afin de pouvoir traiter des systèmes de tailles macroscopique ou mésoscopique en tenant compte des phénomènes microscopiques locaux (e.g. émission de dislocations, réaction chimique, glissement de grains, ...). Nous pouvons

distinguer principalement deux méthodes de couplage qui diffèrent par la manière de gérer l'interaction (la frontière) entre le continuum et la partie atomique. L'une est basée sur l'expression du modèle microscopique en terme de variables "grossières" pour trouver les relations exprimant les données macroscopiques en termes de quantités microscopiques qui seront les bases du couplage micro/macro. L'autre idée est de diviser le système modélisé en une région "macro" et une "micro". Des modèles différents, propres à chaque technique, sont utilisés dans chaque domaine et des conditions appropriées sont employées pour faire le lien entre les deux régions.

1.4.1 L'approche quasicontinuum

La première d'entre elles est la méthode du quasicontinuum proposé par Tadmor, Ortiz et Phillips [Tadmor 96, Shenoy 99]. Elle est appliquée essentiellement à des problèmes mécaniques. Dans ce genre de système, nous pouvons constater que seuls quelques atomes ont un comportement intéressant pour l'étude envisagée. Le comportement du reste des atomes (qui constituent la majorité du système) peut alors être représenté par un modèle continu comme la théorie de l'élasticité. La méthode du quasicontinuum commence par une définition complète du système de manière atomique et le calcul de son énergie libre. Dans ce cas, l'espace des configurations du système est réduit à un ensemble d'atomes dit "représentatifs". Ces derniers atomes symbolisent soit un seul atome dans les zones où se produisent les mécanismes (*région non-locale*), soit un groupe d'atome qui ont le même comportement (environ la même énergie, *région locale*). Par exemple si l'on traite le cas d'une fissure, les atomes qui l'entourent, nécessiteront d'être traités d'une manière purement atomique (un atome "représentatif" correspond à un atome réel) tandis que, pour ceux qui sont plus éloignés de celle-ci, un atome "représentatif" représentera un groupe d'atomes, comme le montre la figure (1.5). De la même manière que sont construits les champs de déplacement dans la méthode des éléments finis, la position

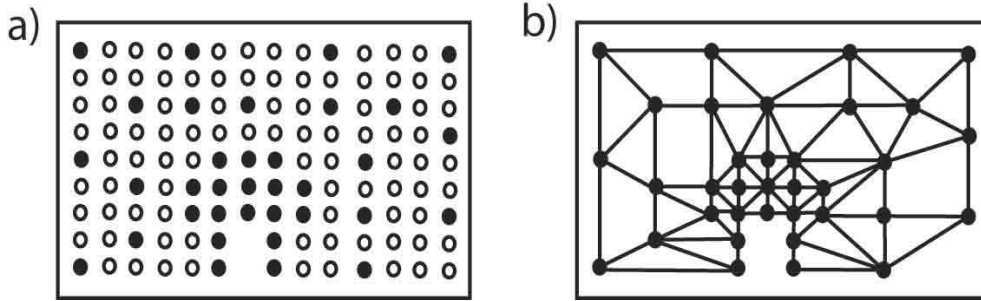


Figure 1.5: Représentation du système purement atomique (a) et son équivalence en éléments finis (b). Les atomes "représentatifs" sont en noir dans les deux représentations.

des atomes du système est calculée par une interpolation linéaire sur les coordonnées des atomes "représentatifs". Dans ce genre de système l'énergie totale est donnée par :

$$E_{tot} \approx \sum_{i=1}^{N_r} n_i E_i \quad (1.4)$$

où N_r est le nombre total d'atomes "représentatifs", n_i est un terme de poids qui définit le nombre d'atomes représentés par l'atome "représentatif" i et E_i l'énergie de cet atome. Dans cette technique, les éléments finis basés sur les atomes "représentatifs" sont utilisés pour calculer le champ de déplacement tandis que le calcul atomistique permet de déterminer leur énergie qui dépend de leur position. Chaque pas de calcul est en fait une minimisation de cette énergie vis-à-vis des positions des atomes "représentatifs" qui permet d'obtenir le champ de déplacement. Les positions des atomes "représentatifs" sont mises à jour en utilisant comme critère de sélection le gradient de déformation. Un atome qui aurait un fort gradient de déformation serait dans une région *non-locale*, tandis qu'un autre avec un faible gradient appartiendrait à une région *locale*. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'introduire dans les simulations les mécanismes microscopiques responsables du comportement macroscopique du matériau.

Cette technique est employée avec succès dans différents types d'études, telle que la fissuration [Miller 98], les mouvements de dislocations [Rodney 99] et les interactions entre dislocations et joints de grains [Rodney 03], mais uniquement dans des conditions athermiques. Néanmoins des tentatives d'incorporation de températures finies ont été envisagées [Rodney 03, Park 04]. Cependant elles sont toujours en phase de développement.

1.4.2 L'approche MAAD

L'autre technique d'approche multi-échelle, est celle développée par Abraham, Broughton, Bernstein et Kaxiras. Cette méthode a pour but de relier les différentes échelles d'espace allant de l'atomique avec la mécanique quantique (utilisation de la méthode **tight-binding**), en passant par le microscopique (pris en compte par la **dynamique moléculaire**), et finissant par le mésoscopique/macroscopique (traité par les **éléments finis** dans le contexte de la théorie de l'élasticité). Cette approche nommée Macroscopic-Atomistic-Ab initio Dynamics (MAAD) a été appliquée à l'étude du processus de fracture dans le silicium [Abraham 98]. Dans les études traditionnelles des fractures, c'est la mécanique des milieux continus qui est principalement utilisée, mais dans ce cas, nous négligeons tous les aspects atomiques du phénomène (rupture des liaisons atomiques et réarrangement des atomes au niveau de l'extrémité de la fissure). Ceci est donc abordé dans ce modèle par le couplage de ces trois techniques (tight-binding, dynamique moléculaire, éléments finis) intervenant à des échelles d'espaces différentes.

La liaisons entre ces trois outils de simulation est gouvernée par la conservation de l'énergie totale du système donnée par l'hamiltonien :

$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & H_{EF}(u, \dot{u}) + H_{EF/DM}(u, \dot{u}, x, \dot{x}) \\
 & + H_{DM}(x, \dot{x}) + H_{DM/TB}(x, \dot{x}) + H_{TB}(x, \dot{x})
 \end{aligned}
 \tag{1.5}$$

Les degrés de libertés de l'hamiltonien sont les positions x et les vitesses \dot{x} atomiques pour les régions de dynamique moléculaire et de tight-binding, et les déplacements u ainsi que leurs vitesses \dot{u} pour les éléments finis. C'est cette conservation de l'énergie totale du système qui confère une stabilité à l'ensemble du programme. Les équations du mouvement de toutes les variables du système sont obtenues en opérant les dérivations appropriées de l'hamiltonien (1.5). De plus toutes ces variables sont mises à jour au cours du temps en utilisant le même intégrateur. La grande difficulté de cette technique est le passage d'une échelle à l'autre à l'interface EF/DM (et DM/TB). Tout d'abord pour coupler la dynamique moléculaire (DM) avec les éléments finis (EF), le maillage des EF est réduit à la taille du paramètre de maille au niveau de la DM ceci afin que les noeuds du maillage et les atomes soient confondus comme le montre la figure (1.6). Lorsque l'on s'éloigne de la partie atomique, la taille du maillage augmente, nous avons donc bien une simulation atomique englobée dans le continuum. Lorsque l'on est dans la partie purement EF ou purement DM, l'énergie des noeuds et des atomes est calculée à l'aide de la partie de l'hamiltonien EF ou DM respectivement. Lorsque l'on se trouve dans la zone de couplage, atomes et noeuds sont confondus et contribuent aux deux régions, leur énergie est donc calculée à partir des valeurs des deux hamiltoniens pondérées chacune par un facteur 1/2. Pour des raisons de stabilité du modèle, il est impératif que la frontière EF/DM soit suffisamment éloignée de la fracture (i.e. des atomes ayant un grand déplacement). En effet un atome de la frontière ne doit pas entrer dans le continuum et inversement. Ceci n'est pas géré par le modèle et les équations définies précédemment deviennent obsolètes.

Le gros avantage de cette technique réside dans le suivi complet de la dynamique du processus de fissuration. Néanmoins, une limite importante persiste dans les applications proposées par les auteurs : l'hypothèse d'athermicité.

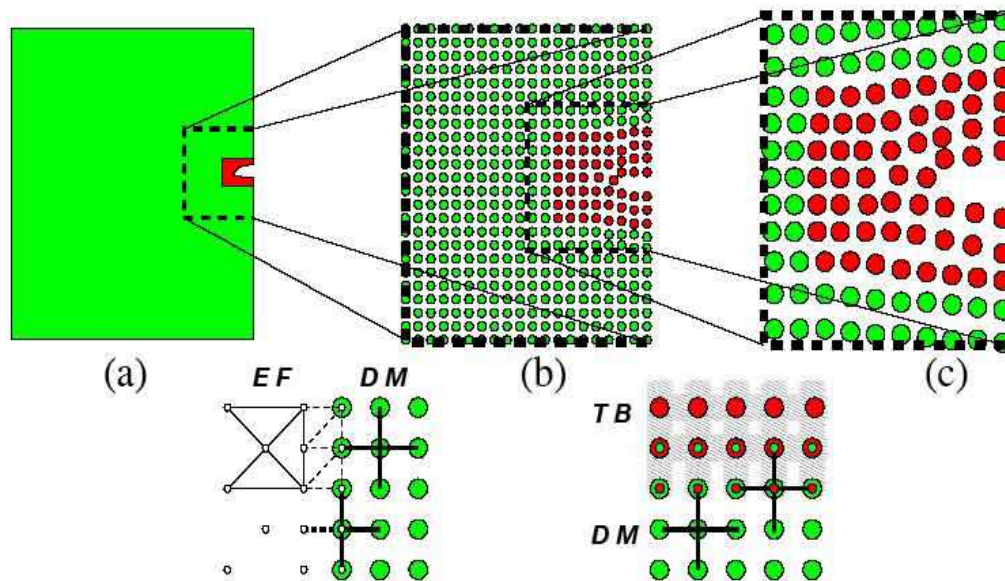


Figure 1.6: Décomposition géométrique du système de la simulation MAAD d'après Kaxiras [Abraham 98] : (a) système macroscopique modélisé par des éléments finis (EF), excepté pour la région de la fracture en pointillé. (b) échelle microscopique traitée atomistiquement en dynamique moléculaire (DM) sauf pour la partie très proche de la fissure. Les atomes sont indiqués en cercle gris clair. (c) partie atomique traitée par mécanique quantique (tight-binding TB), les atomes purement quantiques sont les cercles gris foncé. Les deux zones de liaisons EF/DM et DM/TB sont représentées en dessous des schémas a, b, et c.

1.5 Discussion

Dans ce chapitre nous remarquons que l'oxydation des métaux est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux processus qui peuvent être traités indépendamment et qui interviennent à des échelles de temps et d'espace différentes. Pour traiter ces différentes étapes nous voyons que plusieurs techniques sont à notre disposition et que deux démarches émergent ; l'une, plutôt macroscopique et systémique, basée sur les lois de la thermodynamique et l'autre plutôt microscopique traitant des mécanismes agissant à l'échelle atomique et plus particulièrement aux

interfaces réactives, lieux important dans le problème qui nous concerne.

En s'inspirant de démarches telles que celles de Levitas [Levitas 00] ou de Cherkaoui [Cherkaoui 98], nous devons commencer par déterminer l'énergie libre de notre système, puis sa dissipation intrinsèque. Pour notre problème, l'expression générale de l'énergie libre doit inclure des contributions liées aux déformations du système, au transport de matière et à la réaction chimique. C'est en analysant et regroupant les travaux suivant [Gurtin 96, Johnson 00, Woorhees 04, Sieniutycz 01] que nous pourrons déterminer une expression générale de l'énergie libre. A partir de celle-ci nous pourrons calculer les flux et les forces thermodynamiques motrices couplées régissant ces différents processus. Nous obtiendrons alors des équations macroscopiques décrivant ces phénomènes dans un milieu continu que nous pourrons résoudre par des simulations de type éléments finis.

La deuxième démarche, microscopique, aborde des phénomènes plus "locaux" se produisant à des échelles de temps plus courtes en cohérence avec les techniques atomiques utilisées (quelques nanosecondes). Dans le cadre de l'étude de l'oxydation d'un métal, les phénomènes qui pourraient être étudiés sont par exemple la réaction chimique d'oxydation, l'adsorption de l'oxygène à la surface, le réarrangement d'atomes aux interfaces, ...

Une possibilité pour pouvoir rassembler ces deux approches serait d'appliquer les méthodes multiéchelles présentées ci-dessus, à notre système métal-oxyde. Pour ce faire, l'idéal serait de pouvoir traiter par des méthodes atomiques les interfaces réactives du système (interface oxyde-gaz et métal-oxyde) et de traiter le reste du matériau par les éléments finis en utilisant la mécanique des milieux continus et les lois macroscopiques comme le montre la figure (1.7). Mais ceci n'est pas encore envisageable à l'heure actuelle. Tout d'abord, la technique MAAD est construite pour traiter des phénomènes locaux et observer leur influence à plus longue distance par l'intermédiaire du continuum. Or dans le cas de l'oxydation, le transport de

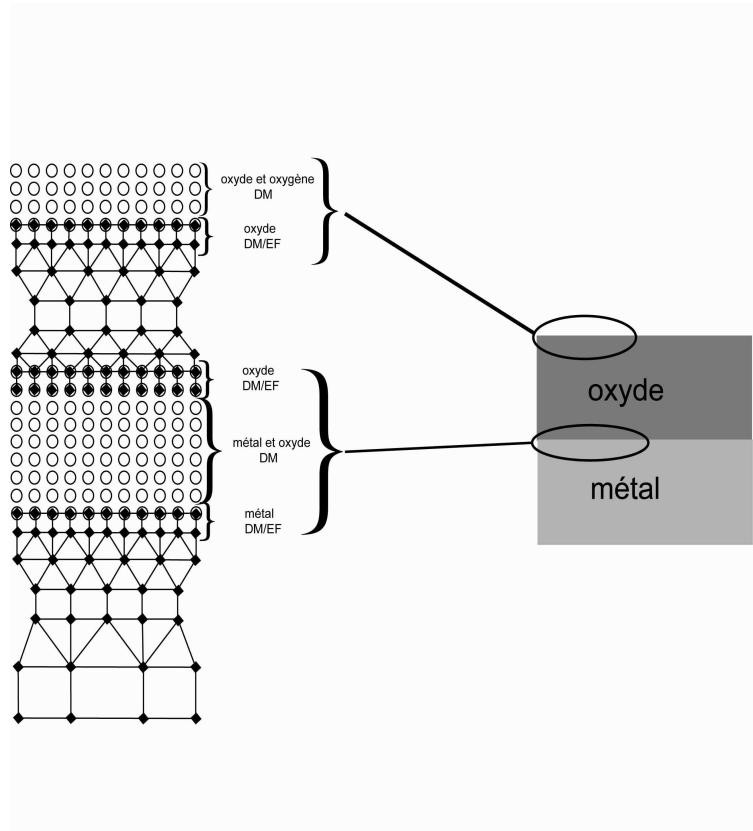


Figure 1.7: Représentation du système métal-oxyde en traitant les interfaces avec des méthodes atomiques (DM) et le reste du système par éléments finis.

matière ajoute une difficulté majeure dans la gestion des frontières : il implique que des atomes de la dynamique moléculaire peuvent passer dans le continuum et inversement selon l'endroit où l'on se situe. Cela est en parfaite opposition avec les conditions de stabilité de la méthode qui imposent un faible déplacement des atomes (nœuds) sur la frontière EF/DM afin d'éviter tout changement d'état. Nous pourrions alors se tourner vers le quasicontinuum, en traitant les atomes diffusants et leur périphérie comme des atomes *non-locaux*. Dans ce cas il faudrait tout d'abord développer une nouvelle formulation de l'hamiltonien qui intègre la diffusion. Etant donné le nombre important d'atomes diffusants dans le matériau notre système

tendrait rapidement vers un système purement atomique entraînant des problèmes de capacité de calcul.

Nous constatons donc qu'il est très difficile d'envisager de traiter ce problème par les méthodes multi-échelles élaborées ces dernières années. C'est pourquoi, la solution la plus plausible à l'heure actuelle pour transférer les informations d'une échelle à l'autre, est d'insérer dans les modèles macroscopiques, les grandeurs physiques calculées par les méthodes microscopiques, et de développer chaque méthode séparément en observant ce que chacune peut apporter à l'autre. C'est dans cette optique que se sont orientés nos travaux. Ils ont abouti aux deux approches présentées dans la suite de ce manuscrit.

La première est une démarche purement macroscopique. En partant des principes de base de la thermodynamique irréversible, nous avons reformulé les équations de transport de matière et de mouvement d'une interface réactive afin que les notions de déformation y soient implicitement incluses. Elle sera exposée dans le chapitre suivant avec une application à l'oxydation du Zirconium.

La seconde, montre que certaines grandeurs utilisées dans les modèles macroscopiques caractérisant localement le système, sont accessibles uniquement par des méthodes microscopiques. Ces méthodes microscopiques (et plus particulièrement dans notre cas la dynamique moléculaire) permettent de décrire précisément les mécanismes locaux et la structure du système d'un point de vue atomique. Nous pouvons alors calculer de nombreuses grandeurs (e.g. énergies de surface, potentiels chimiques, ...) caractérisant le système et les injecter dans le modèle macroscopique. Mais ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul, c'est pourquoi certaines grandeurs peuvent être avantageusement obtenues par des modèles empiriques. Ceci sera traité dans la troisième partie de ce mémoire.

Chapitre 2

Approche thermodynamique de la diffusion-réaction dans les solides déformables

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné les différentes pistes qui ont été suivies lors de précédentes études pour modéliser le processus d'oxydation d'un métal. Cela nous a permis de constater quelles hypothèses ont été pratiquées et quelles questions furent levées au cours des dernières années. Dans ce chapitre, nous envisagerons la démarche à suivre pour établir des équations générales permettant de reproduire ces cinétiques d'oxydation, en partant des deux premiers principes de la thermodynamique. Cette opération effectuée, nous pourrons alors juger de l'efficacité des équations obtenues.

2.1 La modélisation du processus d'oxydation des métaux

L'oxydation d'un métal est un processus très complexe faisant entrer en jeu de nombreux domaines tels que : la chimie, la mécanique, et plus particulièrement la diffusion, l'adsorption, la réaction chimique, les déformations libres de contraintes, etc... Quand un métal est exposé à une atmosphère fortement oxydante, le métal forme naturellement une couche protectrice d'oxyde qui empêchera de nouvelles oxydations. Ce processus d'oxydation est habituellement accompagné de la création (et la relaxation) de contraintes, chose admise par l'ensemble de la communauté scientifique travaillant sur ce sujet [Evans 95, Huntz 02]. Ces contraintes résiduelles accumulées dans la couche d'oxyde sont un paramètre important, influant l'intégrité du système métal/oxyde, elles jouent un rôle non négligeable dans la fracture, la décohésion et/ou l'écaillage de la couche d'oxyde.

Ces contraintes résiduelles peuvent être générées par trois processus distincts, à savoir, la croissance de la couche d'oxyde elle-même (ce sont les contraintes induites durant l'oxydation), les disparités thermiques dans le système (gradients de température induisant une inhomogénéité dans la déformation thermique du matériau), et les transformations de phase de la couche d'oxyde. Ces contraintes peuvent être relaxées par de nombreux mécanismes tels que la déformation du métal et/ou de la couche d'oxyde, l'écaillage et les fissures générées dans la couche d'oxyde. Il est largement accepté dans la communauté scientifique qu'il y a une compétition entre la génération de contraintes et les mécanismes de relaxation.

De nombreuses expériences, aussi diverses que la diffraction de rayon X [Gosmain 01], les techniques de piezospectroscopie [Lipkin 96], les mesures de déflexion par laser [Kobeda 88], la spectroscopie Raman [Godlewski 00], ont été entreprises afin de quantifier les déformations durant la croissance de la couche

d'oxyde. La plupart de ces observations font apparaître d'importants gradients de contraintes dont l'origine physique est encore très discutée. Néanmoins, C. Valot dans sa thèse de doctorat [Valot 96], a mis en évidence la corrélation entre vitesse d'oxydation et contraintes mécaniques à l'intérieur du système (comme le montre la figure (2.1)).

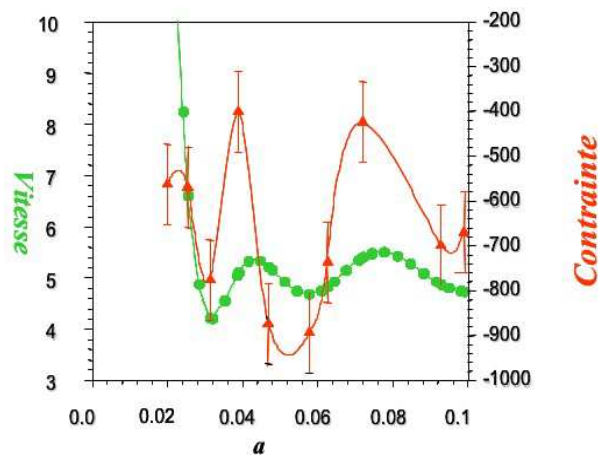


Figure 2.1: Courbes représentant simultanément la vitesse de réaction et les contraintes mécaniques qui prouve bien l'adéquation entre ces deux grandeurs, d'après [Valot 96].

La plupart des explications sur l'origine dans le système métal/oxyde de ces contraintes durant la croissance sont basées sur l'hypothèse d'une compression de la couche d'oxyde, due à la formation d'oxyde à l'interface réactive ou dans l'oxyde lui-même. Néanmoins, nous n'avons que très peu d'informations sur la façon dont celles-ci sont générées et relaxées durant l'oxydation. Dans ces conditions, la modélisation peut être un précieux soutien à la meilleure compréhension de toute la complexité du processus d'oxydation d'un métal. Mais à ce jour aucun modèle n'aborde conjointement mécanique, diffusion et réaction dans une même formulation.

2.1.1 Thermodynamique du processus de diffusion-réaction dans les métaux

Pour construire un modèle prédictif de l'oxydation d'un métal (ou tout au moins pour en délimiter les contours), nous nous sommes appuyés sur la thermodynamique de l'irréversibilité. Cette approche passe par la détermination de la dissipation intrinsèque associée à la diffusion dans le matériau et au mouvement de l'interface réactive. Elle permet ensuite d'obtenir les forces thermodynamiques motrices liées aux flux de particules et à la vitesse de l'interface, et ainsi de formuler leur loi d'évolution.

Comme le résume le schéma de la figure (2.2), le système modèle sera constitué d'un métal et d'un oxyde séparés par une interface Σ (mobile uniquement dans le cas de l'oxydation anionique comme c'est le cas du zirconium) et d'un flux d'oxygène entrant dans le système par l'intermédiaire de l'oxyde.

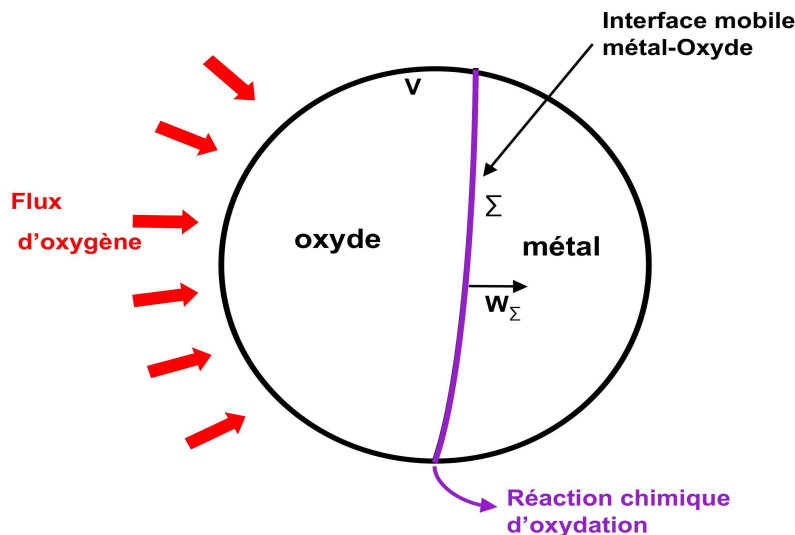


Figure 2.2: Schéma représentant le système étudié dans le cas de l'oxydation anionique.

Partant des principes de la thermodynamique, il est alors possible de déterminer la dissipation intrinsèque associée à la diffusion dans le matériau et au mouvement de l'interface métal-oxyde Σ . Cette dernière permet ensuite d'obtenir les forces thermodynamiques motrices liées aux flux de particules et à la vitesse de l'interface qui gèrent l'évolution du processus.

2.1.1.1 La dissipation du système

Pour ce faire, nous sommes donc amenés à calculer la dissipation D du système décrit précédemment. La définition de la dissipation intrinsèque est donnée à partir des deux premiers principes de la thermodynamique. Le premier principe est celui de la conservation de l'énergie et s'exprime par la relation :

$$\dot{E} + \dot{K} = P_{ext} + Q \quad (2.1)$$

où \dot{E} et \dot{K} sont les dérivées temporelles de l'énergie interne E et de l'énergie K cinétique du système, Q est la quantité de chaleur reçue par le système et P_{ext} la puissance des efforts extérieurs.

Le second principe postule que le taux de production d'entropie S est toujours supérieur ou égal à la chaleur reçue divisé par la température T .

$$\dot{S} \geq \frac{Q}{T} \quad (2.2)$$

De ces deux équations, nous pouvons tirer l'inégalité suivante :

$$T\dot{S} - \dot{E} - \dot{K} + P_{ext} \geq 0 \quad (2.3)$$

Si nous nous plaçons dans l'approximation quasi-statique ($\dot{K} = 0$) et que nous introduisons l'énergie libre d'Helmholtz ($\Phi = E - TS$), l'inégalité précédente revient à :

$$P_{ext} - (\dot{\Phi} + \dot{T}S) \geq 0 \quad (2.4)$$

Définissons la dissipation intrinsèque comme étant égale au terme de gauche de l'inégalité précédente et plaçons nous dans l'approximation isotherme (T constant, donc $\dot{T} = 0$). Nous obtenons la relation suivante :

$$D = P_{ext} - \dot{\Phi} \geq 0 \quad (2.5)$$

2.1.1.2 Énergie libre d'Helmholtz du système

L'énergie libre d'Helmholtz Φ du système est fonction de trois variables internes du système qui sont indépendantes, mais fortement couplées. Ces variables sont la déformation élastique ε_{ij}^e , la concentration c , et l'avancement de la réaction ξ . Nous pouvons diviser cette énergie en deux parties, l'une volumique qui rendra compte des propriétés mécaniques et de la diffusion dans le système et l'autre surfacique qui représentera la réaction qui se produit le long de l'interface de discontinuité du système.

$$\Phi = \Phi_V + \Phi_\Sigma = \int_V \phi_V(\varepsilon_{ij}^e, c) dV + \int_\Sigma \phi_\Sigma(\xi) d\Sigma \quad (2.6)$$

Nous pouvons donc définir sa différentielle comme étant composée elle aussi d'une partie volumique et d'une partie interfaciale qui sont :

$$d\phi_V = \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial \varepsilon_{ij}^e} \right)_c d\varepsilon_{ij}^e + \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial c} \right)_{\varepsilon_{ij}^e} dc \quad d\phi_\Sigma = \left(\frac{\partial \phi_\Sigma}{\partial \xi} \right) d\xi \quad (2.7)$$

De l'équation (2.7) nous pouvons donc déduire les trois relations reliant les variables internes à leurs variables conjugués.

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial \varepsilon_{ij}^e} \right)_c, \mu_\gamma = \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial c} \right)_{\varepsilon_{ij}^e, c_{\beta \neq \gamma}}, A = \left(\frac{\partial \phi_\Sigma}{\partial \xi} \right) \quad (2.8)$$

où σ_{ij} est le tenseur des contraintes de Cauchy, μ_γ le potentiel chimique de l'espèce γ et A l'affinité chimique de la réaction. Le tenseur des contraintes de Cauchy σ_{ij} et celui des déformations élastiques ε_{ij}^e sont reliés par la relation usuelle :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^e \quad (2.9)$$

où C_{ijkl} est le tenseur de compliance que nous prendrons homogène. Si nous considérons qu'il ne se produit qu'une seule réaction dans le système, alors l'affinité chimique est définie par :

$$A = - \sum_{\beta} \nu^{\beta} \mu_{\beta} \quad (2.10)$$

avec β le nombre de constituants du système et ν_{β} le coefficient stoechiométrique du constituant β dans la réaction chimique. Nous pouvons donc décomposer l'énergie libre d'Helmholtz en trois contributions. Une contribution mécanique dw^e qui est liée à la déformation élastique ε_{ij}^e et deux contributions chimiques, l'une liée à la diffusion de matière dans le système $d\varphi^{diff}$ qui dépend de la concentration, et l'autre dépendant de ξ liée aux réactions chimiques qui se produisent à l'intérieur du système $d\varphi^{reac}$.

$$d\phi_V = dw^e + d\varphi^{diff} \quad d\phi_{\Sigma} = d\varphi^{reac} \quad (2.11)$$

La première de ces contributions qui dépend de la déformation élastique est en fait la différentielle de la densité d'énergie élastique.

$$dw^e = \left(\frac{\partial w^e}{\partial \varepsilon_{ij}^e} \right) d\varepsilon_{ij}^e = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e \quad (2.12)$$

La partie chimique qui est liée aux flux de matière diffusant dans le système, représente la matière qui entre dans le système ouvert. Elle est donnée par :

$$d\varphi^{diff} = \left(\frac{\partial \varphi^{diff}}{\partial c} \right) dc = \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial \varphi^{diff}}{\partial c_{\gamma}} \right)_{c_{\beta \neq \gamma}} dc_{\gamma} = \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \quad (2.13)$$

où γ est le nombre d'espèces qui diffusent dans le système, μ_{γ} le potentiel chimique et c_{γ} la concentration de l'espèce γ . La deuxième contribution chimique est quant à elle due aux réactions qui se produisent à l'intérieur du système.

$$d\varphi^{reac} = \left(\frac{\partial \varphi^{reac}}{\partial \xi} \right) d\xi = Ad\xi \quad (2.14)$$

La différentielle de l'énergie libre a donc pour formule :

$$d\phi_V = \left(\frac{\partial w^e}{\partial \varepsilon_{ij}^e} \right) d\varepsilon_{ij}^e + \left(\frac{\partial \varphi^{diff}}{\partial c} \right) dc = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \quad (2.15)$$

$$d\phi_{\Sigma} = \left(\frac{\partial \varphi^{reac}}{\partial c} \right) d\xi = Ad\xi \quad (2.16)$$

A partir de (2.15) et (2.16), nous pouvons définir la densité d'énergie libre d'Helmholtz :

$$\phi_V = \int (dw^e + d\varphi^{diff}) = \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sum_{\gamma} \int \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \quad (2.17)$$

$$\phi_{\Sigma} = \int \varphi^{reac} = \int Ad\xi \quad (2.18)$$

L'énergie libre d'Helmholtz Φ du système a donc pour valeur :

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_V \phi_V dV + \int_{\Sigma} \phi_{\Sigma} d\Sigma \\ &= \int_V \left(\int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sum_{\gamma} \int \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) dV + \int_{\Sigma} \left(\int Ad\xi \right) d\Sigma \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.1.1.3 Évolution de l'énergie libre d'Helmholtz

L'évolution de l'énergie libre d'Helmholtz du système est due à la diffusion de matière qui entraîne un changement de composition, ce qui permet à la réaction chimique de se produire et du même coup de faire avancer la frontière mobile. La dérivée temporelle d'une intégrale de volume contenant des surfaces de discontinuités et la définition de l'énergie libre d'Helmholtz (2.19) nous permet d'obtenir :

$$\frac{d\Phi_V}{dt} = \dot{\Phi}_V = \int_V \frac{d\phi_V}{dt} dV - \int_{\Sigma} [\phi_V] \vec{w} \cdot \vec{n} d\Sigma \quad (2.20)$$

De même, pour la dérivée temporelle d'une intégrale de surface dont la frontière varie avec le temps nous arrivons à :

$$\frac{d\Phi_{\Sigma}}{dt} = \dot{\Phi}_{\Sigma} = \int_{\Sigma} \frac{d\phi_{\Sigma}}{dt} dV - \int_{\Sigma} div_{\Sigma} (\vec{w} \cdot \phi_{\Sigma}) d\Sigma \quad (2.21)$$

où \vec{w} est la vitesse de propagation et \vec{n} la normale de la surface Σ . $[\Phi]$ est le saut de la densité d'énergie libre d'Helmholtz au travers de la surface Σ que nous définissons par :

$$[\Phi] = \Phi^+ - \Phi^- \quad (2.22)$$

où Φ^+ et Φ^- sont les valeurs de l'énergie libre d'Helmholtz de chaque coté de l'interface Σ (cf figure (2.3)).

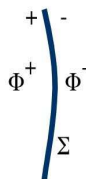


Figure 2.3: Saut des différents champs à l'interface

Traisons tout d'abord la première intégrale; pour ce faire, nous devons donc calculer la dérivée par rapport au temps de l'énergie libre d'Helmholtz à partir de l'expression de sa différentielle.

$$\frac{d\phi_V}{dt} = \sigma_{ij} \frac{d\varepsilon_{ij}^e}{dt} + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \frac{dc_{\gamma}}{dt} \quad (2.23)$$

soit

$$\dot{\phi}_V = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^e + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \dot{c}_{\gamma} \quad (2.24)$$

donc l'intégrale de volume devient :

$$\int_V \frac{d\phi_V}{dt} dV = \int_V \left(\sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^e + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \dot{c}_{\gamma} \right) dV \quad (2.25)$$

De même que pour l'intégrale précédente, le saut de la densité d'énergie libre d'Helmholtz peut être divisé en deux contributions :

$$\begin{aligned} [\phi_V] &= [w^e] + [\varphi^{diff}] \\ &= \left[\int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e \right] + \sum_{\gamma} \left[\int \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

L'on peut transformer le saut des intégrales en une intégrale bornée par les valeurs des variables de chaque côté de l'interface.

$$[\phi_V] = \int_{\varepsilon_{ij}^{e-}}^{\varepsilon_{ij}^{e+}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \quad (2.27)$$

Essayons maintenant de transformer la première intégrale qui correspond à un saut d'énergie élastique. Tout d'abord nous savons que la contrainte est une fonction linéaire de la déformation élastique (équation 1.9) donc nous pouvons résoudre cette intégrale.

$$[w^e] = \int_{\varepsilon_{ij}^{e-}}^{\varepsilon_{ij}^{e+}} \varepsilon_{ij}^e C_{ijkl} d\varepsilon_{kl}^e \quad (2.28)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{ij}^{e+} C_{ijkl} d\varepsilon_{kl}^{e+} - \varepsilon_{ij}^{e-} C_{ijkl} d\varepsilon_{kl}^{e-} \right) \quad (2.29)$$

Par les symétries du tenseur d'élasticité, nous pouvons écrire que :

$$[w^e] = \frac{1}{2} \left(\sigma_{ij}^+ + \sigma_{ij}^- \right) [\varepsilon_{ij}^e] \quad (2.30)$$

$$[w^e] = \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^e] \quad (2.31)$$

La deuxième intégrale de l'équation (2.27) ne peut-être explicitée comme la première du fait que nous ne connaissons pas précisément la dépendance du potentiel chimique avec la concentration. Nous serons donc amenés à la traiter numériquement.

La variation de la partie interfaciale de l'énergie libre de Helmholtz (2.18) devient :

$$\int_{\Sigma} \frac{d\phi_{\Sigma}}{dt} d\Sigma = \int_{\Sigma} A \dot{\xi} d\Sigma \quad (2.32)$$

La dérivée temporelle de l'énergie libre d'Helmholtz par unité de volume d'un système ouvert contenant des surfaces de discontinuités s'écrit donc sous la forme :

$$\begin{aligned} \dot{\Phi} = & \int_V \left(\sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^e + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \dot{c}_{\gamma} \right) dV \\ & - \int_{\Sigma} \left\{ \left(\langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^e] + \sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma}^-}^{c_{\gamma}^+} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) \vec{w} \cdot \vec{n} + A \dot{\xi} \right\} d\Sigma \end{aligned} \quad (2.33)$$

2.1.1.4 Puissance des forces extérieures

En l'absence de forces volumiques ($f_v = 0$), la puissance des forces extérieures (surfactive uniquement) est due aux efforts extérieurs s'exerçant sur ∂V et au flux de matière entrant par cette surface dans le système.

$$P_{ext} = \int_{\partial V} v_i \cdot (\sigma_{ij} \cdot n_j) dS - \sum_{\gamma} \int_{\partial V} \mu_{\gamma} (\vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{n}) dS \quad (2.34)$$

où v_i est un champ de vitesse et J_{γ} , le flux de matière du constituant γ . Le théorème de la divergence appliqué à une intégrale surfactive enveloppant un volume V contenant des surfaces de discontinuités Σ , transforme la première intégrale de l'équation précédente en :

$$\int_{\partial V} v_i \cdot (\sigma_{ij} \cdot n_j) dS = \int_V \text{div} (v_i \cdot \sigma_{ij}) dV + \int_{\Sigma} [v_i \cdot \sigma_{ij} \cdot n_j] d\Sigma \quad (2.35)$$

or $\text{div} (\sigma_{ij} \cdot v_i) = v_i \cdot \text{div} (\sigma_{ij}) + \sigma_{ij} \cdot \vec{\nabla} (v)$ et pour des petites déformations $\vec{\nabla} (v) = \dot{\varepsilon}_{ij}$ donc l'intégrale précédente devient :

$$\int_{\partial V} v_i \cdot (\sigma_{ij} \cdot n_j) dS = \int_V (\sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + v_i \cdot \text{div} (\sigma_{ij})) dV + \int_{\Sigma} [v_i \cdot \sigma_{ij} \cdot n_j] d\Sigma \quad (2.36)$$

Puisque le temps de relaxation est nettement plus élevé pour la diffusion que pour les contraintes, nous admettons qu'il y a équilibre mécanique à chaque instant, ce qui nous permet d'écrire que dans le volume V :

$$\text{div} (\sigma_{ij}) = 0 \quad (2.37)$$

ce qui transforme l'équation (2.36) en :

$$\int_{\partial V} v_i \cdot (\sigma_{ij} \cdot n_j) dS = \int_V \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} dV + \int_{\Sigma} [v_i \cdot \sigma_{ij} \cdot n_j] d\Sigma \quad (2.38)$$

Traitons maintenant le terme de saut : le fait d'avoir une interface de discontinuité, et les équations d'équilibre (2.37) et de compatibilité entraînent les relations suivantes :

$$[\sigma_{ij} \cdot n_j] = \sigma_{ij}^+ \cdot n_j - \sigma_{ij}^- \cdot n_j = 0 \quad (2.39)$$

et

$$[u_i] = u_i^+ - u_i^- = 0 \quad (2.40)$$

Ces conditions d'interface parfaite devant être maintenues au cours du déplacement de la surface Σ , on obtient les relations d'Hadamard [Hadamard 03] (cf : Annexe C) liant les vitesses matérielles \vec{v} à la vitesse de propagation \vec{w} et à la normale \vec{n} de l'interface.

$$[v_i] = -[u_{i,j} \cdot n_j] w_\alpha n_\alpha = -[u_{i,j}] n_j w_\alpha n_\alpha \quad (2.41)$$

l'intégrale de saut devient donc :

$$\int_{\Sigma} [v_i \cdot \sigma_{ij} \cdot n_j] d\Sigma \quad (2.42)$$

Or, la discontinuité admissible du gradient de déplacement au travers d'une interface doit être de la forme :

$$[u_{i,j}] = u_{i,j}^+ - u_{i,j}^- = \lambda_i n_j \quad (2.43)$$

où λ est un vecteur arbitraire fonction de l'interface. A partir de l'équation précédente, nous pouvons donc expliciter une partie de l'intégrale ci-dessous :

$$\sigma_{ij} n_j [u_{i,k} n_k] = \sigma_{ij} n_j \lambda_i n_k n_k \quad (2.44)$$

Or $n_k n_k = 1$ et nous avons sur la surface Σ , $\sigma_{ij} n_j = \frac{1}{2} (\sigma_{ij}^+ n_j + \sigma_{ij}^- n_j)$, ce qui conduit à :

$$\sigma_{ij} n_j [u_{i,k} n_k] = \frac{1}{2} (\sigma_{ij}^+ + \sigma_{ij}^-) \lambda_i n_j = \langle \sigma_{ij} \rangle [u_{i,j}] \quad (2.45)$$

Du fait de la symétrie du tenseur de contrainte, le saut du gradient de déplacement $[u_{i,j}]$ peut être remplacé par le saut du tenseur de déformation $[\varepsilon_{ij}]$. La première intégrale de la puissance des forces extérieures revient donc à :

$$\int_{\partial V} v_i \cdot (\sigma_{ij} \cdot n_j) dS = \int_{\partial V} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} dV - \int_{\Sigma} \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}] w_\alpha n_\alpha d\Sigma \quad (2.46)$$

Traisons maintenant, la deuxième intégrale de la puissance des forces extérieures qui correspond à la partie diffusive du problème.

$$\sum_{\gamma} \int_{\partial V} \mu_{\gamma} (\vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{n}) dS = \sum_{\gamma} \int_V \text{div} (\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}) dV + \sum_{\gamma} \int_{\Sigma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} d\Sigma \quad (2.47)$$

L'intégrale de volume peut être transformée utilisant la même propriété de l'opérateur divergence que pour la partie mécanique de l'intégrale.

$$\int_V \text{div} (\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}) dV = \int_V (\mu_{\gamma} \text{div} (\vec{J}_{\gamma}) + \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma}) dV \quad (2.48)$$

Donc la partie chimique de la puissance des forces extérieures devient :

$$\sum_{\gamma} \int_{\partial V} \mu_{\gamma} (\vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{n}) dS = \sum_{\gamma} \left\{ \begin{array}{l} \int_V (\mu_{\gamma} \text{div} (\vec{J}_{\gamma}) + \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma}) dV \\ + \int_{\Sigma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} d\Sigma \end{array} \right\} \quad (2.49)$$

Ce qui nous donne comme formule de la puissance des forces extérieures :

$$\begin{aligned} P_{ext} &= \int_V \left\{ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma} \text{div} (\vec{J}_{\gamma}) + \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma}) \right\} dV \\ &\quad - \int_{\Sigma} \left\{ \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}] w_\alpha n_\alpha + \sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} \right\} d\Sigma \end{aligned} \quad (2.50)$$

2.1.1.5 Calcul de la dissipation

Nous allons maintenant déterminer la dissipation du système donné par l'équation (2.5) à partir de la puissance des efforts extérieurs (équation (2.50)) et de la dérivée par rapport au temps de l'énergie libre d'Helmoltz (équation (2.33)). Elle

a pour forme :

$$\begin{aligned}
D = & \int_V \left\{ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma} \operatorname{div}(\vec{J}_{\gamma}) + \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma}) - \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^e - \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \dot{c}_{\gamma} \right\} dV \\
& - \int_{\Sigma} \left\{ \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}] \vec{w} \cdot \vec{n} + \sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} \right. \\
& \left. - \left(\langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^e] + \sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) \vec{w} \cdot \vec{n} + A \dot{\xi} \right\} d\Sigma \quad (2.51)
\end{aligned}$$

Si maintenant, décomposons la déformation totale en une partie élastique et une partie inélastique qui prend en compte toutes les déformations dues aux phénomènes non élastiques,

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^{inel} \quad (2.52)$$

la dissipation devient :

$$\begin{aligned}
D = & \int_V \left\{ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^{inel} - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma} \operatorname{div}(\vec{J}_{\gamma}) + \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma}) - \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \dot{c}_{\gamma} \right\} dV \\
& - \int_{\Sigma} \left\{ \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^{inel}] \vec{w} \cdot \vec{n} + \sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} \right. \\
& \left. - \left(\sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) \vec{w} \cdot \vec{n} + A \dot{\xi} \right\} d\Sigma \quad (2.53)
\end{aligned}$$

Introduisons la relation de conservation de la matière :

$$\frac{\partial c_{\gamma}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{\gamma}) \quad (2.54)$$

dans l'équation (2.53) et considérons que la déformation inélastique dans le volume est uniquement due à la dilatation du réseau cristallin à cause de la diffusion (hypothèse également adoptée par Larché et Cahn), nous pouvons simplifier la partie volumique de la dissipation :

$$\begin{aligned}
D = & \int_V \left\{ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^{inel} - \sum_{\gamma} \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma} \right\} dV \\
& - \int_{\Sigma} \left\{ \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^{inel}] \vec{w} \cdot \vec{n} + \sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} \right. \\
& \left. - \left(\sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) \vec{w} \cdot \vec{n} + A \dot{\xi} \right\} d\Sigma \quad (2.55)
\end{aligned}$$

Nous avons donc obtenu la formule de la dissipation du système, et constatons qu'elle se divise en deux parties, l'une volumique dans laquelle nous devrions retrouver une loi de diffusion semblable à la loi de Fick (étant donné l'hypothèse selon laquelle la réaction se produit uniquement à l'interface, et seul le processus de diffusion a lieu dans le volume), et l'autre surfacique qui doit contenir une loi de type Stefan mais incluant l'effet des contraintes et de la réaction chimique d'oxydation sur la vitesse de l'interface métal/oxyde. Dans les paragraphes suivants nous allons traiter de façon séparée les deux intégrales constituant la dissipation (équation (2.55)).

2.1.2 La partie volumique de la dissipation : vers une loi de Fick modifiée.

2.1.2.1 Obtention des forces thermodynamiques motrices de la partie volumique

Dans cette partie nous allons développer la partie volumique de l'équation (2.55), elle correspond aux processus de diffusion qui se produisent en volume dans le système et aux déformations plastiques engendrées à l'intérieur du volume par le processus d'oxydation. Tout d'abord la partie volumique de (2.55) se résume à :

$$D_V = \int_V \left\{ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^{inel} - \sum_{\gamma} \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \mu_{\gamma} \right\} dV. \quad (2.56)$$

Nous pourrions en rester là et dire que nous avons deux forces thermodynamiques qui sont la contrainte σ et le gradient de potentiel chimique $\vec{\nabla} \mu$, reliés respectivement aux deux variables flux que sont la déformation inélastique ε_{ij}^{inel} et le flux de matière \vec{J} . Or, la déformation inélastique totale n'est pas une variable indépendante, une partie de celle-ci dépend du flux de matière traversant le volume. Ceci nous amène donc à décomposer la déformation inélastique ε_{ij}^{inel} , en une partie chimique ε_{ij}^{ch} qui correspond aux déformations du réseau dues à la diffusion des espèces, et une déformation ε_{ij}^p qui regroupe toutes les autres déformations du système dues

aux processus autres que la diffusion, nous obtenons :

$$\varepsilon_{ij}^{inel} = \varepsilon_{ij}^p + \varepsilon_{ij}^{ch}. \quad (2.57)$$

Une définition de la déformation chimique a été donné par Larché [Larché 82], par analogie au coefficient d'expansion thermique,

$$\eta_{ij}^\gamma = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^{chim}}{\partial c_\gamma} \right)_{\sigma_{ij}, T}, \quad (2.58)$$

où η_{ij}^γ est le coefficient d'expansion chimique de l'espèce γ , c'est-à-dire la déformation engendrée par l'espèce γ diffusante dans le réseau par unité de concentration. En utilisant les équations (2.56) et (2.58) et en supposant que le coefficient d'expansion chimique est indépendant du temps et de la concentration, la dissipation volumique devient :

$$D_V = \sum_\gamma \int_V \left(\begin{array}{c} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^p + \\ \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma \dot{c}_\gamma - \vec{J}_\gamma \cdot \vec{\nabla} \mu_\gamma \end{array} \right) dV, \quad (2.59)$$

Nous remarquons que dans l'équation (2.59), les deux derniers termes correspondent au processus de diffusion et doivent donc être dirigés par les mêmes variables internes, \vec{J}_γ , le flux molaire de l'espèce γ . Développons alors ces deux termes de l'équation (2.59) en utilisant la propriété de l'opérateur gradient, $\vec{\nabla} ab = a \vec{\nabla} b + b \vec{\nabla} a$:

$$D_V = \sum_\gamma \int_V \left(\begin{array}{c} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^p + \sum_\gamma \{ \vec{v}_\gamma \cdot \vec{\nabla} (\sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma c_\gamma) \\ - c_\gamma \vec{v}_\gamma \cdot \vec{\nabla} (\sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma) - \vec{J}_\gamma \cdot \vec{\nabla} \mu_\gamma \} \end{array} \right) dV. \quad (2.60)$$

Introduisons maintenant la définition du flux molaire $\vec{J}_\gamma = c_\gamma \vec{v}_\gamma$ dans (2.60) et développons. Nous aboutissons alors à :

$$D_V = \int_V \left(\begin{array}{c} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^p + \\ - \sum_\gamma \vec{J}_\gamma \cdot \left\{ \vec{\nabla} (\mu_\gamma + \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma) - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma}{\partial c_\gamma} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma}{c_\gamma} \right) \cdot \vec{\nabla} c_\gamma \right\} \end{array} \right) dV \quad (2.61)$$

Si nous considérons un volume infinitésimal δV , l'équation (2.61) peut s'écrire sous sa forme locale :

$$D_{\delta V} = \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^p + \\ - \sum_{\gamma} \vec{J}_{\gamma} \cdot \left\{ \vec{\nabla} (\mu_{\gamma} + \sigma_{ij} \eta_{ij}^{\gamma}) - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^{\gamma}}{\partial c_{\gamma}} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^{\gamma}}{c_{\gamma}} \right) \cdot \vec{\nabla} c_{\gamma} \right\} \end{array} \right\}. \quad (2.62)$$

Comme dans toute démarche thermodynamique, la dissipation peut s'exprimer sous la forme générale d'une somme de produit flux/force :

$$D = F_i(X_j) \dot{X}_i \quad (2.63)$$

où F_i décrit la force thermodynamique motrice liée au flux \dot{X}_i de la variable interne X_i , elle dépend des variables internes X_j . Pour le système, nous déduisons de l'équation (2.62) les variables flux suivantes :

- le flux de la déformation plastique, $\dot{\varepsilon}_{ij}^p$
- les flux molaires des espèces diffusantes, \vec{J}_{γ}

L'équation (2.62) nous permet donc d'obtenir les forces motrices liées aux déformations plastiques, ε_{ij}^p : les contraintes internes moyennes. Nous retrouvons aussi les forces motrices des flux de matière. Ces forces motrices s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\dot{\varepsilon}_{ij}^p} = \sigma_{ij} \\ F_{\vec{J}_{\gamma}} = - \vec{\nabla} (\mu_{\gamma} + \sigma_{ij} \eta_{ij}^{\gamma}) + \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^{\gamma}}{\partial c_{\gamma}} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^{\gamma}}{c_{\gamma}} \right) \cdot \vec{\nabla} c_{\gamma} \end{array} \right. \quad (2.64)$$

Discussion :

Nous remarquons en regardant les expressions (2.64) que nous retrouvons le résultat connu, selon lequel la variable conjuguée liée au flux de déformation plastique est la contrainte σ . De plus, nous déterminons la force liée au flux de matière dans le volume en fonction des contraintes apparaissant à l'intérieur de celui-ci. Si nous nous

plaçons dans le cas de la diffusion sans contrainte ($\sigma = 0$). La force thermodynamique $F_{\vec{J}_\gamma}$ devient alors :

$$F_{\vec{J}_\gamma} = -\vec{\nabla}(\mu_\gamma). \quad (2.65)$$

Dans ce cas, nous retrouvons bien le résultat obtenu lors des études thermochimiques de la diffusion libre de contrainte qui aboutissent à une force thermodynamique motrice égale au gradient de potentiel chimique. Dans le paragraphe suivant nous allons essayer d'obtenir l'équation décrivant le flux de matière (on devrait retrouver une formulation proche de la loi de Fick) à partir des équations des forces motrices et de la thermodynamique irréversible linéaire.

2.1.2.2 Equation de Flux à partir de la force thermodynamique motrice liée à la diffusion

Dans cette partie nous nous intéresserons à la diffusion dans le volume, donc nous considérerons les déformations plastiques comme négligeables ($\varepsilon_{ij}^p = 0$), la dissipation devient alors :

$$D_{\delta V} = - \sum_{\gamma} \vec{J}_\gamma \cdot \left\{ \vec{\nabla}(\mu_\gamma + \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma) - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma}{\partial c_\gamma} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma}{c_\gamma} \right) \cdot \vec{\nabla} c_\gamma \right\} \quad (2.66)$$

De plus, si nous utilisons comme définition pour le potentiel chimique, celle donnée par Larché et Cahn :

$$\mu_\gamma(\sigma_{ij}, T, c_\gamma) = \mu_\gamma^c(T, c_\gamma) - \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma, \quad (2.67)$$

où μ_γ^c est le potentiel chimique purement chimique qui ne dépend que de la concentration et de la température, l'équation (2.66) devient :

$$D_{\delta V} = - \sum_{\gamma} \vec{J}_\gamma \cdot \left\{ \vec{\nabla} \mu_\gamma^c - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma}{\partial c_\gamma} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^\gamma}{c_\gamma} \right) \cdot \vec{\nabla} c_\gamma \right\}. \quad (2.68)$$

Nous voyons que le premier gradient de (2.68) ne dépend plus des contraintes et devient purement chimique. La force thermodynamique motrice de la diffusion se

décompose donc en une partie purement chimique et un partie mécano-chimique. Essayons maintenant de retrouver une loi de Fick à partir de l'équation précédente. Pour commencer plaçons nous dans le cas simple d'un système à deux composés (1 et 2). Dans ce cas, la relation de Gibbs-Duhem donne :

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0 \quad (2.69)$$

Puisque pour un déplacement dans l'espace, $d\mu_\gamma = d\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \mu_\gamma$, nous avons aussi :

$$c_1 \vec{\nabla} \mu_1 + c_2 \vec{\nabla} \mu_2 = 0 \quad (2.70)$$

Supposons que la diffusion n'altère pas le volume, nous pouvons alors imposer la condition :

$$\vec{J}_1 v_1 + \vec{J}_2 v_2 = 0 \quad (2.71)$$

avec v_1 et v_2 respectivement les volumes molaires partiels des espèces 1 et 2. Cette équation donne une relation entre les deux flux de matière qui ne sont pas indépendants. La dissipation volumique dans le système pourra donc être écrite sous la forme du produit du flux de matière \vec{J}_1 et de sa force motrice. En injectant les équations (2.70) et (2.71) et en notant que $\vec{\nabla} \mu_\gamma = (\partial \mu_\gamma / \partial c_\gamma) \vec{\nabla} c_\gamma$, nous obtenons :

$$D_{\delta V} = -\vec{J}_1 \cdot \left\{ \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{c_1} \right) + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) - \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{\partial c_2} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) \left(\frac{\partial \mu_2^c}{\partial c_2} \right)^{-1} \right\} \cdot \vec{\nabla} c_1 \quad (2.72)$$

Cette équation (2.72) contient, comme annoncé précédemment, le produit du flux de particule de l'espèce 1, \vec{J}_1 , par la force thermodynamique motrice qui lui correspond,

$$F_{\vec{J}_1} = - \left\{ \left(1 + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{c_1} \right) - \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{\partial c_2} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) \left(\frac{\partial \mu_2^c}{\partial c_2} \right)^{-1} \right\} \cdot \vec{\nabla} c_1. \quad (2.73)$$

Essayons maintenant de relier le flux à la force thermodynamique qui lui est associée. Tout d'abord, près de l'équilibre, les flux et les forces sont liés par des lois linéaires.

Nous avons vu précédemment que la dissipation s'écrivait comme le produit de flux et de forces (ie. équation (2.63)). A l'équilibre, forces et flux s'annulent ($F_{X_i} = 0$ et $\dot{X}_i = 0$). Nous pouvons donc supposer que près de l'équilibre les flux seront des fonctions linéaires des forces. Nous pouvons donc écrire plus généralement :

$$\dot{X}_i = \sum_j L_{ij} F_j \quad (2.74)$$

où L_{ij} sont les coefficients phénoménologiques. Cette relation indique dans ce cas qu'une force comme le gradient de potentiel chimique de l'espèce γ est à l'origine du flux de γ , mais aussi peut provoquer le flux de matière des autres espèces du système. En admettant que nous sommes en régime linéaire, nous pouvons donc écrire la loi linéaire relative au flux de matière \vec{J}_1 :

$$\vec{J}_1 = -L_{11} \left\{ \begin{array}{l} \left(1 + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2}\right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1}\right) - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{c_1}\right) \\ - \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{\partial c_2} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{c_2}\right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1}\right) \left(\frac{\partial \mu_2^c}{\partial c_2}\right)^{-1} \end{array} \right\} \cdot \vec{\nabla} c_1. \quad (2.75)$$

Nous devons maintenant déterminer le coefficient phénoménologique L_{11} . Pour cela, émettons l'hypothèse que nous nous trouvons dans le cas de la diffusion libre de contraintes ($\sigma = 0$). Sous ces conditions, l'équation obtenue peut être comparée à la loi de Fick.

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= -L_{11} \left\{ \left(1 + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2}\right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1}\right) \right\} \cdot \vec{\nabla} c_1 \\ &= -D_1 \vec{\nabla} c_1. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Ceci nous permet donc d'obtenir une valeur pour le coefficient phénoménologique L_{11} :

$$L_{11} = \frac{D_1}{\left(1 + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2}\right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1}\right)} \quad (2.77)$$

Remplaçons L_{11} par sa valeur dans l'équation (2.75), nous obtenons comme équation du flux :

$$\vec{J}_1 = -D_1 \left\{ \frac{1 - \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{c_1} \right) + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{\partial c_2} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) \left(\frac{\partial \mu_2^c}{\partial c_2} \right)^{-1}}{\left(1 + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right)} \right\} \cdot \vec{\nabla} c_1. \quad (2.78)$$

Le flux de matière peut donc s'écrire sous la forme d'une loi de Fick, $\vec{J}_1 = -D'_1 \vec{\nabla} c_1$, où D'_1 est le coefficient de diffusion de l'espèce 1 dépendant des contraintes qui s'écrit donc :

$$D'_1 = D_1 \left\{ 1 - \frac{\left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{c_1} \right) + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \left(\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{\partial c_2} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^2}{c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right) \left(\frac{\partial \mu_2^c}{\partial c_2} \right)^{-1}}{\left(1 + \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} \right)} \right\} \quad (2.79)$$

Pour simplifier les équations précédentes, émettons l'hypothèse que nous sommes dans le cas d'une solution diluée, c'est-à-dire que l'espèce 1 diffuse dans une matrice constituée de l'espèce 2. Dans le cas d'une solution diluée idéale, rappelons la définition du potentiel chimique :

$$\mu_\gamma^c = \mu_\gamma^0 + RT \ln(x_\gamma) \quad (2.80)$$

où x_γ est la fraction molaire de l'espèce γ et μ_γ^0 son potentiel chimique standard. Dans le cas nous avons $x_1 = c_1/(c_1 + c_2) \simeq c_1/c_2$ car $c_1 \ll c_2$, ce qui nous permet de réécrire l'équation (2.79) :

$$D'_1 = D_1 \left\{ 1 - \frac{\eta_{ij}^1 c_1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij}}{c_1} \right) \right\}. \quad (2.81)$$

nous constatons donc que le coefficient dépendant des contraintes D'_1 peut être séparé en deux composantes, la première est le coefficient de diffusion simple sans contraintes et la deuxième est une partie dépendant des contraintes et de

la composition. Si la contrainte est positive, ainsi que sa dérivée, elle aura pour influence de diminuer le coefficient de diffusion et inversement pour les contraintes négatives.

Discussion :

Dans ce développement, nous avons uniquement considéré la diffusion et les déformations du réseau dues à celles-ci, les autres déformations étant considérées comme nulles ($\varepsilon_{ij}^p = 0$). Regardons l'équation (2.74), si nous voulions ajouter une autre déformation plastique (ε_{ij}^p), cela engendrerait un terme supplémentaire dans l'équation de flux qui dépendrait de la force thermodynamique motrice de la déformation plastique, la contrainte σ . Nous pourrions alors écrire les équations des flux de matière et de déformation sous la forme :

$$\begin{cases} \vec{J}_i = \sum_{j=1}^{\gamma} L_{ij} F_{\vec{J}_j} + L_{iq} F_{\varepsilon_{ij}^p} \\ \dot{\varepsilon}_{ij}^p = \sum_{i=1}^{\gamma} L_{qi} F_{\vec{J}_i} + L_{qq} F_{\varepsilon_{ij}^p} \end{cases} \quad (2.82)$$

où L_{qq} et L_{iq} sont les coefficients phénoménologiques relatifs à la déformation plastique et définis par le type de déformation plastique qui rentre en jeu. Néanmoins, les équations (2.82) ne sont pas valables dans de nombreux cas, qui dépendront du type de la déformation appliquée. En effet, tous les processus irréversibles ne peuvent être couplés entre eux. Selon le principe de symétrie énoncé par P. Curie :

Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance.

Ce principe permet donc d'exclure certains couplages entre flux et forces, comme l'a prouvé Prigogine : nous ne pouvons coupler uniquement des processus irréversibles

de même ordre tensoriel. ainsi, une force thermodynamique représentée par un scalaire, ne pourra provoquer un courant dans l'espace, phénomène associé à un vecteur. Par exemple pour un système avec transport de chaleur et réaction chimique, la force associée à la réaction chimique (l'affinité chimique) est un scalaire qui ne pourra engendrer de courant de chaleur orienté : une cause scalaire ne peut produire un effet vectoriel. Donc de façon générale, nous ne pouvons coupler que des processus irréversibles de même symétrie (scalaires, vecteurs ou tenseurs d'ordres plus élevé). Ainsi, si nous voulons coupler la déformation plastique au flux de matière, il faut que la déformation plastique puisse se simplifier en perdant des degrés de liberté, ceci afin d'avoir la même symétrie que le flux de matière (c'est ce que nous avons réalisé avec la déformation chimique). Sinon nous aurons donc d'après le principe de symétrie $L_{iq} = 0$. De même à partir des relations de réciprocity d'Onsager nous avons aussi $L_{iq} = 0$. Les deux processus seront alors purement découplés.

2.1.3 La partie interfaciale de la dissipation : vers une loi de Stefan incluant les contraintes.

Exploitions maintenant la deuxième intégrale de l'équation (2.55). Cette intégrale traduit tous les phénomènes qui peuvent se produire à l'interface Σ du système, nous pouvons donc espérer extraire de celle-ci une équation traduisant le déplacement de Σ . Cette dissipation interfaciale s'écrit :

$$D_{\Sigma} = - \int_{\Sigma} \left\{ \begin{array}{l} \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^{inel}] \vec{w} \cdot \vec{n} + \sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} \\ - \left(\sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) \vec{w} \cdot \vec{n} + A \dot{\xi} \end{array} \right\} d\Sigma \quad (2.83)$$

Observons l'équation (2.83), nous pouvons discerner deux variables flux qui sont la vitesse de réaction $\dot{\xi}$ et la vitesse normale de l'interface $\omega = \vec{w} \cdot \vec{n}$. Néanmoins, nous n'obtenons pas deux produits flux force bien distincts, car nous avons le terme

$[\mu \vec{J}] \cdot \vec{n}$ qui n'est pas explicité en fonction de ces deux forces. Une des questions en suspens est la suivante : " Est-ce que ces deux variables sont indépendantes ou bien peut-on regrouper ces deux variables en une seule et unique ?".

Nous pouvons supposer que ces deux variables sont indépendantes, mais néanmoins ces deux processus pourront être couplés car ils sont de même symétrie, leurs forces seront des scalaires. Certes la réaction d'oxydation influence directement la vitesse de l'interface vu que c'est la transformation du métal en oxyde qui caractérise la position de celle-ci. Mais le couplage s'opère par la valeur des coefficients phénoménologiques entre les différentes forces. Le problème est maintenant de pouvoir décomposer le produit entre le flux de matière et le potentiel chimique afin de faire apparaître les deux variables flux.

Devant le manque de données (potentiels chimiques, forme du flux à l'interface, ...) que nous possédions nous n'avons pas encore pu décomposer ce terme. Dans le but d'obtenir une équation dirigeant la vitesse de l'interface, nous avons donc été contraints de simplifier ce développement en émettant quelques hypothèses limitatives.

Tout d'abord considérons un élément de volume infinitésimal $\delta\Sigma$ contenant l'interface Σ . Nous pouvons alors écrire la dissipation de l'interface sous sa forme locale :

$$D_{\delta\Sigma} = - \left\{ \begin{array}{l} \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^{inel}] \omega + \sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} \\ - \left(\sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma}^-}^{c_{\gamma}^+} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} \right) \omega + A \dot{\xi} \end{array} \right\} \quad (2.84)$$

De plus, considérons que le système est *localement* proche de l'équilibre (hypothèse de l'équilibre local). Nous pouvons alors admettre que, vu que la valeur de la dissipation $D_{\delta\Sigma}$ est proche de 0, nous allons la négliger ($D_{\delta\Sigma} = 0$). Ceci nous permet alors d'obtenir une équation pour la vitesse de l'interface en fonction des différents

paramètres du système.

$$\omega = \frac{\sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n} + A \dot{\xi}}{\sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma} - \langle \sigma_{ij} \rangle [\varepsilon_{ij}^{inel}]} \quad (2.85)$$

En observant l'équation (2.85), nous remarquons qu'elle intègre de nombreux paramètres qui étaient jusqu'alors inexistantes dans l'équation de Stefan (tels que la contrainte, la réaction chimique). Néanmoins, il est possible de nous opposer que, du fait de nos approximations, l'équation 2.85 n'a aucune correspondance avec l'équation Stefan. Pour vérifier cela essayons de retrouver la loi de Stefan en simplifiant l'équation (2.85) avec quelques hypothèses. Tout d'abord négligeons la réaction, que nous considérons être quasi-équilibre, et donc admettons que l'affinité est nulle. Ensuite, négligeons l'effet des contraintes dans le processus d'oxydation ($\sigma = 0$), l'équation (2.85) devient alors :

$$\omega = \frac{\sum_{\gamma} [\mu_{\gamma} \vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n}}{\sum_{\gamma} \int_{c_{\gamma-}}^{c_{\gamma+}} \mu_{\gamma} dc_{\gamma}} \quad (2.86)$$

Nous remarquons que cette équation (2.86) se rapproche de celle de Stefan. Enfin, si nous considérons que les potentiels chimiques des espèces diffusantes sont continus à l'interface, c'est à dire $\mu_{\gamma+} = \mu_{\gamma-} = \mu_{\gamma}$, nous pouvons extraire le potentiel chimique du terme de saut ; l'intégrale selon c devient alors $\mu[c]$. Dans ces conditions, l'équation (2.86) se simplifie et devient l'équation de Stéfán :

$$\omega = \sum_{\gamma} \frac{[\vec{J}_{\gamma}] \cdot \vec{n}}{[c_{\gamma}]} \quad (2.87)$$

L'équation (2.85) que nous avons obtenue, représente bien une loi de Stéfán plus "complète" qui tient compte à la fois des contraintes mécaniques et des réactions chimiques dans un système contenant une interface mobile.

2.2 Résolution numérique des équations.

Analysons maintenant, l'influence des nouvelles équations obtenues. Pour cela essayons de les résoudre numériquement en les appliquant à deux cas :

- la diffusion de l'oxygène dans un métal,
- l'oxydation de ce même métal.

Dans ces deux exemples, nous utiliserons comme métal le Zirconium, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus aux études antérieures de J. Favergeon et I. Desvignes. Comme eux, nous utiliserons la méthode des éléments finis pour résoudre notre système d'équations aux dérivées partielles. Pour ce faire, le logiciel CASTEM a été exploité. Ce logiciel d'éléments finis a pour avantage d'être plus "*ouvert*" que la plupart des autres logiciels commerciaux. L'utilisateur peut dans la plupart des cas développer ses propres outils. En ce qui concerne les couplages, CASTEM permet de réaliser par défaut, des calculs thermomécaniques et de thermo-diffusion. Aucune procédure n'a été développée à l'origine pour résoudre les équations de diffusion de matière que nous avons obtenues. Pour y parvenir, nous avons donc dû faire une analogie entre les différents coefficients de celles-ci et ceux de l'équation permettant de résoudre les problèmes de thermo-diffusion (effet Soret) qui a pour forme :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c_v - D_{S_T c_v}\vec{\nabla}T_T \quad (2.88)$$

avec D le coefficient de diffusion, c_v la composition de l'espèce diffusante, T_T la température et S_T le coefficient de Soret.

2.2.1 Application à la diffusion de l'oxygène dans un métal

Dans un premier temps nous allons analyser les différences que va apporter l'utilisation de la nouvelle équation de flux pour modéliser la diffusion de l'oxygène dans un métal, par rapport à l'équation de Fick (2.89)

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c \quad (2.89)$$

et celle modifiée en utilisant un flux dépendant des contraintes via le potentiel chimique de Larché (i.e. [Favergeon 01]) :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c + \frac{Dc}{RT}\vec{\nabla}(\eta_{ij}\sigma_{ij}) \quad (2.90)$$

Pour traiter la diffusion de l'oxygène dans le métal et connaître sa concentration en tous points du métal, nous devons résoudre l'équation de diffusion (deuxième loi de Fick) ayant pour inconnue la concentration c et l'équation d'équilibre mécanique local dont les inconnues sont les déplacements dans les trois directions de l'espace. Le système d'équations que nous traiterons revient donc à :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \\ \text{div}(\sigma_{ij}) = 0 \end{cases} \quad (2.91)$$

2.2.2 Choix du système à modéliser

Tout d'abord nous devons commencer par choisir sur quel type de système nous allons travailler et en définir les caractéristiques (forme, propriétés physiques, ...). Nous allons donc, pour simplifier les calculs, travailler sur un système parallélépipédique schématisant le métal. Sur une des faces du système un flux d'oxygène arrive avec une direction perpendiculaire à la surface. Comme nous pouvons le constater sur la figure (2.4), l'oxygène ne diffuse que dans la direction O_Z , et seule la composante J_Z du flux n'est pas nulle. Ensuite, pour la résolution des équations par éléments finis, le système est découpé en plusieurs éléments rectangulaires d'épaisseur Δz comme le montre la figure (2.4). Le découpage se fait uniquement dans la direction de diffusion, car c'est la seule qui présente un gradient de concentration.

Les solutions des équations sont donc approchées aux noeuds (ici les sommets des rectangles) de chaque élément et peuvent être interpolées sur le reste du système. De plus, pour que nos résultats soient des équations continues sur le système il nous

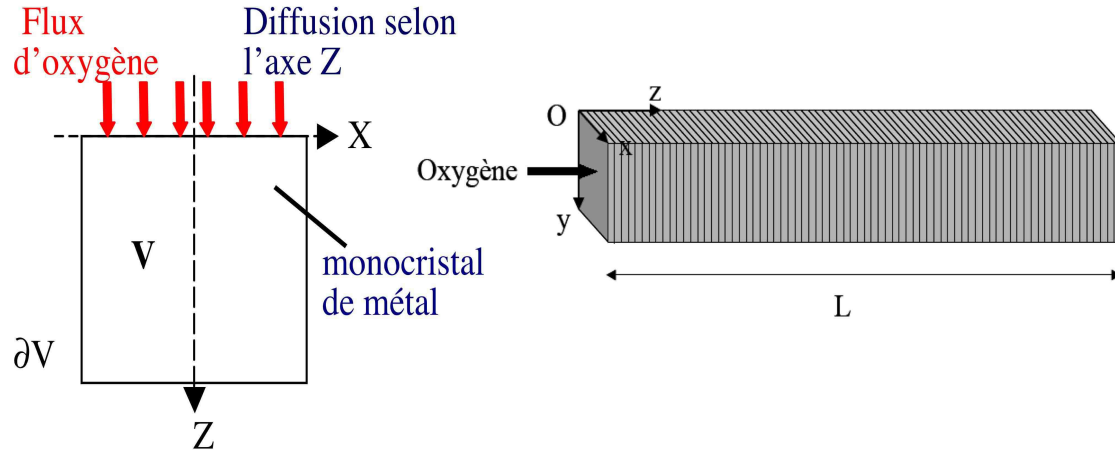


Figure 2.4: Description du système reproduisant le diffusion de l'oxygène dans le métal et son implémentation en éléments finis dans le code CASTEM.

faut choisir un pas d'espace (Δz) suffisamment petit. En ce qui concerne la longueur de l'échantillon L deux critères vont déterminer quelle sera la valeur optimale. Tout d'abord, nous voulons que le système ait le plus petit nombre de degrés de liberté possible, ceci afin de minimiser le temps de calcul et la taille mémoire du programme ; cette condition implique donc que L soit le plus petit possible. De plus, si le système est semi-infini dans la direction de diffusion, ceci implique que la longueur du système doit être suffisamment grande pour que son extrémité reste avec une concentration en oxygène nulle et à l'équilibre mécanique. Nous choisirons donc comme compromis, une longueur L de $0.5 \mu\text{m}$.

Maintenant que nous avons décrit le système nous devons encore répondre, pour pouvoir exécuter les calculs, aux questions suivantes :

- Quel type de formulation va-t-on utiliser dans le système ?
- Quelles sont les propriétés physiques du matériau ?
- Quelles sont les conditions aux limites et initiales auxquelles il sera soumis ?

Le calcul étant un calcul couplé de diffusion et de mécanique, nous sommes obligés d'utiliser à la fois les formulations propres à la mécanique et celles liées à la diffusion de chaleur. Chacune de ces formulations nécessite des données propres au matériau étudié. Pour la mécanique nous avons besoin de la valeur des constantes élastiques qui caractérisent le matériau et sa réponse aux diverses sollicitations. Pour la diffusion, il nous faut connaître le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal.

2.2.2.1 Les données

Pour pouvoir comparer les résultats que nous avons obtenus à ceux des études précédentes réalisées par J. Favergeon et I. Desvignes, nous avons sélectionné les mêmes paramètres de départ. Tout d'abord le matériau qui a été choisi est le zirconium, et la température des simulations 873 K.

Le tenseur des constantes élastiques

De nombreuses études expérimentales ont été entreprises sur les propriétés mécaniques du zirconium pur [Favergeon 01]. Dans nos simulations nous avons décidé d'utiliser le tenseur de compliance déterminé par Fischer à l'aide de mesures de propagation d'ondes ultrasonores [Fischer 64]. Ces travaux ont montré une variation linéaire des composantes de ce tenseur en fonction de la température. A la température choisie pour les calculs (873 K), le tenseur de raideur a pour valeur :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 117 & 82 & 66 & 0 & 0 & 0 \\ 82 & 117 & 66 & 0 & 0 & 0 \\ 66 & 66 & 146 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 24 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 17 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 17 \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

Les différentes composantes du tenseur sont exprimées en gigapascal.

Le coefficient d'expansion chimique

Nous avons choisi d'utiliser une valeur constante du coefficient d'expansion chimique, $\eta_{ij} = \eta\delta_{ij}$ avec δ_{ij} le symbole de Kronecker. Sa valeur a été obtenue à l'aide des travaux de Boisot et al. [Boisot 69] sur l'évolution des paramètres de maille du zirconium en fonction de sa composition en oxygène. Pour le calculer, nous avons choisi d'utiliser une approximation linéaire qui certes ne reflète pas complètement la réalité, mais permet une estimation de la déformation chimique subie par le métal. La valeur moyenne utilisée dans nos simulations est $\eta = 0,15$, elle est obtenue à partir de courbes où la concentration est exprimée en pourcentage atomique d'oxygène. Or, dans nos calculs la concentration est exprimée en kg.m^{-3} donc pour être cohérent avec les unités utilisées et obtenir des données utilisables dans nos simulations nous devons diviser la valeur de η par la masse volumique du métal pur ($\rho_0^{\text{Zr}} = 6506 \text{ kg.m}^{-3}$).

Les autres données

Nous avons maintenant défini les caractéristiques mécaniques du matériau, mais nous réalisons ici un calcul où la mécanique et la diffusion sont couplées. Donc pour pouvoir résoudre l'équation de diffusion nous sommes obligés de fournir au logiciel la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium. Comme pour le tenseur de compliance, de nombreuses valeurs expérimentales de ce coefficient sont disponibles dans la littérature [Debuigne 65, Debuigne 66, Parise 96]. La valeur que nous avons retenue est issue de la loi proposée par Parise [Parise 96]. Pour une température de 873 K, nous obtenons la valeur suivante :

$$D = 9,37.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Les valeurs de la masse volumique et de la masse molaire du zirconium pur (qui est

l'état de référence) sont respectivement :

$$\rho_0^{zr} = 6506 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$M_0^{zr} = 91.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

2.2.2.2 Les conditions aux limites et initiales

Afin de résoudre les équations aux dérivées partielles caractérisant le problème, nous avons besoin de définir les conditions aux limites et les conditions initiales du système.

Conditions initiales

La résolution des équations aux dérivées partielles nécessite deux types de conditions initiales, l'une liée à la quantité d'oxygène qui pénètre dans l'échantillon, et l'autre liée aux contraintes dans le système. Tout d'abord nous devons connaître la composition initiale en oxygène au départ ($c(z, t)$). Pour cela nous admettrons que nous commençons nos simulations avec du métal pur, donc la concentration en oxygène à l'intérieur de celui-ci sera nulle ($c(z, 0) = 0$).

Ensuite, nous devons savoir quelle est la quantité d'oxygène qui rentre par l'interface métal-gaz. Pour l'imposer nous avons deux possibilités :

- imposer la valeur de la concentration en oxygène sur cette surface ($c(0, t)$).
- imposer la valeur du flux d'oxygène arrivant sur cette surface.

Si nous imposons la concentration, celle-ci devra suivre une loi empirique dépendant du temps. Par exemple la loi proposée par Crank dans son étude de la diffusion de matière, s'écrit :

$$c(0, t) = c_{sat}(1 - e^{-\beta t}) \tag{2.93}$$

où :

- c_{sat} est la concentration de saturation du métal.

- β (en s^{-1}) est un paramètre positif influençant la vitesse du processus. Ce paramètre est représentatif du rapport entre quantité d'oxygène adsorbée en surface et quantité diffusant dans le métal.

La deuxième possibilité est donc d'imposer la valeur du flux arrivant sur la surface de l'échantillon. C'est cette condition que nous avons décidé de choisir, car celle-ci permet d'envisager une représentation plus réaliste des conditions expérimentales comme les conditions de pression et de température. Néanmoins, l'obtention d'une loi d'évolution du flux d'entrée de l'oxygène est une chose peu aisée. En effet aux conditions dans lesquelles nous effectuons les simulations d'oxydation (température de 873 K et pression d'oxygène de 20mbar), les différentes données ne sont pas observables expérimentalement (l'oxydation débute instantanément). Pour cette raison, nous avons choisi d'imposer une valeur constante de ce flux au niveau de la surface libre métal-gaz. Ceci permet d'obtenir une augmentation progressive de la concentration en oxygène au niveau de cette surface. Ce flux est imposé jusqu'à ce que la concentration atteigne la valeur de saturation du zirconium α , 464 kg.m^{-3} [Boisot 69]. Ensuite, cette valeur de la concentration est maintenue, ce qui correspond à une situation d'équilibre à l'interface métal-gaz. Pour déterminer la valeur de ce flux, il faut tenir compte à la fois du découpage du système et des propriétés du matériau utilisé. Il faut qu'il y ait une adéquation entre la valeur de ce flux et celle du pas d'espace Δz , ceci afin d'éviter l'obtention de solutions aberrantes ($c < 0$) qui peuvent survenir lorsque la saturation en oxygène est trop rapide, l'oxygène ne pouvant pas traverser l'élément assez rapidement par diffusion. Nous utiliserons donc comme valeur de flux, $J_{\text{oxygène}}^0 = 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ qui satisfait nos conditions et fut utilisée par J. Favergeon dans de précédents travaux.

La dernière condition initiale est de considérer que le système ne présente pas de contraintes mécaniques au départ ($t = 0$).

Conditions aux limites

Comme nous l'avons défini précédemment, les simulations portent sur un petit élément de matière prélevé dans une pièce de métal ayant les mêmes caractéristiques. En réalité, cet élément que nous considérons comme notre échantillon est baigné dans la matière environnante et subit donc l'influence du continuum qui l'entoure. Pour décrire cet environnement, la configuration idéale serait d'implémenter des conditions aux limites périodiques dans les directions x et y pour nos inconnues que sont la concentration en oxygène (c) et ses déplacements dans les trois directions de l'espace. Pour la concentration, ce n'est pas un problème car l'oxygène diffuse uniquement selon la direction z , donc les gradients de concentration se limitent à la direction z . Par contre pour les déplacements, la difficulté d'implémentation des relations de périodicité dans CASTEM nous a contraint à reprendre la technique employée par J. Favergeon, qui consiste à bloquer les déplacements selon x et selon y sur les plan $(x; z)$ et $(y; z)$. Par continuité, la surface par laquelle entre l'oxygène (interface métal-gaz), est également bloquée en déplacement selon les directions x et y . En revanche, il s'agit d'une surface libre; elle peut donc se déplacer librement selon la direction z comme tout autres éléments des surfaces précédemment bloquées. Enfin, pour empêcher un mouvement global de la structure et que CASTEM puisse résoudre le système d'équations, il est nécessaire d'avoir au moins un point dont les déplacements sont bloqués selon les trois directions de l'espace. Cette condition est appliquée à la face du maillage qui est opposée à l'interface métal-gaz. Puisque la longueur L du maillage dans la direction Oz est telle que les conditions semi-infinies sont respectées, ce blocage n'aura aucune incidence sur les déplacements résultant de la dissolution d'oxygène car la concentration en oxygène y est nulle.

2.2.2.3 Résultats des simulations numériques

Différentes simulations numériques ont été effectuées en implémentant les différentes loi de flux, (la loi de Fick, la loi Fick modifiée avec le potentiel de Larché et l'expression du flux donné par l'équation (2.78)) ceci afin de comparer les apports des contraintes mécaniques dans les différents cas. Ceci nous a donc permis d'obtenir les profils de concentration en oxygène et de contraintes mécaniques dans le métal (ici du zirconium). Lors de nos simulations la concentration en oxygène à l'interface gaz-métal ($z = 0$) est amenée progressivement à sa valeur de saturation (464 kg.m^{-3}). A cette valeur de saturation, atteinte pour un temps t_{sat} , nous observons les différents profils présentés figure (2.5).

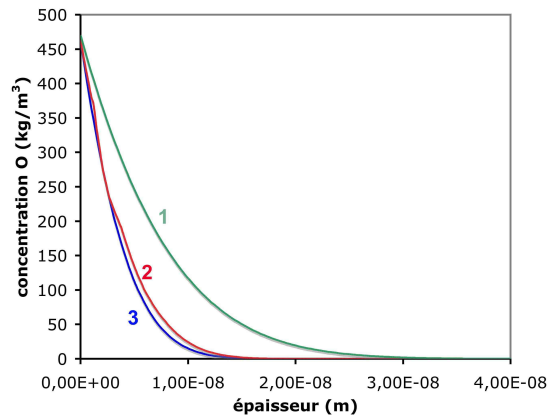


Figure 2.5: Courbes représentant les profils de concentration en oxygène dans le métal pour les différentes équations. 1) loi de Fick. 2) loi de Fick modifiée avec le potentiel de Larché. 3) équation (2.78).

Selon l'équation de flux utilisée, nous constatons que les profils de diffusion ont une allure similaire mais diffèrent par leurs amplitudes. Plus précisément, la loi de Fick se démarque des deux autres équations qui possèdent des profils relativement semblables. Ceci n'est pas choquant, regardons les deux équations (2.90) et (2.78), nous pouvons voir qu'elles ne diffèrent que très faiblement, ce qui se ressent

clairement en regardant les courbes. Avec les deux équations tenant compte des contraintes, il apparaît que l'oxygène pénètre moins profondément dans le métal. Les contraintes formées lors de la diffusion de l'oxygène gênent cette diffusion. Les premiers atomes d'oxygène entrant dans le métal dilatent légèrement son réseau, créant ainsi un champ de contrainte qui défavorise l'entrée de nouveaux atomes d'oxygène dans le système.

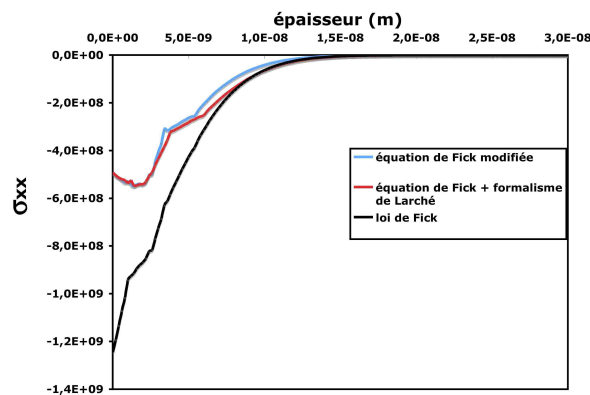


Figure 2.6: Courbes représentant les profils de la contrainte σ_{xx} dans le métal pour les différentes équations. 1) loi de Fick. 2) loi de Fick modifiée avec le potentiel de Larché. 3) équation (2.78).

Regardons maintenant la courbe (2.6), qui représente la distribution de contraintes dans le métal, pour les trois équations de flux. Nous observons que la loi de Fick donne des contraintes beaucoup plus importantes que les deux autres. Nous pouvons penser que ceci est en désaccord avec ce que nous venons de dire ci-dessus : les contraintes freinent la diffusion. Mais dans ce cas, il est important de remarquer que dans les deux équations (loi de Fick et Larché, l'équation (2.78)) la diffusion et la mécanique sont couplées (elles dépendent l'une de l'autre), tandis que pour la loi de Fick les deux processus sont découplés. Avec la loi de Fick, les contraintes sont calculées, à partir du profil de concentration obtenu, à la fin du calcul, par la loi de

Hooke (équation (B.1))

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3), \quad (2.94)$$

en utilisant comme déformations uniquement la déformation chimique (équation (2.58)). Donc dans ce cas plus la concentration en oxygène sera importante dans le métal plus les contraintes le seront aussi. Tandis que pour les deux autres, les contraintes sont calculées à chaque pas de calcul et réinjectés dans les équations de flux. Ceci se ressent lorsque nous observons les courbes de contraintes, nous constatons que celle obtenue avec la loi de Fick conduit à des contraintes beaucoup plus importantes que les deux autres. La valeur de contrainte obtenue avec la loi de Fick est très importante et sort de la limite élastique du métal (450 MPa). Pour les deux autres équations nous restons dans des ordres de grandeurs plus raisonnables pour la diffusion (quelques centaines de MPa), nous dépassons très légèrement la limite élastique du métal et uniquement sur une courte épaisseur proche de la surface. Nous pouvons donc conclure que la prise en compte des contraintes dans les équations de diffusion modifie considérablement le profil de concentration en oxygène. par contre l'utilisation de l'équation (2.78) ne conduit pas à une courbe très différente de celle obtenue avec une loi de Fick modifiée avec le potentiel chimique dépendant des contraintes donnée par Larché. Nous pouvons néanmoins supposer que cette différence s'accroîtrait en prolongeant la diffusion d'oxygène après la saturation.

2.2.3 Influence de la nouvelle équation de vitesse : application à l'oxydation d'un métal

Dans le paragraphe précédent nous avons regardé l'influence de la loi de flux obtenue dans le paragraphe (2.1.2.2) sur la dissolution de l'oxygène dans un métal. Maintenant nous allons regarder comment l'équation caractérisant la vitesse de déplacement de l'interface déterminée au paragraphe (2.1.3) va influencer les

cinétiques d'oxydation que nous allons simuler.

2.2.3.1 Système étudié

Le système métal-oxyde que nous allons simuler sera basé sur le système utilisé précédemment pour le métal. Il s'agit d'un système plan comme le montre la figure (2.7).

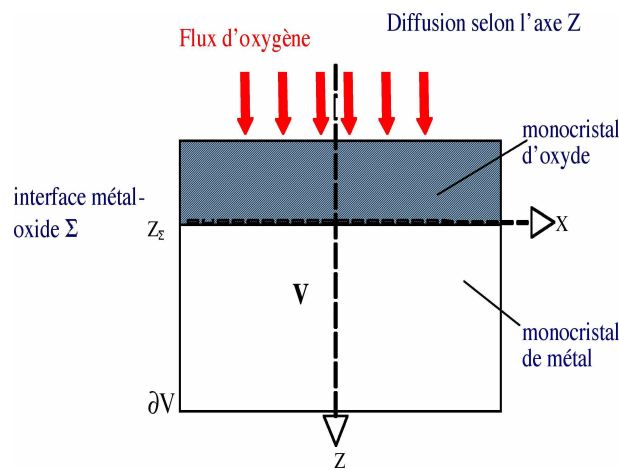


Figure 2.7: Description du système métal-oxyde simulé.

Le système est composé d'une couche de métal monocristalline surmontée d'une couche d'oxyde elle-même monocristalline. Comme précédemment, nous supposons que l'oxygène diffuse uniquement selon l'axe z sur une seule face du métal, ceci implique que l'oxyde croît uniquement selon la direction z . L'interface Σ séparant le métal et l'oxyde est considérée comme parfaite, elle est plane et reste toujours parallèle au plan (xOy) . Elle se situe à la position z_Σ et se déplace selon l'axe z . Dans ce modèle l'oxyde et le métal sont supposés homogènes et ont un comportement élasto-chimique isotrope pour l'oxyde et élasto-chimique anisotrope pour le métal.

Caractéristique du système composite métal-oxyde

Pour le métal nous garderons les mêmes caractéristiques que celles données dans le paragraphe précédent et pour l'oxyde nous reprendrons les caractéristiques utilisés lors des études précédentes [Desvignes 99, Favergeon 01]. Tout d'abord nous allons définir la déformation totale de l'oxyde. Comme pour le métal elle est composée d'une partie élastique et d'une partie chimique, auxquelles nous ajoutons une partie liée à la transformation du métal en oxyde.

$$\varepsilon_{ij}^{tot\ ox} = \varepsilon_{ij}^e\ ox + \varepsilon_{ij}^{ch\ ox} + \varepsilon_{ij}^{trans\ ox} \quad (2.95)$$

avec :

- * $\varepsilon_{ij}^{tot\ ox}$ la déformation totale dans la couche d'oxyde
- * $\varepsilon_{ij}^e\ ox$ la déformation élastique
- * $\varepsilon_{ij}^{ch\ ox}$ la déformation chimique
- * $\varepsilon_{ij}^{trans\ ox}$ la déformation de transformation qui inclue à la fois le changement de volume du matériau du à la transformation et les déformations d'épitaxie relatives au raccordement des deux réseaux.

En toute rigueur, nous devrions aussi ajouter de la déformation plastique, mais comme pour le métal, nous nous sommes limité dans un premier temps à un modèle élastique. Nous pouvons constater que nous avons choisi de placer la totalité de la déformation de transformation dans l'oxyde. Donc dans le système c'est l'oxyde qui s'adapte au métal et non l'inverse, ceci semble réaliste dans ce cas puisque l'épaisseur de la couche d'oxyde est très faible vis-à-vis de celle du métal que nous considérons semi-infinie.

Pour réaliser nos calculs nous avons besoin de connaître les propriétés mécaniques de l'oxyde c'est-à-dire la valeur de son tenseur de compliance. Dans un solide homogène et isotrope le tenseur de compliance C_{ij} s'écrit en fonction des coefficients

de Lamé λ et μ :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.96)$$

Pour en calculer les composantes, nous pouvons introduire le module d'Young E et le coefficient de poisson ν que nous pouvons déterminer facilement expérimentalement et qui sont reliés aux coefficients de Lamé par les relations suivantes :

$$\frac{1}{E} = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \quad (2.97)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2\lambda + \mu} \quad (2.98)$$

Nous utiliserons les valeurs du module d'Young et du coefficient de Poisson donnés par I. Desvignes [Desvignes 99].

$$E = 119,65 \text{ GPa}$$

$$\nu = 0,31$$

De plus, lorsque l'échantillon se transforme en oxyde il subit une augmentation de volume molaire de 54% dans la direction d'avancée du front d'oxydation comme l'a montré M. Parise. Dans ce cas cette déformation se produit donc dans la direction z . Pour tenir compte de cette augmentation (qui correspond à une partie de la déformation de transformation), nous choisissons de multiplier la longueur δz d'un élément par 1,5 lorsqu'il est transformé en oxyde.

La valeur du coefficient d'expansion chimique que nous avons utilisée, est celle donnée par Tomaszewski [Tomaszewski 95].

$$\eta^{ox} = 0,02$$

Comme pour le métal pour avoir la bonne valeur de η , il nous faut diviser cette valeur par la masse volumique de la zircone monoclinique ρ_0^{ox} .

$$\rho_0^{ox} = 5560 \text{ kg.m}^{-3}$$

De plus, il faut aussi préciser que contrairement à ce que nous avons fait dans le métal, la déformation chimique ne se calcule pas à partir de la concentration en oxygène dans l'oxyde, mais à partir de l'écart à la stœchiométrie de la concentration en oxygène dans la zircone. Les concentrations en oxygène dans la couche d'oxyde sont supposés constantes aux deux interfaces, et sont égales à $c_{z=0}^{ox} = 2277 \text{ kg.m}^{-3}$ à l'interface gaz-oxyde et $c_{z=z_\Sigma}^{ox} = 2242 \text{ kg.m}^{-3}$ à l'interface oxyde-métal. Entre ces deux valeurs nous supposons que la variation de la concentration en oxygène est linéaire.

Nous devons aussi déterminer la valeur du flux d'oxygène arrivant à l'interface oxyde-métal qui intervient dans le calcul de la vitesse de l'interface, pour cela nous avons besoin du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Sa valeur calculée à 873 K à partir de la relation proposée par Debuigne [Debuigne 66] est :

$$D^{ox} = 4,93.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Conditions aux limites

Les conditions aux limites utilisées pour le système métal/oxyde sont les mêmes que celles utilisées pour le métal et décrites dans le paragraphe (2.2.2.2).

2.2.3.2 Mise en œuvre numérique de l'oxydation

Nous allons maintenant expliciter la stratégie utilisée pour modéliser le processus d'oxydation. Tout d'abord nous partons du métal pur dans lequel est dissout de l'oxygène jusqu'à la saturation. La saturation en oxygène est atteinte mais seulement

sur le bord de l'élément (pas forcément dans tout l'élément), il ne serait donc pas correct de transformer entièrement l'élément de métal en oxyde. C'est ici qu'entre en jeu la loi de vitesse, elle va nous permettre de déterminer au bout de quel temps la transformation de l'intégralité d'un élément pourra être effective. La technique utilisée pour calculer le temps au bout duquel nous devons transformer l'élément métallique en oxyde est la suivante :

1. Tout d'abord le bord de l'élément est saturé au bout du temps Δt^{sat} , mais tout l'élément n'est pas saturé en oxygène, donc la dissolution se poursuit en maintenant la concentration en oxygène au bord de l'élément à la valeur c^{sat} .
2. A chaque itération réalisée après l'obtention de la saturation, nous calculons le temps écoulé depuis que l'élément précédent a été transformé. Ceci nous permet de déterminer la vitesse que posséderait l'interface si celle-ci se trouvait à l'extrémité du prochain élément. Elle peut s'écrire :

$$v = \frac{\Delta z}{\Delta t^{sat} + k\Delta t} \quad (2.99)$$

où k est le nombre d'itérations réalisées après la saturation et Δt le pas de temps de la simulation.

3. Ensuite, nous comparons cette valeur à celle obtenue en utilisant l'équation de vitesse (Stéfan ou l'équation (2.86)). Si ces deux vitesses sont égales, cela signifie que le temps nécessaire pour transformer l'élément de métal en oxyde est atteint. En pratique dans nos simulations, nous tolérons un écart de 1 % entre les valeurs des deux vitesses.
4. Lorsqu'un élément est transformé en oxyde, nous ajoutons un nouvel élément à l'autre extrémité du métal afin qu'il ait une longueur constante L et que la condition du métal semi-infini reste vérifiée.

Les différentes opérations (1, 2, 3, 4) sont renouvelées pour chaque nouvel élément métallique à transformer.

2.2.3.3 Résultats des simulations numériques

Tout d'abord nous avons commencé par réaliser des simulations numériques pour comparer l'influence de l'équation gérant la vitesse de l'interface sur les cinétiques d'oxydation. Comme le montre la figure (1.1) du paragraphe (1.1), les cinétiques expérimentales d'oxydation de deux alliages de zirconium peuvent présenter divers régimes qui dépendent des propriétés du système oxydé. La figure (2.8) répertorie les différentes cinétiques obtenues par simulation des différentes lois de flux et d'évolution de l'interface. Nous avons testé trois cas :

- La loi de Fick et la loi de Stefan.
- La loi de Fick modifiée incluant les contraintes et la loi de Stefan.
- La loi de Fick modifiée incluant les contraintes et l'équation (2.86) pour décrire l'évolution de l'interface métal/oxyde.

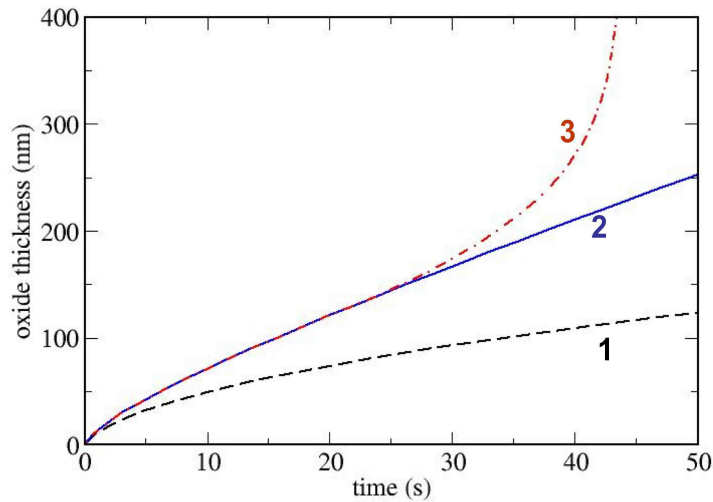


Figure 2.8: Courbes représentant les cinétiques d'oxydation pour les différentes équations. 1) loi de Fick et loi de Stefan. 2) loi de Fick modifiée et loi de Stefan. 3) loi de Fick modifiée et équation (2.86).

Comme précédemment pour la diffusion dans le métal, nous constatons que dans la première simulation (Fick plus Stefan), les processus de diffusion et d'avancement de l'interfaces sont purement découplés des contraintes mécaniques. Dans ce cas les contraintes sont considérées comme des conséquences de l'oxydation et n'interfèrent jamais dans les deux processus précédemment cités. La figure (2.8) montre que si nous utilisons une loi de Fick nous obtenons une courbe de type parabolique, chose bien connue, mais qui ne décrit pas de façon réaliste les courbes expérimentales (cf. figure (1.1)). Avec une loi de Fick tenant compte des contraintes nous obtenons une courbe puissance avec des coefficients variables au cours du temps, néanmoins nous restons toujours dans un régime pseudo-parabolique et il est impossible d'obtenir les autres régimes observés expérimentalement. Ceci est résolu, avec l'utilisation de l'équation gérant la vitesse de l'interface (équation (2.86)). Observons la figure (2.8), et constatons que nous obtenons différents types de régimes cinétiques, ce qui doit permettre de mieux traduire la réalité expérimentale. Nous voyons donc que les contraintes ont une influence non négligeable dans le processus d'oxydation, aussi bien lors de la diffusion de matière que pour caractériser la vitesse de l'interface métal/oxyde.

Pour mieux comprendre ce qui se produit à l'interface métal/oxyde, nous avons répertorié dans la figure (2.9) les profils de contraintes à cette interface en fonction du temps et ce pour les trois cas traités précédemment. Comme pour la diffusion de l'oxygène dans le métal, le fait de considérer uniquement les contraintes comme des conséquences, conduit à des valeurs pour celles-ci peu réalistes : elles sont beaucoup trop élevées par rapport à celles observées expérimentalement (entre 1 et 2 GPa [Valot 96, Godlewski 00]) et ne peuvent exister sans qu'il y ait dégradation du système. Pour les deux autres jeux d'équations, nous restons dans des échelles de grandeur comparables à l'expérience. Nous constatons que pour les premiers instants de la réaction, les deux profils sont semblables avec néanmoins une légère différence

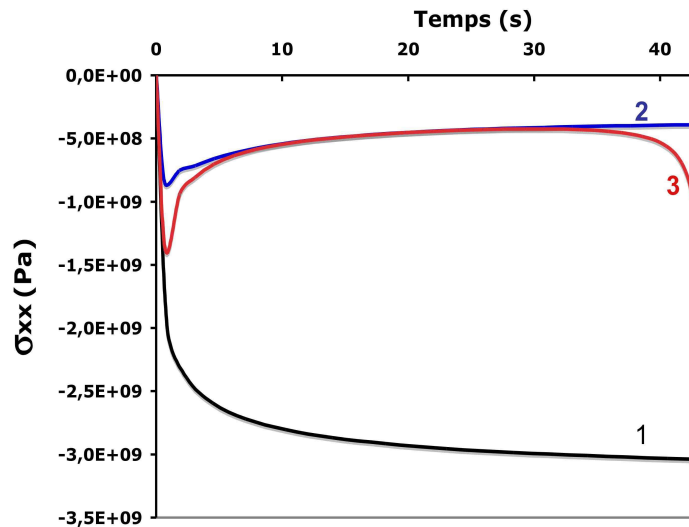


Figure 2.9: Courbes représentant les profils de contraintes à l'interface métal/oxyde en fonction du temps pour les différentes équations. 1) loi de Fick et loi de Stefan. 2) loi de Fick modifiée et loi de Stefan. 3) loi de Fick modifiée et équation (2.86).

dans l'amplitude des contraintes. Au début, nous observons de fortes contraintes qui diminuent au fur et à mesure pour atteindre une valeur plateau, ensuite les deux courbes divergent. Celle dont l'évolution de l'interface est gérée par la loi de Stefan continue sur ce plateau, tandis que celle définie par l'équation voit l'amplitude des contraintes augmenter. Cette augmentation, correspond au changement de régime cinétique. Nous remarquons donc que les contraintes mécaniques sont intimement liées au phénomène d'oxydation. Nous constatons, que les contraintes augmentent très fortement, vers des valeurs trop importantes pour que l'interface métal/oxyde résiste. Ceci peut se traduire d'un point de vue expérimental, par la formation de fissures au niveau de cette couche, qui relaxeraient les contraintes du système. Or, ceci ne peut pas être traité par nos équations, dont l'hypothèse de départ est celle d'un milieu élastique. En toute rigueur, il faudrait introduire la plasticité dans notre

développement pour pouvoir mieux rendre compte de la réalité expérimentale.

Pour montrer, que la transition observée dans la cinétique calculée par l'équation (2.86) n'est pas due à une divergence du développement, nous l'avons utilisée en faisant varier comme paramètre uniquement la déformation d'épitaxie. Les résultats obtenus, sont rassemblés dans la figure (2.10).

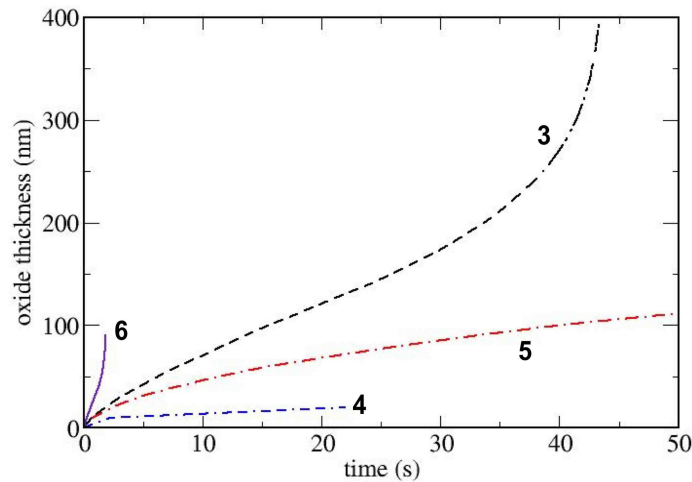


Figure 2.10: Courbes représentant diverses cinétiques d'oxydation pour des valeurs de déformations d'épitaxie différentes 3) $\varepsilon^{tr\ \bar{1}01}$. 4) $\varepsilon^{tr\ \bar{1}01}$. 5) $\varepsilon^{tr} = 0$. 6) $\varepsilon^{tr\ \bar{1}03}$.

Le tableau (2.1) correspond aux valeurs de différents tenseurs d'épitaxie utilisés dans les simulations, ils ont été calculés par I. Desvignes avec la méthode de Bollman.

D'après la figure (2.10), nous observons que l'équation de vitesse d'avancement de l'interface (2.86) permet d'obtenir différents régimes cinétiques. Nous pouvons également conclure que ces transitions cinétiques ne sont pas uniquement un artefact de calcul lié à la forme de l'équation, mais dépendent bien directement des propriétés du système décrit. Nous constatons que les déformations d'origine cristallographique

	ε_{11}	ε_{22}	ε_{33}
$\varepsilon^{tr} \bar{1}01$	0,0293	0,0124	-0,0057
$\varepsilon^{tr} \bar{1}03$	-0,0108	-0,0320	-0,0368
$\varepsilon^{tr} moy$	-0,0124	0,0085	-0,0108

Tableau 2.1: Tenseurs d'épitaxie calculés par la méthode de Bollman. [Desvignes 99].

ont un effet non négligeable à l'interface. Elles influencent la mise en œuvre ou non de différents régimes cinétiques.

Les cinétiques expérimentales sont celles de polycristaux regroupant de nombreuses orientations cristallines. Elles seraient donc la somme d'un ensemble de cinétiques de monocristaux telles que celles que nous avons obtenues. Dans de telles conditions, la prise en compte de l'aspect polycristallin dans la modélisation, pourrait conduire à des cinétiques calculées pour lesquelles la transition cinétique apparaîtrait bien plus tardivement.

A ceci s'ajoute la présence de joints de grains susceptibles d'influencer les déformation et de ce fait les cinétiques. Localement à l'interface métal/oxyde, si les cinétiques sont différentes d'un grain à l'autre, la couche doit croître de façon hétérogène. Des analyses expérimentales (mesure locale de contraintes, observation de l'interface interne à l'échelle microscopique sous sollicitation, ...) devront toutefois être envisagées pour étayer ces hypothèses et regarder localement ce qui se passe à l'interface métal/oxyde.

2.3 Discussion

Nous constatons qu'à partir d'une démarche thermodynamique, nous pouvons aboutir à des équations régissant l'évolution des divers phénomènes du système au niveau macroscopique. L'originalité de ce travail réside dans le fait d'obtenir

différents régimes cinétiques à partir d'une seule équation. Par contre, il est vrai que nous sommes toujours à des échelles de temps bien inférieures à celles correspondant aux expériences. Cela signifie-t-il pour autant que les informations contenues dans les courbes simulées ne peuvent être comparées aux courbes expérimentales ?

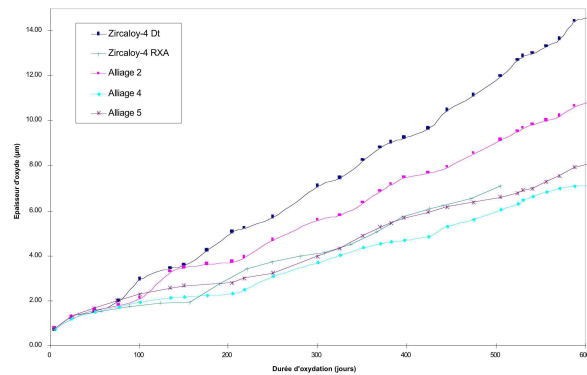


Figure 2.11: Les cinétiques d'oxydation de divers alliages de zirconium par Bouineau [Bouineau 05].

De récentes études menées par Bouineau, décrivent des cinétiques d'oxydation d'alliage de zirconium (cf. figure (2.11)). Dans ces travaux, il conclut que ces cinétiques sont des successions de phases pseudo-paraboliques. Ces phénomènes restent toujours à des échelles de temps très grandes, mais, étant donné l'intervalle de temps des mesures (quelques jours), nous pouvons nous demander si chaque partie de courbe de forme parabolique ne contient pas elle-même une succession de transition cinétiques. Nous pourrions alors penser que l'augmentation de contrainte provoquerait la création d'une fracture qui relaxerait les contraintes du système, permettant alors la reprise d'un régime cinétique normal, et ainsi de suite. Si c'est le cas (ce qui reste à vérifier expérimentalement), nos résultats tendraient à démontrer que les cinétiques sont en fait constituées d'une succession de changements de régimes cinétiques dès les premiers instants de la réaction.

L'avancée de ce travail ne permet pas la relaxation des contraintes à l'interface (hypothèse d'élasticité pure). Pour pouvoir l'envisager il est nécessaire d'incorporer au modèle une énergie de déformation plastique et l'endommagement du matériau. De plus, ce travail ouvre aujourd'hui de nouvelles perspectives d'investigations tant d'un point de vue théorique qu'expérimental :

- comprendre une transition cinétique à partir de la détermination des caractéristiques du matériau à l'instant qui la précède,
- élargir le formalisme aux polycristaux,
- fournir à la communauté scientifique une estimation de données physico-chimiques (potentiels chimiques, affinités, déformations de transformation, flux d'oxygène adsorbé, ...).

Toutes ces données sont difficilement quantifiables dans des conditions réelles d'expérience, du fait qu'elles prennent sens pour la plupart à l'échelle microscopique, voire atomique. Nous avons alors besoin de nouveaux moyens pour les déterminer afin de pouvoir les inclure dans les formalismes macroscopiques. C'est ici qu'entre en jeu les modèles de calculs atomistiques du type de ceux que nous abordons dans la troisième partie.

Chapitre 3

Vers la prise en compte de phénomènes locaux

Les premiers instants de l'oxydation d'un métal sont très importants et conditionnent le déroulement de l'oxydation sur le long terme. Les travaux réalisés précédemment sur l'oxydation du zirconium et du nickel [Montesin 03], ont montré que l'orientation cristallographique de la surface du métal engendrait des différences notables sur les cinétiques d'oxydation, à la fois du point de vue des expériences et des modélisations, comme le montrent les courbes de la figure (3.1), et ce dès les premiers instants de l'oxydation. C'est pourquoi, pour mieux comprendre les mécanismes de croissance d'oxyde, il nous faut remonter à ces premiers instants, c'est-à-dire aux premières molécules d'oxygène qui viennent se déposer à la surface du métal. Or, l'adsorption de molécules sur un substrat entraîne dans certains cas la formation de très fortes contraintes, comme l'observe Sanders et al. dans ses travaux sur l'adsorption de (S, O, C) sur du nickel [Sander 92]. Nous pouvons donc nous demander comment caractériser cette contrainte de surface et son évolution, celle-ci devant jouer un rôle important dans la suite du déroulement de l'oxydation.

Bien avant la prise en compte de l'adsorption d'une molécule sur un métal, de la

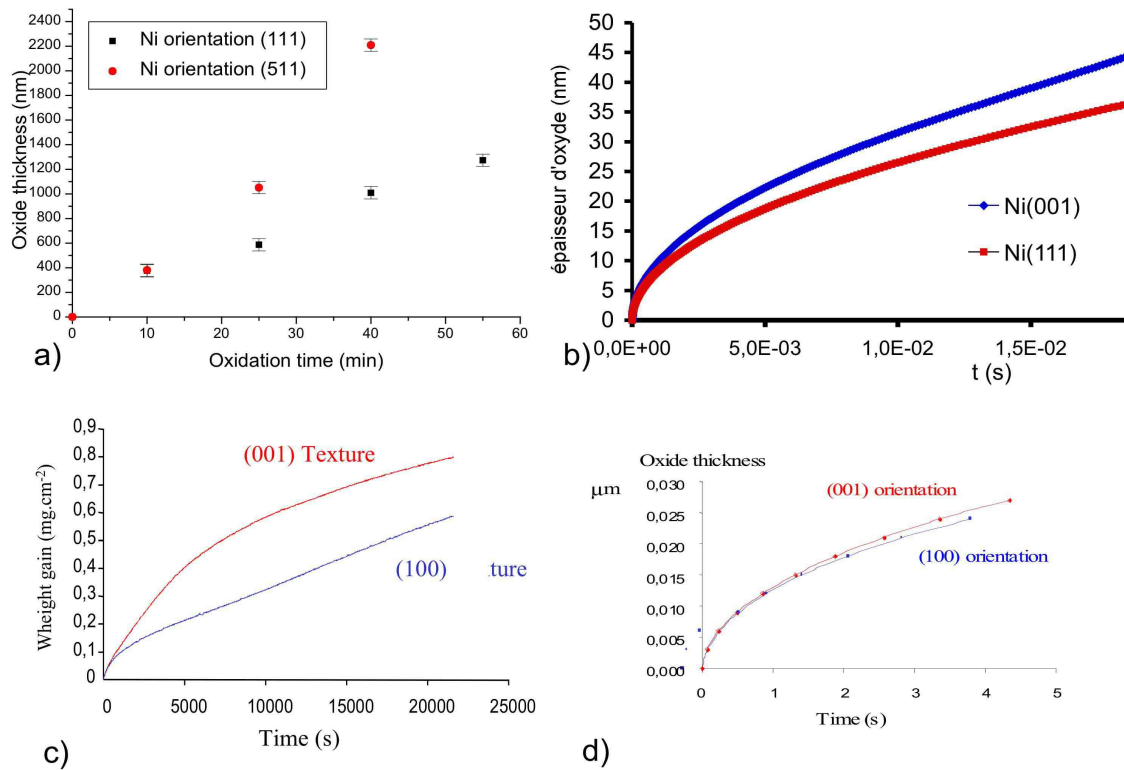


Figure 3.1: Courbes cinétiques expérimentales (a et c) et modélisées (b et d) du nickel (a et b) et du zirconium (c et d) montrant l'influence de l'orientation du métal sur les cinétiques d'oxydation, d'après [Montesin 03].

diffusion de cette molécule et de la réaction chimique qui s'en suit, il nous faut déjà bien connaître le comportement thermo-mécanique des quelques plans atomiques affectés par cette surface. Pour cette raison, nous avons opté pour initier notre étude par la détermination de la contrainte de surface et son évolution uniquement sur le métal.

De récents travaux de A. Sanfeld et A. Steinchen [Sanfeld 00, Sanfeld 03], ont abouti à la formulation d'un modèle thermodynamique permettant de déterminer la contrainte de surface d'un solide isotrope, en fonction de la déformation qu'il

subit. Plus récemment, ce modèle fut modifié pour être appliqué à des nanocristaux isotropes [Salazar 04]. Dans cette formulation, les contributions aux contraintes de surface proviennent de la surface et de quelques couches atomiques sous-jacentes. Dans le cas de déformations homogènes, ce modèle aboutit à l'expression suivante :

$$S \cong S_0^S + \left(\frac{\partial E_{surf}}{\partial \varepsilon^m} \right). \quad (3.1)$$

qui permet de déterminer la contrainte de surface d'un solide S en fonction des déformations subies. Nous constatons que S est composée de deux contributions :

- une constante S_0^S qui est la contrainte à la surface lorsque celle-ci ne subit aucune déformation,
- et $\left(\frac{\partial E_{surf}}{\partial \varepsilon^m} \right)$ qui est la variation de la densité d'énergie libre de surface E_{surf} en fonction de la déformation ε^m mécanique appliquée.

Ce second terme doit être influencé par la position des plans atomiques proches de la surface. Cette disposition des plans atomiques est sujette à une abondante littérature depuis les travaux d'Orowan [Orowan 32]. Des auteurs considèrent le second terme de l'équation (3.1), comme un terme positif impliquant une tension des plans atomiques, tandis que d'autres le considèrent comme négatif, ce qui se traduit par une compression de ces plans. Nous avons donc voulu quantifier ce terme, en étudiant la variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation.

Devant la difficulté d'obtenir cette densité d'énergie avec les moyens expérimentaux disponibles actuellement, nous avons utilisé les simulations numériques, à une échelle atomique, pour les déterminer. Ces simulations numériques par dynamique moléculaire et minimisation de l'énergie, ont porté sur des monocristaux d'aluminium.

Le choix de l'aluminium n'est pas anodin. d'une part, c'est un métal cubique à faces centrées (CFC) comme de nombreux métaux couramment étudiés expérimentalement (e.g. Pt, Rh, Pd, pour leurs propriétés catalytiques). De plus

c'est un métal quasiment isotrope¹ et ce qui va nous permettre de comparer nos résultats avec le modèle de A. Sanfeld et A. Steinchen [Sanfeld 03] dont la validité se limite aux cristaux isotropes. D'autre part, l'aluminium est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie pour son rapport poids/résistance, mais également à cause des propriétés protectrices offertes par sa couche d'oxyde.

Pour déterminer les valeurs correspondants au second terme de l'équation (3.1), il nous faut calculer la densité d'énergie de surface E_{surf} pour diverses déformations. Une méthode classique pour l'obtenir est d'évaluer l'énergie libre d'un système possédant des surfaces et de lui soustraire l'énergie libre d'un système équivalent sans surfaces. Cette démarche repose sur la définition donnée par Gibbs [Gibbs 61] :

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - E_{bulk}}{2A} \quad (3.2)$$

avec E_{slab} l'énergie du système avec surfaces, E_{bulk} celle du système sans surfaces et A l'aire de la surface. Les énergies E_{bulk} et E_{slab} seront calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire (MD) utilisant un potentiel Embedded Atom Method (EAM) [Murray 84, Ercolessi 94] (cf. annexe A), sur des échantillons d'aluminium ayant des surfaces orientées selon les plus bas indices de Miller (100, 110, 111). Ces échantillons ont été soumis, pour des températures variant de 0K à 900K, à des déformations allant de -2% à $+2\%$ le long d'une seule direction. Ces simulations nous ont également permis d'étudier la relaxation multiplanaire pour ces diverses conditions de température et de pression, et pour les différentes surfaces. Les résultats ont été confrontés à ceux obtenus lors d'études expérimentales et théoriques antérieures [Jepsen 72, Bianconi 79, Nielsen 82, Andersen 84, Noonan 84, Noonan 90, Gobel 93, Busch 98, Busch 00, Marzari 99, Siegel 02, Siegel 03].

D'autre part, nous avons déterminé les valeurs de la densité d'énergie de surface pour diverses déformations et températures. En complément à cette étude, les

¹Le facteur d'anisotropie de l'aluminium est très faible, $A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} = 1,21$, valeur proche de celle caractérisant un milieu isotrope qui est 1 [Golub 82].

constantes élastiques de volume et de surface ainsi que leur dépendance vis-à-vis de la température, ont été calculées.

Ce travail fut généralisé par le développement d'un modèle empirique donnant une forme analytique à la densité d'énergie libre de surface. Il permet d'obtenir la variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation et de la température, sans recourir à un grand nombre de simulations impliquant un coût de calcul exorbitant. Ce modèle repose sur la théorie classique de l'élasticité et nécessite uniquement la connaissance des propriétés physiques du système (cf. constantes élastiques de volume et de surface, dilatation thermique, etc.).

Les calculs de dynamique moléculaire feront l'objet de la première partie de ce chapitre tandis que le développement et la validation du modèle empirique, seront exposés dans la deuxième partie.

3.1 Etude des différentes surfaces monocristallines d'aluminium

Dans la plupart des études expérimentales ou théoriques, les surfaces étudiées sont celles de faible indice de Miller, c'est-à-dire celles de plus basse énergie, à savoir les surfaces (100), (110) et (111). Pour faciliter la comparaison de nos résultats avec les résultats disponibles dans la littérature, nous avons également choisi ces trois orientations pour nos surfaces.

La figure (3.2) représente les empilements atomiques des trois surfaces (100), (110) et (111). La surface (100) est obtenue en coupant le métal parallèlement à une face de la maille élémentaire CFC. Nous pouvons remarquer sur cette figure que tous les atomes de la surface sont équivalents et que la surface est parfaitement isotrope. Le sommet des atomes de la seconde couche (couleur grise) est juste visible à travers les trous entre les atomes de la première couche. Chaque atome de la sur-

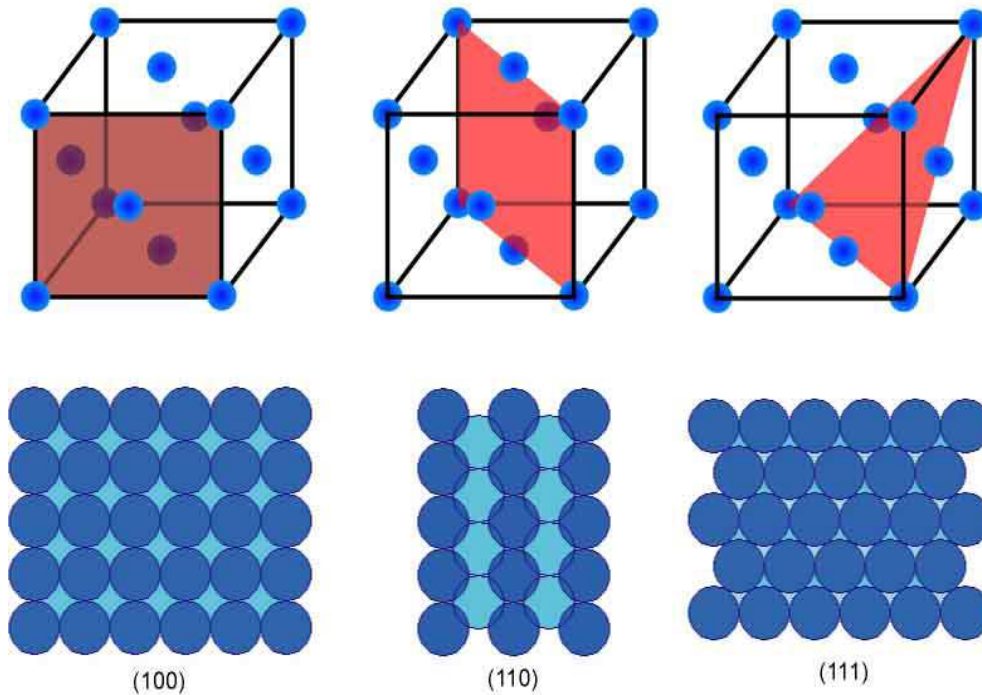


Figure 3.2: Position des différents plans formant les surfaces dans une maille CFC (au dessus) et schéma des atomes à la surface pour les surfaces (100), (110) et (111) (en dessous). Dans les schémas des surfaces, les atomes en noirs sont ceux de la première couche et en gris clair ceux de la deuxième couche.

face à quatre premiers voisins dans sa couche et quatre autres dans la couche juste en dessous, ce qui fait huit premiers voisins pour chaque atome de la surface (100). Les atomes des couches inférieures possèdent un environnement CFC complet (pour ce qui est des premiers voisins). La surface (110) est créée, en scindant la maille élémentaire CFC le long d'un plan qui passerait par la même diagonale sur deux faces opposées. Ceci donne donc un arrangement des atomes à la surface en colonnes comme le montre la figure (3.2). Les atomes d'une même colonne se touchent, mais chaque colonne est séparée par un espace vide ("un canal"). Donc cette surface est moins dense que la surface (100) et anisotrope. A travers cet espace, les atomes

de la seconde couche atomique sont visibles. Ils sont donc directement exposés à la surface par le fond de ces "canaux". Un atome à la surface possède deux premiers voisins dans cette première couche qui sont de part et d'autre de l'atome dans la même colonne, quatre dans la seconde couche et un dans la troisième couche, ce qui donne sept premiers voisins pour un atome de la surface. De plus les atomes de la deuxième couche n'ont pas un environnement CFC complet, ils ont onze premiers voisins contre douze pour un atome dans un environnement CFC. Nous pouvons donc dire que pour cette surface, au moins les deux premières couches sont influencées par la formation de celle-ci. Pour former la surface (111), il faut sectionner la maille élémentaire en suivant un plan qui couperait les trois axes x , y , et z à des valeurs semblables. Comme le montre la figure (3.2), cette surface est constituée de la répétition de l'empilement de deux rangées d'atomes décalées d'un rayon atomique l'une par rapport à l'autre. Ce type d'empilement fait de cette surface la plus dense des trois, ceci se conçoit facilement vu qu'un atome à la surface possède six premiers voisins dans cette couche, ce qui est supérieur aux deux autres. De plus chacun de ces atomes possède trois premiers voisins dans la deuxième couche, ce qui fait au total neuf premiers voisins. Donc les atomes de cette surface sont ceux qui se rapprochent le plus de l'environnement CFC. Chacune de ces surfaces est très différente d'un point de vue géométrique, nous allons voir comment ceci influence leur comportement lorsqu'elles sont soumises à une déformation.

Dans une première partie, nous étudierons le comportement des surfaces, et plus particulièrement la répartition des plans atomiques influencés par la formation de la surface, en fonction de la déformation appliquée au système et de la température. Ensuite, nous regarderons la variation de l'énergie de surface en fonction de la température et de la déformation. Enfin, nous déterminerons pour les surfaces (100) et (110), les constantes élastiques de volume et de surface ainsi que leur dépendance vis-à-vis de la température.

3.1.1 Surfaces étudiées

Dans nos simulations, nous avons tout d'abord créé un monocristal parfait d'aluminium à 0K, avec des conditions périodiques dans les trois directions de l'espace. Ces systèmes ont une taille d'environ $(16 \times 16 \times 16) \text{ nm}^3$ ce qui donne pour chaque système deux surfaces de 256 nm^2 . Le choix d'une épaisseur de 16 nm pour nos échantillons avec surface permet de ne pas avoir d'interaction entre les deux surfaces. D'autre part, la limite continuum-atomique implique une épaisseur minimum pour appliquer au système les relations de l'élasticité avec un minimum d'erreur, comme l'ont montré les travaux de Miller et al. [Miller 00]. Dans notre étude nous avons analysé les surfaces (100), (110) et (111) qui ont été créées à partir des orientations suivantes :

$$\text{Surface (100) : } X = [010], Y = [001], Z = [100]$$

$$\text{Surface (110) : } X = [1\bar{1}0], Y = [001], Z = [110]$$

$$\text{Surface (111) : } X = [1\bar{1}0], Y = [11\bar{2}], Z = [111]$$

Pour obtenir des échantillons massifs à différentes températures, nous avons suivi une procédure de thermalisation [Yamakov 01]. Celle-ci a pour principe, de partir de la configuration à 0K et de la mener par des sauts de 20K jusqu'à la température désirée. A chaque saut, nous stabilisons d'abord la température par l'ajustement des vitesses des atomes en réalisant un calcul de dynamique moléculaire de 5 ps dans l'ensemble canonique NVT (nombre d'atomes, volume et température constants) en appliquant les conditions périodiques (PBC) dans les trois directions. Ensuite pour que la structure de notre cristal soit correcte à cette température, nous réalisons un calcul de dynamique moléculaire de 50 ps dans l'ensemble isobare-isotherme NPT (nombre d'atomes, pression et température constants) en utilisant la méthode de Parrinello-Rhman [Parrinello 81] qui permet de relaxer la taille de notre cristal dans les trois directions de l'espace, les conditions périodiques étant toujours appliquées.

Pour créer les surfaces à différentes températures, nous avons repris les boîtes de simulation sans surfaces thermalisées. Nous avons ensuite augmenté la taille des boîtes de simulation dans la direction z d'une distance suffisante pour que les deux surfaces créées n'interagissent pas lorsque l'on applique les conditions périodiques. Nous observons ainsi une convergence de l'énergie vers une valeur stable. Finalement pour relaxer les surfaces créées, une simulation de 50 ps en NVT avec les conditions périodiques dans les trois directions a été effectuée.

Pour déterminer la variation de la position des plans atomiques à la surface en fonction de la déformation, nous avons dû imposer une déformation aux structures thermalisées [Salazar 04]. Nous nous sommes limité à une déformation unidirectionnelle selon l'axe y . Pour ce faire, nous avons simplement déplacé les positions des atomes de la structure non déformée dans la direction y en utilisant la transformation suivante :

$$y_{def} = y_0 (1 + \varepsilon_2) \quad (3.3)$$

où y_{def} est la nouvelle position des atomes dans la direction y , y_0 les positions des atomes de la structure non déformée dans cette même direction et $\varepsilon_2 = \frac{\Delta l_y}{l_y}$ la déformation imposée le long de l'axe y , les coordonnées des atomes dans les directions x et z restant inchangées. Dans ce travail, nous utiliserons la notation sous forme de chiffre (1,2,3) et non celle sous forme de lettre (x,y,z) pour définir les déformations, afin d'être consistant avec la notation utilisée pour les constantes élastiques (cf. annexe B) qui seront utilisées dans le modèle empirique déterminant la densité d'énergie de surface. Nous avons imposé à notre cristal des déformations allant de -2% à 2% , ces valeurs restent dans sa limite.

L'énergie potentielle de chaque structure déformée est ensuite minimisée par une procédure de gradient conjugué [Hirth 89, Shewchuck 94]. Cette technique permet d'obtenir les positions des atomes minimisant l'énergie de la structure. Il est important de signaler que lorsque nous utilisons la procédure de minimisation, nous

ne changeons que la position des atomes, le volume de la boîte de simulation reste constant donc nous obtenons bien les positions d'équilibre des atomes pour une température donnée. Nous ne retournons pas à la structure de départ à 0K vu que la taille de boîte reste inchangée.

3.1.2 Variation de la distance entre les plans proches de la surface

La question, à l'origine de nombreuses études sur les surfaces et qui a soulevé beaucoup de controverses, est de savoir si les premiers plans atomiques à la surface sont en compression ou en tension. Pour quantifier cette déviation des plans atomiques proches de la surface vis-à-vis de ceux à l'intérieur du volume, nous devons introduire la quantité δ_{ij} , qui représente la déviation entre les plans i et j , par rapport à la distance d entre deux plans du volume (bulk). Nous considérerons que le premier plan à la surface sera le premier plan, et son homologue sur l'autre surface sera le plan n (où n est le nombre total de plan de la boîte de simulation), comme le montre la figure (3.3).

En considérant les observations ci-dessus, nous pouvons aisément déterminer la distance d_{12} entre les deux premiers plans de la surface. Cette distance est donnée par :

$$d_{12} = d(1 + \delta_{12}) \quad (3.4)$$

de même la distance, entre le premier plan et le plan k , est déduite en utilisant l'équation :

$$d_{1k} = d \left((k - 1) + \sum_{i=1}^{k-1} \delta_{i+1} \right) \quad (3.5)$$

La distance d qui correspond à la distance théorique entre deux plans atomiques, varie selon l'orientation du cristal. Pour les trois surfaces étudiées, la distance d a pour valeur, $d_{100} = \frac{a_0}{2}$, $d_{110} = \frac{a_0}{2\sqrt{2}}$ et $d_{111} = \frac{a_0}{\sqrt{3}}$, avec a_0 le paramètre de maille de

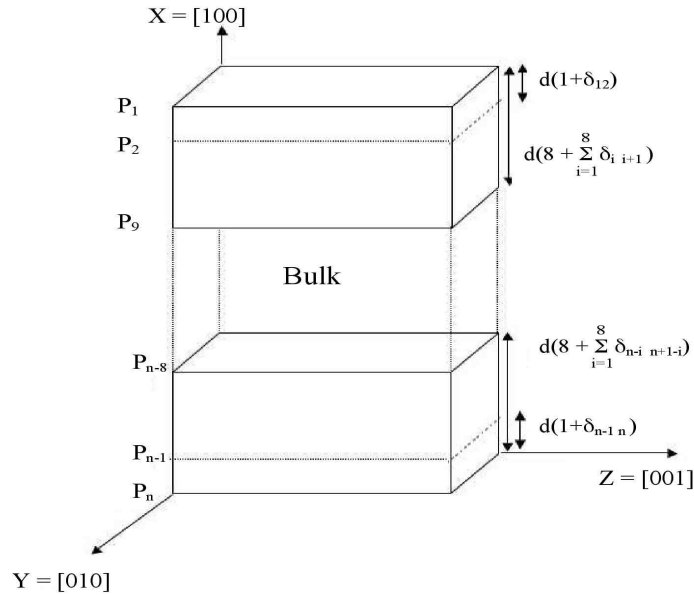


Figure 3.3: Orientations de la boîte de simulation pour la surface (100). Nous voyons sur le schéma la distance entre les plans correspondant aux surfaces (les plan 1 et n) et les plans sous-jacents.

l'aluminium à la température désirée (e.g. $a_0 = 4,03\text{\AA}$, à 300K).

Les résultats obtenus pour les diverses surfaces sont présentés dans les figures (3.4) à (3.6) pour des déformations allant de -2% à 2% , à 300K. Le tableau (3.1) quant à lui, répertorie les valeurs issues de nos simulations à 300K et 0K, ainsi que celles données dans la littérature. Nous remarquons en regardant les trois figures (3.4, 3.5 et 3.6) que les trois surfaces ont des comportements totalement différents. La figure (3.4) montre les déviations δ_{ij} des plans atomiques proches de la surface (100), par rapport à la distance entre les plans dans le volume. Nous constatons que pour cette surface, les deux premiers plans sont en compression. Ceci est en accord avec d'autres études théoriques utilisant différentes méthodes, telle que les modèles de liaisons fortes (tight-binding) ([Gupta 81, Rosato 89] pour les métaux de transition) ou des potentiels empiriques comme celui de Lennard-Jones ([Alder 59] pour des

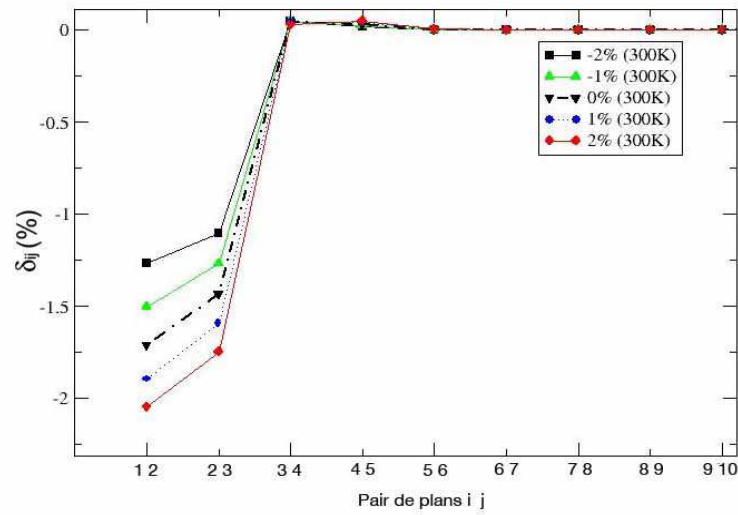


Figure 3.4: Déviation δ_{ij} entre les plans i et j , pour les 10 premiers plans de la surface (100) de l'aluminium à 300K pour des déformations allant -2% à 2%.

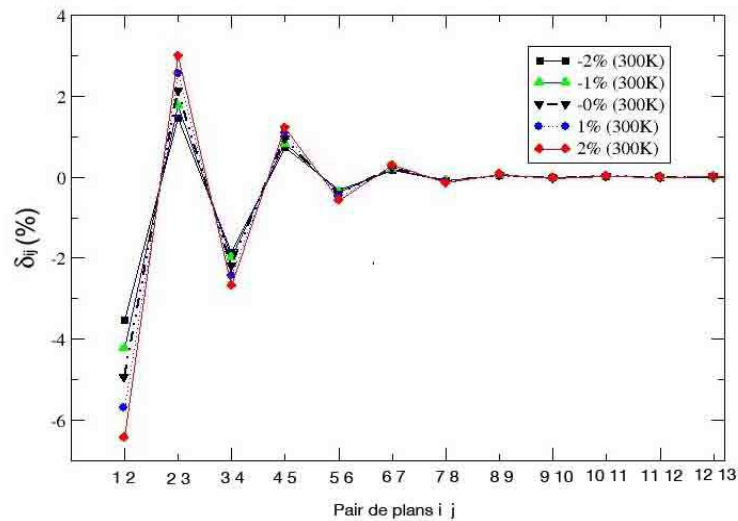


Figure 3.5: Déviation δ_{ij} entre les plans i et j , pour les 13 premiers plans de la surface (110) de l'aluminium à 300K pour des déformations allant -2% à 2%.

cristaux CFC) ou des potentiels à n-corps ([Cox 97] pour l'aluminium). De même nos simulations sont en accord avec les résultats des expériences de diffractions

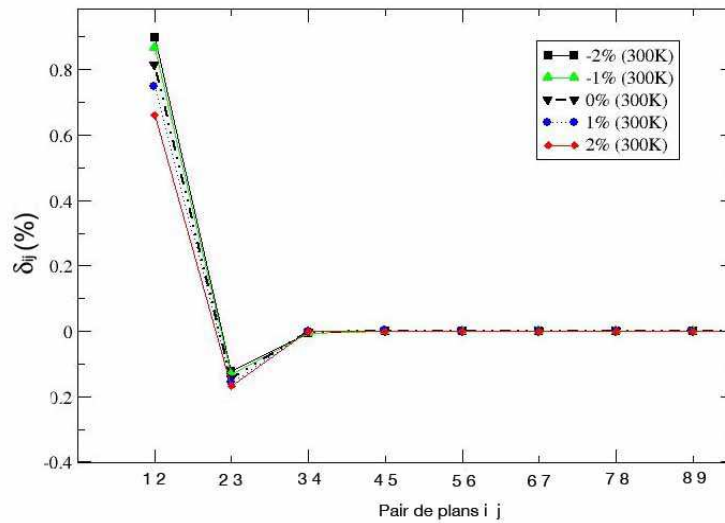


Figure 3.6: Déviation δ_{ij} entre les plans i et j , pour les 9 premiers plans de la surface (111) de l'aluminium à 300K pour des déformations allant -2% à 2%.

d'électrons lents de Jona [Jona 78]. La compression des deux premiers plans est faible, 1,72% pour le premier plan ce qui fait une déviation par rapport à la distance entre les plans du volume de 0.035\AA . Ceci est en accord avec les travaux en EXAFS de Bianconi [Bianconi 79] qui suppose que la relaxation de la surface (100) est nulle car inférieure à son incertitude expérimentale de 0.05\AA .

La figure (3.5) donne le comportement de la surface (110). Nous pouvons remarquer que ce comportement est totalement différent de celui de la surface (100). Certes pour les deux surfaces les premiers plans sont en compression, mais c'est la seule similitude. La surface (110) possède un comportement "oscillatoire", marqué par l'alternance de plans en compression et en tension dont la valeur de la déviation s'atténue lorsque l'on s'éloigne de la surface. Cette surface possède les déviations les plus importantes comparées aux deux autres ($-4,94\%$ pour la (110) contre $-1,72\%$ et $0,81\%$ pour la (100) et (111) à 0K), ce sont ces caractéristiques qui font de cette surface l'une des plus étudiées. Nous voyons en regardant le tableau (3.1) que les résultats de nos simulations sont en bon accord avec ceux de la plupart

surface	$\delta_{12}(\%)$	$\delta_{23}(\%)$	$\delta_{34}(\%)$	$\delta_{45}(\%)$	T(K)	Références
100	-1,72	-1,43	0,04	0,03	300	[Politano 04]†
	-1,54	-1,29	0,05	0,02	0	[Politano 04]†
	-0,44	-0,12	0,11	0,10	0	[Cox 97]†
	-4,90	-2,24	-2,25	-2,39	0	[Ning 88]†
110	-4,94	2,12	-2,19	0,94	300	[Politano 04]†
	-4,61	1,85	-2,10	0,87	0	[Politano 04]†
	-7,04	3,01	-1,47	0,78	0	[Cox 97]†
	-10,47	3,64	-2,93	-1,45	0	[Cox 97]†
	-8,6	5,0	-1,6		100	[Andersen 84]‡
	-8,5	5,5	2,2	1,6	300	[Noonan 84]‡
	-6,9	4,1	-3,7		70	[Gobel 93]‡
	-7,6	5,0	-3,2		316	[Gobel 93]‡
	-8,5	4,8	-3,9			[Busch 98]‡
111	0,81	-0,15			300	[Politano 04]†
	0,86	-0,13			0	[Politano 04]†
	1,05	-0,46	0,45	0,25	0	[Siegel 02]†
	-0,09	0,08	0,10	0,10	0	[Cox 97]†
	-3,26	-1,70	-1,76	-1,83	0	[Ning 88]†
	0,83	-0,15	0,61	0,58	0	[Ramprasad 94]†
	1,7	0,5	-0,01		160	[Noonan 84]‡

Tableau 3.1: Déviation des plans atomiques de la surface pour les surfaces (100), (110) et (111) pour des systèmes non déformés à des températures variant de 0K à 300K. Les symboles † représentent les études théoriques et les ‡ les études expérimentales.

des autres études qu'elles soient théoriques [Cox 97, Ning 88] ou expérimentales [Gobel 93, Andersen 84, Busch 98, Busch 00].

La figure (3.6) expose l'allure de la déviation des plans atomiques de la surface (111) à une température de 300K pour des déformations allant de -2% à 2% . Nous remarquons en la comparant aux deux autres surfaces, que seulement les deux premiers plans subissent l'influence de la surface tandis que pour la surface (100), les quatre premiers sont affectés et les sept premiers pour la (110). De plus, nous pouvons repérer que cette surface possède un comportement inverse aux deux autres en ce qui concerne le premier plan de la surface. Pour les surfaces (100) et (110), le premier plan était en compression, tandis que pour la surface (111), il est en tension. Le deuxième plan atomique en partant de la surface est lui en légère compression (-0.13% à $0K$), pour les plans suivant nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de déviation par rapport au volume.

Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses pour expliquer la contraction du premier plan à la surface pour les surfaces (100) et (110) [Wan 99, Zheng 99]. Tout d'abord la théorie du milieu équivalent (effective medium theory) prédit que les électrons de surfaces dont la densité électronique a diminué, cherchent à migrer dans une direction leur permettant d'avoir une densité électronique optimale. Dans ce cas ils tendent donc à se rapprocher des atomes de l'intérieur, c'est-à-dire ceux de la couche juste en dessous. Une autre hypothèse pour expliquer cette contraction est que chaque atome a un nombre fixe d'électrons de valence. Si l'on forme une surface, les atomes la constituant perdent de nombreux voisins. Nous pouvons supposer que les électrons qui étaient impliqués dans les liaisons avec ces voisins, se redistribuent du côté des atomes formant la couche atomique inférieure. Ceci renforce la liaison entre la première et la deuxième couche, ce qui entraîne la contraction de la couche supérieure. Pour expliquer la tension de la couche de la surface (111), l'hypothèse suivante peut être émise. Les atomes de cette surface sont ceux qui ont un environnement le plus dense (six premiers voisins dans la couche), et les électrons se répartissent donc en privilégiant les atomes voisins de la même couche car plus

nombreux que ceux de la couche inférieure. Ceci renforcerait les liaisons à l'intérieur d'une couche, mais affaiblirait légèrement celles entre deux couches contiguës.

3.1.2.1 Variation de l'espace entre les plans atomiques en fonction de la déformation

Comme nous l'observons sur les figures (3.4-5), le comportement de la déviation (δ_{ij}) des plans atomiques à la surface, ne dépend pas de la déformation qu'on lui applique, mais uniquement de l'orientation de la surface. Par contre l'amplitude de la déviation des plans atomiques dépend explicitement de la valeur de la déformation qui lui est appliquée. Pour cette raison, nous avons décidé d'analyser le comportement du premier plan atomique de chaque surface pour les différentes déformations à une température de 300K.

Dans le tableau (3.2), nous avons répertorié les valeurs de la déviation du premier plan atomique à la surface pour des déformations allant de -2% à 2% pour les trois surfaces de l'aluminium. Nous pouvons remarquer en regardant ce tableau que la

Déformation (300K)	δ_{12} (%)			
	100	110		111
		001	$1\bar{1}0$	
-2%	-1,27	-3,65	-4,69	0,90
-1%	-1,51	-4,35	-4,88	0,87
0%	-1,72	-5,06	-5,06	0,81
1%	-1,90	-5,83	-5,24	0,75
2%	-2,05	-6,55	-5,42	0,66

Tableau 3.2: Déviation du premier plan atomique pour diverses déformations pour les surfaces (100), (110), (111). Pour la surface (110), nous avons deux directions différentes de traction ((001) et ($1\bar{1}0$)) du fait de son anisotropie.

dépendance de la valeur de la déviation atomique en fonction de la déformation appliquée est similaire pour les trois surfaces de l'aluminium. Sa valeur varie presque linéairement vis-à-vis de la déformation et change également avec l'orientation de la surface. En traçant δ_{12} (%) en fonction de la déformation, nous pouvons obtenir une valeur moyenne de la déviation entre plans, en fonction de la déformation. Ces valeurs sont, pour la surface (100), $-0,196\%$ par pourcentage de déformation, pour la surface (110) $-0,73\%$ ou $-0,18\%$ en fonction de la direction dans laquelle nous imposons la déformation du fait de son anisotropie, et $-0,058\%$ pour la surface (111). Les surfaces dont les plans atomiques sont les plus déviés subissent donc de manière plus importante l'influence de la déformation. De même, δ_{ij} décroît avec la déformation pour les trois surfaces, que le premier plan soit en compression (surfaces (100) et (110)) ou en tension (surface (111)). Néanmoins, ceci n'a pas le même effet pour les trois surfaces. En effet, pour les surfaces (100) et (110), plus la déformation imposée est importante, plus sera grande la tension, tandis que pour la surface (111) la compression du premier plan diminue et la distance entre le premier et le deuxième plan se rapproche de la distance entre les plans du volume ($\frac{a_0}{\sqrt{3}}$).

Pour la surface (110), la direction selon laquelle nous effectuons la déformation est très importante du fait de son anisotropie. En effet cette surface ne réagit pas avec la même intensité suivant la direction de déformation. Pour caractériser cette différence, introduisons le terme de coefficient d'expansion dû à la déformation défini comme le coefficient directeur de la droite représentant la variation de l'espacement des plans atomiques en fonction de la déformation (cf. figure (3.7)).

Dans le tableau (3.3) sont répertoriés les coefficients d'expansion dus à la déformation des quatre premiers plans atomiques de la surface (110) pour les deux directions dans lesquelles sont effectuées les déformations. Si l'on déforme selon la direction $(1\bar{1}0)$ l'influence de la déformation est beaucoup moins importante (coefficient d'expansion de $-0,18\%$ par pourcentage de déformation) que dans la direction

(001) (coefficient d'expansion de $-0,73\%$ par pourcentage de déformation). Ceci fait donc un facteur 4 dans l'amplitude des déviations liées à la déformation pour la couche atomique à la surface. Si l'on regarde le tableau (3.3), nous pouvons voir que cette influence est répercutée surtout sur le premier plan atomique, cet effet étant nettement atténué sur les autres plans comme le montre la figure (3.7).

Plan atomique	variation de la déviation	
	$1\bar{1}0$	001
1 (δ_{12})	$-0,18$	$-0,73$
2 (δ_{23})	$0,30$	$0,39$
3 (δ_{34})	$-0,10$	$-0,22$
4 (δ_{45})	$0,072$	$0,12$

Tableau 3.3: Coefficients d'expansion du à la déformation pour les plans de la surface (110) en fonction de la direction selon laquelle la déformation est appliquée.

Cette différence peut s'expliquer uniquement en regardant la géométrie de la surface. Lorsque l'on observe la surface (110) (figure 3.2), nous remarquons qu'elle est composée de lignes d'atomes contiguës séparées par des "canaux" de vide. Nous pouvons aisément comprendre qu'il sera plus facile de faire bouger les atomes si l'on tire selon la direction (001), car nous allons déplacer des rangées entières à la surface et augmenter la largeur des canaux. Lorsque l'on déforme dans la direction ($1\bar{1}0$), nous essayons d'allonger ou de comprimer les lignes d'atomes, or les liaisons entre les atomes d'une même rangée sont beaucoup plus fortes que celles entre atomes de rangées différentes car ces atomes sont beaucoup plus éloignés. De même, nous pouvons penser que la première couche atomique subit le plus les effets de cette anisotropie car c'est celle dont l'environnement atomique est le moins complet. Lorsque nous tirons dans la direction (100), les rangées s'écartent et nous augmentons le vide entre elles. Donc pour stabiliser la structure, les atomes de la couche inférieure

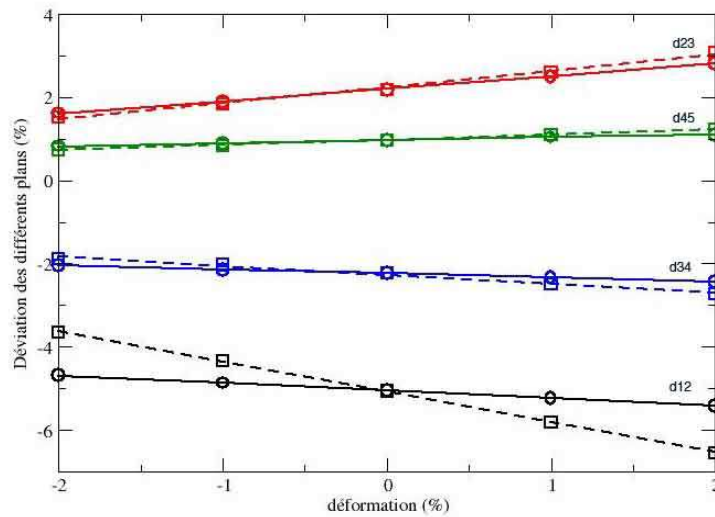


Figure 3.7: Déviation des 4 premiers plans atomiques de la surface (110) en fonction de la déformation. Les ronds \circ représentent cette déviation lorsque l'on tire dans la direction $(1\bar{1}0)$ et les carrés \square dans la direction (001) .

se rapprochent afin de minimiser la distance entre voisins. C'est pourquoi, plus la déformation sera importante, plus la deuxième couche se rapprochera de la première, donc les deux premiers plans seront plus en tension et inversement lorsque nous comprimons. Ceci nous amène à penser que pour cette surface (110), c'est la première couche atomique de la surface qui est principalement influencée par la direction selon laquelle elle est déformée, les autres restant quasi semblables avec néanmoins une légère augmentation si l'on tire dans la direction $(1\bar{1}0)$. De plus, pour cette dernière surface, le coefficient d'expansion est du même signe que la déviation des plans. Nous aurions pu penser que si l'on comprimait le système, la valeur de la déviation des plans en compression aurait augmenté et celle des plans en tension aurait diminué, or les deux diminuent. Il en va de même lorsque l'on met le système en tension. Donc, lorsque le plan est en compression le coefficient est négatif, et lorsque le plan est en tension il est positif. Donc dans les deux configurations lorsque l'on augmente la déformation imposée, la tension ou la compression selon le cas augmente

et inversement quand la déformation diminue.

3.1.2.2 Variation de l'espace entre les plans atomiques en fonction de la température

Suite à l'étude de la dépendance de la déviation des plans atomiques en fonction de la déformation, nous avons entrepris la même étude mais en fonction de la température. Cependant, dans ce cas, nous nous sommes limités aux deux surfaces (100) et (110). Les raisons qui ont motivé ce choix sont les suivantes. Tout d'abord la surface (100) a été plébiscitée, du fait de sa valeur comme surface modèle, elle est parfaitement isotrope et c'est la mieux connue des trois surfaces [Zheng 99]. Ensuite notre préférence, s'est tournée vers la surface (110) car c'est avec la surface (100) celle dont le plus grand nombre de plans est affecté et dont l'amplitude des déviations est la plus importante. De plus la surface (110) a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [Gobel 93, Andersen 84, Noonan 84, Nielsen 82, Busch 98, Busch 00, Marzari 99, Zheng 99]. Néanmoins, ces travaux donnent, pour la plupart, des valeurs calculées à des températures bien définies, et ne regardent pas l'évolution en fonction de la température comme nous le faisons dans la suite de ce paragraphe.

Les figures (3.8) et (3.9) représentent l'évolution de la déviation des plans atomiques de surface par rapport à ceux du volume en fonction de la température pour les deux différentes surfaces en l'absence de déformation. nous constatons que cette déviation varie linéairement en fonction de la température pour les deux surfaces. De même, comme dans le paragraphe précédent où nous traitons de la dépendance vis-à-vis de la déformation, l'expansion est positive pour les plans en tension et négative lorsqu'ils sont en compression. Donc lorsqu'on augmente la température les plans en compression sont plus comprimés et les plans en tension plus étirés. L'allure de ces courbes est en accord avec les résultats expérimentaux de Göbel et Blanckenha-

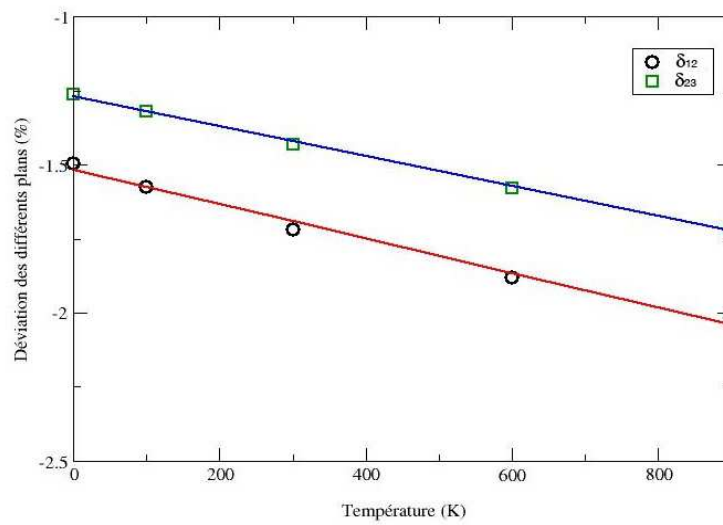


Figure 3.8: Variation en fonction de la température de δ_{12} et δ_{23} pour la surface (100). Les symboles sont les valeurs numériques calculées et les droites les régressions linéaires obtenues à partir de ces points.

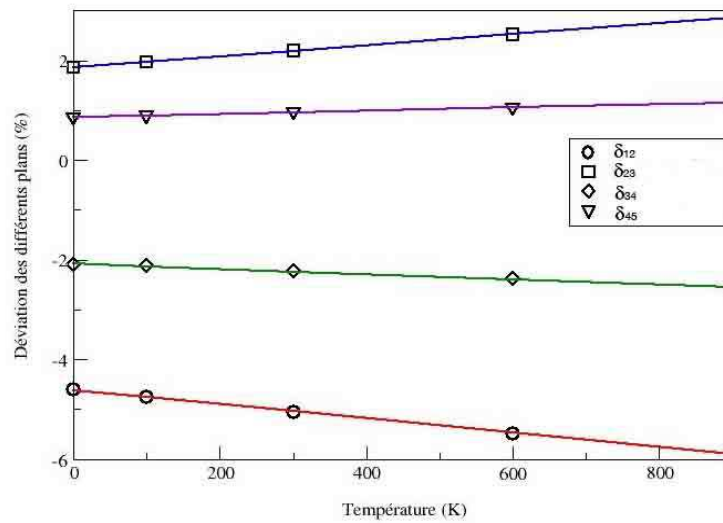


Figure 3.9: Variation en fonction de la température de δ_{12} , δ_{23} , δ_{34} et δ_{45} pour la surface (110). Les symboles sont les valeurs numériques calculées et les droites les régressions linéaires obtenues à partir de ces points.

gen [Gobel 93] qui obtiennent une dépendance linéaire en utilisant de la diffraction d'électrons lents (LEED). Nous pouvons constater une certaine similitude entre les deux dépendances en température et en déformation. Dans les deux cas, elles sont linéaires, de plus elles vont dans le même sens pour un même plan. Nous pouvons donc considérer par analogie avec la déformation que la température sur le système implique une déformation mais de très faible amplitude. En effet, l'expansion due à la température est très faible (environ $3,0 \times 10^{-4} \text{ \%.K}^{-1}$ en valeur absolue) par rapport à celle due à la déformation qui est supérieure d'au moins deux puissances de dix. Nous pouvons avancer que la déformation en fonction de la température est uniquement due à la dilatation thermique qui elle-même varie linéairement dans les trois directions de l'espace.

3.1.3 Variation de la densité d'énergie de surface

A partir des résultats de nos simulations et de l'équation (3.2), nous pouvons déterminer la densité d'énergie de surface pour les surfaces (100) et (110).

surface	T(K)	E_{surf} (meV/Å ²)	Références
100	300	55	[Garruchet 05]
	0	59	[Garruchet 05]
	0	55	[Siegel 02]
110	300	61	[Garruchet 05]
	0	65	[Garruchet 05]
	0	65	[Siegel 02]

Tableau 3.4: Densité d'énergie de surface pour les surfaces (100) et (110) pour des systèmes non déformés aux températures de 0K et 300K.

Les valeurs des densités d'énergie de surface pour les surfaces (100) et (110) non déformées, ont été répertoriées dans le tableau (3.4). Nous constatons que nos

valeurs sont en accord avec celles obtenues par Siegel et al. [Siegel 02] lors de calculs ab-initio.

3.1.3.1 Variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation

Pour chacune des températures, 0K, 100K, 300K, 600K et 900K, nous avons calculé l'énergie de surface pour des systèmes déformés dans la direction y (direction (001) pour les deux surfaces). Les résultats de ces calculs sont exposés dans les figures (3.10) et (3.11).

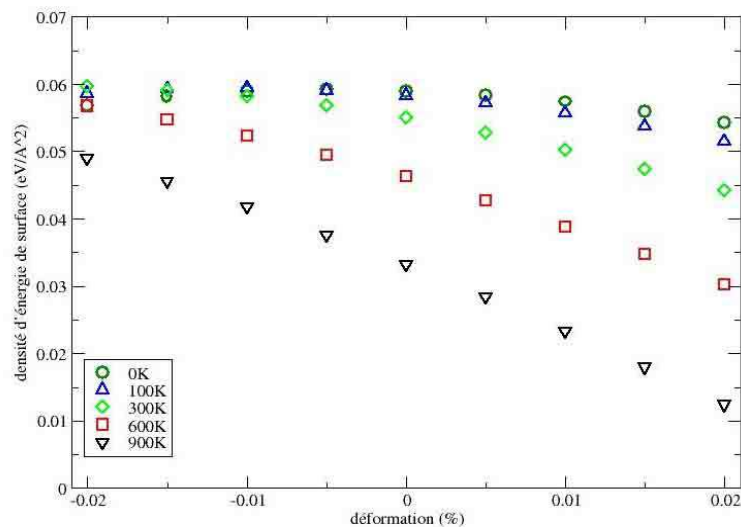


Figure 3.10: Variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation pour la surface (100) à diverses températures.

Nous remarquons que pour les deux surfaces l'allure des courbes est semblable. Néanmoins, la densité d'énergie de surface, de la surface (110), est légèrement supérieure à celle de la surface (100). Regardons la définition de l'énergie élastique, la loi de Hooke (équation (B.1) cf. annexe B) et l'équation (3.2) (cf. page 74), nous pouvons nous attendre à obtenir des courbes ayant une allure parabolique

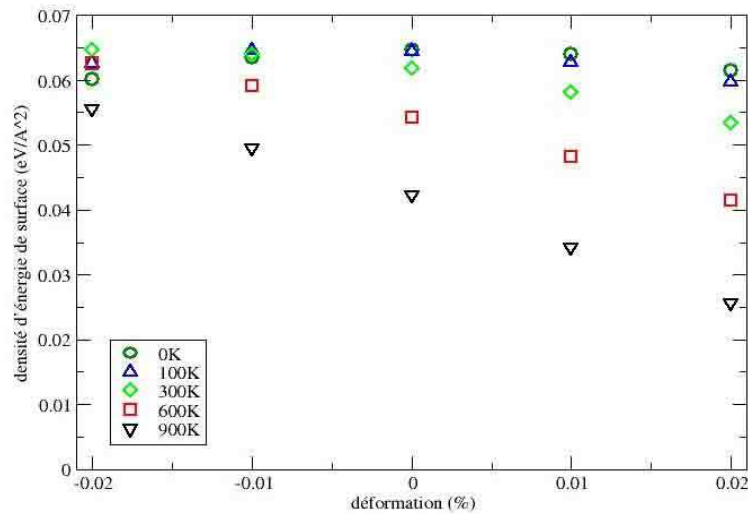


Figure 3.11: Variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation pour la surface (110) à diverses températures.

par rapport à la déformation avec un maximum pour une déformation nulle. Celles que nous obtenons ont l'allure de fonctions quadratiques dont les parties linéaires sont plus ou moins importantes selon les températures. Par contre, nous pouvons constater que cette valeur n'est pas maximale pour une déformation nulle dans tous les cas. Ceci est vérifié uniquement à la température de 0K. Donc à 0K, toutes déformations du système entraîne une diminution de l'énergie de surface. Pour les températures supérieures, ce maximum se déplace vers les déformations négatives. Ceci implique que pour les températures plus élevées, si le système est soumis à une tension, l'énergie de surface diminue, et si il est en compression, celle-ci augmente jusqu'à une valeur maximale, puis diminue à nouveau. La position de ce maximum de densité d'énergie dépend explicitement de la température de l'échantillon. Pour les températures supérieures où égales à 600K, il ne nous a pas été possible de déterminer ce maximum car il se situe hors du champ de déformations que nous avons exploré dans notre étude.

3.1.3.2 Variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la température

Dans ce paragraphe, nous étudions comment évolue la densité d'énergie de surface en fonction de la température pour un système non déformé. La figure (3.12)

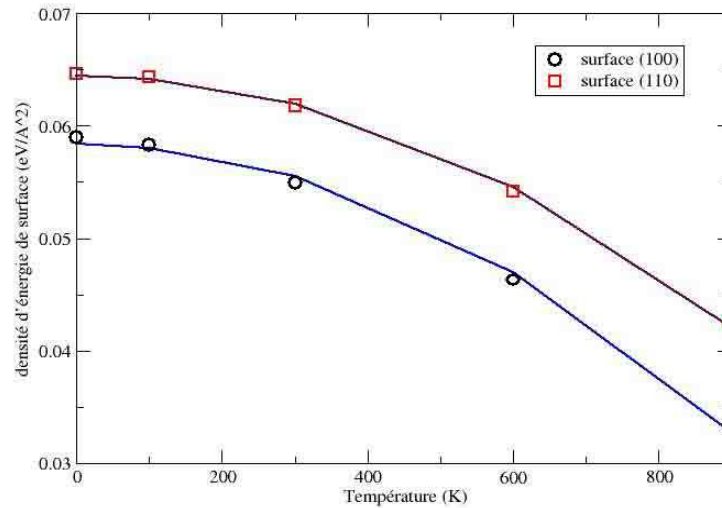


Figure 3.12: Variation en fonction de la température de la densité d'énergie de surface pour les surfaces (100) et (110) sans qu'aucune déformation ne soit appliquée.

montre la variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la température pour un cristal d'aluminium ne subissant aucune déformation. Les symboles correspondent aux valeurs numériques calculées et les courbes sont le résultat d'une régression quadratique à partir de ces valeurs. Nous pouvons donc supposer que l'énergie de surface présente une dépendance d'ordre deux à la température. Nous constatons que les deux surfaces suivent pratiquement la même évolution donc l'orientation de la surface interviendrait juste sur la valeur référence de l'énergie (température de 0K), et pas sur l'évolution de cette valeur en fonction de la température. De plus, pour un système non-déformé, la densité d'énergie de surface diminue avec la température, comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe

précédent. Les figures (3.10), (3.11) et (3.12) permettent de constater que la variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la température ou de la déformation donne des courbes ayant les mêmes allures. Tout ceci nous amène à penser que l'effet de la température sur le système se limiterait à une déformation thermique se superposant à une éventuelle déformation mécanique.

3.1.4 Variation des constantes élastiques en fonction de la température

L'équation empirique permettant de calculer la densité d'énergie de surface, qui sera établie dans le paragraphe (3.2), nécessite la détermination des valeurs des constantes élastiques caractérisant nos systèmes.

Pour obtenir ces constantes élastiques, nous avons besoin de l'énergie par unité de volume en termes de déformation et de contrainte associée, autrement dit, la densité d'énergie élastique W . Une fois déterminée, le calcul des constantes élastiques devient possible en utilisant la démarche suivante [Kaxiras 03]. L'énergie du système est supposée nulle avant l'application de la contrainte. La variation d'énergie est donc donnée par :

$$\frac{dE}{dt} = \int_V F_i \frac{\partial u_i}{\partial t} dV + \int_S \sigma_{ij} n_j \frac{\partial u_i}{\partial t} dS \quad (3.6)$$

avec F_i la i^e composante de la force sur l'élément de volume, et \vec{n} la normale à la surface. Le produit $\sigma_{ij} n_j$ correspond à la composante i de la force appliquée sur la surface. Le premier terme de l'équation (3.6) est dû à la distorsion du volume et le second à celle de la surface. Si l'on transforme l'équation (3.6) afin de n'avoir qu'une intégrale de volume on obtient :

$$\frac{dE}{dt} = \int_V \left[F_i \frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial t} \right) \right] dV \quad (3.7)$$

La seconde loi de Newton $\vec{F} = m d^2 \vec{r} / dt^2$ appliquée à l'élément de volume prend la

forme :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = F_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial u_j} \quad (3.8)$$

avec ρ la densité du matériau. En utilisant la définition des tenseurs de déformation $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$ et de rotation $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} - u_{j,i})$, on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{ij} + \omega_{ij}) \quad (3.9)$$

En utilisant les deux dernières équations, dans l'expression (3.7) et en appliquant $\sigma_{ij}\omega_{ij} = 0$ du fait des propriétés de symétrie et d'antisymétrie du tenseur de rotation, on obtient :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} (K + U) = \int_V \left[\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \frac{\partial u_i}{\partial t} \right] dV + \int_V \left[\sigma_{ij} \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t} \right] dV \quad (3.10)$$

Dans cette expression, la première intégrale de volume représente l'énergie cinétique K , et la deuxième l'énergie potentielle U . Selon les conditions initiales, nous pouvons assimiler U , à l'énergie interne si le chargement est adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur, ou à l'énergie libre de Helmholtz si le chargement est isotherme. A partir de la deuxième intégrale de l'équation (3.10), nous obtenons pour la densité d'énergie élastique, définie comme étant l'énergie potentielle par unité de volume :

$$U = \int_V W dV \Rightarrow \int_V \left(\frac{\partial W}{\partial t} \right) dV = \int_V \left(\sigma_{ij} \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t} \right) dV \quad (3.11)$$

Ce qui permet d'obtenir une définition de la contrainte σ_{ij} en fonction de la densité d'énergie élastique et de la déformation.

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.12)$$

Utilisons le développement en série de Taylor sur la densité d'énergie élastique en fonction des petites déformations.

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_0 \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (3.13)$$

Ici le terme du premier ordre est omis car nous supposons que les changements partent d'un état d'équilibre. Si nous dérivons l'équation (3.13) en fonction de la déformation ε_{mn} , nous obtenons l'équation suivante pour la contrainte :

$$\begin{aligned}\sigma_{mn} &= \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{mn}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_0 (\delta_{im} \delta_{jn} \varepsilon_{kl} + \delta_{km} \delta_{ln} \varepsilon_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_0 \varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_0 \varepsilon_{ij} = \left[\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_0 \varepsilon_{ij}\end{aligned}\quad (3.14)$$

qui lorsqu'on la compare à la loi de Hooke (cf. Annexe B) permet d'obtenir une équation déterminant les constantes élastiques.

$$C_{ijkl} = \left[\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_0 \quad (3.15)$$

Cette équation nous permet donc de calculer le tenseur des constantes élastiques de volume C_{ijkl} , en calculant la dérivée seconde (variation du deuxième ordre) de la densité d'énergie élastique par rapport aux déformations. Pour calculer les constantes élastiques de surfaces $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ et $\tau_{\alpha\beta}$ (cf. Annexe B), une démarche analogue peut être entreprise. Nous obtiendrons alors une formule du même type que celle obtenue pour les constantes élastiques de volume mis à part que l'on dérivera la densité d'énergie de surface W_{surf} à la place de la densité d'énergie élastique W .

$$S_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left[\frac{\partial^2 W_{surf}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right]_0 \quad (3.16)$$

$$\tau_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial W_{surf}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right]_0 \quad (3.17)$$

A partir de ces trois équations (3.15), (3.16) et (3.17), nous sommes à même de pouvoir déterminer les valeurs des constantes élastiques de volume et de surface pour les surfaces (100) et (110). Les résultats obtenus sont répertoriés dans les paragraphes suivants.

3.1.4.1 Constantes élastiques de volume

Nous avons donc déterminé les constantes élastiques de volume de nos cristaux d'aluminium à 0, 100, 300, 600, et 900K. Dans l'aluminium, comme dans tous les cristaux CFC, seules trois composantes de la matrice C_{ij} sont non nulles (cf. Annexe B), à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ceci permet de limiter considérablement le nombre de calculs. De plus, dans notre étude, nous avons uniquement travaillé en tension et en compression, donc nous avons exclu le cisaillement et donc le calcul de la composante C_{44} . Notre étude sur la dépendance des constantes élastiques de volume vis-à-vis de la température s'est donc limitée aux deux composantes C_{11} et C_{12} . D'autre part, ces constantes de volume sont indépendantes de l'orientation de notre système, vu que nous considérons notre système comme isotrope, elles sont propres au matériau. Donc elles sont semblables pour les deux surfaces (100) et (110), nous ne ferons pas de distinctions entre elles, ce qui ne sera pas le cas pour les constantes élastiques de surface.

Références	$C_{11}(\text{eV}/\text{Å}^3)$	$C_{12}(\text{eV}/\text{Å}^3)$
[Garruchet 05]	0,737	0,390
[Ercolessi 94]	0,746	0,394
[Cox 97]	0,721	0,398
[Miller 00]	0,7371	0,3888
[Kamm 64]	0,723	0,3916
[Vallin 64]	0,726	0,404

Tableau 3.5: Constantes élastiques de volume obtenues par différentes méthodes à 0K.

Dans le tableau (3.5) sont placées les valeurs de constantes élastiques de volume que nous avons calculé à 0K ainsi que celles obtenues par d'autres groupes. Nous voyons que nos résultats sont en bon accord avec ceux de Ercolessi et al.

[Ercolessi 94]², avec les calculs à partir de potentiel empirique de Cox et Miller [Cox 97, Miller 00] et avec les données expérimentales de Kamm extrapolées à 0K [Kamm 64] et de Vallin à 4K [Vallin 64].

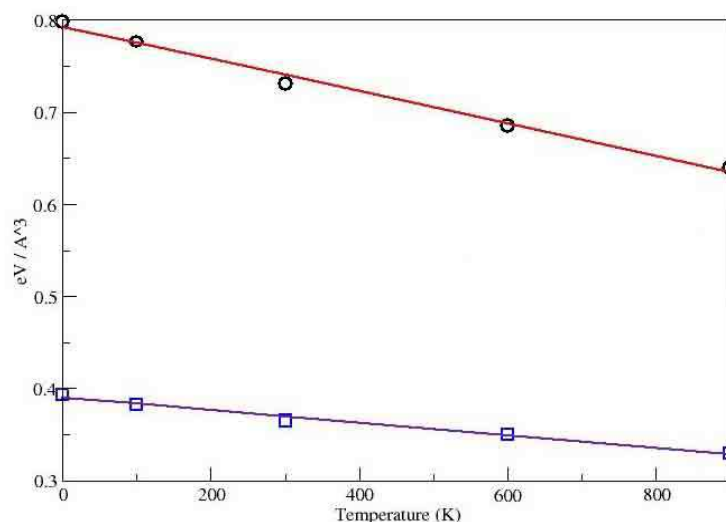


Figure 3.13: Variation en fonction de la température des constantes élastiques de volume pour l'aluminium. Les ronds représentent les valeurs numériques calculées de C_{11} et les carrés celles de C_{12} . Les droites sont les régressions linéaires obtenues à partir de ces points.

La figure (3.13) montre l'évolution de la valeur des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} en fonction de la température. Nous constatons une décroissance linéaire avec la température pour les deux constantes élastiques. Ceci est en accord avec les travaux de Çağın et al. [Cagin 99] sur les cristaux CFC, qui retrouve aussi cette linéarité entre la valeur des constantes et la température. Nous remarquons, que cette valeur diminue en fonction de la température, ceci est physiquement plausible car plus la température augmente, plus le matériau se dilate. Dans ces conditions, les liaisons entre atomes se fragilisent d'avantage et l'agitation thermique augmente. Il est alors beaucoup plus facile de déformer le métal, donc à déformation égale, la contrainte à

²Ce point corrobore la validité du code qui utilise le même potentiel.

l'intérieur du matériau sera moins importante lorsque la température est plus élevée. D'autre part, introduisons les valeurs des constantes élastiques dans la loi de Hooke, nous constatons que pour une déformation fixée la contrainte sera moins importante pour les hautes températures que pour les plus basses.

3.1.4.2 Constantes élastiques de surface

Comme pour les constantes élastiques de volume, nous avons déterminé les constantes élastiques de surface τ_α^0 et $S_{\alpha\beta}$. La contrainte à la surface τ_α est définie par l'équation :

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha^0 + S_{\alpha\beta}\varepsilon_\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (3.18)$$

où τ_α^0 est la contrainte résiduelle de surface lorsque le système n'est soumis à aucune déformation, c'est-à-dire la contrainte qui se crée à cause de la formation de la surface, et $S_{\alpha\beta}$ le tenseur des constantes élastiques de surface (voir Annexe B). De façon analogue aux constantes de volume, nous ne calculerons que les composantes S_{11} et S_{12} du tenseur des constantes élastiques de surface.

La figure (3.14) représente la variation en fonction de la température de S_{11} pour les surfaces (100) et (110). Nous remarquons que comme pour les constantes de volume, cette dépendance est linéaire. Pour les deux surfaces, la valeur de S_{11} augmente avec la température, mais l'amplitude de cette augmentation est très différente. L'augmentation de la valeur de S_{11} de la surface (110) vis-à-vis de la température est vingt-trois fois plus importante que celle de la surface (100) qui est quasiment monotone. Cette différence est probablement due au fait que l'amplitude des déviations et le nombre de plans affectés par la présence de la surface pour la surface (110) est beaucoup plus importante que ceux de la surface (100). Ceci peut expliquer aussi la valeur initiale à 0K plus importante pour la surface (110), $-5,947\text{eV}/\text{Å}^2$ que pour la surface (100), $-0,419\text{eV}/\text{Å}^2$. En effet, les constantes élastiques de surface sont calculées à partir des variations de l'énergie de surface par rapport à la déformation

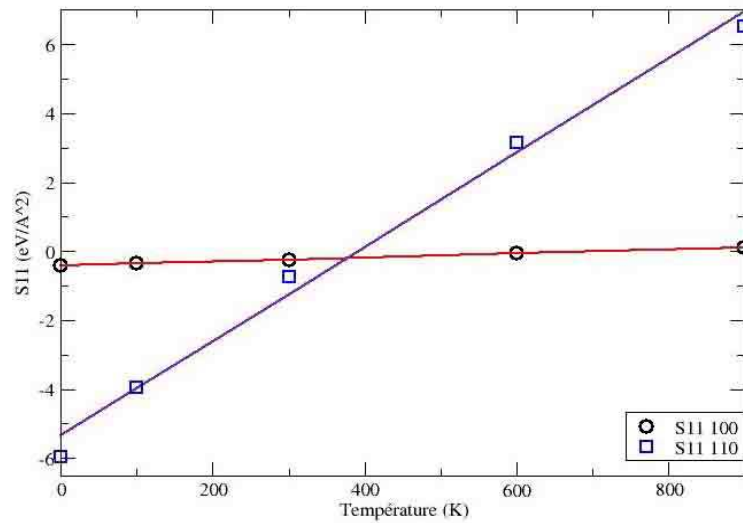


Figure 3.14: Variation en fonction de la température de la constante élastique de surface S_{11} pour les surfaces (100) et (110) de l'aluminium. Les symboles représentent les valeurs numériques calculées et les droites, les régressions linéaires obtenues à partir de ces points.

(cf. équation (3.16)).

Or, si pour une surface, le nombre de plans atomiques influencés par cette surface et/ou la variation de la distance entre ces plans, est plus importante que pour une autre surface, son énergie de surface aura forcément une variation plus importante et ses constantes élastiques de surface le seront aussi, ce qui est le cas ici avec les surfaces (110) et (100).

La figure (3.15) montre l'évolution linéaire des valeurs de S_{12} en fonction de la température, comme pour le cas de S_{11} . Mais les valeurs varient de façon différentes pour les deux surfaces. Pour la surface (100), la valeur de la constante augmente avec la température, tandis que pour la surface (110), elle diminue. Comme précédemment, nous constatons, que l'amplitude de cette variation est beaucoup plus importante en valeur absolue pour la surface (110), que pour la surface (100). Cette différence peut s'expliquer de la même façon que pour la constance S_{11} .

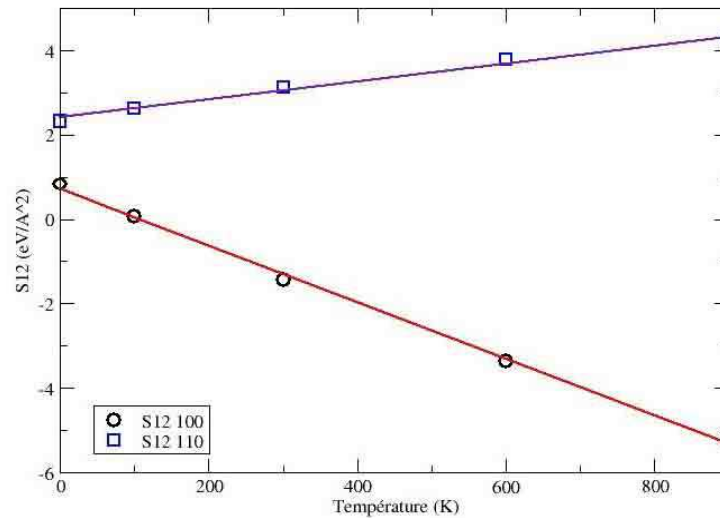


Figure 3.15: Variation en fonction de la température de la constante élastique de surface S_{12} pour les surfaces (100) et (110) de l'aluminium. Les symboles représentent les valeurs numériques calculées et les droites, les régressions linéaires obtenues à partir de ces points.

La figure (3.16) indique la dépendance des contraintes résiduelles de la surface vis-à-vis de la température. Cette dépendance est aussi linéaire. Nous constatons que pour la surface (100), les contraintes dans la direction x et la direction y sont identiques. Ceci est tout à fait normal, étant donné que la surface (100) est cubique, les deux directions x (010) et y (001) sont équivalentes donc la contrainte doit être semblable dans les deux directions. La valeur de la déviation des plans atomiques proches de la surface augmentant avec la température, ceci entraîne donc une augmentation de la variation de la densité d'énergie de surface, et par conséquent, de la contrainte due à la création de cette surface.

Pour la surface (110), les deux contraintes résiduelles sont différentes. Ceci est dû à l'anisotropie de la surface, les deux directions de celle-ci ne sont pas semblables ($1\bar{1}0$) en x et (001) en y . Nous remarquons qu'elles varient linéairement, mais avec des pentes légèrement différentes. La contrainte résiduelle dans la direction (001)

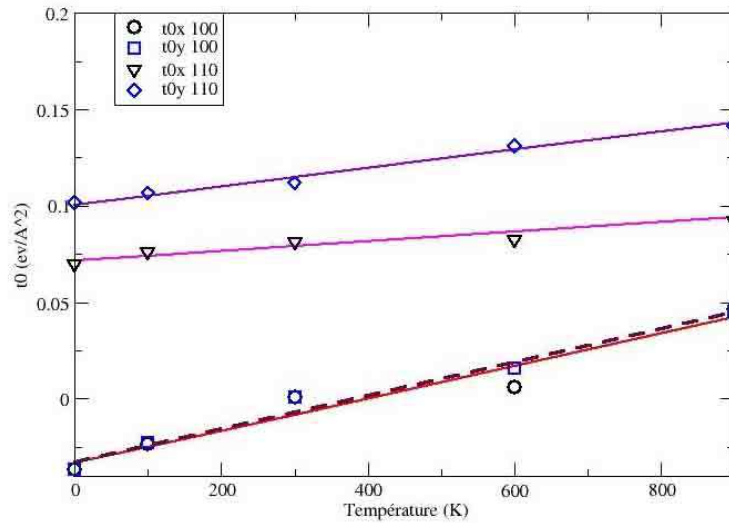


Figure 3.16: Variation en fonction de la température des contraintes résiduelles de surface lorsque le système est non déformé, τ_{0x} et τ_{0y} , pour les surfaces (100) et (110) de l'aluminium. Les symboles représentent les valeurs numériques calculées et les droites les régressions linéaires obtenues à partir de ces points.

augmente plus fortement avec la température que celle dans la direction $(1\bar{1}0)$. Nous retrouvons un comportement analogue à celui de la déviation des plans en fonction de la déformation, l'amplitude de la distance entre les plans atomiques était plus importante lorsqu'ils étaient soumis à une déformation dans la direction (001) que dans $(1\bar{1}0)$. Nous pouvons considérer que le changement de température implique une légère déformation du système due à la dilatation thermique dans toutes les directions de l'espace. Donc ceci peut expliquer cette différence, car si la distance entre les plans augmente plus dans la direction (001) que dans la $(1\bar{1}0)$ pour une déformation donnée, alors les contraintes résiduelles auront le même type d'évolution.

3.2 Obtention d'une équation empirique pour déterminer la densité d'énergie de surface

Dans les paragraphes précédents nous avons déterminé par des simulations de dynamique moléculaire, les densités d'énergie de surface, pour les surfaces (100) et (110) de monocristaux d'aluminium, à diverses températures et déformations. Les résultats obtenus par dynamique moléculaire nous ont conduit au développement d'un modèle empirique permettant d'obtenir ces densités d'énergie de surfaces. C'est ce modèle et la comparaison des résultats obtenus avec ce dernier et avec nos simulations, qui seront exposés dans cette section.

3.2.1 Formulation du modèle

Pour calculer la densité d'énergie de surface du solide nous allons utiliser la définition donnée par Gibbs [Gibbs 61] (équation 3.2). Nous devons tout d'abord calculer l'énergie de notre système sans surface et ensuite celle de notre système avec surface. Pour cela nous allons utiliser la théorie classique de l'élasticité.

Pour un système sans surface (élément de volume d'un système considéré comme infini) l'énergie totale E_{bulk}^{tot} peut s'écrire comme la somme de l'énergie potentielle E_{bulk}^0 du système non déformé et de l'énergie élastique émise par le solide lorsqu'il est soumis à une déformation élastique, ce qui s'écrit :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + V_{bulk} \int \sigma_i d\varepsilon_i \quad (3.19)$$

où V_{bulk} est le volume du système sans surface. En utilisant l'équation (B.3 dans annexe B) et les simplifications apportées au tenseur de constantes élastiques nous pouvons réécrire l'équation précédente de la manière suivante :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + \frac{V_{bulk}}{2} \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.20)$$

soit

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + \frac{V_{bulk}}{2} \left(C_{11}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + 2C_{12}(\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_1\varepsilon_3) \right) \quad (3.21)$$

Exprimons maintenant l'énergie totale de notre système avec surfaces, c'est-à-dire un système ayant le même volume que l'élément de volume précédemment utilisé, mais délimité par des surfaces sur deux de ses côtés. Dans ce cas, l'énergie totale E_{slab}^{tot} est la somme de trois contributions, l'énergie potentielle E_{slab}^0 du système non déformé, l'énergie élastique stockée dans le volume et à la surface quand le système est déformé.

$$E_{slab}^{tot} = E_{slab}^0 + V_{slab} \int \sigma_i d\varepsilon_i + A_{slab} \int \left(\tau_\alpha^0 + S_{\alpha,\beta} \varepsilon_\beta \right) d\varepsilon_\alpha \quad (3.22)$$

où V_{slab} est le volume du système avec surface et A_{slab} est l'aire totale de la surface du système ($A_{slab} = 2A$ car dans nos simulations le système possède deux surfaces équivalentes d'aire A). Procédons comme pour le volume et développons les intégrales, dans ce cas nous avons :

$$\begin{aligned} E_{slab}^{tot} &= E_{slab}^0 + \frac{V_{slab}}{2} \left(C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + 2C_{12} (\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_1\varepsilon_3) \right) \\ &\quad + A_{slab} \left(\tau_1^0 \varepsilon_1 + \tau_2^0 \varepsilon_2 + \frac{S_{11}}{2} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + S_{12} \varepsilon_2 \varepsilon_2 \right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Si nous supposons que les surfaces sont parfaitement relaxées (les atomes sont dans des positions d'équilibre pour la configuration souhaitée), nous pouvons considérer que la contrainte est nulle dans la direction normale à la surface. Ce qui se traduit par :

$$\sigma_3 = C_{11}\varepsilon_3 + C_{12}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 0 \quad (3.24)$$

Cette équation nous permet de déduire la valeur du déplacement dans la direction z en fonction de la déformation dans les direction x et y , et des constantes élastiques. A partir de (3.24), nous pouvons écrire :

$$\varepsilon_3 = -\frac{C_{12}}{C_{11}} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (3.25)$$

En insérant la valeur de ε_3 donnée par l'équation (3.25) dans l'équation (3.23), nous obtenons :

$$E_{slab}^{tot} = E_{slab}^0 + \frac{V_{slab}}{2} \left(\left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + 2 \left(C_{12} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) \varepsilon_1 \varepsilon_2 \right) + A_{slab} \left(\tau_1^0 \varepsilon_1 + \tau_2^0 \varepsilon_2 + \frac{S_{11}}{2} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + S_{12} \varepsilon_1 \varepsilon_2 \right) \quad (3.26)$$

A ce niveau nous avons obtenu une définition des énergies de nos deux systèmes en fonction de la déformation ε . Cette déformation est la déformation totale de notre système. A une température de 0K, elle comprend uniquement la déformation mécanique, ε^m , imposée au système, mais a une température finie, elle est la somme de la déformation mécanique et de la déformation, ε^{th} , due à la dilatation thermique.

$$\varepsilon = \varepsilon^m + \varepsilon^{th} \quad (3.27)$$

En effet, quand nous thermalisons notre système à une température finie, le cristal subit une déformation isotrope liée à la dilatation thermique, dont l'amplitude est proportionnelle au coefficient de dilatation thermique α et à la température T . Dans nos simulations, la valeur du coefficient de dilatation thermique calculé est $\alpha = 16,1 \times 10^{-6} K^{-1}$. Sa valeur expérimentale étant de $23 \times 10^{-6} K^{-1}$, notre valeur reste un peu faible. Cette différence est due au potentiel que nous utilisons. La déformation thermique subie par le système à pour expression :

$$\varepsilon^{th} = \alpha T. \quad (3.28)$$

Il faut constater que cette déformation intervient dans les trois directions de l'espace contrairement à la déformation mécanique qui est appliquée uniquement dans la (ou les) direction souhaitée.

Pour compléter nos équations donnant les énergies des systèmes avec et sans surfaces (équation (3.21) et (3.26)), nous devons remplacer à l'intérieur de celles-ci, la déformation totale par ses deux composantes, et les développer. La déformation

thermique est isotrope, nous ne ferons donc pas de distinction dans nos équations entre la dilatation dans la direction x , y , ou z . Reprenons tout d'abord l'équation (3.21) qui détermine l'énergie du volume sans surfaces, elle peut s'écrire, avec les modifications ci-dessus, de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
E_{bulk}^{tot} &= E_{bulk}^0 + \frac{V_{bulk}}{2} \left(C_{11} \left((\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})^2 + (\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th})^2 + (\varepsilon_3^m + \varepsilon^{th})^2 \right) \right. \\
&\quad + 2C_{12} \left((\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})(\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th}) + (\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th})(\varepsilon_3^m + \varepsilon^{th}) \right. \\
&\quad \left. \left. + (\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})(\varepsilon_3^m + \varepsilon^{th}) \right) \right) \quad (3.29)
\end{aligned}$$

Si l'on développe l'équation ci-dessus et que l'on réarrange les différents termes en une contribution thermique et une mécanique on obtient :

$$\begin{aligned}
E_{bulk}^{tot} &= E_{bulk}^0 + V_{bulk} \left\{ \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \varepsilon^{th^2} \right. \\
&\quad + (C_{11} + 2C_{12}) (\varepsilon_1^m + \varepsilon_2^m + \varepsilon_3^m) \varepsilon^{th} \\
&\quad \left. + \frac{C_{11}}{2} (\varepsilon_1^{m^2} + \varepsilon_2^{m^2} + \varepsilon_3^{m^2}) + C_{12} (\varepsilon_1^m \varepsilon_2^m + \varepsilon_1^m \varepsilon_3^m + \varepsilon_2^m \varepsilon_3^m) \right\} \quad (3.30)
\end{aligned}$$

Nous constatons que l'énergie d'un système sans surfaces est composé de trois termes, un terme lié uniquement à la température, un qui ne dépend que de la déformation imposée au système, nous retrouvons l'équation (3.21), et un terme anharmonique qui dépend à la fois de la température et de la déformation. Procédons maintenant de la même façon, pour calculer l'énergie du système avec surfaces. Pour cela insérons l'équation (3.27) dans l'équation (3.26), ce qui donne :

$$\begin{aligned}
E_{slab}^{tot} &= E_{slab}^0 + \frac{V_{slab}}{2} \left(\left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) \left((\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})^2 + (\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th})^2 \right) \right. \\
&\quad + 2 \left(C_{12} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) (\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})(\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th}) \\
&\quad + A_{slab} \left(\tau_1^0 (\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th}) + \tau_2^0 (\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th}) \right) \\
&\quad \left. + \frac{S_{11}}{2} \left((\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})^2 + (\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th})^2 \right) + S_{12} (\varepsilon_1^m + \varepsilon^{th})(\varepsilon_2^m + \varepsilon^{th}) \right) \quad (3.31)
\end{aligned}$$

Regroupons les termes selon qu'ils proviennent d'une contribution due à la déformation thermique ou à la déformation mécanique, comme nous l'avons fait

pour le volume.

$$\begin{aligned}
E_{slab}^{tot} &= E_{slab}^0 + V_{slab} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) \varepsilon^{th^2} \\
&+ A_{slab} \left((\tau_1^0 + \tau_2^0) \varepsilon^{th} + (S_{11} + S_{12}) \varepsilon^{th^2} \right) \\
&+ \left(V_{slab} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) + A_{slab} (S_{11} + S_{12}) \right) (\varepsilon_1^m + \varepsilon_2^m) \varepsilon^{th} \\
&+ \frac{V_{slab}}{2} \left(\left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) (\varepsilon_1^{m2} + \varepsilon_2^{m2}) + 2 \left(C_{12} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) \varepsilon_1^m \varepsilon_2^m \right) \\
&+ A_{slab} \left(\tau_1^0 \varepsilon_1^m + \tau_2^0 \varepsilon_2^m + \frac{S_{11}}{2} (\varepsilon_1^{m2} + \varepsilon_2^{m2}) + S_{12} \varepsilon_1^m \varepsilon_2^m \right)
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Nous remarquons que comme précédemment l'énergie du système peut être décomposée en trois termes. Pour obtenir l'équation permettant de calculer la densité d'énergie de surface, il nous suffit de prendre la différence des équations (3.32) et (3.33) et de diviser le résultat par la surface.

$$\begin{aligned}
E_{surf} &= \frac{E_{slab}^0 - E_{bulk}^0}{A_{slab}} \\
&+ \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{3V_{bulk}}{2A_{slab}} (C_{11} + 2C_{12}) \right. \\
&+ S_{11} + S_{12} \left. \right) \varepsilon^{th^2} + (\tau_1^0 + \tau_2^0) \varepsilon^{th} \\
&+ \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{A_{slab}} (C_{11} + 2C_{12}) \right. \\
&+ S_{11} + S_{12} \left. \right) (\varepsilon_1^m + \varepsilon_2^m) \varepsilon^{th} \\
&+ \left(\frac{V_{slab}}{2A_{slab}} \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{2A_{slab}} C_{11} + \frac{S_{11}}{2} \right) (\varepsilon_1^{m2} + \varepsilon_2^{m2}) \\
&+ \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{12} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{A_{slab}} C_{12} + S_{12} \right) \varepsilon_1^m \varepsilon_2^m + \tau_1^0 \varepsilon_1^m + \tau_2^0 \varepsilon_2^m
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Ce calcul conduit à une expression de la densité d'énergie de surface en fonction de la température et de la déformation. Nous constatons que la prise en compte de la dilatation thermique entraîne l'apparition de termes dépendant uniquement de la température ou de la déformation mécanique imposée, mais aussi d'un terme couplé

liant la déformation thermique et la déformation mécanique. Cette équation, permet donc d'obtenir la densité d'énergie de surface pour des systèmes à une température donnée en fonction de la déformation, ou pour une déformation imposée en fonction de la température. Faute de données expérimentales ou théoriques disponibles dans la littérature pour valider ce modèle, nous avons comparé les résultats obtenus avec l'équation (3.33) à ceux de nos simulations numériques.

3.2.2 Comparaison du modèle avec les simulations

Dans le paragraphe (3.1.3), nous avons déterminé les densités d'énergie de surface pour les surfaces (100) et (110) de l'aluminium pour différentes déformations appliquées dans la direction y allant de -2% à 2% et sous différentes températures. Tout d'abord nous avons testé si notre équation reflète bien le comportement de l'énergie de surface en fonction uniquement de la température ($\varepsilon^m = 0$). Pour cela, nous avons représenté, dans la figure (3.17), les valeurs de la densité d'énergie de surface d'un système non déformé pour une plage de température allant de 0K à 900K. Nous avons ensuite comparé ces valeurs à celles obtenues par l'équation (3.33) qui s'écrit dans ce cas de la manière suivante :

$$E_{surf} = \frac{E_{slab}^0 - E_{bulk}^0}{A_{slab}} + (\tau_1^0 + \tau_2^0) \varepsilon^{th} \quad (3.34)$$

$$+ \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{3V_{bulk}}{2A_{slab}} (C_{11} + 2C_{12}) + S_{11} + S_{12} \right) \varepsilon^{th^2}$$

Sur la figure (3.17) nous avons tracé les valeurs numériques des densités de surface, ainsi que celles calculées à partir de l'équation (3.34). Nous constatons que l'équation (3.34) permet de prédire, assez bien, les valeurs numériques avec une légère déviation pour les valeurs à haute température. Cette légère déviation à haute température, peut être associée au fait que l'on se trouve proche du point de

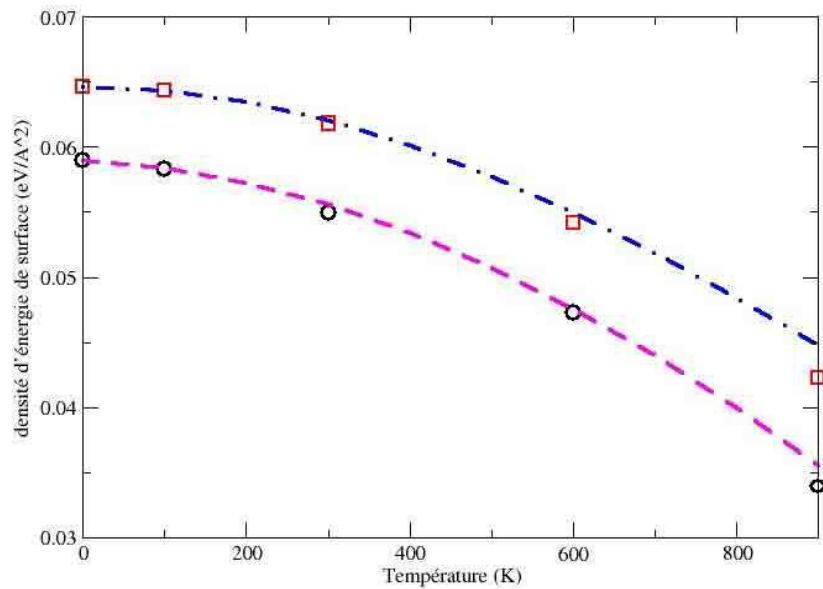


Figure 3.17: Densité d'énergie de surface des surfaces (100) et (110) en fonction de la température pour un système non déformé. Les symboles représentent les valeurs numériques et les traits pleins celles calculées à partir de l'équation (3.34).

fusion de l'aluminium (933,47 K). A cette température, les propriétés du système sont modifiées et le modèle élastique ne doit plus être valable. Il serait sûrement judicieux d'inclure la viscosité aux équations de la mécanique, car on se rapproche de l'état liquide du métal. Néanmoins, nous pouvons conclure que notre équation (3.34) permet de représenter la densité d'énergie de surface d'un solide pour des températures limites égales à $2/3$ du point de fusion. Lorsque l'on se rapproche du point fusion, les propriétés mécaniques du système changent et les limites de l'équation (3.34) sont atteintes.

Nous allons tester la validité de notre équation pour des déformations allant de -2% à 2% à diverses températures. Dans nos simulations, nous appliquons une déformation seulement selon la direction y . Donc, dans les autres directions la déformation est nulle, ce qui se traduit dans notre

cas par $\varepsilon_1 = 0$. L'équation (3.33) peut alors se réécrire dans ce cas :

$$\begin{aligned}
E_{surf} = & \frac{E_{slab}^0 - E_{bulk}^0}{A_{slab}} \\
& + \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{3V_{bulk}}{2A_{slab}} (C_{11} + 2C_{12}) + S_{11} + S_{12} \right) \varepsilon^{th^2} \\
& + (\tau_1^0 + \tau_2^0) \varepsilon^{th} + \tau_2^0 \varepsilon^m \\
& + \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{A_{slab}} (C_{11} + 2C_{12}) + S_{11} + S_{12} \right) \varepsilon_2^m \varepsilon^{th} \\
& + \left(\frac{V_{slab}}{2A_{slab}} \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{2A_{slab}} C_{11} + \frac{S_{11}}{2} \right) \varepsilon_2^{m^2}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

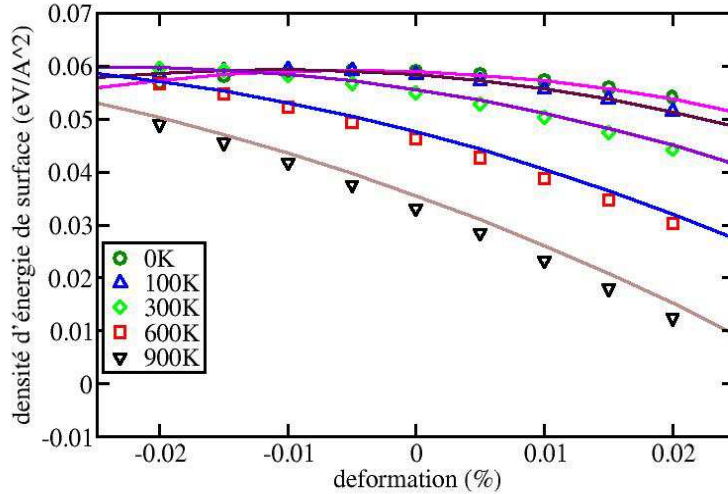


Figure 3.18: Densité d'énergie de surface de la surface (100) en fonction de la déformation pour différentes températures. Les symboles représentent les valeurs numériques et les traits pleins celles calculées à partir de l'équation (3.35).

Sur les figures (3.18) et (3.19) sont représentées les valeurs numériques de densité d'énergie de surface calculées à partir de nos simulations et celles obtenues à partir de l'équation (3.35). Nous remarquons un assez bon accord entre les valeurs numériques de densité de surfaces et les valeurs calculées à partir de l'équation

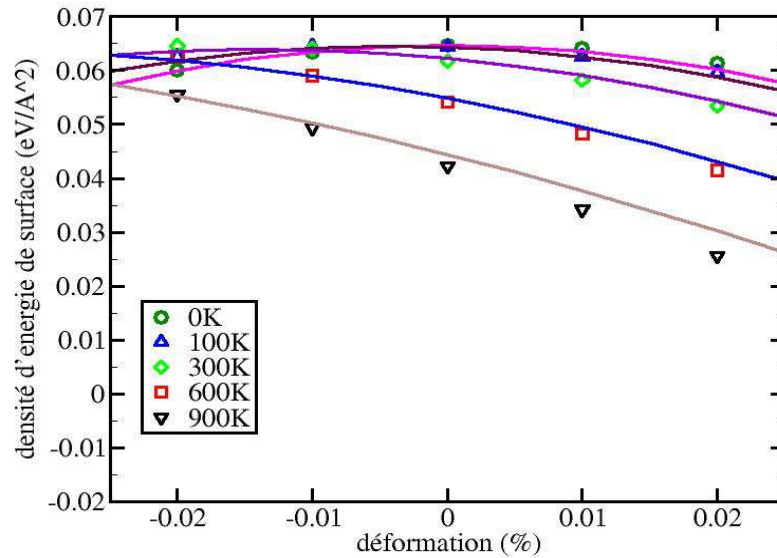


Figure 3.19: Densité d'énergie de surface de la surface (110) en fonction de la déformation pour différentes températures. Les symboles représentent les valeurs numériques et les traits pleins celles calculées à partir de l'équation (3.35).

(3.35), pour les deux surfaces du cristal (100) et (110). Tout du moins, pour les températures éloignées du point de fusion (températures inférieures ou égales à 600 K) pour lesquelles la courbe calculée se superpose bien avec les données. Pour les températures supérieures, les valeurs et la courbe divergent de plus en plus en allant vers les déformations positives. Nous retrouvons comme sur la figure (3.17) cette divergence pour les températures se rapprochant du point de fusion.

3.3 Discussion

Le départ de ce travail était l'étude du comportement thermo-mécanique de surfaces d'aluminium pour caractériser la dépendance de la densité d'énergie de surface d'un solide en fonction de la déformation qu'il subit. Cette approche doit permettre une meilleure compréhension du second terme de l'équation (3.1) du modèle thermodynamique de A. Sanfeld et al, appliqué à des nanocristaux isotropes [Salazar 04].

Tout d'abord, les simulations numériques ont permis d'obtenir l'allure générale de la densité d'énergie élastique en fonction de la déformation imposée à différentes températures. Nous avons constaté que la densité d'énergie de surface n'a pas une dépendance purement quadratique en fonction de la déformation à une température finie, mais qu'elle possède un terme anharmonique dépendant à la fois de la température et de la déformation.

Pour caractériser ces différents termes et obtenir une expression analytique complète de l'équation (3.1) (cf. page 73), nous avons développé une équation empirique permettant de déterminer la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation et de la température, à partir des propriétés physiques fondamentales du système (cf. constantes élastiques, coefficient de dilatation thermique, etc.). Nous avons comparé les valeurs calculées par cette équation, à celles obtenues avec nos simulations de dynamique moléculaire.

Pour les basses températures et la plage de déformation choisie (\leq à $\pm 2\%$), notre équation reproduit bien les valeurs numériques obtenues. Par contre pour les hautes températures, le modèle et les résultats de nos simulations divergent légèrement. Ceci nous amène à penser, que la plage de température explorée est trop large, et sort de la limite de validité de notre équation. Aux températures proches du point de fusion, le solide n'a plus un comportement purement élastique mais visco-élastoplastique. Or, notre équation a été construite sur l'hypothèse d'un milieu élastique, elle n'est donc plus réaliste à ces températures. Pour la corriger, il faudrait prendre

en compte la viscosité et la plasticité du milieu. Et à partir de cela, développer à nouveau, les équations de la mécanique du solide.

Néanmoins, nous pouvons considérer que notre équation (3.35) permet de déterminer la densité d'énergie de surface d'un système soumis à des déformations allant de -2% à 2% et des températures inférieures ou égale à 600K (environ $2/3$ du point de fusion). Au-delà de ces limites, l'approximation élastique sur laquelle est basé notre développement, n'est plus valable.

En remplaçant l'équation (3.35) dans l'équation (3.1)(cf. page 73), nous obtenons une forme analytique de la contrainte de surface valable pour une déformation uniaxiale :

$$\begin{aligned}
 S(T) &\cong S_0^S(T) && (3.36) \\
 &+ \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{A_{slab}} (C_{11} + 2C_{12}) + S_{11} + S_{12} \right) \varepsilon^{th} \\
 &+ \left(\frac{V_{slab}}{A_{slab}} \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) - \frac{V_{bulk}}{A_{slab}} C_{11} + S_{11} \right) \varepsilon_2^m
 \end{aligned}$$

Dans ce cas, la contrainte de surface est composée de trois contributions ; la contrainte à la surface lorsque celle-ci ne subit aucune déformation $S_0^S(T) = \tau^0(T)$, un terme dépendant uniquement de la température qui représente la partie anharmonique de la densité d'énergie de surface et un terme proportionnel à la déformation appliquée.

Plus généralement, cette étude a montré que des grandeurs obtenues par de très nombreux calculs microscopiques peuvent avantageusement (coup de calcul moindre et rapidité) être déterminées par un modèle macroscopique adéquat. Même si cette application à la détermination de l'énergie de surface est cohérente à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique, les modèles macroscopiques ne peuvent en aucun cas décrire certains mécanismes qui se produisent au niveau de l'atome (e.g. la

déviations des plans atomiques de la surface). Pour ce genre de phénomènes, qui font entrer en jeu les configurations des atomes, nous avons obligatoirement besoin de formalismes microscopiques.

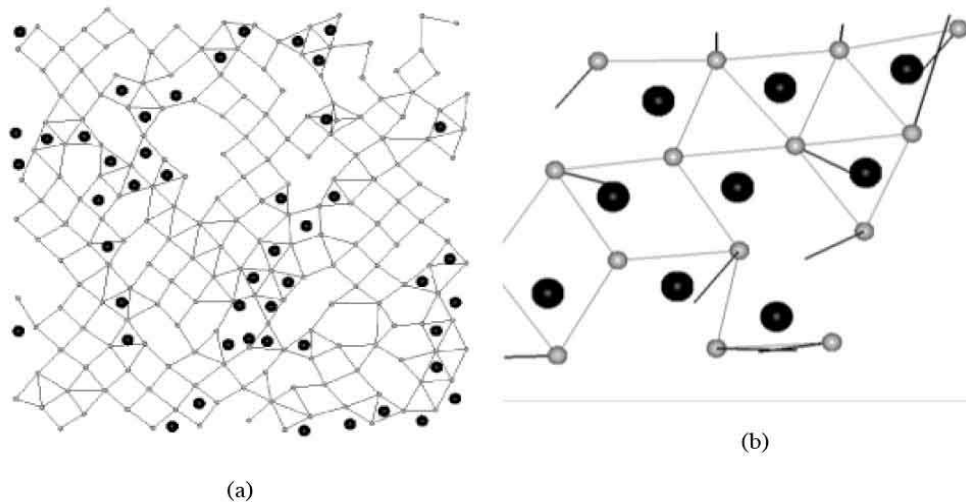


Figure 3.20: a) Vue de dessus de la surface (100) d'aluminium avec un réarrangement triangulaire local des atomes d'aluminium (gris) autour des atomes d'oxygène (noir). b) Vue semblable à la précédente mais pour une surface (110) d'aluminium d'après [Hasnaoui 05a].

Nous connaissons, dorénavant, le comportement thermo-mécanique des surfaces d'aluminium seules. La suite de ce travail, doit être l'étude de ces surfaces sous l'effet de l'oxygène pour pouvoir l'inclure dans une formulation plus complète de l'oxydation. Ceci a été entrepris récemment, par Hasnaoui et al. [Hasnaoui 05a] dans des simulations de dynamique moléculaire à charge variable. D'après leurs travaux, les atomes d'aluminium situés à la surface se réorganisent selon un réseau triangulaire autour des atomes d'oxygène à la surface et ce indépendamment de l'orientation cristallographique de la surface comme le montre la figure (3.20).

Conclusion et perspectives

Le but de ce travail était de modéliser l'oxydation des métaux en tenant compte d'un maximum de paramètres associés au processus. Nous avons essayé de regrouper les différents phénomènes qui interviennent à la fois à une échelle macroscopique ou à une échelle microscopique. La difficulté principale étant de savoir comment les assembler dans une approche unifiée.

En général, la modélisation de systèmes complexes (c'est-à-dire composés de nombreux mécanismes) dans leur globalité, est réalisée à partir de modèles purement macroscopiques. Ces modèles tentent de représenter au mieux les effets de ces phénomènes à l'échelle macroscopique et sont gérés par de nombreux paramètres plus ou moins empiriques. Ils ne permettent pas d'appréhender certains mécanismes locaux, et plus particulièrement ceux qui se produisent à l'échelle microscopique. De plus, toutes les données nécessaires à ces approches ne sont pas toujours accessibles expérimentalement. Il se révèle nécessaire de développer de nouvelles techniques.

A l'opposé des méthodes macroscopiques, nous avons les modèles microscopiques qui permettent de comprendre les mécanismes locaux. Mais qui sont difficiles à associer pour traiter l'évolution d'un même processus. Les techniques mises en œuvre par ces derniers modèles, permettent d'aller vers une compréhension plus fine de certains phénomènes, et de déterminer des grandeurs qui peuvent alors être "injectées" dans un modèle macroscopique (tel que l'énergie de surface ou les constantes élastiques). Mais elles permettent aussi de mieux comprendre, les mécanismes qui

sont à l'origine des variations de ces grandeurs (comme la variation de la distance entre les plans d'atomes proches de la surface dans notre étude).

Pour essayer de relier ces deux approches complémentaires, de nombreuses études ont été tentées. Elles ont abouti à des résultats pertinents mais avec des restrictions importantes. Elles peuvent, pour le moment, traiter uniquement des systèmes athermiques. Ce dernier point peut se révéler contraignant selon le problème et les propriétés que l'on souhaite étudier. Néanmoins, ces techniques ont montré leur efficacité dans l'étude de la fracture et la nano-indentation, car se sont des phénomènes localisés en un point déterminé du système.

Dans le cas de l'oxydation d'un métal, qui nous préoccupe, il paraît évident que les restrictions de ces méthodes sont incompatibles avec le problème traité. En effet, l'hypothèse de l'athermicité est déjà irréaliste, car nous souhaitons modéliser des phénomènes de corrosion sèche à haute température et la réaction chimique d'oxydation est elle-même exothermique. De plus, même si l'on peut considérer en première hypothèse, que la réaction chimique d'oxydation est uniquement localisée à l'interface réactive, il est difficilement concevable d'envisager la diffusion comme un phénomène localisé. En effet, la diffusion de l'oxygène ou des cations métalliques s'opère dans l'ensemble du système, ce qui de fait est parfaitement incompatible avec les méthodes développées à ce jour.

Pourtant dans ce genre de problème, les phénomènes qui ont lieu localement (comme la réaction chimique, les contraintes mécaniques) ont des répercussions importantes sur l'ensemble du processus. Nous avons pu le constater dans notre modélisation thermodynamique de l'oxydation du zirconium. Plus le nombre de variables internes prises en compte est important, plus le modèle est difficile à mettre en œuvre, mais plus il se rapproche de la réalité. C'est ainsi que lorsque l'on ajoute l'effet des contraintes mécaniques dans notre modèle, ceci nous permet de mieux décrire les cinétiques d'oxydation et ainsi d'obtenir divers régimes cinétiques en uti-

lisant un seul jeu d'équations, ce qui n'était pas envisageable jusqu'alors.

Il est clair que la prise en compte de phénomènes locaux par le biais de coefficients constitutifs de modèles globaux est insuffisante pour décrire convenablement leurs effets. C'est pourquoi, je considère qu'il est nécessaire, pour aller de l'avant dans le traitement de ce problème, de mener parallèlement des développements sur les deux types d'approches (microscopique et macroscopique). Il faut trouver un juste équilibre entre les modèles macroscopiques qui prennent en compte le processus dans sa globalité, et les techniques de simulations microscopiques qui permettent de comprendre les différents mécanismes locaux et qui dans certains cas déterminent l'évolution globale du système. Pour les relier dans le cas particulier de l'étude de l'oxydation d'un métal, il me semble qu'une solution serait de *nourrir* les modèles macroscopiques avec des données émanant de calculs microscopiques, ou des données expérimentales lorsque ceci est possible.

Pour cela, il est nécessaire d'évaluer l'échelle à laquelle les simulations sont les plus pertinentes pour décrire chacun des phénomènes mis en jeu. En effet dans le chapitre 3, nous avons constaté que certaines grandeurs (e.g. l'énergie de surface) pouvaient être calculées avantageusement par des équations empiriques, permettant ainsi un temps de calcul moindre. Mais, dans notre problème qu'est l'oxydation des métaux, il nous faut conjointement avoir recours aux deux approches (microscopique et macroscopique) pour parfaire notre modèle (cf. figure 1).

Tout d'abord, il faut que nous approfondissions le développement du modèle thermodynamique, surtout du côté de l'interface réactive, en séparant clairement les flux et les forces thermodynamiques du processus dans la formulation de la dissipation. Pour cela, nous devons connaître plus précisément des grandeurs telles que l'affinité chimique de la réaction, c'est-à-dire les potentiels chimiques des diverses espèces du système. Tout ceci ne peut se faire que par l'intermédiaire de calculs à l'échelle microscopique.

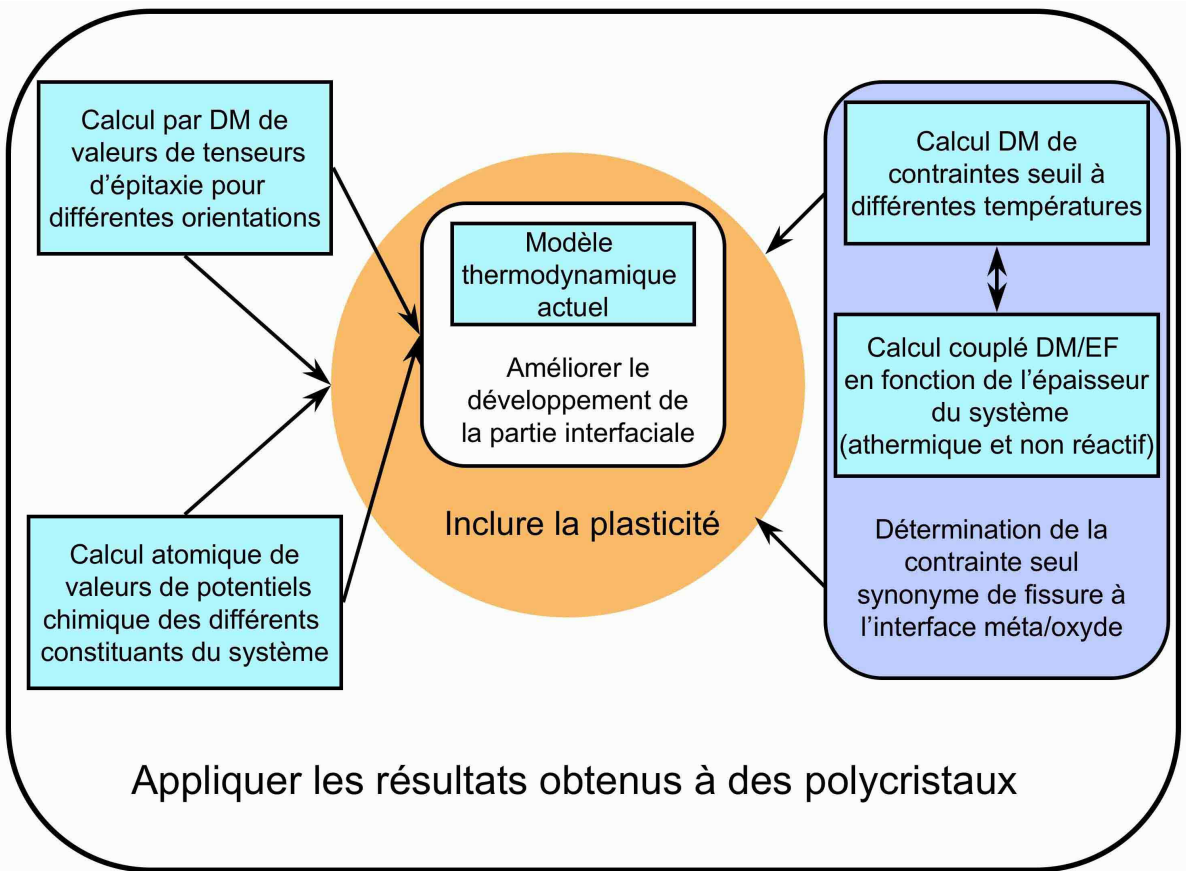


Figure 1: Diagramme récapitulatif des possibilités de perspectives de ce travail.

De même les déformations d'épitaxie pourraient être déterminées par des calculs de dynamique moléculaire sur des systèmes métal/oxyde avec des orientations différentes.

Dans un même ordre d'idées la valeur de contrainte pour laquelle la couche d'oxyde se rompt pourrait être déterminée par un calcul de dynamique moléculaire, en reproduisant la déformation par traction d'un système métal/oxyde statique (sans évolution du système, c'est-à-dire sans diffusion de matière, ni réaction chimique d'oxydation) jusqu'à l'apparition d'une fissure, et ceci pour diverses orientations de monocristaux et à différentes températures. Cette contrainte limite pourrait alors

être exploitée dans un prolongement du modèle thermodynamique qui inclurait la plasticité.

Dans le même esprit, un système statique et athermique pourrait être exploité en couplant les échelles d'espace. La valeur et la portée des contraintes lorsque le système subit une déformation, seraient étudiées. L'interface métal/oxyde serait traitée d'une manière atomistique et le reste du métal et de l'oxyde par des éléments finis. Les propriétés intrinsèques d'un tel système n'évoluant pas avec le temps et les simulations traitant principalement des phénomènes de décohésion à l'interface. Nous pourrions alors, en utilisant des potentiels adéquats, mettre en œuvre les méthodes multi-échelles citées au chapitre 1. Par ce biais, étudier la valeur de la contrainte seuil pour laquelle la fissure apparaît en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de métal, devient possible.

D'autre part, en regardant à plus long terme, il est envisageable de regrouper ces données relatives à des systèmes monocristallins et de les appliquer à l'oxydation de polycristaux, ceci afin de se rapprocher encore plus des cinétiques expérimentales.

Bibliographie

- [Abinandanan 98] ABINANDANAN T.A., HAIDER F. et MARTIN G. Computer simulations of diffusional phase transformations : Monte carlo algorithm an application to precipitation of ordered phases. *Acta Mater.*, 1998, vol 46, p 4243–4255.
- [Abraham 98] ABRAHAM F. F., BROUGHTON J. Q., BERNSTEIN N. et KAXIRAS E. spanning the length scales in dynamic simulation. *Computers in Physics*, 1998, vol 12, p 538.
- [Alder 59] ALDER B. J., VAINSNYS J. R. et JURA G. J. *Phys. Chem Solids*, 1959, vol 11, p 182.
- [Andersen 84] ANDERSEN J.N., NIELSEN H.B., PETERSEN L. et ADAMS D.L. *J. Phys. C*, 1984, vol 17, p 173.
- [Batirev 99] BATIREV I.G., ALAVI A. et FINNIS M.W. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol 82, p 1510.
- [Benedek 96] BENEDEK R., MINKOFF M. et YANG L.H. *Phys. Rev. B*, 1996, vol 54, p 7697.
- [Bianconi 79] BIANCONI A. et BACHRACH R.Z. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, vol 42, p 104.
- [Boisot 69] BOISOT P. et BERANGER G. Variations des paramètres cristallins de la solution solide zirconium-oxygène en fonction de la

- teneur en oxygène. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 1969, vol 269, p 587.
- [Bouineau 05] BOUINEAU V. *Couplage cinétique-contraintes dans l'oxydation des alliages de zirconium : Bilan - Perspectives*. Séminaire Fragmentation Chimique Dijon 9-10 mai, 2005.
- [Busch 98] BUSCH B.W. et GUSTAFSSON T. *Surface Science*, 1998, vol 145, p L1074–L1078.
- [Busch 00] BUSCH B.W. et GUSTAFSSON T. *Phys. Rev. B*, 2000, vol 61.
- [Cabrera 49] CABRERA N. et MOTT N. F. *Rep. Prog. Phys.*, 1948-49, vol 12, p 163.
- [Cagin 99] CAGIN T., DERELI G., ULUDOGAN M. et TOMAK M. *Phys. Rev. B*, 1999, vol 59, p 3468.
- [Campbell 99] CAMPBELL T.J., KALIA R.K., NAKANO A. et VASHISHTA P. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol 82, p 4866.
- [Cherkaoui 98] CHERKAOUI M., BERVEILLER M. et SABAR H. Micromechanical modeling of martensitic transformation induced plasticity (trip) in austenitic single crystals. *Int. Journal of Plasticity*, 1998, vol 14, p 597.
- [Cox 97] COX H., JOHNSTON R.L. et MURRELL J.N. *Surface Science*, 1997, vol 373, p 67–84.
- [Daw 83] DAW M. S. et BASKES M. I. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, vol 50, p 1285.
- [Daw 84] DAW M. S. et BASKES M. I. *Phys. Rev. B*, 1984, vol 29, p 6443.
- [De Groot 63] DE GROOT S. R. et MAZUR P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1963.

- [Debuigne 65] DEBUIGNE J., GUERLET J. P. et LEHR P. *Aspects fondamentaux des phénomènes d'oxydation du zirconium sous oxygène pur*. IX^{ème} Colloque de Métallurgie, 1965.
- [Debuigne 66] DEBUIGNE J. *Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal*. Thèse de Doctorat : Université de Paris, 1966.
- [Demirel 01] DEMIREL Y. et SANDLER S.I. Linear-nonequilibrium thermodynamics theory for coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfert*, 2001, vol 44, p 2439–2451.
- [Demirel 02] DEMIREL Y. et SANDLER S.I. Effects of concentration and temperature on the coupled heat and mass transport in liquid mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfert*, 2002, vol 45, p 75–86.
- [Desserey 02] DESSEREY F. *Comportement mécano-chimique du Nickel vis à vis de l'oxygène à haute température. Aspects expérimentaux et prévisionnels*. Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, 2002.
- [Desvignes 99] DESVIGNES I. *Contraintes mécaniques, cohérence interfaciale et cinétique dans l'oxydation des métaux : application d'une modélisation au zirconium*. Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, 1999.
- [Dudiy 00] DUDIY S.V., HARTFORD J. et B.I. LUNDQVIST. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol 85, p 1898.
- [Ercolessi 94] ERCOLESSI F. et ADAMS J.B. *Europhys. Lett.*, 1994, vol 26, p 583–588.

- [Evans 95] EVANS H.E. Stress effects in high temperature oxidation of metals. *Int. Materials Revues*, 1995, vol 40, p 1.
- [Favergeon 01] FAVERGEON J. *Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages. Conséquences cinétiques, texturale et mécaniques. Apports expérimentaux et de modélisation*. Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, 2001.
- [Finnis 96] FINNIS M.W. *J. Phys. C : Cond. Matter*, 1996, vol 8, p 5811.
- [Fischer 64] FISCHER E. S. et RENKEN C. J. Single-crystal elastic moduli and the hcp/bcc transformation in ti, zr and hf. *Physical Review*, 1964, vol 135, p 482–494.
- [Fromhold 90] FROMHOLD A. T. *Theory of metal oxidation, vol II*. North Holland Publishing, Amsterdam, 1990.
- [Garruchet 05] GARRUCHET S., POLITANO O., SALAZAR M. et MONTESIN T. An empirical method to determine the free surface energy of solids at different deformations and temperature regimes : An application to al. *Surface Science*, 2005, vol 586, p 15–24.
- [Gibbs 61] GIBBS J.W. *Collected Works, Vol I*. Longmans Green, London, 1961.
- [Gobel 93] GOBEL H. et v BLANCKENHAGEN P. *Phys. Rev. B*, 1993, vol 47, p 2378.
- [Godlewski 00] GODLEWSKI J., BOUVIER P., LUCAZEAU G. et FAYETTE L. Stress distribution measured by raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of zr-based alloys. *Twelfth International Symposium, American Society for Testing and Materials (ASTM) special technical publication*. 2000, p 877.
- [Golub 82] GOLUB GENE H. et VAN LOAN CHARLES F. *Theory of Dislocations, 2nd ed*. Wiley, New York, 1982.

- [Gosmain 01] GOSMAIN L., VALOT C., CIOSMAK D. et SICARDY O. Study of stress effects in the oxydation of zircaloy-4. *Solid State Ionics*, 2001, vol 141-142, p 633.
- [Gupta 81] GUPTA RAJU P. *Phys. Rev. B*, 1981, vol 23, p 6265–6270.
- [Gurtin 96] GURTIN M. E. et WOORHEES P. W. The thermodynamics of evolving interfaces far from equilibrium. *Acta Metallurgica*, 1996, vol 44, p 235–247.
- [Hadamard 03] HADAMARD J. *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique*. Cours du Collège de France, Paris, 1903.
- [Hartford 00] HARTFORD J. *Phys. Rev. B*, 2000, vol 61, p 2221.
- [Hasnaoui] HASNAOUI A. et POLITANO O. On the structure of liquid alumina : Variable charge molecular dynamics simulations. *soumis à Phys. Rev. B*.
- [Hasnaoui 05a] HASNAOUI A., POLITANO O., SALAZAR J.M. et ARAL G. Nano-scale oxide growth on al-single crystals at low temperatures : Variable-charge molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 2005.
- [Hasnaoui 05b] HASNAOUI A., POLITANO O., SALAZAR J.M., ARAL G., KALLIA R.K., NAKANO A. et VASHISHTA P. Molecular dynamics simulations of the nano-scale room-temperature oxidation of aluminum single crystals. *Surface Science*, 2005, vol 579, p 47–57.
- [Hirth 89] HIRTH J.P. et LOTHE J. *Matrix computations 2nd Edition*. Johns Hopkins University Press, 1989.
- [Hoekstra 98] HOEKSTRA J. et KOHYAMA M. *Phys. Rev. B*, 1998, vol 57, p 2334.

- [Huntz 02] HUNTZ A. M., CALVARIN AMIRI G., EVANS H.E. et CAILLETAUD G. Comparison of oxidation-growth stresses in nio film measured by deflection and calculated using creep analysis or finite-element modeling. *Oxidation of Metals*, 2002, vol 57, p 499.
- [Jepsen 72] JEPSEN D.W., MARCUS P.M. et JONA F. *Phys. Rev. B*, 1972, vol 6, p 3684.
- [Johnson 00] JOHNSON W. C. Superficial stress and strain at coherent interfaces. *Acta. Mater*, 2000, vol 48, p 433–444.
- [Jona 78] JONA F. *J. Phys. C*, 1978, vol 11, p 4271.
- [Kamm 64] KAMM G.N. et G.A. ALERS. *J. Appl. Phys.*, 1964, vol 35, p 327.
- [Kaxiras 03] KAXIRAS E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [Kiejna 02] KIEJNA A. et LUNDQVIST B.I. Stability of oxygen adsorption sites and ultrathin aluminum oxide films on al(1 1 1). *Surface Science*, 2002, vol 504, p 1–10.
- [Kobeda 88] KOBEDA E. et IRENE E. A. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1988, vol 6, p 574.
- [Kohyama 96] KOHYAMA M. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1996, vol 4, p 397.
- [Kohyama 00] KOHYAMA M. et HOEKSTRA J. *Phys. Rev. B*, 2000, vol 61, p 2672.
- [Krishnamurthy 03] KRISHNAMURTHY R. et SROLOVITZ D. J. Stress distributions in growing oxide films. *Acta. Mater.*, 2003, vol 51, p 2171.

- [Larché 82] LARCHÉ F.C. et CAHN J. W. The effect of self-stress on diffusion in solids. *Acta Metallurgica*, 1982, vol 30, p 1835–1845.
- [Levitas 98] LEVITAS V. I. Thermomechanical theory of martensitic phase transformation in inelastic materials. *Int. J. Solids Structures*, 1998, vol 35, p 889–940.
- [Levitas 00] LEVITAS V. I. Structural changes without stable intermediate state in inelastic material. part i. general thermomechanical and kinetic approaches. *Int. Journal of Plasticity*, 2000, vol 16, p 805–849.
- [Lipkin 96] LIPKIN D. M. et CLARKE D. R. Measurement of the stress in oxide scales formed by oxidation of alumina-forming alloys. *Oxidation of Metals*, 1996, vol 45, p 267.
- [Marzari 99] MARZARI N., VANDERBILT D., DE VITA A. et PAYNE M.C. *Phys. Rev. B*, 1999, vol 82, p 16.
- [Miller 98] MILLER R., TADMOR E.B., ORTIZ M. et PHILLIPS R. Quasicontinuum simulation of fracture at the atomic scale. *Modelling and simulation in Materials Science and Engineering*, 1998, vol 6, p 607–638.
- [Miller 00] MILLER R.E. et SHENOY V.B. *Nanotechnology*, 2000, vol 11, p 139–147.
- [Monceau 98] MONCEAU D., PIERAGGI I. et BERTRAND B. Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves. *Oxidation of metals*, 1998, vol 50, p 477.
- [Montesin 03] MONTESIN T., FAVERGEON J., DESSERREY F., VALOT C., LARPIN J.P. et BERTRAND G. Self-induced stress and mat-

- ter transport interactions during metal oxidation. *Defect and Diffusion Forum*, 2003, vol 216-217, p 19.
- [Murray 84] MURRAY M.S. DAWS. et BASKES M.I. *Phys. Rev. B*, 1984, vol 29, p 6443.
- [Nielsen 82] NIELSEN H.B., ANDERSEN J.N., PETERSEN L. et ADAMS D.L. *J. Phys. C*, 1982, vol 15, p L1113.
- [Ning 88] NING T., YU Q. et YE Y. *Surface Science*, 1988, vol 206, p 857.
- [Noonan 84] NOONAN J.R. et DAVIS H.L. *Phys. Rev. B*, 1984, vol 29, p 4349.
- [Noonan 90] NOONAN J.R. et DAVIS H.L. *J. Vac. Sci. Technol A*, 1990, vol A8, p 2671.
- [Ogata 96] OGATA S. et KITAGAWA H. *J. Japan Inst. Metals*, 1996, vol 60, p 1079.
- [Ogata 98] OGATA S. et CAMPBELL T.J. *J. Phys. : Cond. Matter*, 1998, vol 10.
- [Orowan 32] OROWAN E. Bemerkung zu den arbeiten von f. zwickly, ber die struktur der realkristalle. *Z. Physik*, 1932, vol 79, p 573–579.
- [Parise 96] PARISE M. *Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium : Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal-oxyde*. Thèse de Doctorat : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996.
- [Park 04] PARK H. S., KARPOV E. G. et LIU WING KAM. A temperature equation for coupled atomistic/continuum simulations. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 2004, vol 193, p 1713–1732.

- [Parrinello 81] PARRINELLO M. et RAHMAN A. *J. Appl. Phys.*, 1981, vol 52, p 7182.
- [Pilling 23] PILLING N.B. et BEDWORTH R.E. *J. Inst. Met.*, 1923, vol 29, p 529.
- [Politano 04] POLITANO O., GARRUCHET S. et J.M. SALAZAR. Numerical and theoretical considerations on the surface energy for pure solids under strain. *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol 387-389, p 749–752.
- [Prigogine 97] PRIGOGINE I. *Non-equilibrium Thermodynamics*. North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1997.
- [Ramprasad 94] RAMPRASAD R., DRABOLD D.A. et ADAMS J.B. In mechanics of thin film Evolution, edited by S.M. Yalisove, C.V. Thompson and D.J. Eaglesham, vol 317 of MRS proceeding, fall 1993, 1994.
- [Rao 95] RAO F., WU R. et FREEMAN A.J. *Phys. Rev. B*, 1995, vol 51, p 10052.
- [Rhines 70] RHINES F. N. et WOLF J. S. *Metall. Trans.*, 1970, vol 1, p 1701.
- [Rodney 99] RODNEY D. et PHILLIPS R. Structure and strength of dislocation junctions : An atomic level analysis. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol 82, p 1704–1707.
- [Rodney 03] RODNEY D. *Mixed atomistic/continuum methods : Static and dynamic quasicontinuum methods*. proceedings de la conférence NATO "Thermodynamics, Microstructures and Plasticity" ,. Kluwer, Dordrecht, 2003.
- [Rosato 89] ROSATO V., GUILLOPE M. et LEGRAND B. *Phil. Mag. A*, 1989, vol 59, p 321–336.

- [Salazar 04] SALAZAR J.M., POLITANO O., GARRUCHET S., SANFELD A. et STEINCHEN A. Theoretical and numerical considerations on the surface energy of deformed isotropic nanocrystals. *Phil.Mag. A*, 2004, vol 84, p 3397.
- [Sander 92] SANDER D., LINKE U. et IBACH H. *Surface Science*, 1992, vol 272, p 318.
- [Sanfeld 00] SANFELD A. et STEINCHEN A. Theoretical and numerical considerations on the surface energy of deformed isotropic nanocrystals. *Surface Science*, 2000, vol 463, p 157–173.
- [Sanfeld 03] SANFELD A. et STEINCHEN A. Surface stress of isotropic solids under irreversible conditions. *C. R. Chimie* 6, 2003.
- [Sestak 02] SESTAK J. et CHVOJ Z. Irreversible thermodynamics and true thermal state dynamics in view of generalised solid-state reaction kinetics. *Thermochimica acta*, 2002, vol 388, p 427–439.
- [Shenoy 99] SHENOY V. B., MILLER R., TADMOR E.B., PHILLIPS R. et ORTIZ M. An adaptative finite element approach to atomic-scale mechanics - the quasicontinuum method. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 1999, vol 47, p 611–642.
- [Shewchuck 94] SHEWCHUCK J.R. *An introduction to the conjugate gradient method without agonizing pain*. Technical Report Tech. Rep. CMU-CS-94-125, Carnegie Mellon University, 1994.
- [Siegel 02] SIEGEL D.J., HECTOR L.G. et ADAMS J.B. Adhesion, atomic structure, and bonding at the al(111)/a-al₂o₃(0001) interface : A first principles study. *Phys. Rev. B*, 2002, vol 65.
- [Siegel 03] SIEGEL D.J., HECTOR L.G. et ADAMS J.B. Ab initio study of al-ceramic interfacial adhesion. *Phys. Rev. B*, 2003, vol 67.

- [Sieniutycz 01] SIENIUTYCZ S. Nonequilibrium thermodynamics for multiphase reacting systems : an optimal control approach. *Catalysis Today*, 2001, vol 66, p 453–460.
- [Soustelle 97] SOUSTELLE M. et PIJOLAT M. Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions. *Solid State Ionics*, 1997, vol 95, p 33–40.
- [Stefan 91] STEFAN J. *Ann. Phys. U. Chem (Wiedemann) (N.F.)*, 1891, vol 42, p 29.
- [Tadmor 96] TADMOR E.B., ORTIZ M. et PHILLIPS R. Quasicontinuum analysis of defect in solids. *Phil. Mag. A*, 1996, vol 73, p 1529.
- [Tomaszewski 95] TOMASZEWSKI H. et GODWOD K. *J. European Ceramic Society*, 1995, vol 15, p 17.
- [Vallin 64] VALLIN J., MONGY M., SALAMA K. et BECKMAN O. *Journal of Applied Physics*, 1964, vol 35, p 1825.
- [Valot 96] VALOT C. *Techniques de diffraction RX et dynamique spatio-temporelle de l'oxydation des métaux des groupes 4 et 5 : application au zirconium*. Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, 1996.
- [Wagner 52] WAGNER C. *J. Electrochem. Soc.*, 1952, vol 99, p 369.
- [Wagner 69] WAGNER C. *Corros. Sci.*, 1969, vol 9, p 91–109.
- [Wan 99] WAN J., FAN Y.L., GONG D.W., SHEN S.G. et FAN X.Q. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 1999, vol 7, p 189.
- [Woorhees 04] WOORHEES P. W. et JOHNSON W. C. The thermodynamics of elastically stressed crystals. *Solid State Physics*, 2004.
- [Yamakov 01] YAMAKOV V., WOLF D., SALAZAR J.M., PHILLPOT S.R. et H. GLEITER. *Acta. Mater*, 2001, vol 49, p 2713–2722.

- [Yourdshahyan 01] YOURDSHAHYAN Y., RAZAZNEJAD B. et LUNDQVIST B.I. Adiabatic potential-energy surface of $\text{O}_2/\text{Al}(111)$: rare entrance-channel barriers but molecularly chemisorbed state apt for abstraction. *Sol. State Comm.*, 2001, vol 117, p 531–535.
- [Yourdshahyan 02] YOURDSHAHYAN Y., RAZAZNEJAD B. et LUNDQVIST B.I. *Phys. Rev. B*, 2002, vol 65.
- [Zheng 99] ZHENG J.C., WANG H.Q., HUAN C.H.A. et WEE A.T.S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, vol 114-116, p 501.
- [Zhukovskii 03] ZHUKOVSKII YU.F., JACOBS P.M.W. et CAUSA M. *J. Phys. Chem. of Sol.*, 2003, vol 64.

Annexe A

Les méthodes numériques

La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet par la mécanique classique de simuler des mouvements de systèmes atomiques par intégration des équations du mouvement de Newton en fonction du temps. Le résultat est une trajectoire qui permet d'apprécier la variation des positions et des vitesses des particules du système en fonction du temps. Cette trajectoire est obtenue en résolvant les équations différentielles contenues dans la seconde loi de Newton :

$$\overrightarrow{f_i(r_i, t)} = m_i \frac{d\overrightarrow{v_i(r_i, t)}}{dt} = m_i \overrightarrow{a_i(r_i, t)} \quad (\text{A.1})$$

avec f_i la force qu'exerce l'ensemble des autres atomes du système sur l'atome i à l'instant t , m_i la masse de l'atome i , r_i , v_i et a_i respectivement la position, la vitesse et l'accélération de la particule i à l'instant t . Pour résoudre ces équations différentielles, il est nécessaire d'utiliser des techniques numériques donnant à chaque pas de temps la nouvelle position, vitesse et force de chaque atome du système. Un de ces algorithmes permettant l'intégration des équations du mouvement est celui de Verlet Leap Frog. Son utilisation requiert la connaissance des positions et des forces à l'instant t et des vitesses à l'instant $t - \Delta \frac{t}{2}$. Cet algorithme évalue les vitesses à

chaque demi-pas de temps en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\overrightarrow{v_i\left(t + \Delta\frac{t}{2}\right)} = \overrightarrow{v_i\left(t + \Delta\frac{t}{2}\right)} + \Delta t \frac{\overrightarrow{f_i(t)}}{m_i} \quad (\text{A.2})$$

Les nouvelles positions sont alors déduites en utilisant les vitesses que l'on vient de calculer :

$$\overrightarrow{r_i(t + \Delta t)} = \overrightarrow{r_i(t)} + \Delta t \overrightarrow{v_i\left(t + \Delta\frac{t}{2}\right)} \quad (\text{A.3})$$

Les vitesses des atomes au temps t sont obtenues en moyennant les vitesses aux temps $t - \Delta\frac{t}{2}$ et $t + \Delta\frac{t}{2}$. Les forces des atomes sont calculées à partir de leurs positions en utilisant l'équation suivante :

$$\overrightarrow{f_i(t)} = - \frac{dU_{tot}(r_1, \dots, r_i, \dots, r_n)}{dr_i} \quad (\text{A.4})$$

où U_{tot} est l'énergie de notre système calculée par un potentiel interatomique.

Le potentiel inter-atomique

Dans nos simulations, nous utilisons un potentiel semi-empirique de type EAM (embedded-atom method). C'est une extension des potentiels d'interaction de paire qui permet d'obtenir une description plus adéquate des systèmes métalliques. Ce type de potentiel a été développé au début des années 80 par Daw and Baskes [Daw 83, Daw 84]. Pour mieux reproduire les liaisons métalliques, ils ont utilisé une description qui introduit la densité électronique locale de chaque atome comme nouvelle variable du potentiel. Le potentiel EAM a pour forme :

$$U_{tot} = \sum_{i \neq j} F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{A.5})$$

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} \Phi_j(r_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

Le potentiel est donc divisé en deux parties, la première qui est en fait un simple potentiel d'interaction de paire V_{ij} , et la seconde qui est constituée d'une fonction

d'environnement F_i . C'est cette fonction qui permet de tenir compte de l'environnement d'un atome i par l'intermédiaire de sa densité électronique totale ρ_i . Cette densité électronique totale est donnée par l'équation (A.6) pour un atome i , c'est la somme des contributions Φ_j des atomes j voisins sur l'atome i . La force qui agit sur un atome i découle facilement des équations (A.5) et (A.6) :

$$\vec{f}_i = \sum_{i \neq j} \left[\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i} \frac{\partial \Phi_j(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j} \frac{\partial \Phi_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} \quad (\text{A.7})$$

Seule la distance inter-atomique r_{ij} est nécessaire pour calculer l'énergie et les forces. Ceci implique que ce potentiel est quasiment aussi simple à implémenter qu'un potentiel d'interaction de paire.

Le gradient conjugué

Afin de déterminer les positions préférentielles des atomes dans notre boîte et d'éliminer les fluctuations des positions atomiques dues à l'agitation thermique, nous avons minimisé l'énergie potentielle (équation A.5) de notre système. C'est une fonction de $3N$ variables, où N est le nombre d'atomes de notre système. Une telle fonction possède en général un minimum global et plusieurs minima locaux. La minimisation de l'énergie potentielle de notre système consiste donc à résoudre un problème d'optimisation non-linéaire à plusieurs variables indépendantes. Il s'agit d'optimiser la fonction $U_{tot}(r_i)$ et de trouver un nouveau jeu de coordonnées r_i^* tel que $U_{tot}(r_i^*)$ soit inférieur à $U_{tot}(r_i)$. Il est cependant nécessaire d'introduire une estimation initiale r_i^0 qui, dans notre cas, sera le jeu de coordonnées donné par la dynamique moléculaire. La résolution d'un tel problème analytiquement n'est pas envisageable car trop complexe (nombre d'inconnues trop importants). C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode numérique itérative qui change graduellement les coordonnées des atomes pour produire des structures d'énergie de plus en plus basse, chaque nouvelle itération k ayant pour point de départ, la structure obtenue à l'itération précédente.

nue au pas précédent $k - 1$. Cette méthode est celle du gradient conjugué non linéaire [Hirth 89, Shewchuck 94]. Nous l'avons choisi car elle nécessite uniquement la connaissance des dérivés premières de l'énergie par rapport aux positions. Ce sont ces dérivés qui donnent les informations utiles pour la minimisation de l'énergie potentielle. La direction du gradient indique dans quelle direction se trouve le minimum de l'hypersurface énergétique et son amplitude indique la raideur de la pente (si le col est étroit ou évasé). En principe, pour avoir la position du minimum de l'énergie, il suffirait de trouver l'endroit sur l'hypersurface énergétique où, pour chaque coordonnée r_i , $\left(\frac{dU_{tot}}{dr_i}\right) = 0$. La procédure du gradient conjugué utilise le schéma suivant :

1. On calcule l'énergie potentielle et son gradient.
2. On regarde la valeur du gradient. Si il est suffisamment faible (inférieur à la tolérance de notre calcul), on se trouve dans un minimum donc, on arrête la minimisation, sinon l'on continue.
3. On fait un "line search" dans la direction donnée par le gradient. C'est-à-dire on procède à une minimisation unidimensionnelle selon une seule direction.
4. On met à jour les positions.
5. On retourne à l'étape 1.

Annexe B

Notions de bases de mécanique

Dans un solide élastique que l'on déforme la contrainte σ_{ij} peut être exprimée en fonction de la déformation ε_{ij} par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (\text{B.1})$$

avec C_{ijkl} le tenseur des constantes élastiques de volume caractérisant le matériau. Cette formule donne la valeur de la contrainte dans le volume, mais pas celle à la surface. Si nous voulons l'obtenir, nous devons utiliser la formule suivante :

$$\tau_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta}^0 + S_{\alpha\beta\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2) \quad (\text{B.2})$$

où $\tau_{\alpha\beta}$ est la contrainte qui s'exerce sur la surface pour une déformation donnée, $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ le tenseur des constantes élastiques de surfaces et $\tau_{\alpha\beta}^0$ la contrainte résiduelle de surface du système non déformé. Nous voyons que le tenseur C_{ijkl} possède 81 composantes or seulement 36 de ces composantes sont indépendantes à cause de la symétrie de leurs deux premiers et leurs deux derniers indices ($C_{ijkl} = C_{jikl}$ et $C_{ijkl} = C_{ijlk}$). De même pour $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sur 16 composantes, seulement 9 sont indépendantes. Donc pour simplifier notre problème nous pouvons appliquer la notation matricielle (notation de Voigt) à nos différents tenseurs. Avec cette notation, les composantes des contraintes et des déformations sont écrites avec un indice unique et les tenseurs

des constantes élastiques avec deux indices. Chaque paire d'indices est résumée en un seul allant de 1 à 6 pour les tenseurs liés au volume et de 1 à 3 pour ceux représentant la surface, dont voici la correspondance :

Pour le volume

Notation tensorielle :	11	22	33	23-32	31-13	12-21
Notation matricielle :	1	2	3	4	5	6

Pour la surface

Notation tensorielle :	11	22	21
Notation matricielle :	1	2	3

Donc les équations (B.1) et (B.2) se résument dans la nouvelle notation à :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j = 1, \dots, 6) \quad (\text{B.3})$$

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha^0 + S_{\alpha\beta}\varepsilon_\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (\text{B.4})$$

ce qui équivaut sous forme matricielle à :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_1^0 \\ \tau_2^0 \\ \tau_3^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

La contrainte et la déformation s'écrit donc sous la forme d'un vecteur de six composantes dans le volume et de trois sur la surface, le tenseur des constantes élastiques

de volume comme une matrice (6×6) de 36 composantes et celui des constantes élastiques de surface comme une matrice (3×3) de 9 composantes. La symétrie cristalline des matériaux réduit encore le nombre de variables indépendantes des tenseurs $S_{\alpha\beta}$ et C_{ij} . Dans notre étude, nous travaillons sur l'aluminium qui cristallise dans le système cubique à faces centrée (CFC). Pour ce système le nombre de composantes indépendantes pour le tenseur des constantes élastiques de volume est de 3 (C_{11}, C_{12}, C_{44}), ce qui lui donne comme forme :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

De plus nous ne travaillerons qu'en tension et en compression, et pas en cisaillement donc nous ne tiendrons compte que des 6 premières composantes pour le tenseur des constantes élastiques de volume et des 4 premières pour celui de surface. Comme nous ne procédons à aucun cisaillement toutes les composantes croisées du tenseur de déformation ε_{ij} (avec $i \neq j$) sont nulles pour toutes nos simulations, ce qui se traduit par le fait que, dans l'équation (B.5), les composantes $\varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$ sont nulles, de même pour la composante ε_3 dans l'équation (B.6), donc la matrice C_{ij} peut se limiter à une matrice (3×3) et $S_{\alpha\beta}$ à une matrice (2×2). Ceci donne pour les équations (B.5 et B.6) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_1^0 \\ \tau_2^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Nous voyons bien que maintenant les mêmes notations pour la déformation ε correspondent aux mêmes déformations (cf tables de correspondance)

Annexe C

Condition de compatibilité d’Hadamard

Dans le chapitre 2, nous avons utilisé la condition de compatibilité d’Hadamard [Hadamard 03] pour une interface parfaite Σ de discontinuité de vitesse de déplacement v_i :

$$[v_i] = - [u_{i,j}n_j] w_\alpha n_\alpha \quad (\text{C.1})$$

Pour obtenir cette relation, on part de l’hypothèse d’interface parfaite qui respecte les conditions de compatibilité, c’est-à-dire pas de recouvrement de matière ni de décollement. Ces conditions se traduisent par l’équation suivante :

$$[u_i] = 0 \quad \forall t \quad (\text{C.2})$$

Or, la dérivation du déplacement s’écrit :

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_{i,j}w_j \quad (\text{C.3})$$

où w_i décrit la vitesse de propagation de l’interface Σ . Quel que soit le temps t , la relation (C.3) est vérifiée, et on en déduit que :

$$d[u_i] = [du_i] = 0 \quad (\text{C.4})$$

De la définition de la vitesse des particules :

$$v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} \quad (\text{C.5})$$

et des équations (C.3) et (C.4), on a donc :

$$[v_i] = - [u_{i,j}] w_j \quad (\text{C.6})$$

Or les relations :

$$[u_{i,j}] = \lambda_i n_j \quad \text{et} \quad n_\alpha n_\alpha = 1 \quad (\text{C.7})$$

permettent d'obtenir les relations de compatibilité d'Hadamard :

$$[v_i] = - [u_{i,j} n_j] w_\alpha n_\alpha \quad (\text{C.8})$$

Résumé

La modélisation de la cinétique d'oxydation des métaux est complexe car elle conjugue des phénomènes tant macroscopiques que microscopiques. Ce travail a donc pour but d'incorporer dans des modèles macroscopiques, l'influence des phénomènes locaux (microscopiques) et plus particulièrement d'appliquer cette approche à la modélisation des cinétiques d'oxydation. Cette étude se divise en deux grandes parties, l'une macroscopique basée sur la thermodynamique irréversible permettant d'obtenir les lois d'évolution du système métal oxyde afin de les résoudre numériquement pour modéliser les cinétiques d'oxydations. La seconde, microscopique consiste en l'étude par dynamique moléculaire du comportement thermomécanique de différentes surfaces d'aluminium et du calcul de leur densité d'énergie de surface. Ceci est complété par la réalisation d'un modèle empirique permettant d'obtenir la valeur de la densité d'énergie de surface en fonction de la déformation et de la température.

Abstract

The oxidation of metals is a complex process involving several mechanisms that take place at different length scale (macroscopic and microscopic). In this work, we try to integrate local phenomena (microscopic scale) in macroscopic models, especially to the modelling of the metal oxidation kinetics. The study is divided in two parts; the first one based on non-equilibrium thermodynamics allows us to obtain the evolution laws of the system metal/oxyde, those were used to modelling oxidation kinetics. The second one is microscopic; it consists in a study of the thermo-mechanical behaviour of various aluminium surfaces by molecular dynamic and the calculation of their surface energy density. We have also developed an empirical formulation for the surface free energy as a function of deformation and temperature.