HAL
open science

Simulation atomistique Monte Carlo Cinétique des processus de croissance de couches passives sur alliage métalliques : cas des alliages Fer-Chrome

Yves-Alain Beh Ongueng

To cite this version:

Yves-Alain Beh Ongueng. Simulation atomistique Monte Carlo Cinétique des processus de croissance de couches passives sur alliage métalliques : cas des alliages Fer-Chrome. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066277 . tel-00811576

HAL Id: tel-00811576

https://theses.hal.science/tel-00811576v1

Submitted on 10 Apr 2013

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.

THESE DE DOCTORAT

de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

SPECIALITE

Simulation Informatique et Matériaux

Présentée par

Mr Yves Alain BEH ONGUENG

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

THEME

Simulation atomistique Monte Carlo Cinétique des processus de croissance de couches passives sur alliages métalliques.

Cas des alliages Fer-Chrome

Soutenance prévue le 26 Septembre 2008

devant le jury composé de:

M. Damien FERON	CEA – service corrosion et comportement des matériaux	Rapporteur
M. Medhi DJAFARI ROUHANI	Université Paul Sabatier - Professeur	Rapporteur
M. Philippe MARCUS	ENSCP – Directeur de recherche	Directeur de thèse
M. Boubakar DIAWARA	ENSCP – Maître de conférence	Examinateur
M. Christophe DOMAIN	EDF – Ingénieur de recherche	Examinateur
M. Pierre TURQ	Université Pierre et Marie Curie - Professeur	Examinateur

Thèse préparée au laboratoire de Physicochimie des surfaces de l'ENSCP

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer mes remerciements à:

Monsieur Damien FERON, ingénieur CEA pour avoir accepté d'être rapporteur pour cette thèse et d'y porter le regard critique de celui qui est familier des problèmes liés a la corrosion des matériaux métalliques en milieu industriel.

Monsieur Medhi DJAFARI ROUHANI professeur à l'université Paul Sabatier, qui a accepté la lourde charge d'être rapporteur de ce document. Il s'est montré disponible, malgré ses nombreuses charges académiques.

Monsieur Philippe MARCUS, directeur de thèse, directeur du LPCS à l'ENSCP pour sa précieuse collaboration sur ce travail. Sans ses hautes compétences en physicochimie des matériaux et surfaces, ce travail n'aurait pas abouti. Je mentionnerai aussi sa grande patience.

Monsieur Boubakar DIAWARA, Maître de Conférences à l'ENSCP pour son assistance quotidienne, et son expertise en informatique scientifique. Son aide m'a permis de développer de nouvelles compétences. Je ferai aussi allusion à sa rigueur scientifique, son perfectionnisme scientifique quant à la qualité des résultats, sa patience.

Monsieur Christophe DOMAIN, ingénieur EDF, pour avoir accepté d'être membre du jury, et pour son intéressement à ce travail. Sa présence confirme l'importance industrielle de ce travail.

Monsieur Pierre TURQ pour sa disponibilité en acceptant de faire partie de ce jury malgré son emploi du temps chargé.

A tous les thésards et permanents du Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces

SOMMAIRE

INTRODUCTION 11

PREMIERE PARTIE
ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES ET MODELISATION DE LA CROISSANCE DES COUCHES PASSIVES SUR ALLIAGES Fe-Cr

1 PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES-CAS DES ALLIAGES Fe-Cr 15
1.1 LES REACTIONS DE LA CORROSION METALLIQUE 15
1-2 LE CAS DES ALLIAGES: LA DISSOLUTION SELECTIVE 16
1.3 MISE EN EVIDENCE DE LA DISSOLUTION SELECTIVE DES ALLIAGES EN MILIEU ACIDE 16
1.3 1 Le cas des alliages FeCr en milieu acide 16
1.3.2 Analyses de Machet et al. sur les alliages FeCrNi dans l'eau à haute température 17

2-STRUCTURE DES COUCHES D'OXYDE 19

3-MODELES MACROSCOPIQUES DE CROISSANCE 21
3.1 LA THEORIE DE WAGNER 21
3.1.1 Migration sous l'effet d'un champ selon la théorie de Wagner 22
3.1.2 Vitesse de croissance selon la théorie de Wagner à cas de la corrosion sèche 22
3.2-MODELE DE MOTT-CABERA (MODELE A CHAMP FORT, HFM) 23
3.3 MODELE DE FEHLNER-MOTT 24
3.4 MODELE DE VETTER ET GORN 24
3.5 MODELE DES DEFAUTS PONCTUELS DE MACDONALD ET COLL 25
3.6-CONCLUSION SUR LES MODELES MACROSCOPIQUES 26

4. MODELES ATOMISTIQUES DE SIMULATION 27
4.1 MODELE 2D DE K. SIERADZKI 28
4.2.MODELE 3D DE K. SIERADZKI 29
4.3 MODELE 3D DE M. LEGRAND 30
4.3.1 Modèle de l'alliage 30
4.3.2 Modèle de la couche passive 30
4.3.3 Diffusion de surface des atomes 31
4.3.4 Dissolution des atomes de surface 31
4.3.5 Méthode de prédiction des probabilités de dissolution du modèle 31
4.3.6 Résultats du modèle 3D de M. Legrand 31

5- LES OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE 33
5.1 LES LIMITES DU MODELE DE LEGRAND ET LES AMELIORATIONS A APPORTER 33
5.2 ORGANISATION DE L'ETUDE 33

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 35

DEUXIEME PARTIE
IMPLEMENTATION D'UN CHAMP DE FORCE (MEAM). REMPLACEMENT DES PROBABILITES DE DIFFUSION EMPIRIQUES PAR DES PROBABILITES CALCULEES

1 LES PROCESSUS ELEMENTAIRES DE DIFFUSION 39
1.1 MECANISMES ELEMENTAIRES DE DIFFUSION ATOMIQUE 39
1.1.1 Les mécanismes par échange inter-atomique 39
1.1.2 Mécanisme faisant appel aux défauts ponctuels. 40
1.2 EQUATIONS MACROSCOPIQUES POUR LA DIFFUSION DANS LES SOLIDES 41
1.3 THEORIE ATOMIQUE DE LA DIFFUSION 41
1.3.1 Considération des micro états du cristal 41
1.3.2 Equations de diffusion dans le cas atomique 41
1.3.3 Energies d'activation de diffusion atomique 43
1.3.5 Détermination des énergies d'activation de diffusion 43
1.3.6 Les méthodes d'optimisation numérique 45
2-CHOIX D'UNE METHODE DE CALCUL D'ENERGIES DANS LE CRISTAL 48
2.1 LA BBM 48
2.2 LES CHAMPS DE FORCE 49
2.2.1 Le potentiel de Lennard-Jones 49
2.2.2 Le potentiel de Stillinger-Weber 49
2.2.3 La EMT (effective medium theory) 50
2.2.4 EAM (Embedded Atom Method) 50
2.2.5-MEAM (Modified Embedded Atom Method) 51
3 -FORMALISME DE LA MEAM 52
3.1 EQUATION GENERALE 52
3.2 NOTION DE STRUCTURE DE REFERENCE 52
3.3 CALCUL DU POTENTIEL D'IMMERSION 53
3.4 DEPENDANCE ANGULAIRE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE 53
3.5 CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION DE PAIRES DANS LE CAS DES CORPS PURS 54
3.5.1 Principe de calcul du potentiel de paire dans une structure de référence 54
3.5.2 Equation d'état de Rose 55
3.5.3 Calcul de l'interaction de paire en MEAM1 55
3.5.4 Extension du principe de la MEAM1: calculs en MEAM2 55
3.6 PARAMETRES D'ECRAN 58
3.7 TRAITEMENT DES ALLIAGES BINAIRES 58
3.7.1 Prise en compte des alliages en MEAM1 58
3.7.2 Les alliages binaires en MEAM2 59
3.8 DETERMINATION DES PARAMETRES 60
3.8.1 Méthode 60
3.8.2 Paramètres du système fer-chrome 60
4-IMPLEMENTATION ET VALIDATION DES MODULES DE CALCUL MEAM 61
4.1 ARCHITECTURE DU MODULE MEAM 61
4.2-ENERGIE DE SURFACE 61
4.3 DETERMINATION DE L'ENERGIE DE RELAXATION EN VOLUME AUTOUR D'UNE LACUNE PAR LA METHODE DES GRADIENTS CONJUGUES 62
4.4 RECONSTRUCTION D'UNE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE PAR LE RECUIT SIMULE 63
4.5 CALCUL DES BARRIERES DE DIFFUSION 63
4.5.1 Barrière d'énergie de diffusion en volume 63
4.5.2 Barrière d'énergie de diffusion en surface 64

4.5.2.1 Diffusion sur les faces (100) 64
4.5.2.2 Diffusion sur la surface (110) 64
4.6 CONCLUSION 64
5-VALIDATION DES CALCULS D'ENERGIES D'EXTRACTION PAR MEAM 66
5.1 RAPPELS SUR LES CONFIGURATIONS ET LA METHODE UTILISEE POUR LE CALCUL DES ENERGIES D'EXTRACTION DANS LE MODELE PRECEDENT 66
5.2 COMPARAISON DES CALCULS DFT- MEAM SUR CLUSTERS NON RELAXES 67
5.3 CALCUL DES ENERGIES D'EXTRACTION SUR DES SURFACES RELAXEES : 68
5.4 CONCLUSION: ADAPTATION DE LA MEAM POUR LES CALCULS D'ENERGIE D'EXTRACTION 69
6 COMPARAISON DES BARRIERES DE DIFFUSION CALCULEES AUX REGLES EMPIRIQUES DU MODELE ANTERIEUR. ETUDE DES VARIATIONS DES BARRIERES DE DIFFUSION EN FONCTION DU VOISINAGE DE L'ATOME DIFFUSANT 70
6.1 LES REGLES EMPIRIQUES DE DIFFUSION 70
6.2 STRUCTURE DU CLUSTER UTILISE POUR LES CALCULS 70
6.3 INFLUENCE DE L'ORDRE DE VOISINAGE 71
6.4 DIFFUSION PREFERENTIELLE OU ALEATOIRE DES ATOMES EN FONCTION DE L'ENVIRONNEMENT 73
6.4.1 Observation de la diffusion préférentielle des chromes vers les chromes 73
6.4.2 Comportement des alliages lors de la formation d'îlots de chrome 74
6.4.3 Diffusion aléatoire des atomes de fer 74
6.4.4 Piégeage des atomes de fer 75
6.5 CONCLUSION 76
7 PREDICTION DES BARRIERES D'ENERGIE (DIFFUSION, EXTRACTION) PAR REGRESSION MULTILINEAIRE 77
7.1 MODELE ANTERIEUR DE PREDICTION DE L'ENERGIE D'EXTRACTION PAR REGRESSION MULTILINEAIRE UTILISANT DES DESCRIPTEURS TOPOLOGIQUES 77
7.2 EXTENSION DES DESCRIPTEURS PRECEDENTS A LA PREDICTION DES BARRIERES DE DIFFUSION 78
7.3 DETERMINATION DU VOISINAGE OPTIMAL POUR LA DESCRIPTION DE L'ENVIRONNEMENT DES ATOMES 79
7.4 METHODOLOGIE POUR LA GENERATION D'ECHANTILLONS (FACE 100) 81
7.4.1 Subdivision en classes 81
7.4.2 Génération des échantillons dans une classe : cas de la classe Immersion (Face 100) 82
7.4.2.1 Logiciel de génération des échantillons 82
7.4.2.2 Génération des échantillons de la classe « immersion » 82
7.5 RECHERCHE DE DESCRIPTEURS TOPOLOGIQUES POUR LA DIFFUSION, CLASSE IMMERSION FACE (100) 85
7.5.1 Premier choix de descripteurs 85
7.5.2 Second choix de descripteurs 85
7.5.3 Troisième choix de descripteurs: nombre d'atomes situés à la demi-distance 86
7.6 REGRESSION AVEC PRISE EN COMPTE D'AUTRES CLASSES 87
7.6.1 Génération des échantillons 87
7.6.2 Résultats de la régression 87
7.6.3 Génération d'un échantillon généralisé pour les surfaces lacunaires 88
7.7 UTILISATION DES RESULTATS ET ANALYSES PRECEDENTES POUR LA REALISATION DE DESCRIPTEURS GENERALISES A L'ENSEMBLE DES CONFIGURATIONS 90
7.7.1-Paramètres de la régression pour la diffusion du fer, face (100) 90
7.7.2 Paramètres de la régression pour la diffusion du chrome, face (100) 91
7.8 EXTENSION A LA PREDICTION DES BARRIERES DE DIFFUSION EN VOLUME, FACE (100) 92
7.9 EXTENSION A LA PREDICTION DES ENERGIES D'EXTRACTION 92
7.10 APPLICATION A LA FACE (110) 93
7.11 CONCLUSION 93

8 INTEGRATION DES CALCULS DE DIFFUSION ET EXTRACTION PAR MEAM **94**
8.1 TAILLE MINIMALE DES MODELES UTILISES POUR LES TESTS 94
8.2 IMPLEMENTATION DE LA SIMULATION AVEC CALCUL DE PROBABILITES PAR MEAM 95
8.2.1 Calage des bornes de l'espace des probabilités *95*
8.2.2 Simulation avec calcul de probabilités de dissolution par méthode quantique, probabilités de diffusion par MEAM *96*
8.2.3 Simulation avec calcul de Probabilités de dissolution et diffusion par MEAM *96*
8.3 COMPARAISON DES PROBABILITES DE DIFFUSIONS CALCULEES AUX DONNEES EMPIRIQUES 97
8.4 CONCLUSION: NECESSITE DE LA SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE 98
CONCLUSION SUR LA SECONDE PARTIE **99**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **101**

TROISIEME PARTIE
IMPLEMENTATION DE LA SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE

INTRODUCTION **105**
1-LES METHODES DE SIMULATION ATOMISTIQUE **107**
1.1.DYNAMIQUE MOLECULAIRE 107
1.2 METHODES MONTE CARLO 108
1.3 CHAINES DE MARKOV 109
1.4 METHODE DE METROPOLIS 110
1.4.1-Construction des chaînes de Markov *110*
1.4.2 Algorithme de Métropolis *111*
1.4.3 Limites de l'algorithme de Métropolis *111*
1.5 LA SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE 112
1.5.1 La méthode *112*
1.5.2 Les algorithmes usuels de la KMC *113*
1.5.3 Calcul du temps KMC *115*
2. IMPLEMENTATION DE LA KMC POUR NOTRE MODELE **116**
2.1 LE MODELE DE SIMULATION ET CHOIX DE PROCESSUS 116
2.2 LE CATALOGUE DES PROCESSUS 116
2.2.1 Description *116*
2.2.2 Optimisation de la mise à jour du catalogue des processus *117*
2.3 IMPLEMENTATION D'UN ALGORITHME RECURSIF DE CLASSES 117
2.3.1 Calcul des probabilités relatives *117*
2.3.2 L'algorithme des classes au premier niveau (1ère itération) *117*
2.3.3 Création des sous-classes *118*
2.4 CALCUL DES BARRIERES D'ENERGIE D'ACTIVATION 120
2.4.1 Barrières d'énergie de diffusion *120*
2.4.2 Prise en compte de la chute de potentiel pour les processus de dissolution *121*
3 TRAITEMENT DES DIFFICULTES RENCONTREES LORS DE LA SIMULATION **122**
3.1 LES LIMITES DE LA KMC DANS L'ENSEMBLE BOLTZMANIEN 122
3.1.1 Les conditions d'application de la loi de Boltzmann *122*
3.1.2 Processus non-Boltzmaniens dans nos simulations *122*
3.2 TRAITEMENT DES OSCILLATIONS LORS DE NOS SIMULATIONS 123
3.2.1 Mise en évidence des oscillations (aller-retour) : *123*
3.2.2 Traitement des oscillations (processus «aller-retour») *123*

3.3 LE LISSAGE : 125
3.4 EVAPORATION 126
3.5 IMPACT DES TRAITEMENTS ADOPTES SUR LES ALLURES DES COURBES CINETIQUES 127
4. GESTION DE L'HORIZON DES TEMPS 128
4.1 PROBLEMATIQUE 128
4.2 MISE A L'ECHELLE DES TEMPS KMC 129
5 PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES COURBES MOYENNES. PRISE EN COMPTE DES FLUCTUATIONS DES MICROCINETIQUES 130
6 VALIDATION DE L'IMPLEMENTATION KMC 132
6.1 COURBE DE PASSIVATION EN FONCTION DU TAUX DE Cr 132
6.2 CINETIQUE DE DISSOLUTION POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS 133
6.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE (ALLIAGE Fe-22Cr) 134
6.4 EVOLUTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE 135
6.5 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN Cr DANS LA COUCHE BLOQUEE 136
6.6 APPORT DU TEMPS KMC: COMPARAISON AVEC UNE SIMULATION A PAS DE TEMPS FIXE 137
CONCLUSION SUR LA TROISIEME PARTIE 139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 141

QUATRIEME PARTIE
SIMULATION DE LA CROISSANCE PAR UN RESEAU VIRTUEL D'OXYDE (RVO)

INTRODUCTION 145
1. LES ASPECTS CONCEPTUELS DE NOTRE MODELE 147
1 1.LES BESOINS DE LA SIMULATION 147
1 2.LE MODELE DE COUCHE D'OXYDE 147
1.2.1-Aspects géométriques du modèle de Réseau Virtuel d'Oxyde (RVO). 147
1.2.2 Relation d'épitaxie entre les deux réseaux 148
1.2.3-Prise en compte de la rugosité 150
1.2.4 Germination de la couche d'oxyde 151
1.2.5 Phase de croissance de la couche d'oxyde 151
1.2.6 Redissolution de la couche d'oxyde 152
2-LES PROCESSUS DE LA SIMULATION 153
2.1 PROCESSUS DANS L'ALLIAGE 153
2.1.1 Diffusion des atomes en volume 153
2.1.2 Diffusion des atomes et cations en surface 153
2.1.3 Oxydation des atomes 154
2.1.4 Dissolution des cations à l'interface métal-solution 154
2.2 PROCESSUS A L'INTERFACE METAL-OXYDE **154**
2.3 PROCESSUS DANS L'OXYDE ET A L'INTERFACE AVEC LA SOLUTION **154**
3-PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES 155
3.1 PRISE EN COMPTE DU CHAMP ELECTRIQUE 155
3.1.1 Le Profil Physique 155
3.1.2 Modèle de champ électrique au sein du film 155
3.1.3 Influence sur les barrières d'énergie d'activation **156**
3.2 PRISE EN COMPTE DE LA TEMPERATURE 156
3.3 PRISE EN COMPTE DU pH 156

4 MISE EN UVRE INFORMATIQUE DU MODELE **157**
4.1 CONSTRUCTION DES MODELES RVO 157
4.2 GESTION DES INTERFACES 157
4.2.1 Aux stades initiaux *157*
4.2.2 Aux stades avancés *157*
4.3 CALCUL DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE 159
4.3.1 Problématique *159*
4.3.2 Calcul de l'épaisseur locale *160*
4.3.3 Calcul de l'épaisseur moyenne *160*
4.5-CONSTRUCTION DES ALGORITHMES KMC 162
4.6-LE LOGICIEL DE SIMULATION SIMCOR **162**
4.6.1 Interface graphique *162*
4.6.2 Lecture des données de la simulation *163*
5-PARAMETRAGES ET MISE EN UVRE DES SIMULATIONS **164**
5.1-GENERATION DES ECHANTILLONS DE TESTS 164
5.2-PARAMETRES ENERGETIQUE 164
6 RESULTATS ET ANALYSE **166**
6.1-PASSIVATION EN FONCTION DE LA TENEUR EN Cr DANS L'ALLIAGE 166
6.2 DIFFERENTES ETAPES DE LA CROISSANCE DU FILM 167
6.2.1 Diffusion sperficielle avant la formation des premiers ilots d'oxyde *167*
6.2.2 Germination de l'oxyde *167*
6.2.3 Coalescence des îlots *168*
6.2.4 Recouvrement *168*
6.2.5 Croissance de l'oxyde et stabilisation *168*
6.3 INFLUENCE DU TAUX DE CHROME SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION 169
6.4-CINETIQUE DE L'EPAISSEUR MOYENNE DU FILM D'OXYDE 170
6.4.1 Nos résultats *170*
6.4.2 Comparaison avec les modèles de croissance *171*
6.5-INFLUENCE DU POTENTIEL SUR L'EPAISSEUR DU FILM 173
6.6 ASPECTS STRUCTURAUX 174
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **179**

CONCLUSION GENERALE ET ANNEXES

CONCLUSION GENERALE- PERSPECTIVES **181**

ANNEXES
ANNEXE 2.1 Méthodes d'optimisation numérique *187*
ANNEXE 2.2: Coordonnées cartésiennes des clusters *199*
ANNEXE 2.3: Régression multilinéaire *201*
ANNEXE 2.4: Régression non linéaire *203*
ANNEXE 3.1 Résumé sur le logiciel de simulation de M.Legrand *204*

INTRODUCTION

Compte tenu de leur résistance à la corrosion, les métaux passivables jouent un grand rôle dans des secteurs aussi divers que les transports automobiles, la production d'énergie, l'industrie chimique.

La compréhension des mécanismes réels de la croissance de la couche d'oxyde protectrice est un enjeu important pour la prédiction de leur comportement mécanique et chimique dans le temps.

De nombreux travaux expérimentaux ont été menés sur la croissance de ces couches d'oxyde en milieu aqueux dans différentes conditions de potentiel, pH et de température. En se basant sur ces résultats, de nombreux auteurs ont proposé des modèles macroscopiques permettant une prédiction quantitative de la croissance des couches d'oxyde.

La modélisation atomistique constitue une alternative à la modélisation macroscopique. En se basant sur les mécanismes élémentaires à l'échelle atomique, elle, permet d'accéder aux données quantitatives fournies par les modèles macroscopiques, avec en plus ou des informations sur les structures locales (épaisseur de la couche passive, composition, rugosité, porosité etc.)

La modélisation et la simulation de la réactivité des surfaces métalliques et des couches ultra-minces d'oxyde (couches d'épaisseur nanométrique) est importante pour la compréhension et la validation des mécanismes mis en jeux et pour la prédiction quantitative du comportement des matériaux métalliques en interaction avec l'environnement (corrosion, durabilité).

Ce travail de thèse constitue une poursuite des travaux déjà menés au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS) et qui ont permis le développement d'un modèle 3D de simulation de la passivation des alliages fer-Chrome.

L'objectif principal de cette thématique est la mise au point d'un modèle capable de reproduire de façon aussi complète que possible l'ensemble des phénomènes intervenant lors de la corrosion des alliages métalliques passivables (cinétique de passivation, phénomènes de dépassivation, influence du potentiel, composition et épaisseur de la couche passive). Un tel modèle permettra d'aborder la prévision du comportement en corrosion des matériaux métalliques.

Au-delà de l'enjeu scientifique, cette thématique comporte un enjeu industriel important (industrie automobile, aéronautique, production d'énergie).

PREMIERE PARTIE

ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES ET MODELISATION DE LA CROISSANCE DES COUCHES PASSIVES SUR ALLIAGES Fe-Cr

1- PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES-CAS DES ALLIAGES Fe_xCr

La corrosion désigne l'altération d'un objet par réaction avec un oxydant (le dioxygène par exemple dans l'air ou les ions OH^- dans l'eau) et un réducteur (le proton H^+ le plus souvent dans l'eau). Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau telles la rouille du fer et de l'acier. Ces altérations en milieu aqueux sont regroupées sous le terme de corrosion aqueuse.

1.1-LES REACTIONS DE LA CORROSION METALLIQUE

Les processus conduisant à la corrosion aqueuse sont électrochimiques. Un métal (ou un alliage) est constitué d'atomes, dont les électrons de conduction circulent librement dans le solide. Ces électrons libres conduisent le courant électrique dans le matériau. La corrosion d'un métal en milieu aqueux (acide, neutre, basique, salée ou non) comprend deux réactions simultanées :

- Une réaction de dissolution (" **oxydation** ") du métal dans l'eau. Ceci signifie que des atomes (en fait des ions M^{n+}) quittent le solide en y laissant des électrons e-.
- La réaction d'oxydation n'est possible que si, simultanément, ces électrons sont neutralisés par une réaction dite de " **réduction** ". Une telle réaction est par exemple, la formation de H_2 par réduction de H^+ ou la formation d'ions hydroxyles OH^- par réduction de l'oxygène gazeux dissous dans l'eau.

Le métal ainsi soumis au milieu oxydant a tendance à évoluer vers la forme la plus stable du point de vue thermodynamique: la forme oxydée. En milieu aqueux, l'oxydation se traduit par la réaction anodique suivante : $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$

La réaction d'oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu, soit par formation d'oxydes, d'hydroxydes, ou d'autres composés oxydés. Les produits formés peuvent précipiter à la surface du métal, créant une couche superficielle. Dans certains matériaux, ce recouvrement joue un rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau. Le métal est dit passivé. Une illustration est donnée dans la figure I-1 ci-dessous.

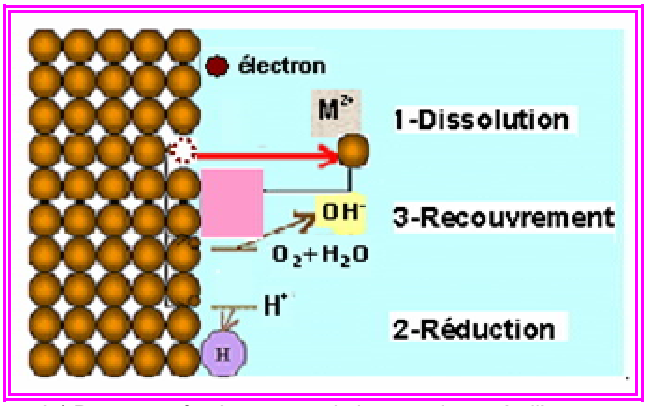


Figure I-1 Processus fondamentaux de la corrosion métallique aqueuse

1-2 LE CAS DES ALLIAGES : LA DISSOLUTION SELECTIVE [1,2] :

Ce phénomène survient lors de la corrosion des alliages métalliques, en contact avec un milieu liquide agressif (aqueux par exemple). Au potentiel commun aux deux éléments, le métal le moins noble se dissout sélectivement. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la différence des potentiels redox des deux métaux est importante. Ce type de corrosion altère les propriétés physico-chimiques de la surface puisque la composition de celle-ci varie. Elle modifie les propriétés mécaniques du cristal, car les liaisons inter atomiques sont transformées.

Plusieurs études ont été menées pour expliquer le phénomène de dissolution sélective dans le cas des alliages. Ainsi, Pickering et Wagner [3] ont affirmé que la limite de la dissolution sélective d'un alliage binaire contenant un élément noble était la diffusion à l'état solide de l'élément le moins noble par un mécanisme bilacunaire.

1.3 MISE EN EVIDENCE DE LA DISSOLUTION SELECTIVE DES ALLIAGES EN MILIEU ACIDE

1.3 1 Le cas des alliages FeCr en milieu acide [1,2]

L'étude des potentiels électrochimiques prévoit, en l'absence de passivation, une dissolution préférentielle du chrome dans le milieu aqueux. Cependant, l'expérience montre que c'est une dissolution des atomes de fer qui est observée. Ceci est dû au fait que le chrome forme une couche passive composée principalement d'oxyde et d'hydroxyde de chrome, qui résiste mieux à la dissolution.

Nous rappelons ci-dessous, les résultats d'une étude de la corrosion de l'alliage fer-chrome en milieu acide (H2SO4 0,5M)[2] menée au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces. Les tableaux I-2.a et I-2.b ci-dessous mettent en évidence, la dissolution sélective:

Temps d'exposition à l'air	Composition du film	Composition de la phase métallique sous le film	Epaisseur du film (Å)
15 min	77% Fe_2O_3 - 23% Cr_2O_3	$82Fe_{18}Cr$	20
1 h	78% Fe_2O_3 - 22% Cr_2O_3	$82Fe_{18}Cr$	22
2 h	79% Fe_2O_3 - 21% Cr_2O_3	$76Fe_{24}Cr$	23
18 h	80% Fe_2O_3 - 20% Cr_2O_3	$75Fe_{25}Cr$	25

Tableau I-2.a, alliage Fe-22Cr (110) exposé à l'air, chiffres obtenus à partir des spectres XPS, avec un angle d'analyse de 90° [2]

Temps de polarisation	Composition du film	Epaisseur de la couche (Å)	Phase métallique (~5Å) modifiée sous le film
20 min	$Cr(OH)_3$ 12%Fe_2O_3-88%Cr_2O_3	10±1 7±1	69Fe 39Cr
2h	$Cr(OH)_3$ 10%Fe_2O_3-90%Cr_2O_3	5±1 11±1	55Fe 45Cr
22h	$Cr(OH)_3$ 5%Fe_2O_3-95%Cr_2O_3	2±1 12±1	50Fe 45Cr
63h	$Cr(OH)_3$ 5%Fe_2O_3-95%Cr_2O_3	1±1 14±1	40Fe 60Cr

Tableau I-2.b, alliage Fe-22Cr (110) à +500 mV/ESH dans H_2SO_4 0,5 M, chiffres obtenus à partir des spectres XPS avec un angle d'analyse de 90° [2]

En observant les deux tableaux précédents, on peut constater que la couche passive de l'échantillon exposé à l'air garde une composition en oxyde ferrique et en oxyde de chrome très proche des proportions de fer et de chrome dans l'alliage. Pour l'échantillon en milieu acide, il y a un net enrichissement du film passif en Cr_2O_3 et même la phase métallique sous le film voit sa composition modifiée.

Dans le premier cas, il s'agit d'une simple oxydation, tandis que dans le second, la passivation est accompagnée d'une dissolution sélective. Cette dissolution sélective du fer dans le liquide permet l'enrichissement en chrome de la couche passive et de la phase métallique sous la surface.

1.3.2 Analyses de Machet et *al.* sur les alliages FeCrNi dans l'eau à haute température [4]

Une étude des stades initiaux de formation des oxydes de chrome a été réalisée par A.Machet[4]. Celle-ci portait sur des alliages ternaires et quaternaires. Cependant, certains résultats restent applicables aux alliages binaires. Il s'agit notamment de la prédominance de l'oxyde de chrome, et des étapes principales conduisant à la formation de la couche d'oxyde. L'étude a porté sur une gamme d'alliages présentés dans le tableau I.3 ci-dessous

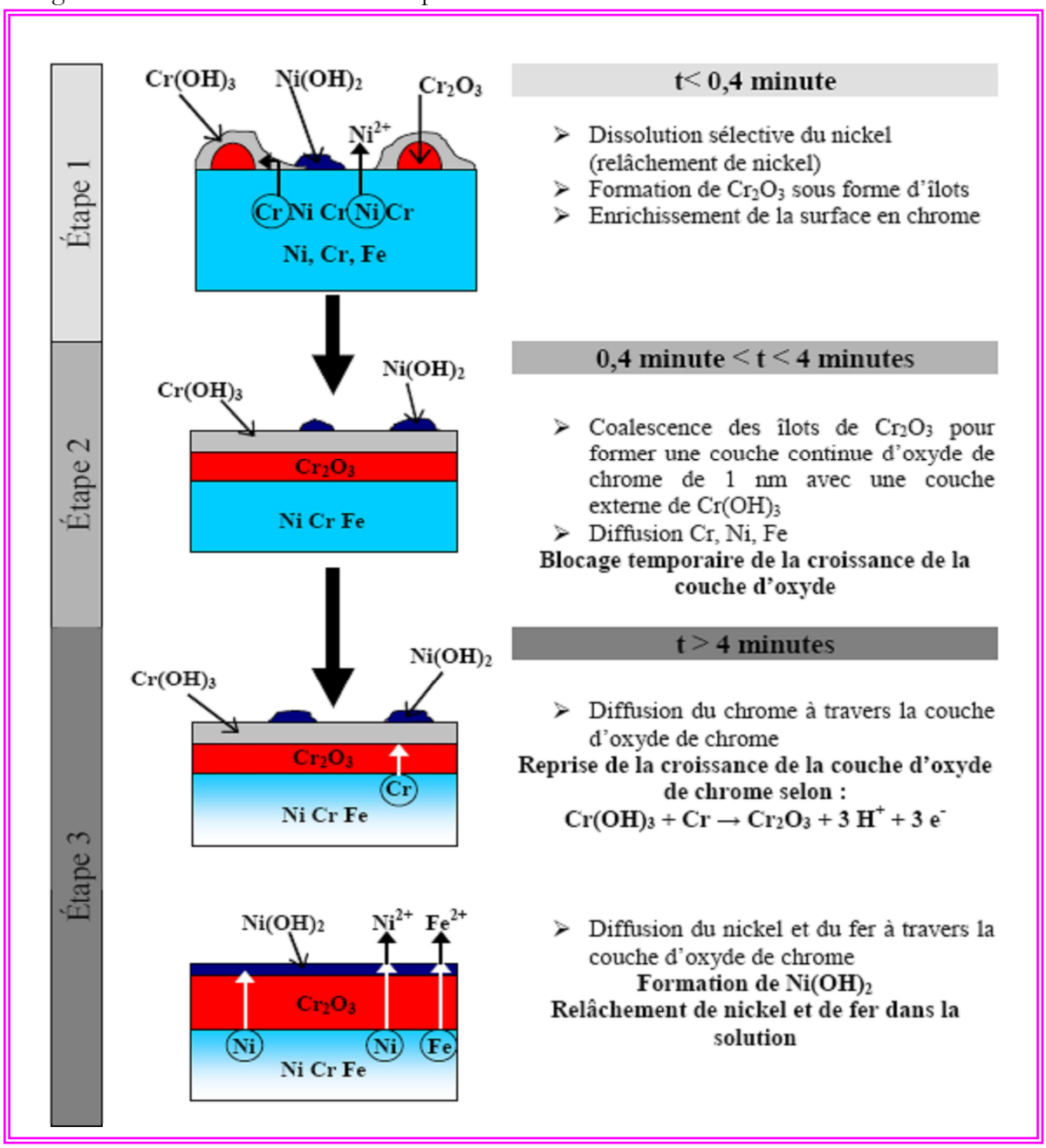
Alliage	Cr	Fe	Ni	Mo
AISI 304	18	71	10	-
AISI 316	17	69	12	2
Inconel 600	16	9	74	-
Inconel 690	30	9	60	-
Incoloy 800	21	46	32	-

Tableau I.3 Composition chimique moyenne des alliages utilisés par Machet(% massique).

Les résultats de l'analyse de Machet et *al*[4], confirment dans un premier temps, une prédominance de l'oxyde de chrome, dans le film passif.

Du point de vue cinétique, la croissance de l'oxyde suit quatre(4) grandes étapes décrites sur la figure I.2 -dessous.

Figure I.2 Les quatre(4) étapes initiales lors des processus de corrosion-passivation sur des alliages FeCrNi dans l'eau à haute température selon Machet et *al.* [4]



Ces analyses conduisent à considérer que c'est la diffusion du chrome vers l'interface extérieure qui permet l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les autres espèces métalliques (fer et Nickel) sont facilement dissoutes.

Dans la figure I.2 ci-dessus, les hydroxydes de fer n'ont pas été représentés bien qu'ils existent dans le film. Machet a considéré qu'au vu de leur faible quantité (<5%), il n'était pas nécessaire de prendre en compte leur influence.

2-STRUCTURE DES COUCHES D'OXYDE[5]

La couche d'oxyde de chrome s'ordonne selon un réseau quasiment hexagonal. Il s'agit d'un empilement de deux couches de chrome entre deux couches d'atomes d'oxygène. Dans ce composé, le chrome est sous forme Cr^{3+}. L'oxyde de chrome cristallise dans deux systèmes cristallins différents :

- Dans un système rhomboédrique : α-Cr_2O_3 (Figure I-4)
- Dans un système cubique à face centrée : γ- Cr_2O_3.

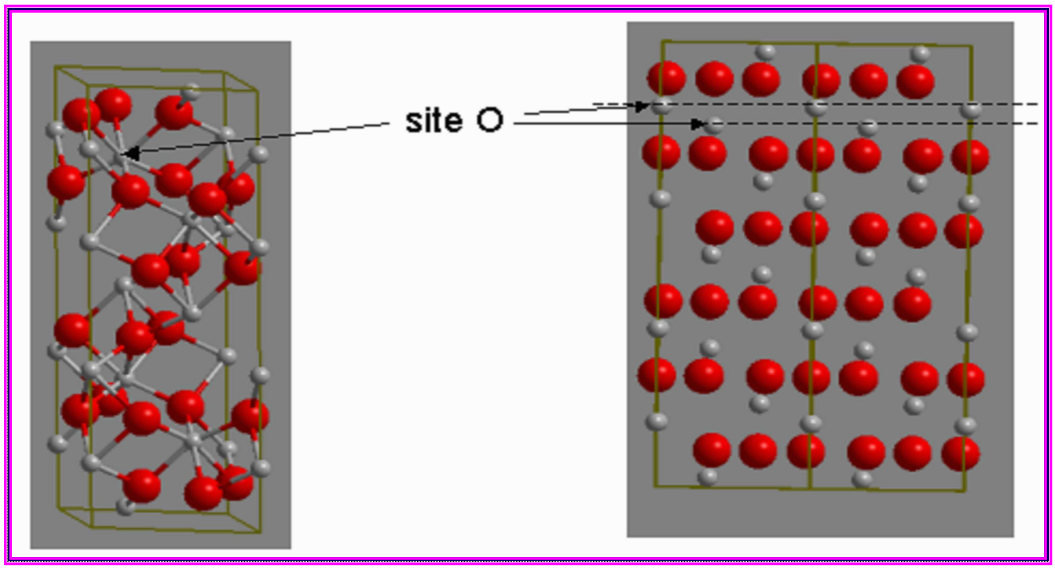
La forme α est la plus fréquemment observée dans les couches d'oxyde et les couches passives, alors que la forme γ est considérée comme instable. La maille rhomboédrique de α-Cr_2O_3 contient deux groupements Cr_2O_3. Les paramètres cristallins de la structure rhomboédrique sont a=0,538 nm et α=55°90'. Cette structure peut être décrite par une maille multiple hexagonale contenant six groupements Cr_2O_3, dont les paramètres sont a=0,495 nm et c=1,358 nm.

La densité des couches de chrome est égale au tiers de celles d'oxygène.

La distance moyenne entre les sites atomiques du plan basal est de 2,8 Å.

L'oxyde de chrome cristallise dans un réseau de type α -Al_2O_3.

Figure I-4 Structure α -Cr_2O_3 face (0001)



Dans le α-Cr_2O_3, les oxygènes considérés isolément forment un assemblage hexagonal compact (figures I-4). Les Chromes occupent les lacunes octaédriques. L'ion Cr^{3+} serait cependant assez petit pour occuper les lacunes tétraédriques. Toutefois, cette coordinence tétraédrique est assez rare, et on observe généralement une coordinence octaédrique. Le Chrome n'occupe pas toutes les lacunes octaédriques, mais seulement les 2/3 des lacunes. Les lacunes vides ne sont pas disposées au hasard, mais selon une loi bien déterminée. Ceci, joint aux déplacements des atomes d'oxygène par rapport aux positions idéales de l'assemblage régulier fait que la symétrie est rhomboédrique et non hexagonale.

Dans chaque lit hexagonal de l'assemblage régulier, les oxygènes sont déplacés de 0.15Å, de telle façon qu'au lieu de former un réseau hexagonal, ils forment des amas de 3 atomes aux sommets de triangles équilatéraux. Les atomes de chrome ne restent pas au centre des lacunes octaédriques, mais se rapprochent géométriquement des plans d'oxygène. Le déplacement est faible, mais suffisant pour opérer une sorte de ségrégation de groupes moléculaires α-Cr_2O_3. Des illustrations sont données dans les figures I-5 et I-6.

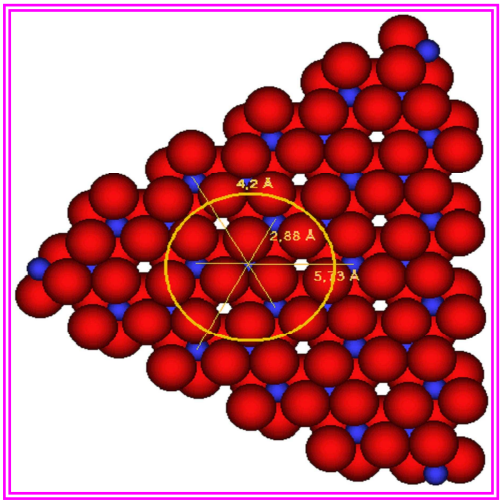


Figure I-5 dispositions des atomes dans le plan basal (0001) de Cr2O3

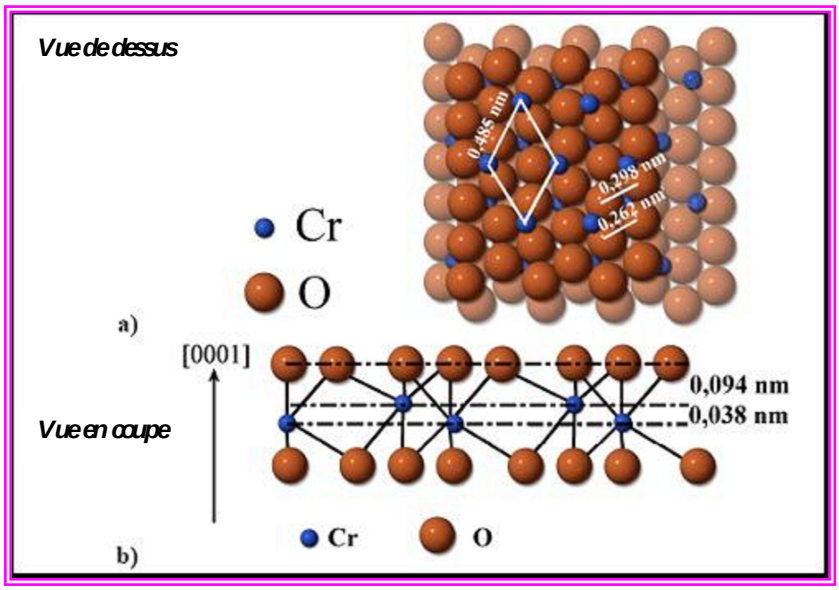


Figure I-6 : a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome α-Cr_2O_3 (vue du dessus) et b) En coupe : représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].

3-MODELES MACROSCOPIQUES DE CROISSANCE

D'après les observations expérimentales, c'est la dissolution des atomes de fer qui dégrade le matériau (corrosion), tandis que les atomes de chrome, qui forment une couche d'oxyde passive, sont à l'origine de la passivation. Il existe plusieurs modèles de croissance d'oxyde, nous présentons les plus courants

Dans l'oxyde, la diffusion des cations et des anions est assurée par les défauts ponctuels, comme dans les cristaux ioniques. Mais à la différence de ceux-ci, les défauts peuvent être formés soit par agitation thermique sous forme de paires de Frenkel ou de Shottky, ou comme dans un très grand nombre de cas, à cause des lacunes et interstitiels de constitution. La mobilité des électrons est élevée.

Dans les oxydes stœchiométriques ou de composition très peu différente de la stœchiométrie, la diffusion des deux types d'ions s'effectue par défauts de Frenkel ou de Shottky[6]. C'est en particulier le cas des oxydes M_2O_3 de structure rhomboédrique.

3.1 LA THEORIE DE WAGNER[7]

C'est une théorie physique destinée à modéliser la vitesse de croissance d'une couche d'oxyde sur un métal lorsque celle-ci est compacte et adhérente, dans le cadre de la corrosion sèche. Cette théorie prédit une loi parabolique: la masse oxydée, ou la prise de masse Δm, est proportionnelle à la surface réactive S et à la racine carrée du temps t :

$$\Delta m \propto S \times \sqrt{t}\,.$$

Ce comportement en racine carrée du temps est également constaté expérimentalement. Intuitivement, on peut concevoir que la croissance soit de moins en moins rapide car les espèces chimiques doivent traverser une couche d'oxyde de plus en plus épaisse.

Le calcul fait par Wagner prend en compte la diffusion sous l'effet de l'agitation thermique, les charges des espèces et notamment la force électrostatique qui s'y exerce, ainsi que les équations thermochimiques qui résultent du quasi-équilibre chimique à chaque point de l'oxyde. Cependant, cette loi fait des hypothèses trop restrictives, et parfois, la cinétique calculée à partir de cette théorie ne correspond pas aux résultats expérimentaux (souvent la forme de la courbe correspond bien, mais pas l'échelle). Elle reste malgré tout la loi la plus complète et sert de base à d'autres modèles

Les hypothèses suivantes sont faites sur la migration des espèces dans l'oxyde

- La migration fait intervenir, outre la diffusion par sauts aléatoires (diffusion), l'effet du gradient de potentiel chimique ainsi que l'effet du champ électrique local créé par la répartition des charges ;
- L'oxyde a une composition proche de la stœchiométrie ;
- A tout instant, l'oxyde est localement à l'équilibre chimique ;
- Le circuit est ouvert, c'est-à-dire que le courant électrique global est nul et donc les flux d'espèces chargées sont couplés.

3.1.1 Migration sous l'effet d'un champ selon la théorie de Wagner

La particule qui diffuse est soumise à une force *F*, et on peut relier la vitesse moyenne à la force et au coefficient de diffusion ***D*** par la loi de Nernst-Einstein: **v=DF/kT=BF**. *k* étant la constante de Boltzmann et *T* la température absolue. *B* est la mobilité de l'espèce. On a donc la relation d'Einstein : **D = BkT**

Une particule dans le film avec z charges élémentaires subit une force

$\vec{F}_e = z.e.\vec{E}$ $\vec{E} = -\partial V/\partial x$ V étant le potentiel et E le champ électrique

Si ti est le nombre de transport de l'espèce i, σ la conductivité ionique dans le film on montre que[7] le coefficient de diffusion de l'espèce i peut s'écrire $D_i = \frac{k.T.\delta.t_i}{c_i.z_i^2.e^2}$

3.1.2 - Vitesse de croissance selon la théorie de Wagner : cas de la corrosion sèche

Soient t_{ion} le nombre de transport ionique t_{ion} et t_{el} le nombre de transport électronique. Si la réaction de formation de l'oxyde est très rapide devant la migration des espèces, alors pour une surface *S*, on obtient, selon la théorie de Wagner la vitesse *v* de formation de l'oxyde (en mole par seconde):

$$\frac{v(x)}{S} = -\frac{\delta}{8e^2}(t_{ion}.t_{el})\frac{\partial \mu_0}{\partial x} \qquad \text{avec} \qquad d\mu_0 = \frac{1}{2}d\mu_{O_2} = \frac{1}{2}.k.T.d\ln p_{O_2}$$

v(*x*) est le nombre de cellules de moles d'oxyde crées en une seconde à la profondeur *x* par rapport à la surface. En remplaçant l'activité μ_O de l'oxygène par la pression partielle de dioxygène on obtient

$$\frac{v(x)}{S} = -\frac{k.T.\delta}{16e^2}(t_{ion}.t_{el})\frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial x}$$

l'intégration de cette équation sur l'épaisseur Δ*x* de la couche donne

$$\boxed{\frac{1}{S}\frac{dN}{dt} = -\frac{k.T.}{16e^2}\left(\int_{p^1_{O2}}^{p^2_{O2}} \delta.t_{ion}.t_{el}.d\ln p_{O_2}\right)\frac{1}{\Delta x} = k_t.\frac{1}{\Delta x}}$$

N est le nombre de moles d'oxyde, p^I_{O2} et p^{II}_{O2} sont les pressions partielles d'oxygène aux interfaces oxyde/gaz et oxyde/métal, k_t est le coefficient d'oxydation parabolique.

Si la densité de l'oxyde est uniforme, l'épaisseur Δ*x* de la couche est proportionnelle à la quantité d'oxyde *N* : le volume d'oxyde V_{ox} s'écrit

$$V_{Ox} = S.\Delta x = N.\frac{M_{oxyde}}{\rho} \qquad \text{et} \qquad \Delta x = .\frac{N.M_{oxyde}}{S\rho}$$

Ce qui conduit à l'équation différentielle $N.\frac{dN}{dt} = k_t.\frac{S^2.\rho}{M_{oxyde}}$

ρ est la masse volumique de l'oxyde et *Moxyde* sa masse molaire.

Ce sont donc bien des lois paraboliques. k_t dépend donc des coefficients d'auto diffusion des anions et des cations.

3.2-MODELE DE MOTT-CABERA (Modèle à champ fort, HFM) [8]

Ce modèle avait été élaboré au départ pour les processus de corrosion sèche. Il considère que l'étape limitante de la croissance du film est la création des cations métalliques à l'interface métal/oxyde, et la vitesse d'injection de ces cations dans le film..

La diffusion de ces cations à travers le film est assistée par le champ électrique d'une intensité allant de 10^6 à 10^8 V/cm. Les cations viennent réagir à l'interface avec l'oxygène, ce qui augmente l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le modèle de Mott-Cabrera considère que la force du champ électrique ε(t) s'atténue avec l'épaississement L(t) du film

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta V(t)}{L(t)} \text{ avec } \Delta V(t) = \Delta V = cte \qquad L(t) = 2s.c_+.\nu.\exp\left[\frac{-\Delta G + \alpha^{HFM}.z^+.s.\varepsilon(t)}{kT}\right]$$

ΔV est la différence de potentiel existant à travers l'épaisseur du film.
2s :distance de saut caractéristique dans l'oxyde **c_+** :concentration des cations
z: charge des cations **ν** : fréquence de saut **T**: température
ΔG : énergie d'injection d'un cation dans le film **α^{HFM}**: facteur de proportionnalité

Une adaptation du modèle de Mott-Cabrera aux processus de corrosion aqueuse[8] a conduit à la relation donnant l'expression du courant ionique **i.** le profil du film est décrit dans la figure I-7

$$i = 2s.\nu.c_+.\exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right]\exp\left[\frac{\alpha^{HFM}.s.z^+.F.L_0.\varepsilon(t)}{RT}\right] = i_0^{HFM}.\exp\left[\frac{B^{HFM}.\Delta V}{L(t)}\right] \text{ soit } L(t) = \frac{B^{HFM}.\Delta V}{\ln(i/i_O^{HFM})}$$

$$\text{Avec } i_0^{HFM} = 2.s.\nu.c_+.\exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \qquad B^{HFM} = \frac{\alpha^{HFM}.s.z^+.F.L_0}{RT}$$

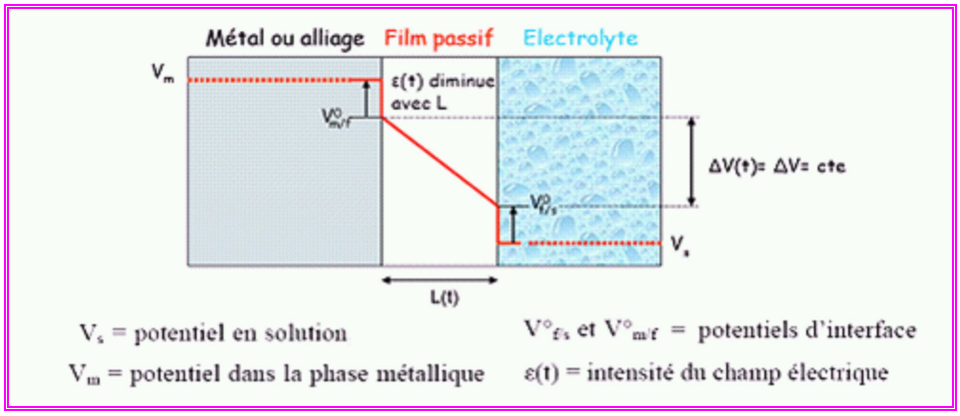


Figure I-7: distribution du potentiel à travers le film dans le modèle de Mott Cabrera[8]

3.3 MODELE DE FEHLNER-MOTT[9]

Selon ce modèle, il existe une étape préliminaire de croissance rapide qui s'effectue suivant un mécanisme d'échange. Ce processus intervient jusqu'à la fin de formation de la première ou seconde couche. Ensuite, l'épaisseur du film suit une loi logarithmique. La valeur du champ électrique ε(t) est indépendante de l'épaisseur L(t).

Ce modèle considère une migration des anions assistée par le champ électrique. Un transfert ionique s'effectue alors sous l'influence du champ électrique. L'étape limitante est la création d'anions à l'interface film-solution.

Pour le cas du fer, la loi logarithmique reste valable entre 24 et 200°C. Pour les températures plus élevées, la loi logarithmique est remplacée par une loi parabolique, de type Wagner[8] abordée dans la quatrième partie de ce rapport.

De façon générale, la loi valable pour des films d'oxyde croissant par migration d'anions ou de cations est de type logarithmique directe de la forme

$[L(t)]^2 = C.\ln(t + t_0)$ C est une constante, L l'épaisseur, t et t0 les temps initial et du début du processus.

3.4 MODELE DE VETTER ET GORN[10] :

Il s'applique au cas où une réaction de dissolution se produirait aux interfaces. Selon ce modèle, la croissance est limitée par le transport ionique à l'interface film/solution (f/s). L'intensité du champ électrique est supposée constante dans tout le film (figure I-8). Aux interfaces, le potentiel peut subir une modification capable d'influencer la croissance.
$V_{f/s}(t)=V^0_{f/s}+\Delta V_{fs}$

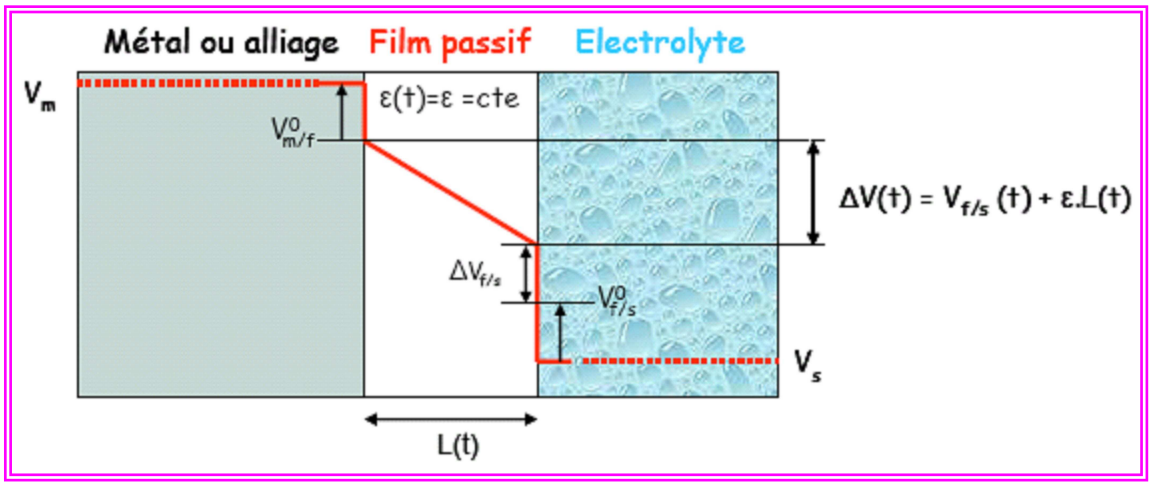


Figure I-8 : distribution de potentiel dans le modèle de Vetter et Gorn[10]

- ε=intensité du champ électrique
- Vm=potentiel dans la phase métallique Vs=potentiel en solution
- $V^0_{m/f}$, $V^0_{f/s}$=potentiels d'interfaces
- $V_{f/s}(t)=V^0_{f/s}+\Delta V_{fs}$: variation de potentiel à l'interface film-solution suite à l'épaississement du film.

3.5 MODELE DES DEFAUTS PONCTUELS DE MACDONALD ET COLL[11,12,13]

Ce modèle «PDM» (Point Defect Model) permet d'introduire la notion de défauts à l'intérieur de la couche passive, en tenant compte d'une grande concentration de lacunes cationiques VM^{n+} et anioniques VO. Le modèle de Macdonald privilégie la migration des défauts ponctuels à savoir les lacunes et interstitiels (Figure I-9). Les considérations sont les suivantes:

- un film d'oxyde continu se forme à la surface du métal
- le film contient une grande quantité de défauts
- les interfaces métal/oxyde et oxyde/solution sont en équilibre électrochimique,
- l'étape limitante de la croissance est le transport ionique à travers le film
- le champ électrique dans le film est une fonction linéaire de la tension et du pH
- l'intensité du champ électrique est constante dans le film, quelle que soit son épaisseur
- Le potentiel à l'interface film/solution (Vf/s) dépend du potentiel appliqué ΔV mais également du pH de la solution $V_{f/s}=\beta.\Delta V+\gamma.pH+V^0_{f/s}$
- Le potentiel à l'interface métal/film est variable. Il dépend du potentiel appliqué, du pH et de l'épaisseur et du temps $V_{m/f}=(1-\beta).\Delta V-\gamma.pH-\varepsilon.L(t)$
- β et γ: constantes qui dépendent du type d'anion en solution

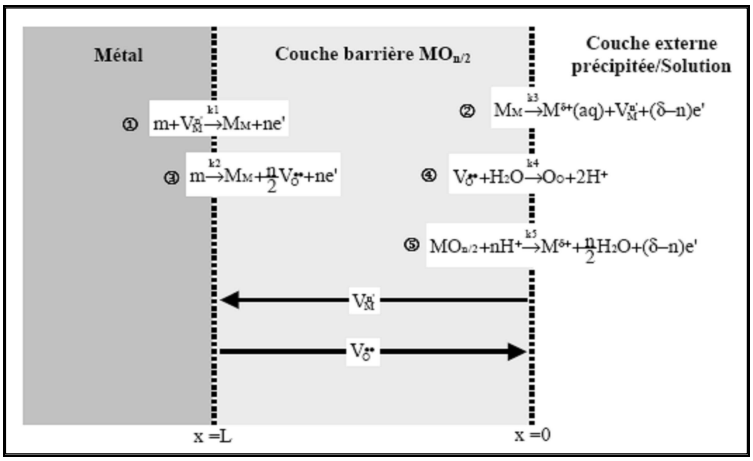


Figure I-9 Transports et réactions au sein de la couche d'oxyde (PDM) [11,12,13]

m : Phase métallique, k_1, k_2, k_3, k_4 sont des constantes de réaction

Mm et Oo : atomes métalliques et oxygène sur leurs sites normaux du réseau

VM^{n+}: lacunes cationiques $VO^{\square\square}$:lacunes anioniques.

Les réactions 1, 3 et 4 correspondent à des créations ou des disparitions de lacunes. La réaction 2 entraîne la croissance du film d'oxyde et la réaction 5 la dissolution de celui-ci.

Selon ce modèle, la cinétique de croissance de la couche passive est essentiellement due à la migration des lacunes anioniques, et la migration des lacunes métalliques entraîne la dissolution du métal.

3.6-CONCLUSION SUR LES MODELES MACROSCOPIQUES

L'exploration des principaux modèles macroscopiques effectuée ci-dessus a montré leur importance pour la compréhension des mécanismes. En effet, toute simulation atomistique se doit de reproduire dans une première étape, les observations macroscopiques. Cette première étape, qui permet de valider le modèle, permettra de mieux aborder la seconde, notamment la nano simulation. Ainsi les simulations atomistiques permettent d'aborder les espaces de temps et certains processus difficiles à observer du point de vue macroscopique.

Nous avons pu constater qu'il existe plusieurs mécanismes proposés pour la croissance des films passifs. Le choix des mécanismes est une étape importante qui déterminera l'orientation de la simulation atomistique. Ainsi par exemple, la considération de certains modèles doit tenir compte de l'environnement physico-chimique dans lequel on se situe. Les analyses de Machet sont du point de vue physico-chimique, les plus adaptées en ce qui concerne les étapes initiales de formation des couches d'oxyde dans l'eau à haute température. Notons que, relativement peu de travaux sont orientés vers les stades initiaux de formation des films, l'essentiel étant orienté à des instants éloignés desdits stades initiaux.

Dans la suite de ce travail, nous verrons que les mécanismes de croissance que nous avons adoptés ne se réfèrent pas qu'à un seul modèle. Les considérations sur les différents modèles ont été partielles ou totales (modèle de Machet et *al.* par exemple).

Nous allons maintenant aborder les principaux modèles atomistiques de simulation atomistiques connus.

4. MODELES ATOMISTIQUES DE SIMULATION

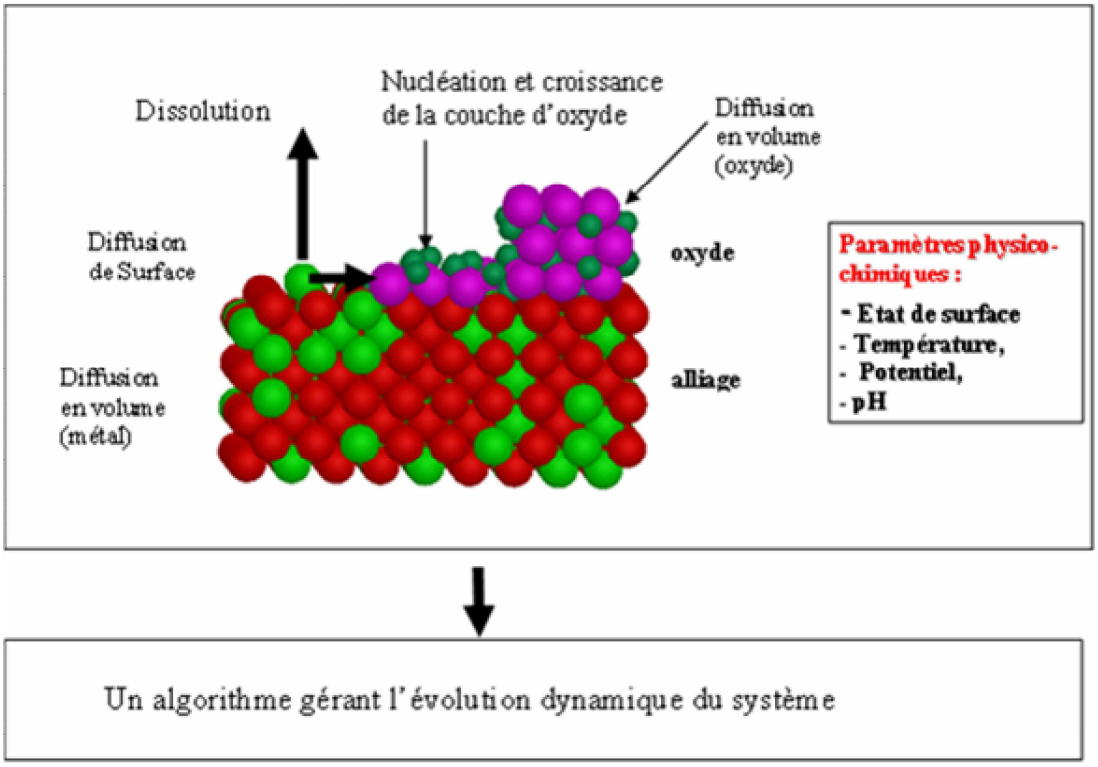
Depuis les premiers travaux de Sieradzki et *al*[14] en 1989, plusieurs travaux ont été réalisés sur la simulation atomistique de la passivation des alliages et en particulier celle des alliages FeCr.

La mise en œuvre d'une simulation atomistique suppose

- la définition d'un modèle informatique pour représenter la structure de l'alliage et de l'oxyde
- un recensement des processus élémentaires pris en compte dans la simulation (diffusion, dissolution, germination et croissance de la couche d'oxyde)
- le choix des paramètres physico-chimiques dont l'influence sera gérée en cours de simulation (état de surface, température, potentiel, pH etc. …)
- et pour finir un algorithme gérant l'évolution du système dans le temps en tenant compte de l'interaction des différents processus

La figure **I-10** ci-dessous résume les éléments à prendre compte dans une simulation atomistique.

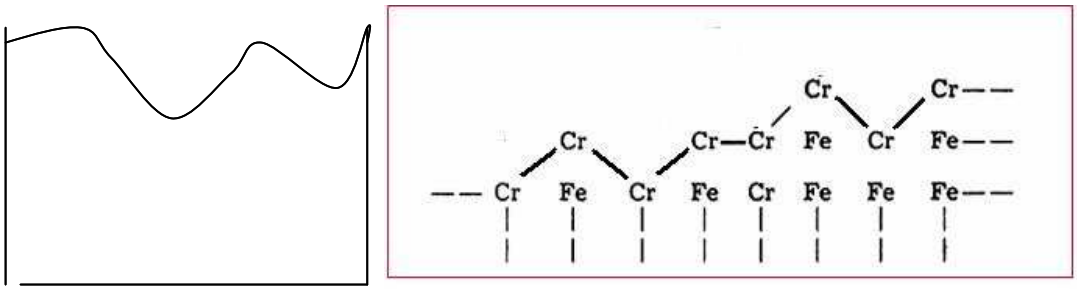
Figure I-10 ingrédients de la simulation atomistique



Parmi les modèles atomistiques, nous pouvons distinguer les modèles à deux dimensions (2D) basés sur un réseau carré, et trois dimensions (3D) basés sur un réseau cubique. On peut citer les modèles 2D et 3D de K. Sieradzki et *al*. [14,15], 3D de M.Legrand et *al*[1,16], et 3D d'Erlebacher[17].

4.1 MODELE 2D DE K. SIERADZKI [14]

Modèle structural : il est basé sur un modèle 2D correspondant à une tranche de l'alliage (fig I-11a).. Les atomes de Cr de surface ayant deux atomes de Cr comme premiers voisins sont considérés comme « bloqués » et forment des germes de couches passives qui finissent par former, selon les conditions de simulation, un réseau monodimensionnel couvrant totalement la surface et assurant la passivité du métal (fig I-11.b.)



(a) (b)

Figure I-11.: Modèle 2D de l'alliage (a) et réseau des atomes de Cr bloqués constituant la couche passive (b)

Processus élémentaires : Les règles régissant les phénomènes de diffusion et de dissolution sont construites à partir de la connaissance du nombre de premiers voisins de l'atome : un événement (diffusion ou dissolution) ne se produit que si ce nombre de premiers voisins de l'atome est inférieur à une certaine valeur fixée arbitrairement. Pour étudier les différents cas possibles, cette valeur est modifiable par l'utilisateur. Par exemple les règles suivantes ont étés utilisées lors des tests: dissolution d'un atome de fer s'il a moins de quatre voisins chromes et diffusion d'un atome de chrome s'il a moins d'un voisin chrome. De plus, dans le cas de la diffusion, une position voisine de l'atome est tirée aléatoirement, l'atome ne se déplaçant que si cette position est vacante.

Résultats : lors de l'étude sur la détermination du seuil de percolation [21] les auteurs ont utilisé un modèle constitué de 100*65 atomes de fer et de chrome à différentes concentrations. Le résultat d'une simulation est présenté sur la figure I-12

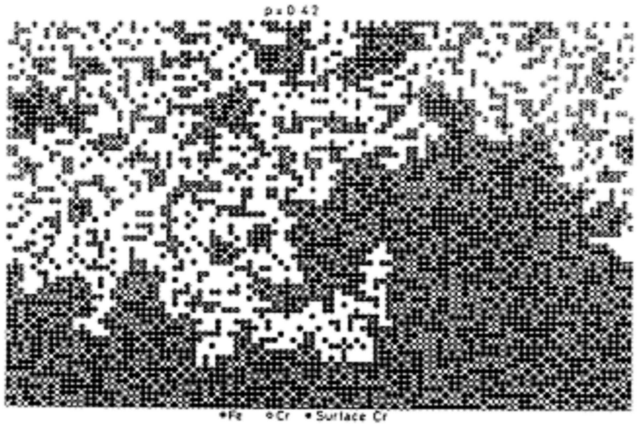


Figure I-12 Résultat d'une simulation 2D du modèle de percolation
La surface du modèle est en haut de la figure

Limites du modèle 2D de K. Sieradzki : la figure I-12 ci-dessus fait apparaître certaines limites du modèle 2D de K. Sieradzki. En effet, l'état de l'alliage en fin de simulation présente des agrégats de fer (en noir) ou chrome (en blanc), entourés de chrome de surface ou oxydés (en gris) qui forment la couche passive. On peut se demander si les petits agrégats,

n'auraient pas dû être emportés dans le milieu ; En effet, la question se pose de savoir à quoi ces agrégats sont rattachés dans les plans parallèles à celui que nous observons. Par ailleurs, la non prise en compte des canaux de diffusion fait partie des besoins d'amélioration du modèle 2D de K. Sieradzki.

4.2 MODELE 3D DE K. SIERADZKI [15]

K. Sieradzki et *al.* ont introduit une simulation 3D de la passivation d'alliages fer-chrome avec une dislocation vis (figure. I-13). L'arrête de la marche obtenue en surface, est alors le lieu des phénomènes de corrosion car la dissolution des atomes des terrasses est interdite. Elle est donc concentrée sur l'arête de la dislocation. Cela revient à créer un modèle à deux dimensions que l'on enroule sur lui-même en formant la dislocation vis afin d'obtenir un modèle à trois dimensions. Cependant on engendre ainsi une géométrie particulière pour l'avancement de la dissolution, que les auteurs affirment pouvoir retrouver expérimentalement. Dans ce travail, K. Sieradzki et *al*. ont imposé une dissolution parfaite du fer (100% de chance de se dissoudre pour les atomes de fer tirés au sort), et ont montré que leurs modèles se passivaient effectivement pour une concentration en Cr de 20%, et étaient traversés pour une concentration de 16%. Le seuil de percolation pour un réseau cubique centré en tenant compte des deuxièmes voisins étant de 17,4%

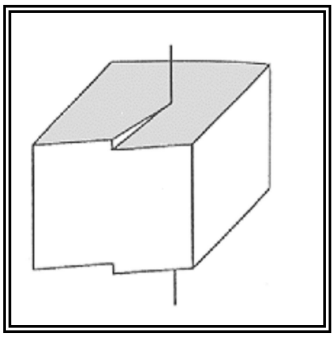


Figure I-13 Modèle 3D avec dislocation vis.

Mais leur modèle utilise un réseau cubique simple. Ainsi, à deux dimensions comme à trois, la coordinence des atomes ne correspond pas à la réalité d'un alliage fer-chrome qui est cristallisé en cubique centré. Dans leur modèle à trois dimensions, un atome aura au maximum six premiers voisins au lieu de huit, huit deuxièmes voisins au lieu de six, et huit troisièmes voisins au lieu de douze en réalité. Leur modèle peut donc avoir une parenté avec la réalité mais ne saurait l'approcher de ce fait. Et l'on peut même s'étonner que ces auteurs retrouvent les seuils de percolations pour un réseau cubique centré.

Le modèle de Sieradzki ne prend en compte que les deux processus de base de la passivation : la dissolution et la diffusion des atomes, alors qu'en réalité, plusieurs processus ont lieu lors de la passivation de l'alliage : Diffusion, dissolution, effet de la pression, effet de la température, réactions chimiques, croissance de la couche d'oxyde etc. Par ailleurs ces modèles avaient besoin de valeurs de probabilités de diffusion et de dissolution des atomes. Ces probabilités étaient fixées empiriquement en fonction des résultats de la simulation, et ne reposaient sur aucun calcul théorique

4.3 MODELE 3D DE M. LEGRAND [1,16]

4.3.1 Modèle de l'alliage

Afin d'apporter une amélioration aux modèles existant, un modèle à 3D a été développé par M Legrand. Le modèle (Figure I.14) est obtenu par création d'un cristal orienté selon un plan cristallographique, et dont les sites sont remplis aléatoirement en tenant compte de la concentration de l'alliage. Une périodicité est réalisée dans la direction horizontale pour éviter les effets de bord.

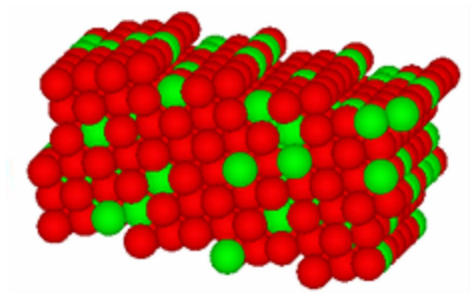


Figure I.14 Alliage orienté suivant un plan (120)

Du point de vue géométrique, ce modèle présente un grand nombre d'avantages sur les précédents. En effet, il prend en compte l'orientation du cristal dans les trois directions de l'espace et la topologie réelle de l'environnement des atomes.

4.3.2 Modèle de la couche passive

La couche passive, formée d'oxyde de chrome, est modélisée de façon approximative en considérant que le réseau de l'oxyde est le même que celui de l'alliage. Elle est formée par un mécanisme de germination et de croissance à partir de clusters locaux riches en Cr, résultant de la dissolution sélective et de la diffusion de surface.
On considère qu'un germe de couche passive est formée lorsqu'un nombre seuil NCr(germe) de Cr de surface se retrouvent dans une hémisphère de rayon 4.2Å (Figure I-15), une valeur correspondant à la distance moyenne entre un cation chrome et ses premiers voisins dans une structure α-Cr2O3. Lorsque Ncr est atteint, les atomes de chrome présents dans le noyau restent bloqués à leur position et empêchent la diffusion et la dissolution des atomes sous jacents. Bien qu'étant absent, l'effet de l'oxygène est simulé par ce blocage des atomes de chrome.

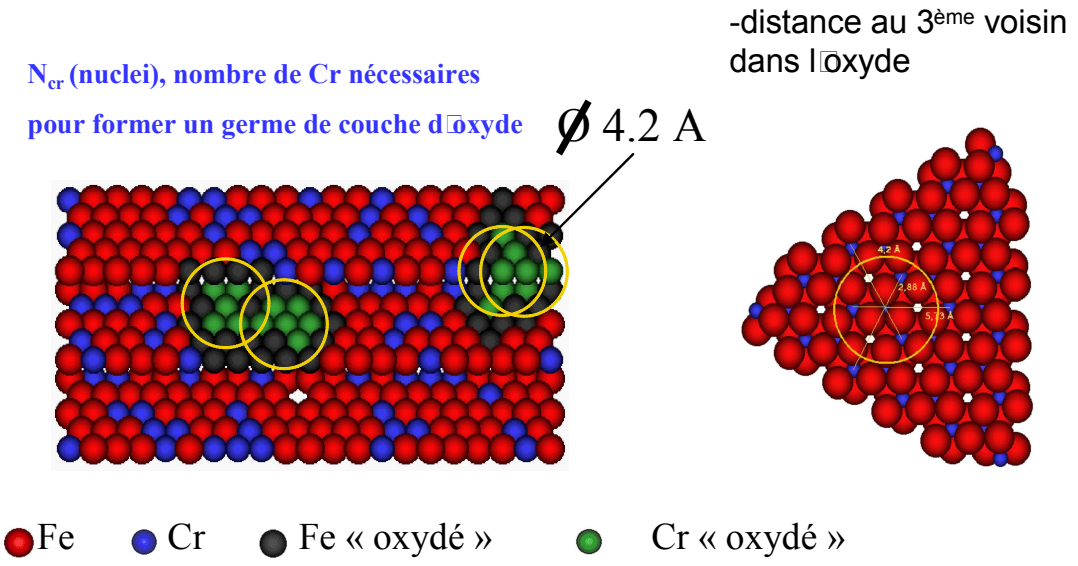


Figure I-15. Principe de formation des germes de couches passive

4.3.3 Diffusion de surface des atomes

Dans ce modèle, les atomes de fer diffusent aléatoirement vers les lacunes avec une probabilité de diffusion fixée notée Pd(Fe). Le processus de diffusion des atomes de chromes quant à lui est plus complexe. Si un chrome a des atomes de chrome en second voisin, il diffuse préférentiellement vers ces atomes de chrome, avec une probabilité fixée notée Pd(Cr). Si après un certain nombre de pas de diffusion Nd, le chrome ne s'est pas aggloméré, il est considéré comme dissous. Les valeurs de probabilité ont été fixées à 0.4 pour le fer et 0.65 pour le chrome. Ces valeurs sont issues de tests de simulation, et sont les conditions de probabilité pour lesquelles des résultats acceptables sont obtenus pour la passivation. En tenant compte des énergies de liaison, il est normal que le chrome dont la chaleur de sublimation est plus faible, diffuse plus facilement que le fer dont la chaleur de sublimation est plus élevée..

4.3.4 Dissolution des atomes de surface

Les probabilités de dissolution intervenant dans le modèle ont été évaluées à l'aide de la chimie quantique. Dans cette approche, les probabilités de dissolution du fer et du chrome sont calculées sur la base de l'énergie d'extraction de ces atomes à partir de clusters correspondant aux différents environnements envisageables.

4.3.5 Méthode de prédiction des probabilités de dissolution du modèle

Au vu du temps énorme que nécessitent ces calculs quantiques, ceux-ci ne peuvent être envisagés en cours de simulation. Une solution à cette limitation a été la mise au point d'un modèle mathématique de prédiction des énergies d'extraction par régression multilinéaire. Cette méthode[1,15], a permis de remplacer les probabilités de dissolution empirique des atomes par un calcul théorique.
La méthode de prédiction des énergies d'extraction de M.Legrand et al utilise des descripteurs topologiques de l'environnement atomique. Il s'agit de la nature de l'atome à extraire (FeCr), le nombre d'atomes de chrome premier voisins (1Cr), second voisin (2Cr) et troisièmes voisins(3Fe), le nombre d'atomes de fer premiers voisins(1Fe), seconds voisins (2Fe) et troisièmes voisins (3Fe).

4.3.6 Résultats du modèle 3D de M. Legrand

Les résultats obtenus portent à la fois sur les cinétiques de passivation (Figure I-16-a) et l'évolution du taux de passivation en fonction de la teneur en chrome (Figure I-16-b). Celle-ci fait apparaître une transition passive-non passive autour de 17% en accord avec les valeurs expérimentales.

Compte tenu de la nature du modèle (couche passive limitée à une monocouche), les résultats obtenus par le modèle 3D de Legrand correspondent aux stades initiaux de formation des couches passives.

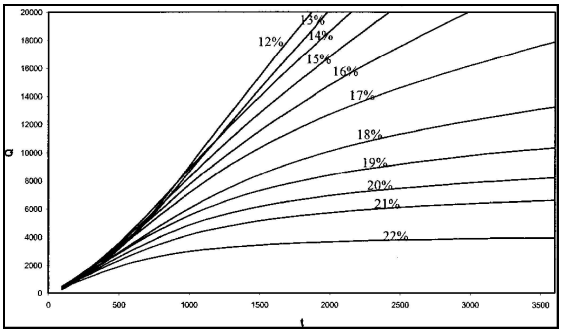


Figure I-16-a Cinétiques de passivation obtenues pour différentes teneurs en chrome.

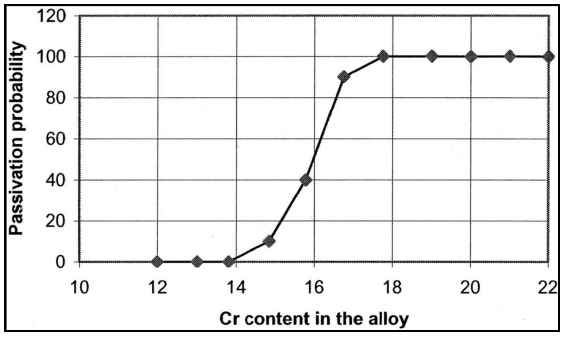


Figure I-16-b Courbe d'évolution du taux de passivation en fonction de la teneur en chrome

5- LES OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

5.1 LES LIMITES DU MODELE DE LEGRAND ET LES AMELIORATIONS A APPORTER

Malgré les grands apports de ce modèle, il comporte des limitations que notre travail vise à améliorer.

- **Calcul des probabilités de diffusion**:

Dans ce modèle 3D, les probabilités de diffusion des atomes sont fixées empiriquement. Ces valeurs ont une part d'arbitraire et elle ne tiennent pas compte de la dépendance des barrières de diffusion en fonction de l'environnement de l'atome diffusant. Une simulation atomistique doit tenir compte à la fois des barrières locales d'énergie et des gradients d'énergie afin de tenir compte de la stabilisation du système lorsque l'atome diffuse vers un état d'énergie plus basse. L'un des objectifs de notre travail sera donc la mise au point d'une méthodologie pour le calcul de barrières de diffusion locales.

- **Dynamique de simulation:**

La simulation utilise une dynamique Monte Carlo classique. L'inconvénient majeur de cette méthode est le fait que le temps pris en compte dans les cinétiques est un temps virtuel qui est simplement le nombre d'itération. Le passage à une dynamique de type Monte Carlo Cinétique devrait permettre la prise en compte d'un temps réel proche du temps expérimental et une meilleure gestion des processus élémentaires et de leurs interactions.

- **Prise en compte de paramètres physico-chimiques**

Seule la température est prise en compte comme dans toute simulation Monte Carlo. Pour reproduire de façon réaliste le processus de passivation il est nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres physico-chimiques tels que le potentiel ou le pH. Dans ce travail nous essaieront d'élargir le nombre de paramètres physico-chimiques gérés lors de la simulation.

- **Modèle structural de la couche d'oxyde**

Le modèle 3D de Legrand ne peut simuler que les stages initiaux de passivation car les simulations s'arrêtent dès que la première couche d'oxyde recouvre totalement la surface. Afin de simuler l'évolution de la couche passive sur une échelle de temps beaucoup plus longue il était nécessaire de gérer du point de vue informatique un deuxième réseau correspondant à celui de la couche passive et de modéliser les phénomènes de transport entre cette couche et l'alliage d'une part et entre la couche passive et la solution d'autre part.

5.2 ORGANISATION DE L'ETUDE

Dans la seconde partie, nous introduirons l'utilisation d'un champ de force pour le calcul des énergies de diffusion et d'extraction en tenant compte de l'environnement topologique et chimique des atomes. Les résultats obtenus seront utilisés pour l'extension du modèle de régression linéaire, développé dans la thèse de Legrand, à la prédiction des énergies d'extraction ainsi que celle des barrières de diffusion. Les évolutions des barrières de diffusion en fonction de la composition locale seront analysées et les tendances observées serviront pour évaluer la validité des règles empiriques utilisées dans le modèle antérieur.

Dans la troisième partie, nous aborderons l'amélioration de la gestion de la dynamique de simulation (mise en place d'une dynamique Monte Carlo Cinétique (KMC))

Dans la quatrième partie nous décrirons le modèle de réseau d'oxyde virtuel que nous avons développé pour permettre la modélisation de la germination et de la croissance d'une véritable

couche d'oxyde. La gestion des phénomènes de diffusion à travers la couche d'oxyde avec la prise en compte de l'effet du potentiel sera abordée. Les résultats obtenus avec ce modèle très amélioré seront présentés et analysés.

Références Bibliographiques

1 Mederic Legrand
«Modélisation des phénomènes de dissolution sélective et passivation des alliages fer-chrome»
Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) 1999

2 V. Maurice, W.P. Yang, and P. Marcus
J. Electrochem. Soc., 143, 1182 (1996).

3-Pickering H. Wagner C.
«*Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr*»
J. Electrochem. Soc., 114, 698 (1967).

4-Machet Alexandre
«*Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*»
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) 2004

5-Paul Pascal
«Nouveau traité de chimie minérale» Tome 13 - Editions Masson et Compagnie

6 Y.Adda et J.Philibert, tomes 1 et 2
«La diffusion dans les solides ». Tomes 1 et 2.
institut des sciences et techniques nucléaires Saclay/Presses universitaires de France 108 boulevard saint Germain-édition 1966 (Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires)

7- C. Wagner
" Theory of the tarnishing process"
Z. Phys. Chem., B21, pp. 25, (1933).

8- N. Cabrera and N.F. Mott
Rep. Prog. Phys. 12, P.163(1948)

9- F.P Felner N.F. Mott
Oxydation of metals 2, p.59 (1970)

10- K.J Vetter et F. Gorn
Electrochim. Acta 18, P.321 (1973)

11- C. Y. Chao, L. F. LIN, D. D. MacDonald
"A point defect model for anodic passive films - I. Film growth kinetics"
J. Electrochem. Soc., 128, pp. 1187-1194, (1981).

12- C. Y. Chao, L. F. LIN, D. D. MacDonald
"A point defect model for anodic passive films - II Chemical breakdown and pit initiation"
J. Electrochem. Soc., 128, pp. 1194-1198, (1981).

13- D. D. MacDonald, S. R. Biaggio, H. Song
"Steady-state passive film" J. Electrochem. Soc., 139, pp. 170-177, (1992).

14- K. Sieradzki, R. R. Corderman; K. Shukla
Phil. Mag., 59, 713 (1989).

15- Song Quian, R.C. Newman, R.A. Cottis and K. Sieradzki
J. Electrochem. Soc., 137, 435 (1990).

16-B.Diawara, M.Legrand, J-J Legendre and P.Marcus
«Used of Quantum Chemistry Results in 3D Modelling of Corrosion of Iron-Chromium Alloys»
Journal of the Electrochemical Society, 151 (3) B172-B178 (2004)

17 J. Erlebacher
"An Atomistic Description of Dealloying"
J. Electrochem. Soc.. vol.151. (2004). pp. C 614 -C 626

DEUXIEME PARTIE :

IMPLEMENTATION D'UN CHAMP DE FORCE (MEAM). REMPLACEMENT DES PROBABILITES DE DIFFUSION EMPIRIQUES PAR DES PROBABILITES CALCULEES

1- LES PROCESSUS ELEMENTAIRES DE DIFFUSION

La diffusion des atomes dans un cristal est classée en deux catégories : diffusion de surface et diffusion de volume. Les phénomènes qui interviennent lors de l'utilisation d'un alliage (précipitation, réorganisation, corrosion etc.) nécessitent l'enjeu des phénomènes de diffusion.

1.1- MECANISMES ELEMENTAIRES DE DIFFUSION ATOMIQUE[1]

Plusieurs modèles de mécanismes élémentaires ont été proposés pour expliquer la diffusion atomique. On peut citer l'échange simple, l'échange cyclique, le mécanisme lacunaire, le mécanisme interstitiel direct, le mécanisme interstitiel indirect, le crowdion. Ces mécanismes sont classés en deux groupes : **l'échange inter atomique et l'échange lacunaire** (voir figure II-1)

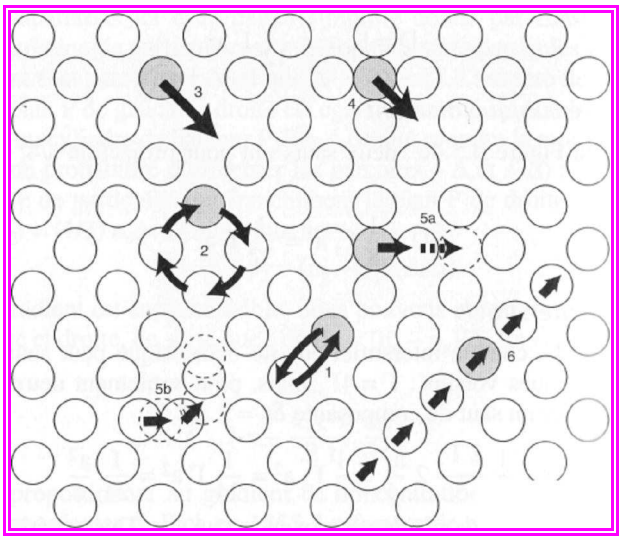


figure II-1 mécanismes de diffusion

Mécanismes par échange atomique

1-échange simple

2-échange cyclique

Mécanismes par défauts ponctuels

3-mécanisme lacunaire

4-interstitiel direct

5a, 5b-interstitiel indirect

6- Crow Dion

1.1.1-Les mécanismes par échange inter-atomique

Echange simple : deux atomes échangent leurs positions, comme l'indique la figure II-1. Les considérations énergétiques rendent ce mécanisme improbable à cause de la répulsion entre les atomes.

Echange cyclique, chaque atome pousse son voisin de façon à ce qu'un cycle de n atomes tourne de 2Π/n. cependant, cela nécessite de mettre en jeu les sauts de n atomes simultanément sur un cycle simple.

1.1.2 Mécanisme faisant appel aux défauts ponctuels.

Pour expliquer certains cas de diffusion (en volume par exemple), il faut prendre en compte les défauts ponctuels : lacunes et interstitiels.

- **Mécanismes de diffusion lacunaire** (figure II-2) : le schéma du saut élémentaire est évident : l'atome saute à la place d'une lacune et celle-ci continue à migrer. L'atome pourra à nouveau sauter quand une lacune se présentera au premier voisinage.

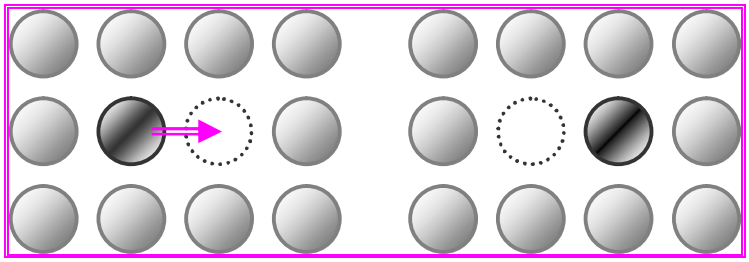


figure II-2 Diffusion lacunaire

De façon un peu différente, on peut faire appel aux défauts interstitiels. Les atomes diffusent par saut de site interstitiel en site interstitiel. C'est par exemple le cas du carbone ou de l'azote dans le fer.

- **Mécanisme interstitiel direct**, l'atome passe en position interstitielle, puis saute de site interstitiel en site interstitiel, et revient parfois en un site du réseau.
- **Mécanisme interstitiel indirect** : une variante du mécanisme précédent est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect. Supposons l'atome repéré en gris dans la figure II.3.

Ce dernier est positionné en un site de substitution (figure II.3a). Il ne pourra sauter que si un interstitiel arrive en position voisine (figure II.3b) et le chasse de son site (figure II.3c), le mettant ainsi en position interstitielle. L'atome repéré pourra ensuite sauter vers n'importe quel site substitutionnel voisin lacunaire (figure d), créant de ce fait un défaut interstitiel. A ce stade, la configuration ressemble au cas du mécanisme lacunaire, puisqu'un défaut ponctuel (un interstitiel) est voisin de l'atome repéré. Un saut inverse de l'interstitiel ramènerait la configuration au stade précédent, à savoir celle de l'atome repéré en position interstitielle

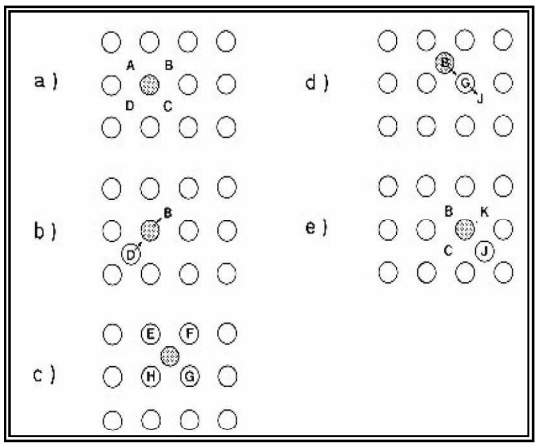


Figure II.3 mécanismes interstitiels indirects

Le mécanisme lacunaire est celui qui a été utilisé dans le cadre de notre travail, tant pour la diffusion en volume que pour la diffusion de surface.

1.2 EQUATIONS MACROSCOPIQUES POUR LA DIFFUSION DANS LES SOLIDES

La modélisation phénoménologique de la diffusion est basée sur l'équation de Fick

$$\boxed{\vec{J}=-D.\vec{Grad}(C)}.$$

C est la concentration atomique. D est le coefficient de diffusion. Le flux **J** est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. En fait l'écoulement de particules dans une direction donnée peut avoir deux origines : l'une est bien le gradient de concentration ; mais l'autre est l'action d'une force extérieure, ou force de transport, sous l'effet de laquelle les particules se déplacent avec une certaine vitesse moyenne $<v>$ donnant ainsi naissance à un flux $<v>C$. D'où l'expression générale dans le cas d'une diffusion mono-dimensionnelle :

$$\boxed{J=-D\frac{\partial C}{\partial x}+<v>C}$$

1.3 THEORIE ATOMIQUE DE LA DIFFUSION

1.3.1-Considération des micro états du cristal

Du point de vue physique du solide, l'étude de la diffusion conduit à l'étude de la migration des atomes, migration qui s'analyse en terme de séquences de saut des atomes sur les différents sites du réseau cristallin. Ceci nous amène à l'échelle microscopique et nous devons dès à présent considérer les micro états du cristal. Les coefficients de diffusion dépendent alors de l'environnement local dans lequel se situe l'atome. La valeur d'un coefficient de diffusion local peut parfois être très différente de la valeur moyenne du domaine macroscopique.

1.3.2-Equations de diffusion dans le cas atomique

La diffusion et le transport résultent de sauts individuels des atomes et/ou des défauts ponctuels dans le solide. Il y a donc lieu d'exprimer les constantes introduites dans les équations de Fick, diffusivité D et vitesse v, en fonction de quantités physiques décrivant les processus élémentaires : longueurs et fréquences des sauts.
Considérons le cas simplifié d'une diffusion unidirectionnelle limitée aux flux d'atomes entre deux plans 1 et 2 voisins dans un réseau cubique simple (Figure II.4) . Soit $\mathbf{J_{ij}}$, le flux entre les plans i et j.

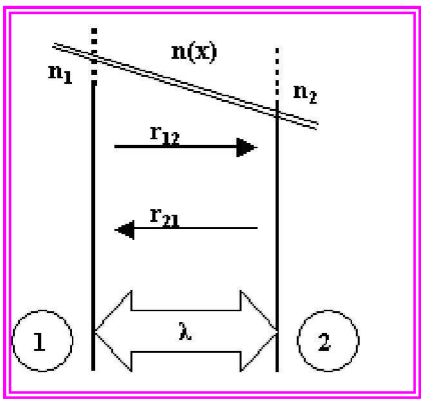


Figure II.4 : Diffusion entre deux plans dans un léger gradient de concentration

Si J_{12} est le flux de 1 vers 2 et J_{21} le flux de 2 vers 1, le flux de gauche à droite est

$$J = J_{12} - J_{21} = n_1 \Gamma_{12} - n_2 \Gamma_{21}$$

$\mathbf{\Gamma_{ij}}$ désigne la fréquence de saut du plan *i* au plan *j* et n*i*, le nombre d'atomes de l'espèce diffusante par unité d'aire du plan *i* avec :

$$n_1 = n - \frac{1}{2}\lambda\frac{dn}{dx} \qquad\qquad n_2 = n + \frac{1}{2}\lambda\frac{dn}{dx}$$

En tenant compte de l'expression de n_1 et n_2, le flux net est

$$J = -\frac{1}{2}\lambda(\Gamma_{12}+\Gamma_{21})\frac{dn}{dx} + n(\Gamma_{12}-\Gamma_{21})$$

Si C=n/x est la concentration par unité d'aire, nous avons dn/dx= xdC/dx. Et en repassant aux concentrations surfaciques, nous aurons

$$J = -\lambda^2\Gamma_s\frac{dC}{dx} + \lambda C(\Gamma_{12}-\Gamma_{21}) \quad \text{avec} \quad \Gamma_s = (\Gamma_{12}+\Gamma_{21})$$

On retombe sur l'équation de diffusion avec

$$D = \lambda^2\Gamma_s \qquad\qquad \langle v \rangle = \lambda(\Gamma_{12}-\Gamma_{21})$$

On obtient pour tout réseau cubique $D=\Gamma_s a^2$. a est le paramètre de maille. Nous avons considéré dans ces applications des particules sur les sites normaux du réseau. La formule générale s'applique également aux particules passant par des sites interstitiels.

- La figure II.5 est un exemple de calcul du coefficient de diffusion lacunaire dans le cas des structures cubiques centrées. Soit a, le paramètre de maille. Si les sauts sont limités aux sites premiers voisins, nous aurons Dx=Dy=Dz =D. Il y'a 8 directions de saut possible

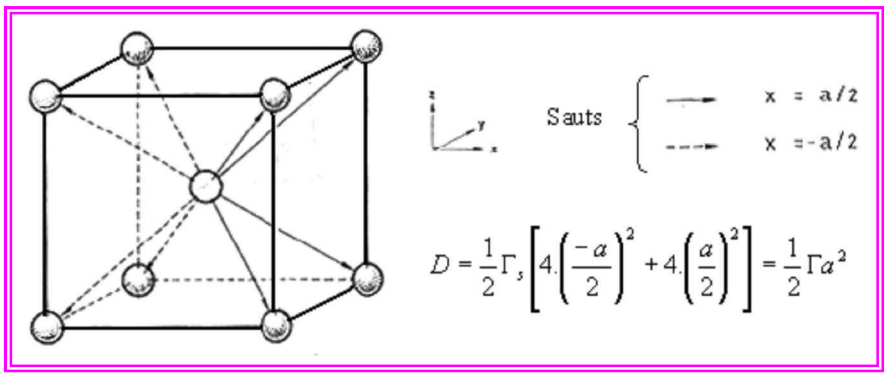
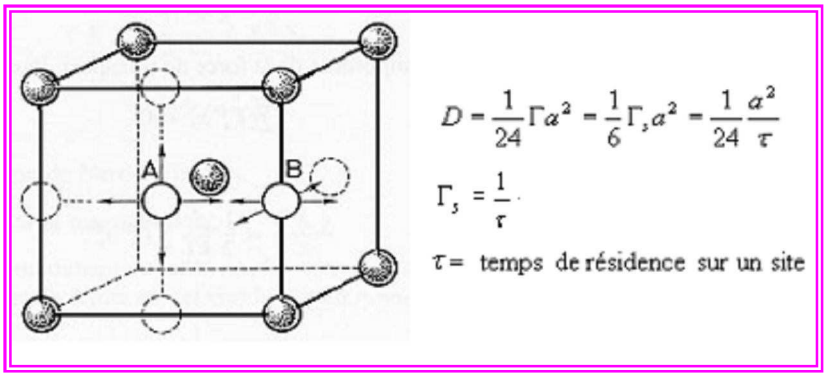


Figure II.5 Exemples dans le cas des structures cubiques centrées, sauts vers les 8 premiers voisins

- Dans la figure II.6, nous illustrons un exemple de calcul du coefficient de diffusion interstitielle dans le cas des structures cubiques centrées. Chaque interstitiel peut sauter vers 6 sites voisins à la distance λ=a/2. Sa fréquence totale de saut vaut $\mathbf{\Gamma = 6\Gamma_s}$ (Γ_s pour le saut vers 1 site donné) et $D= (1/6)x^2\Gamma$

Figure II.6 Exemple dans le cas des structures cubiques centrées, sauts sur les sites interstitiels octaédriques



1.3.3-Energies d'activation de diffusion atomique

Nous avons vu plus haut que, dans le cas de la diffusion atomique lacunaire cristalline, le coefficient de diffusion peut s'écrire

$D=\Gamma_s a^2$. Γs est la fréquence de saut a est le paramètre de maille.

La fréquence de saut Γs vers un site lacunaire sera donc égale à la probabilité N_l qu'une lacune se trouve en celui-ci, multipliée par la fréquence moyenne **ω** à laquelle l'atome peut sauter dans la lacune.

$\Gamma s=N_l.\omega$ N_l : fraction atomique de la lacune.

N_l s'obtient par la relation:

$N_l=\exp.(-\Delta G_f/kT)$ **ΔG_f** est l'enthalpie libre de formation de la lacune

Pour sauter, **l'atome doit franchir une barrière** constituée par les proches voisins communs aux sites initial et final. Il doit écarter ces atomes pour se frayer un passage. Pour cela, il faut une enthalpie libre de migration **ΔG_m**

Dans sa position de départ, l'atome effectue des vibrations autour de sa position d'équilibre à une fréquence moyenne de vibration ν (de l'ordre de 10^{+13} s^{-1}) dans la direction de saut possible. La probabilité ω pour que cette agitation lui fournisse l'enthalpie libre **ΔG_m** nécessaire pour franchir la barrière est donnée par la formule de Boltzmann

$$\omega = \nu.\exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

$$\text{d'où} \quad D = N_l\,\omega.a^2 = \left[\exp\frac{-\Delta G_f}{kT}\right].\left[\nu.\exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)\right].a^2 = \nu.a^2.\exp\left(-\frac{\Delta G_f + \Delta G_m}{kT}\right)$$

Sachant que **$\Delta G_m = \Delta H_m + T\Delta S_m$ et $\Delta G_f = \Delta H_f + T\Delta S_f$** (S : entropie) le coefficient de diffusion s'exprime sous la relation

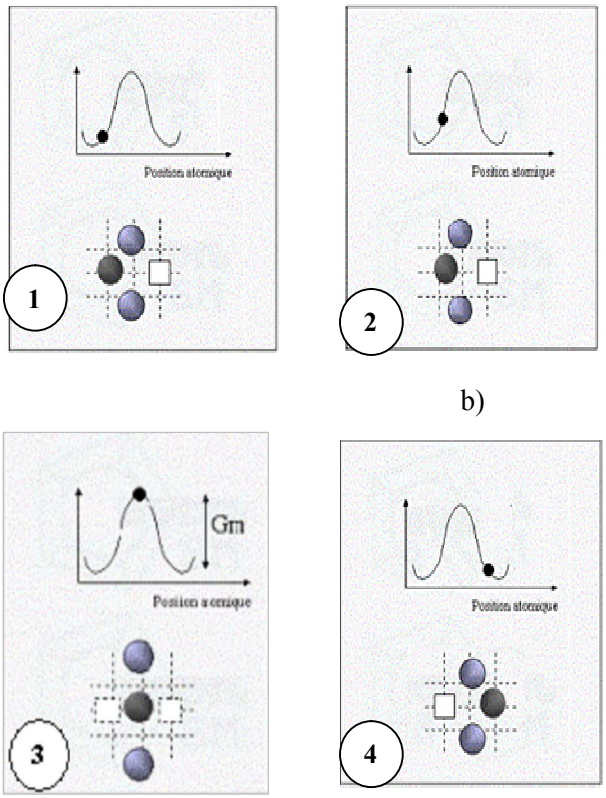
$$D=a^2\nu.\exp\left(-\frac{\Delta S_f+\Delta S_m}{k}\right).\exp\left(-\frac{\Delta H_f+\Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{d'où} \quad \boxed{D = D_0\,\exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)}$$

$$\text{avec} \quad Q=\Delta H_f+\Delta H_m \quad \text{et} \quad Do=a^2\nu.\exp\left(-\frac{\Delta S_f+\Delta S_m}{k}\right)$$

Q est l'énergie d'activation de diffusion de l'atome, qui dépend de sa configuration locale. Do est le facteur pré exponentiel. La détermination du facteur pré-exponentiel peut être réalisée par des méthodes expérimentales ou une approche théorique (théorie des états de transition, calculs quantiques). Dans le cadre de notre travail, le facteur pré-exponentiel a été fixé à 10^{13}

1.3.5 Détermination des énergies d'activation de diffusion

L'atome qui diffuse suit un chemin réactionnel. Pour calculer la barrière de diffusion, on effectue des calculs point par point sur ledit chemin réactionnel. L'énergie d'activation est la différence entre la valeur de départ et la valeur de l'état de transition (figure II.7)



a) b) c) d)

1-position de départ de l'atome : $\mathbf{E_1}$ est l'énergie du cristal dans cette configuration

2-migration vers la lacune

3-Etat de transition : il s'ensuit une **relaxation** locale. $\mathbf{E^*}$ est l'énergie du cristal dans cette configuration (tenant compte ou pas de la relaxation locale)

4- atome en position finale, $\mathbf{E_2}$ est l'énergie du cristal dans cette configuration

Figure II.7: Evolution de l'énergie du cristal au cours de la diffusion d'un atome

Une fois les énergies du cristal en ces trois états connues, la détermination de l'énergie d'activation peut se faire de deux manières

- Calcul sans prise en compte de l'état final $\mathbf{Q=E^*-E_1}$
- Calcul avec prise en compte de l'état final $\mathbf{Q=(E^*-E_1)+(E_2-E_1)/2}$

Dans la seconde partie de ce rapport, nous justifierons le choix de la seconde méthode

Pour déterminer une barrière de diffusion atomique par le calcul, il est nécessaire d'avoir une méthode de calcul de l'énergie du cluster contenant l'atome dans différentes configurations. Plusieurs méthodes existent : calculs quantiques, champs de forces etc. Certaines de ces méthodes seront présentées plus loin.

1.3.6-Les méthodes d'optimisation numérique (annexe 2.1)

La prise en compte de la relaxation lors de la détermination de l'énergie du cristal dans l'état de transition nécessite l'implémentation d'une méthode de minimisation de l'énergie, en fonction des coordonnées atomiques. Nous présentons, ci-dessous, les méthodes d'optimisation utilisées dans la suite pour la détermination des barrières de diffusion en tenant compte de la relaxation des couches atomiques.

- **Optimisation par les méthodes du gradient**

La méthode (ou algorithme) du Gradient fait partie d'une classe de méthodes numériques appelées méthodes de descente. Nous allons expliquer l'idée directrice de ces méthodes. Soit à minimiser une fonction $f(x_1, x_2, \ldots x_n)$, en supposant que ce minimum existe (figures II.8) .

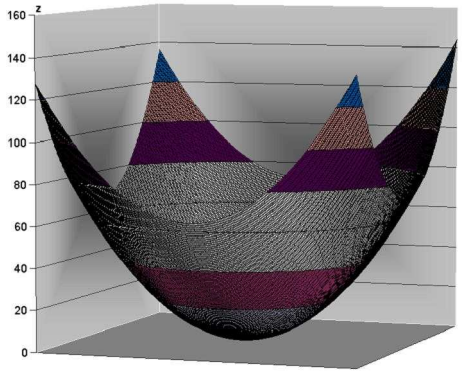


Figure II.8 lors d'un comportement local quadratique, la méthode du gradient converge toujours

Pour cela on se donne un point de départ arbitraire x_o. On construit l'itéré suivant x_1 de façon à se rapprocher du minimum de f, c'est à dire $f(x_1) < f(x_o)$. Pour cela, on cherche x_1 sous la forme $x_1 = x_0 + \alpha_1 . \vec{d}_1$ $\vec{d}_1$ est un vecteur non nul de R^n et α_1 un réel strictement positif tels que $f(x_0 + \alpha_1 . \vec{d}_1) < f(x_0)$. $\vec{d}_1$ est une direction de descente et α_1 est le pas de descente. Le développement de Taylor à l'ordre 1 de la fonction f entre deux itérés donne $f(x_k + \alpha_k \vec{d}_k) = f(x_k) + \alpha_k \vec{\nabla} f(x_k).\vec{d}_k + \varepsilon(\alpha_k \vec{d}_k)$. Comme on veut $f(x_k + \alpha_k . \vec{d}_k) < f(x_k)$. Il suffit donc de choisir $\vec{d}_k = -\vec{\nabla} f(x_k)$ comme direction de descente.

On choisit le pas de telle sorte qu'il rende minimal la fonction le long de la direction de descente choisie. Plus précisément, on cherche un réel α tel que :

$x_{k+1} = x_k + \alpha_k \vec{d}_k$ *avec* $\alpha_k = \inf_\alpha \left\{ g(\alpha_k) = x_k + \alpha_k \vec{d}_k \right\}$ α_k est le réel qui minimise g.

La recherche du minimum dans la direction $\vec{dk}$ est un problème de minimisation monodimensionelle. Il peut être résolu par des méthodes ne nécessitant pas le calcul de la dérivée. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la méthode de Brent ou la méthode du nombre d'or qui sera exposée plus loin. Cependant, la convergence de la méthode du gradient est assez lente.

La méthode du gradient conjugué permet d'accélérer la convergence des méthodes du gradient en réduisant le nombre de changements de direction. Dans cette méthode, on minimise une fonction selon une première direction qui est l'opposé du gradient. On arrive à un point x_k qui est

le minimum sur cette direction. Ensuite, on cherche la meilleure direction suivante pour continuer à minimiser f. Cette direction $\vec{d}_{k+1}$ est perpendiculaire à la première $\vec{d}_k$ (figure II.9).

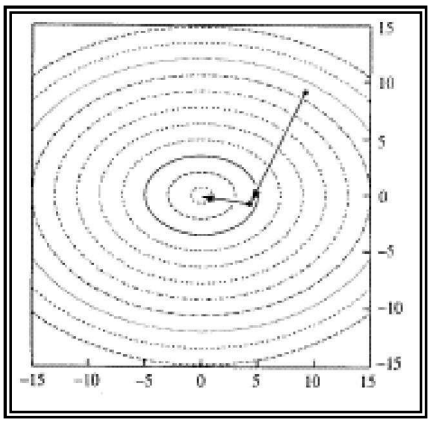


Figure II.9a Descentes du gradient

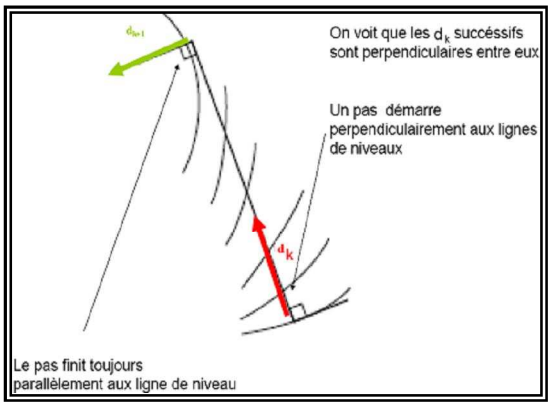


Figure II.9b Perpendicularité des directions

De manière pratique, les directions se construisent par une récurrence. L'algorithme est décrit dans la figure II.10

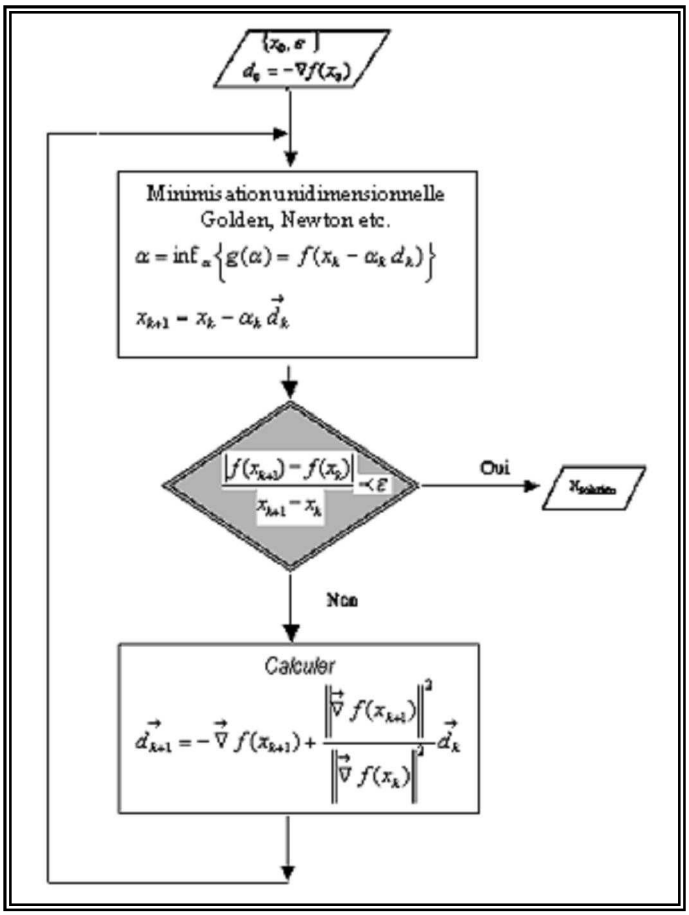
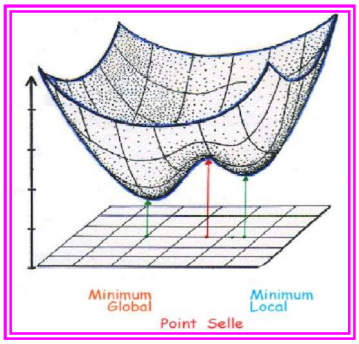


Figure II.10 : Algorithme d'optimisation par les gradients conjugués ε : tolérance

L'utilisation des méthodes du gradient pour un espace non convexe, nécessite de se positionner dans le sous-espace contenant le minimum local à atteindre. En effet, ces algorithmes convergent vers le minimum le plus proche dans la direction du gradient local,

qui n'est pas forcément le minimum global. Nous en donnons l'illustration par la figure II.11 ci-dessous. Dans le cas de la recherche d'un minimum global, la technique du recuit simulé présentée en annexe 2.1 est une alternative.



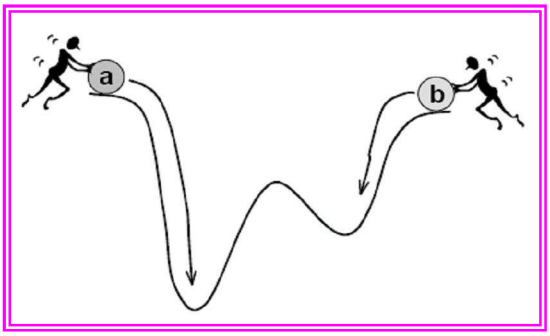


Figure II.11.a figures II.11.b

Utilisation des méthodes du gradient conjugué dans un espace non convexe

- **Optimisation unidimensionnelle sans dérivation: méthode du nombre d'or**

Dans le cadre de l'optimisation par les méthodes du gradient, nous avons abordé le principe des minimisations unidimensionnelles. Par ailleurs lors des calculs de diffusion, si on considère un chemin linéaire entre le départ et l'arrivée, la recherche de l'état de transition revient à un problème d'optimisation unidimensionnelle. Pour ce type de minimisation, plusieurs méthodes sont connues. Nous présentons ici l'algorithme du nombre d'or, que nous avons utilisé pour ce type de calculs. Le principe est le suivant:

En diffusant d'une position M1 vers une lacune en M2, l'atome effectue une translation de vecteur de $\mathbf{t}=\mathbf{M_1M_2}$. L'équation paramétrique de la droite est :

$$\vec{M_1M} = \lambda\vec{t} \qquad \lambda\vec{t} = \lambda\begin{pmatrix} x_2 - x_1 \\ y_2 - y_1 \\ z_2 - z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x - x_1 \\ y - y_1 \\ z - z_1 \end{pmatrix} \qquad \begin{cases} x = x_1 - \lambda(x_2 - x_1) \\ y = y_1 - \lambda(y_2 - y_1) \\ z = z_1 - \lambda(z_2 - z_1) \end{cases}$$

L'initialisation consiste à trouver un encadrement suffisamment petit du minimum de la fonction : M_1, M_2, C Avec ($\lambda M_1 < \lambda M_2 < \lambda c$, $f(\lambda M_2) < f(\lambda M_1)$, $f(\lambda M_2) < f(\lambda C)$). (Figure II.12)

L'algorithme:

Initialiser
a= M1;
c=M2; w = 0.382;
b = a+w(c-a); λ = a+(1-w)(c-a);
faire
si *f(b) < f(λ) alors*
c = λ; λ = b; b = a+w(c-a);
Sinon
a = b; b = λ; λ = a+(1-w)(c-a);
fin si
tant que ***|c-a|>ε***

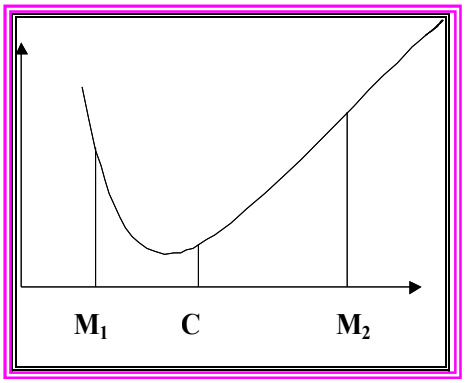


Figure II.12: encadrement d'un point dans l'algorithme du nombre d'or

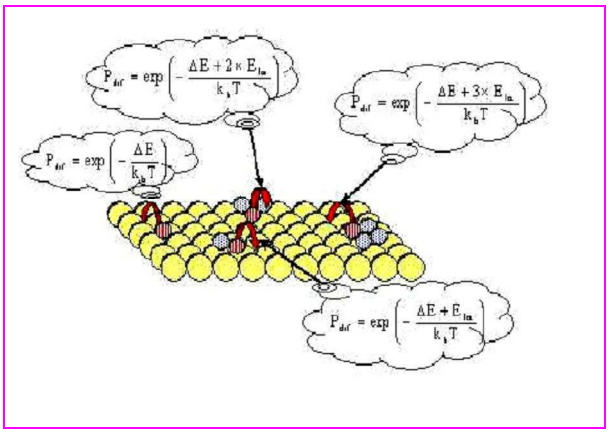
2-CHOIX D'UNE METHODE DE CALCUL D'ENERGIES DANS LE CRISTAL

Il existe plusieurs modèles pour le calcul des énergies de clusters. Nous pouvons citer la BBM (Break Bond Model), la SMA(Second Moment Approximation), la EMT(Effective Medium Theory) et la MEAM (Modified Embedded Atom Method) etc. Les analyses comparatives ci-dessous nous ont permis d'effectuer un choix parmi ces méthodes.

2.1 La BBM

La BBM (figure II.13) est une méthode qui utilise les énergies de liaison d'un atome entouré de n voisins. Le principe est le suivant: si on a n individus au voisinage de l'atome diffusant, son énergie de liaison est obtenue en ajoutant n fois l'énergie d'interaction latérale ($E=n\varepsilon_0$). ε_0 est l'énergie d'une liaison avec un atome voisin. n est nombre de plus proches voisins

L'énergie de liaison quant à elle, est obtenue en divisant l'énergie de sublimation par le nombre de plus proches voisins dans le volume ($\varepsilon 0= E/n$). Par exemple, pour une structure cubique centrée tel que le fer α, l'énergie de liaison sera donnée par $\varepsilon 0=Ec/8$



Atome migrant 1er voisins de l'atome migrant
ΔE : variation d'énergie du cristal **Ed**: énergie de diffusion
Figure II.13 : diffusion d'atomes et modèle de calcul en BBM

La figure II.13 est un exemple de calcul d'énergie de migration par BBM. Le calcul de l'énergie d'activation de l'atome s'effectue avec prise en compte des interactions. Dans certains cas, la BBM a donné des résultats relativement satisfaisant. Par exemple Jonah Erlebacher et al. [2] ont utilisé la BBM pour modéliser la diffusion dans la corrosion d'un alliage Ag-Au. Mais de façon générale, la BBM reste un modèle simplifié. En effet, les énergies d'activation obtenues ne prennent pas en compte les effets de corrélation, la relaxation, ni l'influence des atomes au-delà du premier voisinage.

Ainsi, une étude de Mottet et al. [3] de la diffusion de Cu/Ag a montré que pour les systèmes métalliques, la BBM peut conduire à des écarts importants

2.2 LES CHAMPS DE FORCE

Ils sont basés sur un champ de force empirique et paramétré spécifiquement pour un type de système à partir de valeurs expérimentales. L'énergie dépend essentiellement des distances Rij entre les atomes et leurs voisins. **$E=f(R_{ij}, P_1, P_2, \ldots P_n)$.**
$P_1, P_2, \ldots P_n$ constituent les paramètres du champ de force

2.2.1 Le potentiel de Lennard-Jones

Pour un ensemble d'atomes, l'énergie de cohésion peut être décrite par un potentiel empirique dit potentiel de Lennard-Jones. Ce potentiel est la somme de termes d'interactions dipolaires attractives et de répulsions entre atomes à courte distance. Il se met sous là forme

$$Ep(interaction) = 4\varepsilon(\sigma / r^{12} - \sigma / r^{6})$$

Terme d'attraction : $E_{attr} = -4\varepsilon\,\sigma / r^6 = -\beta / r^6$

Terme de répulsion : $E_{rép} = 4\varepsilon\,\sigma / r^{12} = \alpha / r^{12}$

Cette équation donne l'énergie potentielle entre deux atomes à une distance r

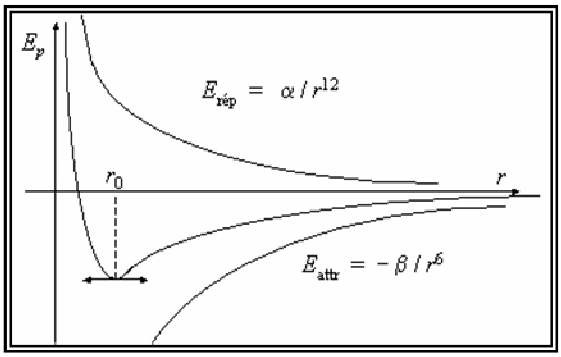


Figure II.14: potentiel de Lennard-jones dans le cas de deux atomes

Le premier terme, dit d'attraction décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum. Le second terme décrit les forces répulsives. La figure II.14 est la forme générale du profil d'énergie entre deux atomes pour un potentiel de Lennard Jones

2.2.2 Le potentiel de Stillinger-Weber

Tout comme celui de Lennard-Jones, ce potentiel comporte deux termes : un terme d'ordre 2 et un terme d'ordre 3. Il a été utilisé dans l'étude des propriétés de certains matériaux [4] .

$$E = \underbrace{\sum_{i<j} V_2(r_{ij})}_{potentiel\ d'ordre\ 2} + \underbrace{\sum_{\substack{i\neq j,k \\ j<k}} V_3(r_{ij}, r_{ij}, r_{jk})}_{potentiel\ d'ordre\ 3}$$

Dans le cas de la croissance Ag/Ag-111 et Ag/Pt en fonction de la pression (l'influence de la pression étant portée sur la valeur du paramètre de maille), des barrières de diffusion ont été calculées par Roland et Gilmer[5] (utilisation du potentiel de Stillinger-Weber) et Schoerder et Wolf [6] (potentiel de Lennard Jones). Les résultats obtenus pour chacun de ces potentiels ont montré des tendances qui n'étaient pas toujours nettes

2.2.3 La EMT (effective medium theory)

Norskov[7] est parti de l'idée que chaque atome d'un système métallique peut être considéré comme immergé dans un jellium dû à ses voisins. Ce problème peut être résolu exactement dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'introduction de termes correctifs lui a permis de proposer un potentiel analytique connu sous le nom de EMT.

Si on considère que E_i est l'énergie d'un atome i entouré par un gaz d'électrons homogène de densité électronique ni

$$E = \sum_i E_i(\bar{n}_i) + E_{madelung} - \sum_i \int_{a_i} \int_{a_{i-1}} \frac{\varphi d\varphi}{\left\| \vec{r} - \vec{r}' \right\|} + \sum_i \int_{a_i} \left[\Delta e_i([\nu]) - \Delta e_i(\Delta \tilde{n}_i, [\Delta \nu_i]) \right] + \Delta E_{Corrélation}$$

$E_{madelung}$: constante de Madelung
$E_{correlation}$: somme des énergies cinétique, électrostatique, échange, corrélation
r et r' : coordonnées cartésiennes de la paire atomique

Le tableau II.1 ci-dessous présente les résultats de Brune et *al* [8]. Ceux-ci ont effectué des calculs théoriques de barrière de diffusion pour la croissance de Ag(111) sur Pt(111). ils ont obtenu des écarts allant de 20 à 100%

Modèle de croissance	Barrières de diffusion expérimentale (meV)	Barrières de diffusion EMT (meV)
Ag/Pt[111]	**157**	**80**
Ag/Ag-Pt[111]	**60**	**50**
Ag/Ag-Ag[111]	**97**	**67**

Tableau II.1 Résultats de Brune et *al* sur la croissance Ag sur Pt

2.2.4 EAM (Embedded Atom Method)

Daw et Baskes [9] ont développé une méthode assez originale. On considère que l'atome baigne dans un potentiel uniforme dû aux voisins et fonction de la densité électronique locale (F). Il fait appel à l'interaction entre l'atome et ses premiers voisins et les fonctions élémentaires ne dépendent que du rayon Rij entre un atome i et un atome j.

L'énergie totale E_t est la somme des énergies de chaque atome E_i $E_t = \sum_i E_i$

$$E = \underbrace{\sum_i F_i(\bar{\rho}_i)}_{potentiel\ d'immersion} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij})}_{terme\ d'interaction}$$

F est le potentiel entourant l'atome, r_{ij} est la distance entre les atomes i et j. α est un paramètre. Φ est le potentiel d'interaction de paire entre deux atomes et ρ la densité électronique.

2.2.5-MEAM (Modified Embedded Atom Method) [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]

Dans la forme originale de la méthode EAM, l'environnement de référence des atomes est limité au premier voisinage et le calcul du terme d'interaction ne prend pas en compte l'effet d'écran sur l'interaction entre deux atomes. Ce dernier aspect reste fortement gênant du point de vue physique du solide. Une amélioration de la EAM a permis de prendre en compte l'effet d'écrans entre atomes lors des calculs des termes d'interaction. Ce fut la naissance de la MEAM (Modified embedded atom method).

Dans la première forme de la MEAM, les états de référence pour un atome étaient identiques à ceux de la EAM, le premier voisinage. On parle alors de MEAM1. Cet état de référence fut ensuite étendu au second voisinage. Ce fut le début de la MEAM2

La MEAM2 est donc une amélioration de la MEAM1. Elle a été utilisée avec succès dans de nombreux domaines de la métallurgie et de la physique des matériaux. En particulier, elle a été appliquée à la prédiction des propriétés des alliages fer-chrome par Byeong-Joo et al[10]. Nous avons donc retenu cette méthode pour les calculs de barrières de diffusion. Le formalisme général de le MEAM2 sera présenté en détail dans le chapitre suivant.

3 - FORMALISME DE LA MEAM [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,18,19,20]

3.1 EQUATION GENERALE

Dans le formalisme MEAM, on considère un ensemble d'atomes formant un cluster. Chaque atome est immergé (« **embedded »,** Figure II.15) dans la densité électronique créée par les autres atomes. L'énergie totale dépend de deux facteurs: le potentiel d'immersion et le potentiel d'interaction de paire.

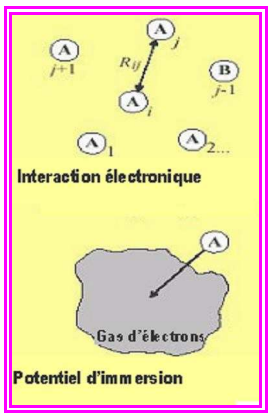


Figure II.15: Atome baignant dans un nuage électronique

$$E = \underbrace{\sum_i F_i(\bar{\rho}_i)}_{\text{potentiel d'immersion}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij})}_{\text{terme d'interaction}} \quad (1)$$

Pour un atome i, F_i est le potentiel d'immersion, ρ_i est la densité électronique fondamentale. $\phi ij(Rij)$ est le potentiel d'interaction de paire entre deux atomes i et j, à la distance Rij.

3.2 NOTION DE STRUCTURE DE REFERENCE

La MEAM permet de calculer l'énergie d'un cluster dans n'importe quelle configuration des atomes. Le calcul de la densité électronique et des potentiels d'interaction de paire utilise les valeurs de ces propriétés calculées dans une structure de référence. Cette dernière correspond à la structure thermodynamiquement stable du composé. Par exemple, pour calculer l'énergie d'une structure réelle de fer pur (Figure II.16 a), on utilisera comme structure de référence, la structure cubique centrée du fer α (Figure II.16 b).

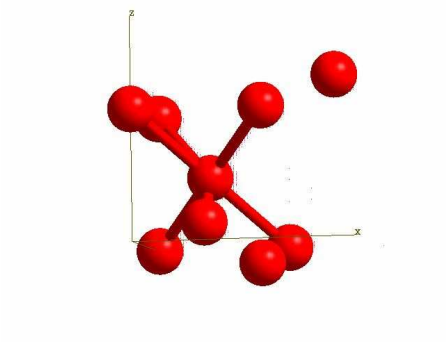


Figure II.16a : Structure réelle de fer pur

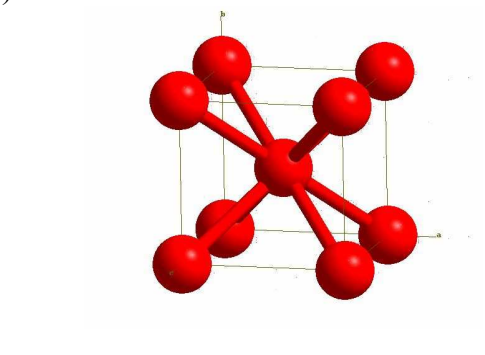


Figure II.16b : Structure de référence de fer pur (bcc)

3.3 CALCUL DU POTENTIEL D'IMMERSION (Figure II.17)

Le potentiel d'immersion se calcule comme suit

$$F_i(\bar{\rho}_i) = AE_c.\frac{\bar{\rho}_i}{\rho_0}.Ln\left(\frac{\bar{\rho}_i}{\rho_0}\right)$$

A est un paramètre ajustable en fonction des données expérimentales. Ec est l'énergie de sublimation, ρ_0 la densité électronique dans la structure de référence et $\bar{\rho}_i$ la densité dans la structure réelle

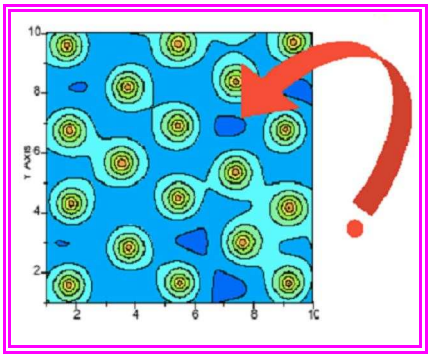


Figure II.17 : Atome immergé dans une densité électronique

3.4 DEPENDANCE ANGULAIRE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE (Figure II.18)

Dans sa première version, la MEAM utilisait une densité sphérique. Elle a été modifiée par la suite pour tenir compte des variations angulaires de la densité électronique (Figure II.18)

La densité électronique ρi est composée de la densité électronique sphérique $\rho_i^{(0)}$ due aux orbitales s, et des contributions angulaires. $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$, $\rho_i^{(3)}$ correspondant au orbitales p, d et f.

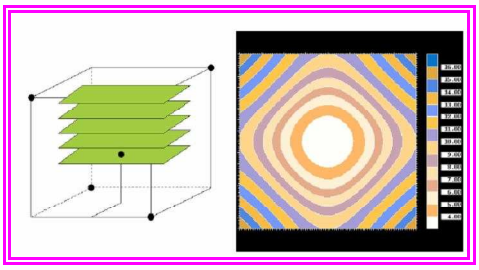


Figure II.18 Variation angulaire de la densité électronique

Elles ont la forme suivante :

$$\mathbf{s} : \left(\rho_i^{(0)}\right)^2 = \left[\sum_{j\neq i} \rho_j^{a(0)}\left(R_{ij}\right)\right]^2$$

$$\mathbf{p} : \left(\rho_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\alpha}\left[\sum_{j\neq i}\left(R_{ij}^{\alpha}/R_{ij}\right).\rho_j^{a(1)}.R_{ij}\right]^2$$

$$\mathbf{d} : \left(\rho_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha,\beta}\left[\sum_{j\neq i}\frac{R_{ij}^{\alpha}.R_{ij}^{\beta}}{(R_{ij})^2}.\rho_j^{a(2)}(R_{ij})\right]^2 - \frac{1}{3}\left[\sum_{j\neq i}\rho_j^{a(2)}(R_{ij})\right]^2$$

$$\mathbf{f} : \left(\rho_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha,\beta,\gamma}\left[\sum_{j\neq i}\frac{R_{ij}^{\alpha}.R_{ij}^{\beta}.R_{ij}^{\gamma}}{(R_{ij})^3}.\rho_j^{a(3)}(R_{ij})\right]^2 - \frac{3}{5}\sum_{\alpha}\left[\sum_{j\neq i}\frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}}\rho_j^{a(3)}(R_{ij})\right]^2$$

Les termes $\rho_j^{a(h)}$ (h=1,2 ou 3) représentent les contributions de l'atome j situé à la distance Rij de l'atome i. Ces contributions sont calculées par la formule

$$\rho_j^{a(h)}(R) = e^{-\beta^{(h)}\left(R/r_e - 1\right)}$$

R_{ij}^{α} est la composante sur α (α=x, y ou z) du vecteur distance entre les atomes i et j.
Re est la distance au premier voisin dans la structure de référence.
La densité électronique totale $\bar{\rho}_i$ pour l'atome i est obtenue à l'aide de l'expression

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma_i) \qquad \text{avec} \qquad \Gamma_i = \sum_{h=1}^{3} t_i^{(h)} \left[\frac{\rho_i^{(h)}}{\rho_i^{(0)}}\right]^2$$

dans laquelle, les $t_i^{(h)}$ sont des paramètres ajustables avec les données expérimentales.
Il existe plusieurs formules pour le calcul du terme G(Γ). Baskes et *al.* ont présenté trois formes pour les fonctions G(Γ), qui sont les suivantes [18]

$$\text{a)}\ G(\Gamma) = \sqrt{1+\Gamma} \qquad \text{b)}\ G(\Gamma) = \exp(\frac{\Gamma}{2}) \qquad \text{c)}\ G(\Gamma) = \frac{2}{1+\exp(-\Gamma)}$$

La première forme (équation a) a été utilisée dans les premières formulations de la MEAM[9] . Celle-ci présente l'inconvénient d'un calcul possible d'une racine carrée négative, lorsque la fonction Γ l'est. La seconde forme, utilisée en premier par Baskes et *al.* [20], Huang et *al.* [14] sera remplacée plus tard par la troisième suite aux travaux de Baskes et Ravelo[15, 18] . Cette troisième forme reste la plus utilisée.

3.5 CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION DE PAIRES DANS LE CAS DES CORPS PURS

Le potentiel d'interaction de paire n'est pas calculé de façon directe à l'aide d'une expression analytique. Il est obtenu en calculant le potentiel de paire pour la structure de référence, et en considérant que ces valeurs sont transférables à la structure réelle.

3.5.1 Principe de calcul du potentiel de paire dans une structure de référence

Pour le calcul des potentiels d'interaction de paire, on dilate ou on contracte de façon isotrope la structure de référence pour avoir une distance interatomique égale à celle pour laquelle on veut calculer le potentiel de paire.
Pour cette structure de référence hypothétique (R = R_{ij}), l'énergie par atome est donnée par la formule de base de la MEAM :

$$\boxed{E_i = F(\bar{\rho}_i) + \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij})}$$

Si on connaît Ei et $F(\bar{\rho}_i)$, on peut obtenir $\phi_{ij}(R_{ij})$ par différence. F(ρi) est calculable en utilisant le formalisme de la MEAM. Pour n'importe quelle structure de référence hypothétique, l'énergie par atome Ei peut être calculée en utilisant l'équation d'état de Rose.

3.5.2 Equation d'état de Rose

Rose et *al*[19] ont mis au point l'équation d'état qui permet de trouver la valeur de l'énergie de sublimation d'un atome dans sa structure de référence, en fonction de la distance au plus proche voisin.

$$\boxed{E^u(R) = -E_c.(1 + a^* + da^{*3}).e^{-a^*}}$$

$E_u(R)$ est l'énergie par atome pour la distance R, Ec est l'énergie de sublimation pour la distance d'équilibre R, d est un paramètre ajustable en fonction de l'expérience.

Le terme a* s'écrit $a^* = \alpha\left(\frac{R}{r_e} - 1\right)$ avec $\alpha = \left(9B\Omega / E_c\right)^{1/2}$

B est le module de compressibilité volumique, Ω le volume atomique à l'état d'équilibre et Re la distance au plus proche voisin dans la structure d'équilibre (par exemple 2.48 Å pour le fer)

3.5.3 Calcul de l'interaction de paire en MEAM1

En MEAM1, la prise en compte des interactions dans la structure de référence est limitée au premier voisinage. Dans ces conditions, les positions atomiques et les directions de liaison sont fixes. Le potentiel d'immersion ne dépend plus que de la distance au premier voisinage et du nombre de premiers voisins. Par conséquent, l'énergie d'un atome peut être écrite en fonction de R comme suit :

$$\boxed{E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + \frac{Z_1}{2}\phi(R)}$$

Z1 est le nombre de premiers voisins de l'atome.

En calculant $E^u(R)$ à partir de l'équation d'état de Rose, on peut tirer l'expression du potentiel d'interaction de paire comme suit :

$$\phi(R) = \frac{2}{Z_1}\left[E^u(R) - F[\bar{\rho}^0(R)]\right]$$

3.5.4 Extension du principe de la MEAM1 : calculs en MEAM2 (Figure II.19)

En partant du raisonnement précédent, la prise en considération des interactions au second voisinage dans la structure de référence peut être effectuée en rajoutant un paramètre d'écran S, dont la description détaillée est donnée dans le paragraphe 3.6.
A partir de là, l'énergie d'un atome dans une structure de référence peut alors d'écrire

$$E^u(R) = F\left[\bar{\rho}^0(R)\right] + \frac{Z_1}{2}\phi(R) + \frac{Z_2 S}{2}\phi(aR)$$

Z_1 est le nombre de premiers voisins dans la structure de référence.
Z_2 est le nombre de seconds voisins dans la structure de référence.
a est le rapport des distances des seconds et premiers voisins **a=R_2/R_1**
S est la fonction d'écran. pour une structure de référence donnée, le facteur d'écran S est constant

L'équation précédente peut se mettre sous la forme

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + \left(\frac{Z_1}{2}\Psi(R)\right) \text{ en posant } \Psi(R) = \phi(R) + \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(aR)$$

Le terme Ψ(R) s'obtient par $\Psi(R) = \left(\frac{2}{Z_1}\right)\left[E^u(R) - F[\bar{\rho}^0(R)]\right]$ expression qui dépend uniquement de la distance R aux premiers voisins

$E^u(R)$ est calculé à l'aide de l'équation de Rose et, pour une structure de référence fcc ou bcc, la densité électronique à l'état fondamental peut s'exprimer par la relation

$$\bar{\rho}^0(R) = Z_1.\rho^{a(0)}(R) + Z_2.S.\rho^{a(0)}(aR)$$

A partir de la valeur Ψ(R) on calcule de façon itérative le potentiel d'interaction de paire à l'aide de la formule suivante (dont la démonstration est présentée plus bas) :

.

$$\boxed{\phi(R) = \Psi(R) + \sum_{n=1} (-1)^n \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)^n \Psi(a^n R)}$$

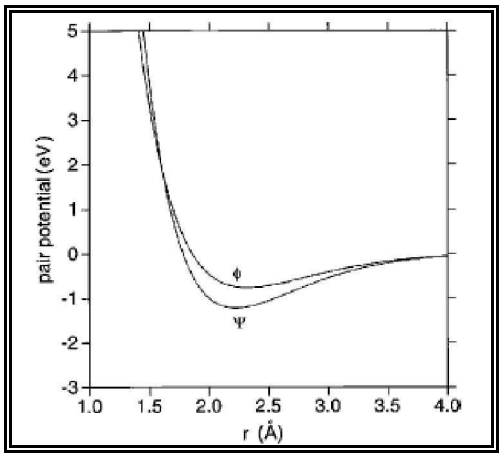


Figure II.19 Variation des potentiels Φ(R) et Ψ(R) en fonction de R dans le cas du fer pur

.

Démonstration de la formule de récurrence utilisée pour le calcul de Ψ(R)

- **Premier degré n = 1 :**

Par définition

$$\Psi(R) = \phi(R) + \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(aR) \quad \text{donc} \quad \boxed{\phi(R) = \Psi(R) - \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(aR)} \ (1)$$

Le terme $\phi(aR)$ n'est pas calculable directement, il faut utiliser l'expression de Ψ(R)

- **second degré n = 2 :**

Si on remplace R par aR dans l'équation (1) on obtient

$$\phi(aR) = \Psi(aR) - \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(a^2 R) \quad \text{avec par définition} \quad \Psi(aR) = \phi(aR) + \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(a^2 R)$$

En remplaçant dans l'équation (1), $\phi(aR)$ par l'expression précédente on obtient l'expression de $\phi(R)$ au second degré

$$\boxed{\phi(R) = \Psi(R) - \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\Psi(aR) + \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)^2 \phi(a^2 R)} \ (2)$$

- **troisième degré n = 3 :**

Si on remplace R par a^2R, dans l'équation (1) on obtient

$$\phi(a^2 R) = \Psi(a^2 R) - \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(a^3 R) \quad \text{avec par définition} \quad \Psi(a^2 R) = \phi(a^2 R) + \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\phi(a^3 R)$$

En remplaçant dans l'équation (2), $\phi(a^2 R)$ par l'expression précédente on obtient l'expression de $\phi(R)$ au troisième degré

$$\boxed{\phi(R) = \Psi(R) - \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)\Psi(aR) + \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)^2 \Psi(a^2 R) - \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)^3 \phi(a^3 R)}$$

- **nième degré :**

En réitérant le procédé précédent n fois, on obtient le développement au nième degré.

$$\boxed{\phi(R) = \Psi(R) + \sum_{n=1} (-1)^n \left(\frac{Z_2 S}{Z_1}\right)^n \Psi(a^n R)}$$

Le degré n retenu est celui pour lequel les calculs des propriétés à l'état de référence sont obtenus avec la meilleure approximation. Dans la suite nous avons pris n=5

3.6 PARAMETRES D'ECRAN

Les fonctions d'écran sont calculées à l'aide de règles très simples. Soient deux atomes (Figure II.20) i et j situés sur le plan OXY, et un troisième k qui fait écran entre les deux. Pour calculer le paramètre d'écran S_{ikj} on considère l'ellipse contenant aux deux extrémités, les atomes i et j situés sur l'axe x et passant par k . Celle ci a pour équation :

$$\boxed{x^2 + \left(\frac{1}{C}\right) y^2 = \left(\frac{1}{2} R_{ij}\right)^2} \text{ avec } C = \frac{2\left(X_{ik} + X_{kj}\right) - \left(X_{ik} - X_{kj}\right)^2 - 1}{1 - \left(X_{ik} - X_{kj}\right)^2}$$

Avec $X_{ik}=(R_{ik}/R_{ij})^2$ et $X_{kj}=(R_{kj}/R_{ij})^2$.

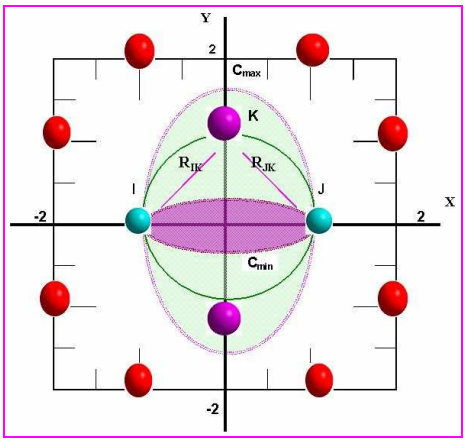


Figure II.20 : Ellipsoïdes des effets d'écran

On fixe deux valeurs extrêmes C_{min} et C_{max}. Au-delà de C_{max} l'écrantage est considéré comme nul, ce qui donne un paramètre d'écran S=1. En dessous de Cmin, on considère que l'écrantage est maximal. Dans ce cas, le paramètre d'écran est nul (S = 0). Pour les valeurs de C comprises entre Cmin et Cmax, le paramètre d'écran est donné par $S_{ikj}=f_c[(C-C_{min})/(C_{max}-C_{min})]$.

avec

$$\boxed{\begin{cases} f_c(x) = 1 \quad si \quad x \geq 1 & (C \geq C_{max}) \\ f_c(x) = \left[1-(1-x)^4\right]^2 \quad si \quad 0 < x < 1 & (C_{min} < C < C_{max} \\ f_c(x) = 0 \quad si \quad x \leq 0 & (C \leq C_{min}) \end{cases}}$$

La valeur finale du paramètre d'écran Sij entre les atomes i et j est obtenu en tenant compte de l'écrantage partiel entre les atomes i et j du à chacun des autres atomes k du système :

$$\boxed{S_{ij} = \prod_{k(\neq i,j)} S_{ijk} = \prod_{k(\neq i,j)} f_c\left(\frac{C_{ijk} - C_{min}}{C_{ijk} - C_{max}}\right)}$$

Dans la structure de référence, il est possible d'utiliser des fonctions de coupure pour optimiser les temps de calcul.

3.7 TRAITEMENT DES ALLIAGES BINAIRES

3.7.1 Prise en compte des alliages en MEAM1

Le principe de calcul des énergies dans le cas des alliages est issu de la MEAM1. Dans le cas des alliages binaires, la structure de référence est celle d'un alliage ordonné. Les premiers voisins d'un atome sont ceux de l'espèce opposée. Le terme «énergie par atome» prendra un sens virtuel, elle s'écrit comme un terme dépendant à la fois des atomes i et j

$$E_{\frac{1}{2}i+\frac{1}{2}j}(R) = E_{ij}^{u}(R) = \frac{1}{2}\left[F_i\left[\bar{\rho}_i\right] + F_j\left[\bar{\rho}_j\right]\right] + \frac{1}{2}\left[Z^{ij}\phi_{ij}(R)\right]$$

Z_{ij} est le nombre de premiers voisins dans la structure de référence. Cette expression permet de retirer le potentiel d'interaction de paire

$$\phi_{ij}(R) = \frac{1}{Z^{ij}}\left[2E_{ij}^{u}(R) - F_i(\bar{\rho}_i) - F_j(\bar{\rho}_j)\right]$$

Nous reconnaissons dans cette expression, le terme $E_{ij}^{u}(R)$ obtenu à partir de l'équation d'état de Rose. Nous allons maintenant passer à l'extension à la MEAM2.

3.7.2 Les alliages binaires en MEAM2

La méthode présentée ci-dessus a été reprise et augmentée dans le cas de la MEAM2. Dans la structure de référence, les premiers voisins d'un atome sont ceux de l'espèce opposée, et les seconds voisins appartiennent à son espèce. Une illustration est donnée dans la figure II.21.

L'énergie de sublimation $E_{ij}^{u}(R)$ s'écrit

$$E_{ij}^{u}(R) = \frac{1}{2}\left[F_i[\bar{\rho}_i] + F_j[\bar{\rho}_j] + Z_1^{ij}\phi_{ij}(R) + \frac{1}{2}Z_{ij}^{2}[S_i\,\phi_{ij}(aR) + S_j\phi_{jj}(aR)]\right]$$

A partir de l'équation ci-dessus, l'expression du potentiel de paire peut être déduite :

$$\phi_{ij}(R) = \frac{1}{Z_{ij}}\left[2E_{ij}^{u}(R) - F_i[\bar{\rho}_i] - F_j[\bar{\rho}_j] - \frac{1}{2}Z_{ij}^{2}[S_i\,\phi_{ij}(aR) + S_j\phi_{jj}(aR)]\right]$$

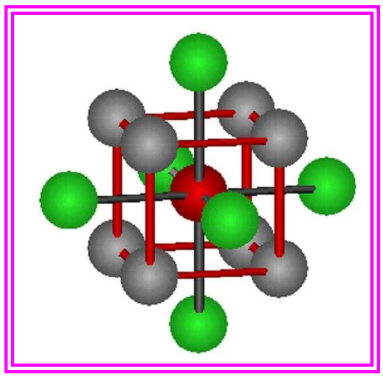


Figure II.21 Structure de référence pour alliage binaire, FeCr par exemple (type NaCl ou CsCl)

L'équation de calcul des énergies, dans le cadre d'un alliage fer-chrome, peut donc se traduire de la manière suivante :

$$E_{tot} = \sum_{iFe} F_{Fe}(\rho_i) + \sum_{iCr} F_{Cr}(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{iFe,jFe}\Phi_{Fe}(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{iCr,jCr}\Phi_{Cr}(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{iFe,jCr}\Phi_{FeCr}(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{iCr,iFer}\Phi_{FeCr}(r_{ij})$$

Un terme correctif a été introduit [20], pour les interactions entre atomes de nature différente dans les alliages ou autres structures hétérogènes. $E_{ij}^{0} = E_i^{0} + E_j^{0} - \Delta_{ij}$.

Δij étant un paramètre correctif entre deux espèces i et j. Nous avons pris en compte ce terme correctif dans nos programmes.

3.8 DETERMINATION DES PARAMETRES

3.8.1 Méthode

Pour un corps pur, il existe 15 paramètres dans le modèle MEAM2, présentés dans le tableau II.2. Le paramètre d'écran S ne dépend que de Cmax et Cmin. L'énergie de sublimation Ec, le rayon d'équilibre Re et le module de compressibilité B, sont des données expérimentales connues. Dans le cas de la MEAM2, les termes $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, $\beta^{(3)}$ sont fixés à 1 et Cmax à 2.8 comme en MEAM1. Par conséquent, seuls les 7 paramètres A, $\beta^{(0)}$, $t^{(1)}$, $t^{(2)}$, $t^{(3)}$, Cmin et d sont à déterminer. La détermination des paramètres est effectuée numériquement en utilisant des données expérimentales ou des résultats de calculs quantiques. Ainsi, le paramètre d a été calculé grâce au logiciel VASP. Les autres ont été obtenus grâce aux données suivantes : énergie de surface (1), différence d'énergies entre les structures bcc et fcc ou fcc et hcp (2,3), énergie de formation d'une lacune (4), constantes élastiques (5,6,7). Le système ci-dessous permet de résumer la méthode.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{lll}
F_{surf}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = E_{surf} & (1)\\
F_{\Delta E_{bcc\to fcc}}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = \Delta E_{bcc\to fcc} & (2)\\
F_{\Delta E_{fcc\to hcp}}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = \Delta E_{fcc\to hcp} & (3)\\
F_{E_v^f}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = E_v^f & (4)\\
F_{C_{11}}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = C_{11} & (5)\\
F_{C_{12}}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = C_{12} & (6)\\
F_{C_{14}}(A,\beta^{(0)},t^{(1)},t^{(2)},t^{(3)},C_{\min}) & = C_{14} & (7)
\end{array}\right\}}_{1-\textit{Mise en place du système d'équations non linéaire}} \Rightarrow \left[\begin{array}{c} 2 \\ \textit{résolution} \\ \textit{numérique} \end{array}\right] \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} 3 \\ \textit{validation des} \\ \textit{paramètres} \\ \textit{calcul des propriétés} \\ \textit{physico-chimiques} \end{array}\right.$$

3.8.2 Paramètres du système fer-chrome

Les travaux de Byeong et Lee[20] ont permis d'obtenir avec une bonne approximation, les paramètres MEAM du fer et du chrome, ainsi que ceux de l'alliage FeCr. Nous les présentons dans les tableaux II.2 et II.3 ci-après :

Paramètre	Ec	Re	B	A	β(0)	β(1)	β(2)	β(3)	t(1)	t(2)	t(3)	a	Cmin	S
Fe	4.29	2.48	1.73	0.56	4.15	1	1	1	2.6	1.8	-7.2	2.8	0.36	0.911
Ce	4.1	2.495	1.9	0.42	6.81	1	2	1	0.3	5.9	-10.4	2.8	0.78	0.819

Tableau II.2 : Paramètres des corps purs

Paramètr	Ec	Re	B	D	Cmin	ρ_0
Valeur	[Ec(Fe)+Ec(Cr)]/2-0.093	2.4875	[B(Fe)+B(Cr)]/2	[d(Fe)+d(Cr)]/2	$\{(C_{minFe}^{0.5}+C_{minCr}^{0.5})/2.\}^2$	ρ_0(Fe)= ρ_0(Cr)=1

Tableau II.3 : Paramètres dans le cas des alliages

3.9 CONCLUSION

Nous avons présenté la méthode MEAM2, ainsi que les différences majeures avec la MEAM1. Dans la suite, nous abordons l'implémentation de la méthode, la validation, ainsi que les applications à notre modèle.

4-IMPLEMENTATION ET VALIDATION DES MODULES DE CALCUL MEAM

Le module de calculs MEAM a été programmé en langage C. Avant de l'intégrer dans le code de simulation, nous avons procédé à une validation de ce module. Celle-ci consiste à calculer certaines propriétés physico-chimiques puis à comparer les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales ou théoriques disponibles dans la littérature.

4.1-ARCHITECTURE DU MODULE MEAM

L'architecture du module est décrite dans la figure II.22 ci-dessous.

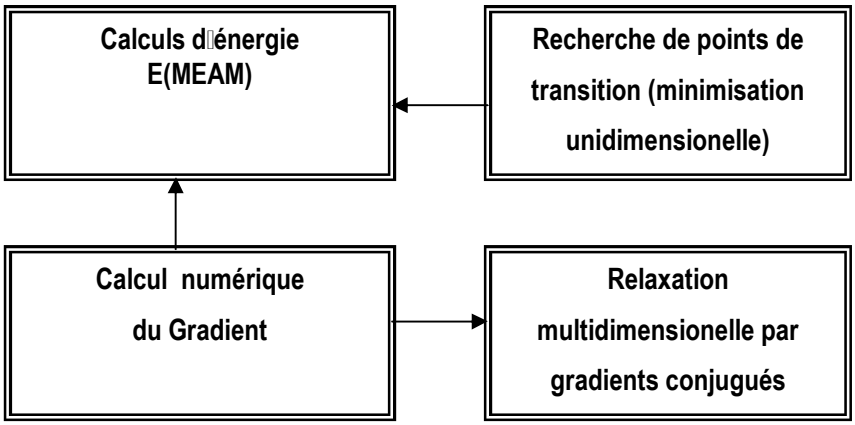


Figure II.22 : Illustration des modules du logiciel

4.2-ENERGIE DE SURFACE

La validation de la gestion correcte des voisins et du calcul de l'énergie MEAM a été faite au travers de la détermination de l'énergie de surface du fer pur.

Le principe de calcul des énergies de surface en utilisant le formalisme MEAM est le suivant : l'énergie libre de surface G est obtenue par la différence entre l'énergie totale des atomes dans la structure réelle et l'énergie totale des atomes dans la structure de référence :

$$G = S \times E_s = nE_0 - \sum_{i=1}^{n} E(i) \qquad Es = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(E(i) - E_0\right)}{S}$$

E_0: énergie de sublimation de l'atome dans l'état de référence.

E_0(Fe)=4.29eV E_0 (Cr)=4.10eV. E(i) : contribution de l'atome i à l'énergie du cluster.

n est le nombre d'atomes, S est la surface de la région choisie dans le cluster.

Afin d'éviter les effets de bord, la région du cluster choisie est éloignée des bords. On effectue une sommation sur tous les atomes, de la différence entre leur contribution énergétique et l'énergie de sublimation à l'état fondamental, divisé par la surface.

L'énergie de surface (Es) a été calculée pour des clusters de corps pur de fer, de taille croissante. Quand la taille croit, l'énergie de surface (Figure II.23) tend vers une valeur limite de 2589 mj/m2 pour la face(100) du fer, valeur qui est en accord avec celle de Byeong et Lee (2510 mJ/m^2) [16, 20]

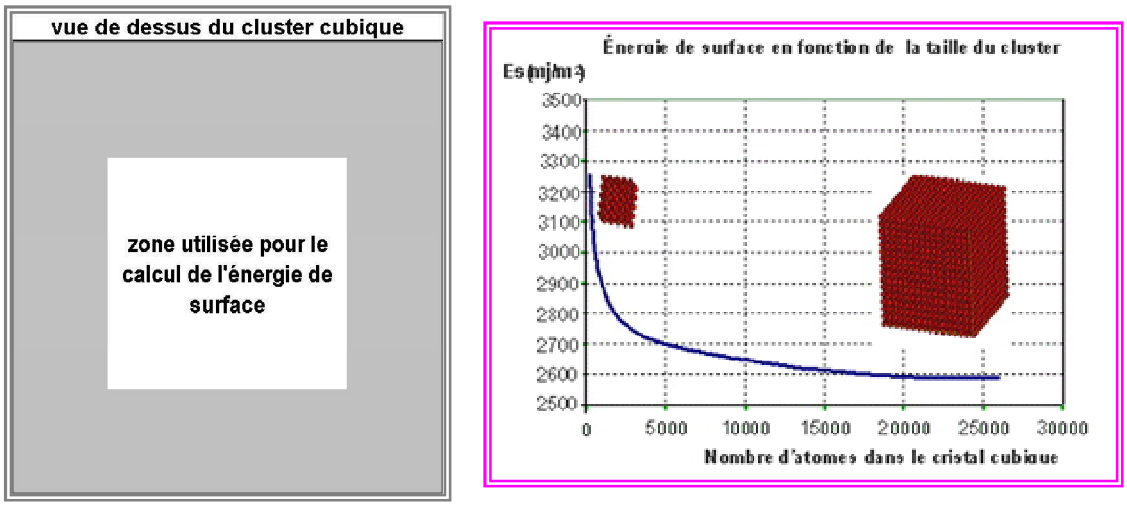


Figure II.23 : Energie de surface du fer en fonction de la taille du cristal (en nombre d'atomes)

4.3 DETERMINATION DE L'ENERGIE DE RELAXATION EN VOLUME AUTOUR D'UNE LACUNE PAR LA METHODE DES GRADIENTS CONJUGUES

La seconde étape de validation du code a consisté à effectuer des calculs d'énergie de relaxation en volume. Ce type d'approche permet de vérifier le bon fonctionnement des calculs de gradients utilisant une méthode de différences finis, et la bonne articulation avec le module des gradients conjugués.

Principe: un atome de c'ur (figure II.24) est retiré de sa position et mis en surface, de façon à ne pas modifier l'énergie de surface. La position indiquée est celle d'un cran ou d'un bord de marche. L'énergie de relaxation est obtenue par la différence entre l'énergie initiale et l'énergie finale après relaxation du cluster autour de la lacune formée.

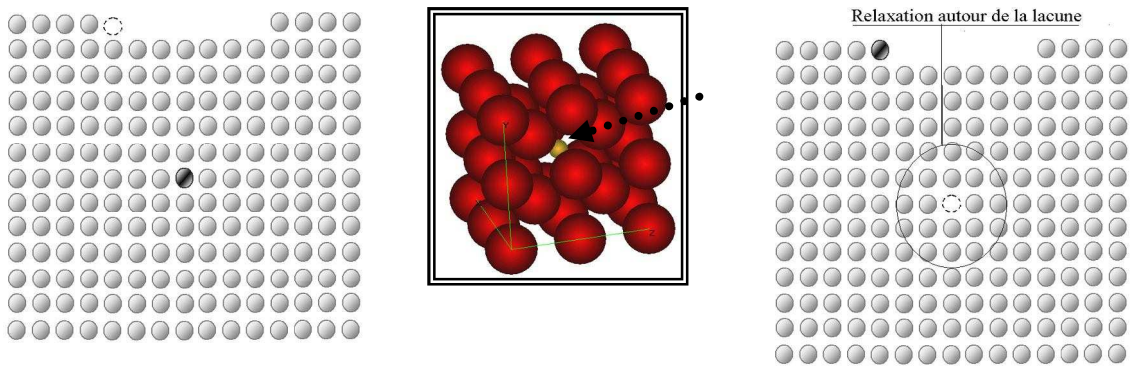


Figure II.24 Illustration de mise en surface d'un atome, sans modification de l'énergie de surface

Le résultat pour un cristal cubique de 500 atomes environ est de 1.71eV. Cette valeur est en accord avec celle calculée par Lee et Baskes [16,17] : 1.75eV

4.4 RECONSTRUCTION D'UNE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE PAR LE RECUIT SIMULE

Sur ce test simple, nous avons évalué l'adaptation du potentiel MEAM à la recherche de structures d'équilibre. Considérons un atome (Figure II.25a) qui se déplace sur l'axe y, de l'extérieur vers la position centrale d'une structure cubique centrée, le site central étant lacunaire. Le profil d'énergie présente deux minimums, comme l'indiquent la figure II.25b

Pour trouver le minimum global, nous avons utilisé la méthode du recuit simulé décrite en annexe 2.1. Le programme de recuit simulé utilise un tirage Monte Carlo sur l'espace des positions.

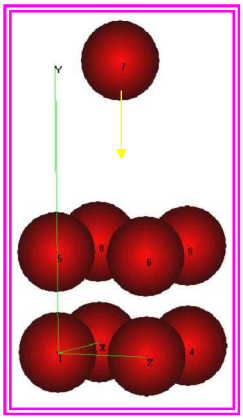


Figure II.25a Structure initiale

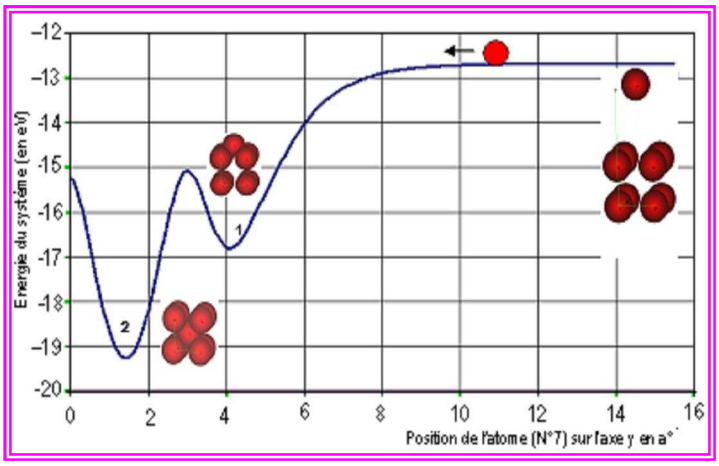


Figure II.25b Profil d'énergie en fonction de la position sur l'axe y

En optimisant sur l'axe y, en partant d'une température de 1000 et un pas de décroissance bi-exponentiel de 0.90 et 10.000, nous avons, grâce à notre module d'optimisation par recuit simulé, retrouvé le minimum global qui correspond à l'atome au centre de la maille. On retrouve la structure cubique centrée du fer α.

4.5 CALCUL DES BARRIERES DE DIFFUSION

La finalité du module étant le calcul des barrières locales de diffusion, nous allons maintenant en dernière étape, aborder la validation du calcul des barrières de diffusion. Ce type d'opération permet de tester à la fois les calculs d'énergie MEAM et le module de minimisation unidimensionnelle (algorithme du nombre d'or), qui permet de localiser l'état de transition sur la droite reliant la position de départ et celle d'arrivée.

4.5.1 Barrière d'énergie de diffusion en volume

Pour ces tests, nous avons évalué les barrières de diffusion en volume du fer et du chrome pur. Les chaleurs expérimentales[1] maximales d'auto-diffusion en volume qui nous ont servi de référence sont d'environ 73kcal/mol (3.17 eV) pour le fer et 85kcal/mol (3.69 eV) pour le chrome. Le cluster utilisé comporte 165 atomes (Figure II.26) avec 3 mailles sur chacun des axes Y, Z et 6 mailles sur l'axe X. Un atome de cœur (N°70, non vu ici), diffuse vers une lacune en position de second voisin du plan

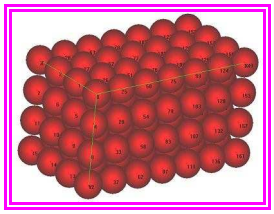


Figure II.26 : Cluster utilisé pour l'auto diffusion en volume

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.4. Nous obtenons par le calcul, des valeurs de 3.63 eV pour le chrome légèrement en dessous de la valeur expérimentale (3.69 eV), et de 3.16 eV pour le fer, presque identique à la valeur expérimentale (3.17 eV).

Energie d'activation	Cluster chrome (eV)	Cluster fer (eV)
d'auto diffusion en volume	3.63	3.16
Données expérimentales	3.69	3.17

Tableau II.4 Résultats des calculs de diffusion en volume pour le fer et chrome pur

4.5.2 Barrière d'énergie de diffusion en surface

Les barrières de diffusion de surface peuvent être calculées dans deux conditions : couches relaxées et couches non relaxées. La simulation actuelle utilise une méthode de diffusion lacunaire.

4.5.2.1 Diffusion sur les faces (100)

- **Diffusion vers le second voisinage d'un atome immergé face (100)**

Nous entendons par atome immergé, un atome de forte coordinence. Le cluster utilisé est présenté sur la figure II.27. Les barrières obtenues sont de l'ordre de 2.20 eV pour le fer et 2.95 eV pour le chrome. Les mesures expérimentales[1] donnent un résultat de 2.57 eV pour la diffusion du fer tandis que la valeur expérimentale obtenue pour le chrome est de 3.10 eV [1]. La valeur obtenue dans la littérature 2.28 eV(fer) selon Lee et Baskes [9,10] reste dans le même domaine que la nôtre.

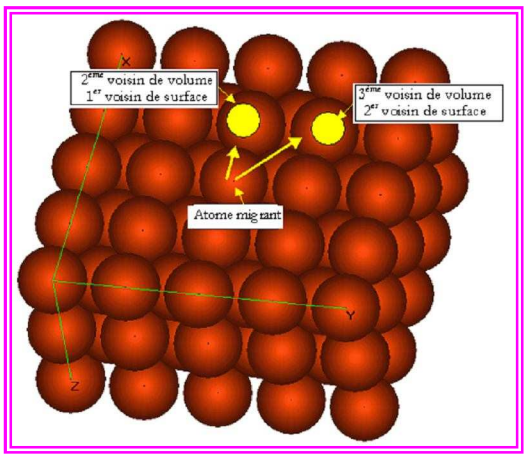


Figure II.27 : Possibilités de diffusion sur une surface (100) d'unréseau cubique centré

4.5.2.2 Diffusion sur la surface (110)

Pour la diffusion d'un atome immergé, nous obtenons Ed(fer)=2.94eV. Le cluster ci-contre (Figure II.28) a été utilisé pour le calcul des valeurs de barrière de diffusion en surface d'un adatome. Le calcul après relaxation des deux premières couches donne une valeur de 0.45eV.

Dans le cadre des mesures de croissances épitaxiques fer/Fe(110), Wolf et *al.*[21] ont mesuré par STM, les coefficients de diffusion d'atomes de fer adsorbés sur la face (110). Les résultats obtenus (0.45eV à 0.50 eV) sont en accord avec nos valeurs.

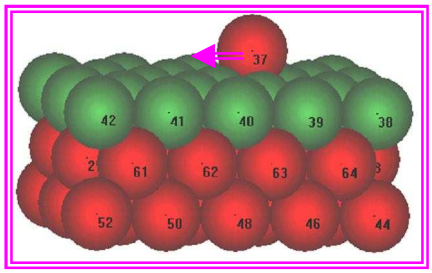


Figure II.28 diffusion de l'adatome

4.6 CONCLUSION

Les tests préliminaires décrits ci-dessus ont permis de vérifier le bon fonctionnement du module de calculs d'énergies MEAM, la cohérence des résultats obtenus pour les calculs des barrières de diffusion, aussi bien en volume que sur les faces (100) et (110) pour les corps purs.

En plus des barrières de diffusion, les simulations nécessitent l'évaluation de l'énergie d'extraction pour le calcul des probabilités de dissolution d'extraction. Il est souhaitable que les deux types de calculs (diffusion, extraction) soient faits en utilisant la méthode MEAM. Nous avons donc procédé à une validation de la méthode MEAM pour le calcul des énergies d'extraction qui avaient étés évalués par DFT dans la thèse de Legrand.

5-VALIDATION DES CALCULS D'ENERGIES D'EXTRACTION PAR MEAM

Afin de valider l'utilisation de la MEAM pour le calcul de l'énergie d'extraction, nous avons confronté les résultats obtenus par la DFT (logiciel Dmol95), avec ceux calculés grâce à notre module MEAM. Nous commencerons par présenter la méthode et les clusters utilisés.

5.1 RAPPELS SUR LES CONFIGURATIONS ET LA METHODE UTILISEE POUR LE CALCUL DES ENERGIES D'EXTRACTION DANS LE MODELE PRECEDENT

Les calculs d'énergie d'extraction par DFT avaient été effectués dans la thèse de M. Legrand et *al.*[22, 23, 24] sur 63 clusters générés à partir d'un cluster de référence «plateau». L'atome à extraire est situé au centre du premier plan. En partant du cluster «plateau», on arrache certains atomes du premier plan (sauf l'atome central), générant ainsi une configuration dérivée.

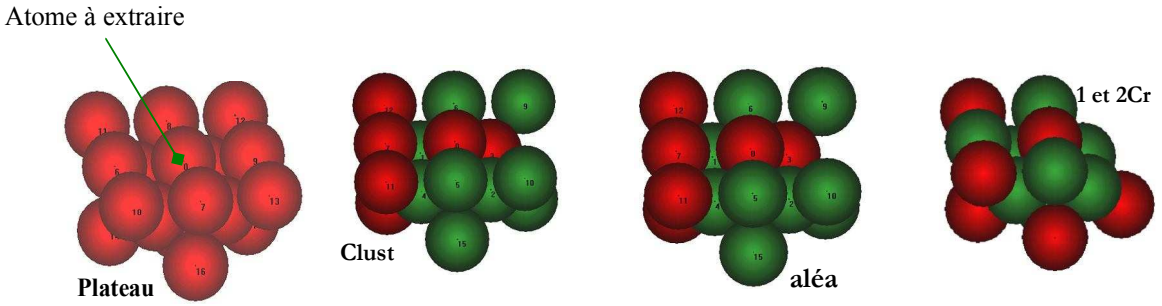


Figure II.29 Illustration de quelques configurations utilisées pour le calcul

L'énergie d'extraction d'un atome est définie comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un atome métallique de la surface d'un alliage ou d'un métal. Cette grandeur est déterminée en calculant la différence entre, d'une part, l'énergie d'un cluster dont on a enlevé un atome, à laquelle est ajoutée l'énergie de l'atome isolé, et d'autre part, l'énergie du cluster complet, soit

$$E_{extract} = \left(E_{cluster\ n-1\ \ atomes} + E_{1\ atome}\right) - E_{cluster\ \ n\ atomes}$$

Par ailleurs, l'énergie de liaison du cristal est définie comme étant l'énergie totale du cluster moins la somme de l'énergie de chacun de ses atomes isolés. Il est possible de calculer l'énergie d'extraction au travers des énergies de liaison, comme suit

$$\boxed{E_{extraction}(i) = \sum_{j=1}^{N} E_{liaison}(j) - \sum_{k \neq i}^{N} E_{liaison}(j) \quad N = nombre\,d'atomes}$$

cette formule convient parfaitement à notre approche, car ce sont les énergies de liaison que calcule la MEAM

5.2- COMPARAISON DES CALCULS DFT- MEAM SUR CLUSTERS NON RELAXES

Nous avons effectué des calculs d'énergies d'extraction (Fe, Cr) sur ces clusters par MEAM. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II.30.

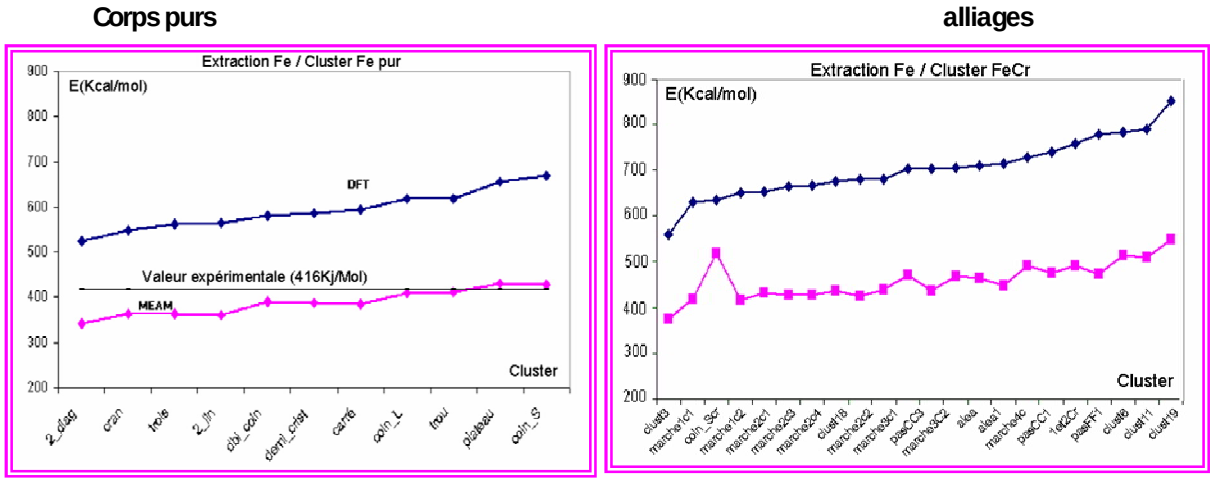


Figure II.30a Evolutions des énergies d'extraction du fer en fonction du cluster

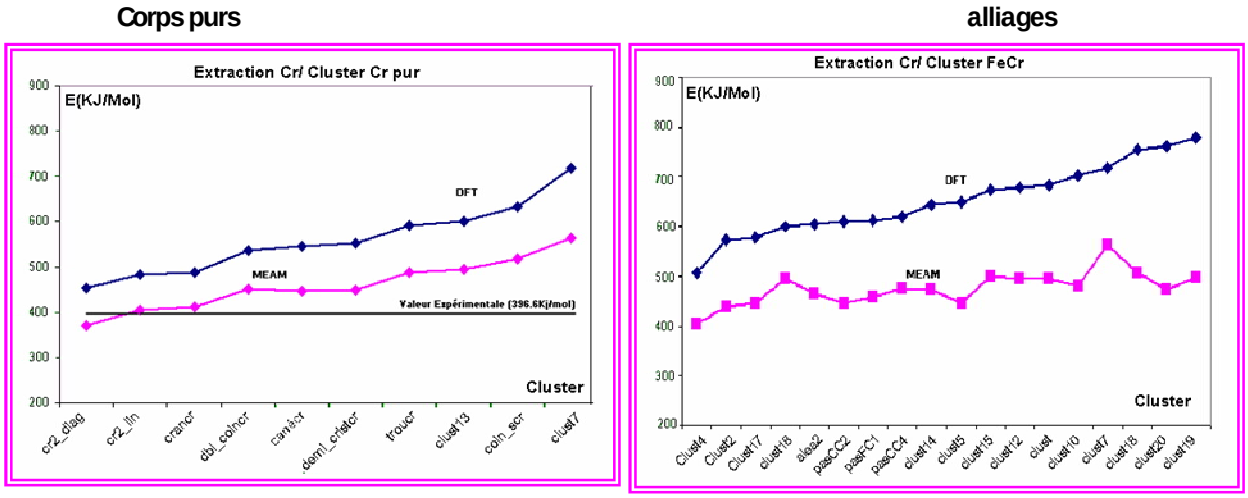


Figure II.30b Evolutions des énergies d'extraction du chrome en fonction du cluster

L'écart moyen entre les valeurs en DFT[23] et celles de la MEAM est d'environ 200 kJ/mol pour l'extraction du fer, et 150KJ/mol pour l'extraction du chrome.
On constate que les valeurs obtenues par la MEAM sont toujours inférieures à celles de la DFT et plus proches des valeurs expérimentales d'énergie de sublimation pour les corps purs.

Les courbes obtenues pour les deux méthodes évoluent de façon presque parallèle, ce qui indique un écart systématique d'amplitude constante entre les deux méthodes.

Les écarts observés peuvent être reliés aux conditions physiques des deux calculs. Les calculs DFT sont effectués à 0K alors que les paramètres de la MEAM sont ajustés avec des valeurs expérimentales à température ambiante. Il est donc normal que les valeurs calculées à l'aide de la MEAM soient plus faibles. Un autre facteur pouvant jouer sur les écarts est la relaxation des structures considérées. Nous avons évalué ce facteur dans le paragraphe suivant

5.3 CALCUL DES ENERGIES D'EXTRACTION SUR DES SURFACES RELAXEES :

Pour évaluer l'influence de la relaxation sur les écarts obtenus entre les calculs DFT et la moyenne expérimentale, nous avons relaxé la surface du cluster composé de 4 mailles de bases et orienté 100 (Figure II.31**).** Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

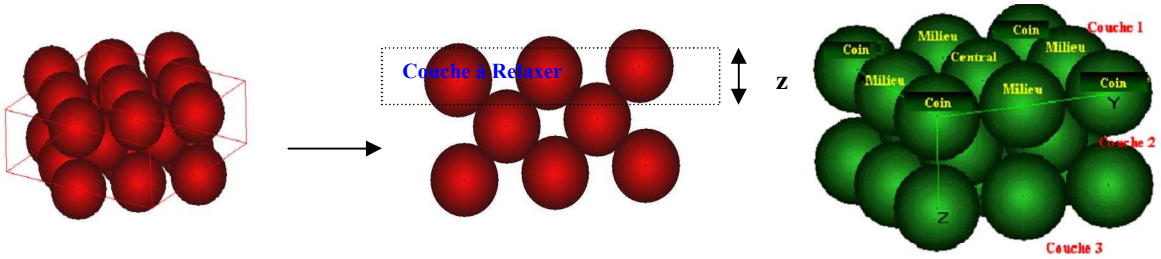


Figure II.31 **:** Cluster « 4Mailles ». L'atome à extraire est au centre de la première couche
Les variations de couleurs (rouge, vert) rappellent que nous sommes dans un alliage binaire

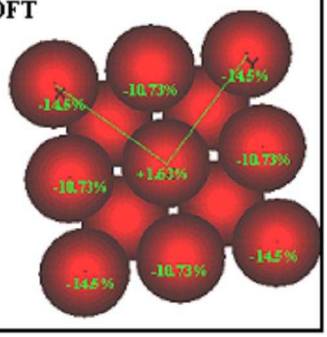
Pour chacune des méthodes (MEAM, DFT), le cristal «4Mailles » a été relaxé par une optimisation suivant l'axe z des atomes de la première couche, les positions des atomes des couches (2) et (3) étant maintenues fixes. Les outils utilisés sont le logiciel Dmol95 en DFT, et notre programme d'optimisation par les gradients conjugués pour la MEAM.

Les taux de relaxation obtenus par le pourcentage de variation des coordonnées suivant z sont présentés dans la figure II.32 ci-dessous :

Taux(i)=100*[1-dz(i)/z(couche3)] avec $dz(i)=z_{final}(i)-z_{initial}(i)$

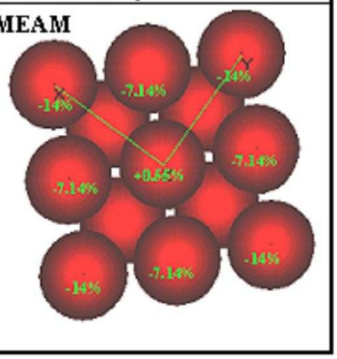
Positions atomiques	Taux de relaxation (1/3) en%
Central	+1.63
Coins	-10.73
Milieu des côtés	-14.5

DFT



Positions atomiques	Taux de relaxation (1/3) en%
Central	+0.55
Coins	-7.14
Milieu des côtés	-13.90

MEAM



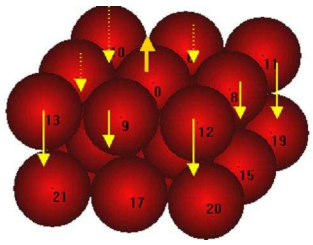


Figure II.32b Mouvements atomiques

On observe les mêmes types de relaxation pour les deux méthodes (Figure II.32): remontée de l'atome central et descente des atomes de bord. Un examen des valeurs des taux de relaxation montre que pour les atomes des milieux des cotés, le taux est assez proche pour les deux méthodes (-14.5% en DFT et 13.9% en MEAM), tandis que pour les atomes des coins il est de 10.5% en DFT et 7.5% en MEAM. L'écart est plus grand pour l'atome central(0.6% en MEAM et +1.63% en DFT). Mais le plus important ici, est que les valeurs d'énergie

d'extraction pour les deux méthodes se sont rapprochées, comme l'indiquent les valeurs dans le tableau II.5:

Nature de l'atome	Valeurs expérimentales (kcal/mol)[1]	Energies sans relaxation de la première couche (Kcal/Mol)		Energies avec relaxation de la première couche	
		DFT	MEAM	DFT	MEAM
fer	414	633.9	412.0	426.5	398.5
chrome	396.6	552.9	457.3	383.5	402.1

Tableau II.5. Résumé des calculs comparatifs d'énergie d'extraction MEAM-DFT

La prise en compte de la relaxation a donc permis de réduire les écarts entre les valeurs DFT et MEAM. Nous remarquons une influence importante de la relaxation pour les résultats des calculs obtenus en DFT. Cette influence reste moins marquée en MEAM

5.4 CONCLUSION: ADAPTATION DE LA MEAM POUR LES CALCULS D'ENERGIE D'EXTRACTION

Les tests effectués ont montré que les énergies d'extraction calculées par la MEAM sont cohérentes avec celles obtenues par la DFT. L'écart systématique constaté est dû aux conditions physiques des deux méthodes (0K en DFT, Température ambiante en MEAM), et au fait que la relaxation n'est pas prise en compte. Les valeurs obtenues par MEAM seront plus proches de celles attendues dans les conditions réelles de simulation, dans la mesure où les énergies expérimentales de sublimation sont utilisées lors de l'ajustement des paramètres MEAM.

6 COMPARAISON DES BARRIERES DE DIFFUSION CALCULEES AUX REGLES EMPIRIQUES DU MODELE ANTERIEUR. ETUDE DES VARIATIONS DES BARRIERES DE DIFFUSION EN FONCTION DU VOISINAGE DE L'ATOME DIFFUSANT

6.1 LES REGLES EMPIRIQUES DE DIFFUSION

Dans les alliages désordonnés comme les FeCr, il existe plusieurs configurations possibles pour la même concentration. Ces différentes configurations peuvent conduire à des barrières locales de diffusion très différentes les unes des autres, et éloignées des valeurs macroscopiques qui sont des valeurs moyennes.
Nous avons utilisé le module MEAM de calcul des barrières de diffusion pour explorer un grand nombre de configurations afin d'évaluer l'influence de la nature des voisins sur les barrières, et dégager les tendances générales d'évolution de ces barrières en fonction de la composition locale (plus ou moins riche en l'un des composants Fe ou Cr). Les résultats obtenus ont été utilisés pour vérifier la validité des règles empiriques utilisées dans la thèse de M.Legrand. Ces règles ont été présentées dans la littérature par Diawara et *al.*[22, 24]. Nous donnons ci-dessous un résumé de l'essentiel :

Diffusion des atomes de fer : les atomes de fer diffusent de façon aléatoire vers une lacune, indépendamment de la composition locale. Dans le modèle de M.Legrand et *al.,* la réalisation de cet événement est associée à une probabilité de diffusion Pd(Fe)=0.40.

Diffusion des atomes de chrome : la diffusion des atomes de chrome est préférentielle. Si un atome de chrome possède à son second voisinage, des atomes de chrome, il diffusera vers ces derniers. Ce dernier processus est associé à la probabilité maximale (Pd(Cr)=1) et est donc un événement certain. Si ce n'est pas le cas, il diffusera aléatoirement vers un site, avec une probabilité fixée à 0.65. Si après un certain nombre de diffusions successives, l'atome de chrome ne s'est pas agrégé dans un îlot de chrome, qui représente l'oxyde de chrome, il est dissous.

6.2 STRUCTURE DU CLUSTER UTILISE POUR LES CALCULS

Le cluster de base adopté est une extension du modèle utilisé pour le calcul des énergies d'extraction des atomes dans la thèse de M.Legrand. C'est un cluster de 24 atomes obtenu par une juxtaposition de deux clusters du type de celui utilisé pour l'extraction dans la thèse de Legrand (Figure II.33). Le cluster résultant comporte les 1er, 2ème, 3ème voisins de l'atome diffusant et de la lacune vers laquelle il diffuse. Pour 24 positions sur lesquelles on dépose deux espèces (fer, chrome), il existe environ 224 configurations possibles, et la moitié après élimination des configurations équivalentes.

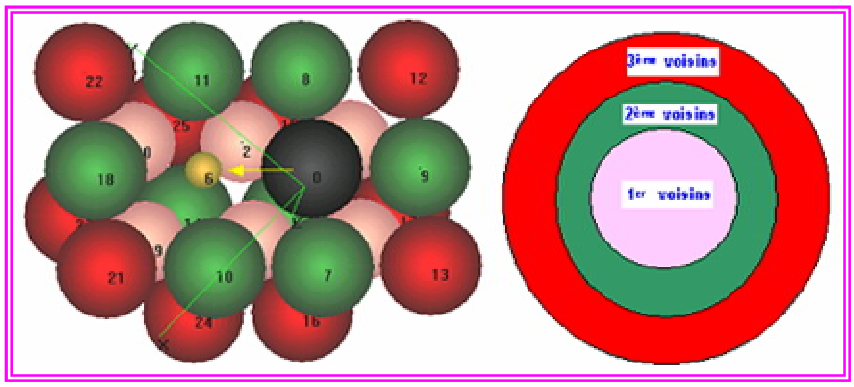


Figure II.33 Cluster de référence utilisé pour l'étude comparative des règles de diffusion. En noir, l'atome (en index 0) diffuse vers une lacune (index 6) . Pour l'ensemble des départs et arrivées, nous avons : en rose : les premiers voisins, en vert les seconds voisins, en rouge : les troisièmes voisins

Principe de calcul : Nous faisons diffuser l'atome 0 (en noir sur la figure II.33) vers la lacune. Et nous déterminons les énergies du cluster dans les positions de départ et arrivée, ainsi que les barrières de diffusion en utilisant un chemin de migration linéaire entre le départ et l'arrivée.

Nous avons réalisé un échantillon couvrant la totalité des 8500 configurations possibles, sans lacune autre que la lacune d'arrivée de l'atome diffusant. La base de données ainsi construite a été utilisée pour toutes les analyses présentées dans ce chapitre.

6.3 INFLUENCE DE L'ORDRE DE VOISINAGE

Pour étudier l'influence de l'ordre de voisinage des atomes, on fait varier la nature de ses voisins à l'ordre du voisinage considéré, en maintenant inchangée la nature des atomes dans les autres voisinages.

- **Le premier voisinage**

Le tableau II.6 montre les résultats obtenus pour la diffusion des chromes et des fers : les barrières de diffusion varient en fonction de la configuration des six atomes premiers voisins. Dans ce tableau, les énergies du cluster pour les trois positions (départ, col, arrivée) sont présentées, ainsi que la valeur du col d'énergie et la variation d'énergie du cluster entre le départ et l'arrivée.

Identifiant Configuration	Nature atome diffusant	Nature des premiers voisins						Energie du Cluster			Variations d'énergie	
		Départ		Barrage		lacune						
		3	4	1	2	18	19	Initial	Col	Final	Barrière	écart
Cr immergé dans Cr												
CrnCr2_4095	Cr	Cr	Cr	Fe	Fe	Cr	Cr	-58.71	-55.84	-58.71	2.88	0
CrnCr2_1023	Cr	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	-58.78	-56.28	-59.13	2.5	-0.35
CrnCr2_1021	Cr	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	-58.97	-56.48	-59.15	2.48	-0.18
CrnCr2_14335	Cr	Cr	Fe	Cr	Cr	Cr	Cr	-58.55	-56.33	-58.72	2.22	-0.17
Fe immergé dans Cr												
FenCr2_2047	Fe	Cr	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	-58.83	-56.27	-58.94	2.56	-0.12
FenCr2_1023	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	-58.92	-56.48	-59.16	2.45	-0.24
FenCr2_1021	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	-59.12	-56.66	-59.24	2.45	-0.12
Cr immergé dans Fe												
CrnFe2_1027	Cr	Cr	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	-62.83	-60.79	-63	2.04	-0.17
CrnFe2_1026	Cr	Cr	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	-63.34	-61.31	-63.34	2.03	0
CrnFe2_1	Cr	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	-63.71	-61.86	-63.88	1.84	-0.17
Fe immergé dans Fe												
FenFe2_13315	Fe	Cr	Fe	Cr	Cr	Cr	Cr	-62.09	-60.6	-62.2	1.49	-0.11
FenFe2_12288	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	Fe	Fe	-63.47	-62.05	-63.47	1.42	0
FenFe2_12289	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	Cr	Fe	-62.96	-61.56	-63.08	1.41	-0.11
FenFe2_12291	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	Cr	Cr	-62.49	-61.09	-62.71	1.4	-0.22

Tableau II.6 : Variation des barrières de diffusion en fonction des configurations locales au premier voisinage

On remarque que les atomes situés en position de barrage (1 et 2) ont un poids très important sur les valeurs de barrière de diffusion. C'est en effet à leur niveau que se situe le maximum des interactions. Le terme « Cr immergé dans Fe » indique l'état d'un atome de chrome dont les seconds et troisièmes voisins sont entièrement des fers, et vice-versa.

- **Le second voisinage**

On utilise le même principe que précédemment, en maintenant les premiers et troisièmes voisins inchangés, tout en faisant varier la nature des seconds voisins.

D'après le tableau II.7, le changement significatif des barrières de diffusion après changement du type d'atome au second voisinage montre que les seconds voisins dans un environnement peu lacunaire ont une influence non négligeable sur la barrière de diffusion. Ceci montre l'intérêt de l'utilisation de la MEAM dont l'apport essentiel est la prise en compte des interactions au-delà du premier voisinage.

Nature des sites atomiques			Energie d'activation de diffusion	
Premiers voisins	seconds voisins	troisièmes voisins	Diffusion chrome	Diffusion fer
Cr	Cr	Cr	2.39eV	1.93eV
Cr	Fe	Cr	1.83eV	1.60eV

Tableau II.7 : Variation des barrières de diffusion en fonction de la nature des seconds voisins

- **Le troisième voisinage**

En faisant varier la nature des atomes au troisième voisinage, on peut évaluer l'influence de celui-ci sur les barrières. Les résultats dans le cas de la diffusion du chrome sont présentés dans le tableau II.8.

nature des sites atomiques			Barrière d'énergie diffusion (chrome)
Premiers voisins	Seconds voisins	Troisièmes voisins	
Fe	**Fe**	Cr	2.10eV
Fe	**Fe**	Fe	2.08eV
Cr	**Cr**	Fe	2.38eV
Cr	**Cr**	Cr	2.40eV

Tableau II.8 : Influence du 3ème voisinage sur la barrière : résultats pour la diffusion du chrome

Nous constatons que la modification du type d'atome au troisième voisinage dans un cluster peu lacunaire a une influence de l'ordre du centième sur l'énergie d'activation de diffusion.

Conclusion : influence non négligeable sur les valeurs d'énergies d'activation de diffusion des atomes au-delà du premier voisinage

Les analyses précédemment effectuées nous ont permis de constater que les sites au-delà du premier voisinage ont une influence sur les énergies d'activation de diffusion. Cette influence est accrue si l'environnement est lacunaire. En effet, la présence de lacune réduit l'effet d'écran entre atomes.

6.4 DIFFUSION PREFERENTIELLE OU ALEATOIRE DES ATOMES EN FONCTION DE L'ENVIRONNEMENT

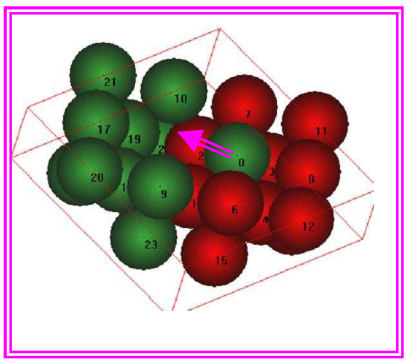
6.4.1 Observation de la diffusion préférentielle des chromes vers les chromes

Les résultats de nos calculs montrent que la diffusion préférentielle est un phénomène marqué pour les atomes de chromes. En effet, sur l'essentiel des configurations étudiées, les diffusions d'atomes de chrome vers des régions riches en fer augmente l'énergie du cristal. Inversement, cette même diffusion vers des régions riches en chrome diminue l'énergie du cristal. Les valeurs obtenues pour quelques configurations sont illustrées dans le tableau II.9

	nature des seconds voisins de départ					nature des sites seconds d'arrivée					Energie Cluster				
Configuration	5	6	7	8	NbCr	9	10	13	17	NbCr	E Init	Col	E Fin	Ed_c	Ecart
CrnCr2_16351	Cr	Cr	Cr	Cr	4	Cr	Fe	Cr	Cr	3	-58.73	-56.37	-58.65	2.36	0.08
CrnCr2_16335	Cr	Cr	Cr	Cr	4	Fe	Fe	Cr	Cr	2	-58.9	-56.58	-58.75	2.32	0.15
CrnCr2_15871	Fe	Cr	Cr	Cr	3	Cr	Cr	Cr	Cr	4	-58.49	-56.25	-58.63	2.25	-0.14
CrnCr2_15839	Fe	Cr	Cr	Cr	3	Cr	Fe	Cr	Cr	3	-58.66	-56.46	-58.72	2.21	-0.06
CrnCr2_16063	Cr	Cr	Fe	Fe	2	Cr	Cr	Cr	Cr	4	-58.76	-56.56	-58.91	2.2	-0.15
CrnCr2_16047	Cr	Cr	Fe	Fe	2	Fe	Cr	Cr	Cr	3	-58.94	-56.77	-59.01	2.17	-0.07
CrnCr2_16031	Cr	Cr	Fe	Fe	2	Cr	Fe	Cr	Cr	3	-58.97	-56.81	-59.04	2.16	-0.07
CrnCr2_15615	Fe	Cr	Fe	Cr	2	Cr	Cr	Cr	Cr	4	-58.59	-56.46	-58.8	2.13	-0.21
CrnCr2_15599	Fe	Cr	Fe	Cr	2	Fe	Cr	Cr	Cr	3	-58.76	-56.66	-58.9	2.1	-0.14
CrnCr2_15567	Fe	Cr	Fe	Cr	2	Fe	Fe	Cr	Cr	2	-58.97	-56.91	-59.03	2.06	-0.06
CrnCr2_15903	Cr	Fe	Fe	Fe	1	Cr	Fe	Cr	Cr	3	-59.07	-57.02	-59.22	2.05	-0.15
CrnCr2_15487	**Fe**	**Fe**	**Fe**	**Cr**	**1**	**Cr**	**Cr**	**Cr**	**Cr**	**4**	**-58.68**	**-56.67**	**-58.97**	**2.02**	**-0.29**
CrnCr2_15535	Fe	Cr	Fe	Fe	1	Fe	Cr	Cr	Cr	3	-58.87	-56.85	-59.08	2.01	-0.21
CrnCr2_15455	Fe	Fe	Fe	Cr	1	Cr	Fe	Cr	Cr	3	-58.89	-56.91	-59.1	1.98	-0.21
CrnCr2_15503	Fe	Cr	Fe	Fe	1	Fe	Fe	Cr	Cr	2	-59.08	-57.1	-59.21	1.97	-0.14
CrnCr2_15439	Fe	Fe	Fe	Cr	1	Fe	Fe	Cr	Cr	2	-59.1	-57.16	-59.24	1.94	-0.14
CrnCr2_15423	**Fe**	**Fe**	**Fe**	**Fe**	**0**	**Cr**	**Cr**	**Cr**	**Cr**	**4**	**-58.79**	**-56.86**	**-59.15**	**1.93**	**-0.36**
CrnCr2_15391	Fe	Fe	Fe	Fe	0	Cr	Fe	Cr	Cr	3	-59	-57.1	-59.29	1.9	-0.29
CrnCr2_15375	Fe	Fe	Fe	Fe	0	Fe	Fe	Cr	Cr	2	-59.21	-57.35	-59.42	1.86	-0.21

Tableau II.9 Diffusion d'un chrome : 3ème et 1er voisins fixés, Seconds voisins Variables

Si tous les gradients sont favorables au passage vers la région la plus riche en chromes, on peut remarquer que les barrières de diffusion baissent quand le nombre d'atomes de fer augment dans l'environnement de départ, rendant ainsi le chrome plus mobile. En effet, si nous observons les deux colonnes en bleu sur le tableau II.9, nous remarquons qu'en allant du bas vers le haut, le nombre d'atomes de fer se réduit au détriment du nombre d'atomes de chromes. Les gradients d'énergies les plus élevés correspondent au cas où l'environnement de départ du chrome est riche en fer. L'effet inverse est observé sur les barrières de diffusion. Dans un environnement riche en fer (lignes du bas), le chrome a tendance à diffuser très rapidement. Cette diffusivité baisse dès que l'environnement s'enrichit en atomes de chrome (lignes du haut). Certains auteurs comme Kirchheim et *al.*[25] avaient déjà avancé l'hypothèse d'une plus grande mobilité du chrome sur le fer pour expliquer l'enrichissement en chrome des couches profondes du film passif. Cet aspect qui avait simplement été évoqué comme nécessaire lors des travaux de M. Legrand et al., est maintenant confirmé par le calcul. Un cas illustratif de la diffusion préférentielle est présenté dans la figure II.34.



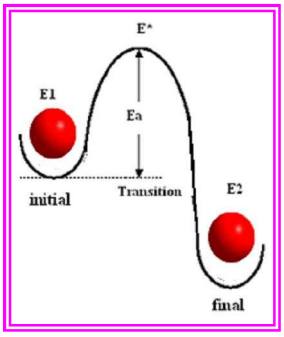


Figure II.34 Diffusion d'un chrome d'une région riche en fer vers une région riche en chrome Ea=-0.74eV E2-E1=1.54eV

6.4.2 Comportement des alliages lors de la formation d'îlots de chrome

Si nous considérons un alliage FexCr, les chromes diffuseront très vite en début de processus. Cette vitesse de diffusion devrait baisser avec l'agglomération des chromes. Dès que le nombre d'îlots de chrome devient non négligeable, la diffusion dans le cristal aborde une seconde étape dans laquelle, le fer devient l'élément ayant la plus grande diffusivité. On peut donc comprendre qu'au-delà d'un certain nombre d'atomes de chromes agglomérés, les probabilités de saut deviennent de plus en plus faibles. Certains auteurs tel que Pontikis et *al.*[26] ont pu simuler une démixtion des alliages fer-chrome. L'étape de blocage des atomes de chrome lors de la simulation, adoptée dans le modèle précédent, trouve ici sa justification.

6.4.3 Diffusion aléatoire des atomes de fer

La diffusion des atomes de fer vers des zones riches en chrome peut parfois augmenter légèrement l'énergie du cristal, tout comme celle vers les zones riches en fer. De façon générale, les atomes de fer n'ont pas de préférence à diffuser vers un environnement riche en fer. Le tableau II.10 est une illustration de ce phénomène.

Nom_Fich	Atome diffusant	nature des seconds voisins de de départ				Nature des seconds voisins de la lacune				Energie cluster			variations d'énergie	
		5	6	7	8	9	10	13	17	E init	Col	E fin	barrière	Ecart
FenFe2_1016	Fe	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Fe	-62.18	-59.73	-62.12	**2.45**	0.06
FenFe2_980	Fe	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Fe	Fe	Cr	-62.48	-60.05	-62.31	**2.44**	0.18
FenFe2_136	Fe	Fe	Cr	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	-63.77	-61.62	-63.84	**2.16**	**-0.06**
FenFe2_76	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	Fe	Cr	Cr	-63.37	-61.22	-63.49	**2.15**	**-0.12**
Un atome Fe part d'une zone riche en Fe vers une région riche en Cr. La diminution de l'énergie du cristal s'accompagne d'une augmentation des barrières de diffusion.														
FenFe2_48	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	Fe	Fe	-63.73	-61.61	-63.84	**2.12**	**-0.11**
FenFe2_24	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	-63.72	-61.62	-63.89	**2.10**	**-0.18**
FenFe2_4	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	-64.1	-62.01	-64.16	**2.09**	**-0.06**
FenFe2_8	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Cr	Fe	-64.1	-62.02	-64.22	**2.08**	**-0.12**

Tableau II.10 exemples d'évolution d'énergies lors de la diffusion d'un atome de Fe

De haut en bas, nous constatons que les barrières d'énergie d'activation de diffusion fluctuent autour d'une valeur de 2.10eV, dans la majeure partie des cas, il devrait s'en suivre une

augmentation d'énergie du cristal. Toutefois, ceci s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'activation de diffusion (Figure II.35). La tendance peut parfois s'inverser comme le montre la première ligne du tableau II.11. Dans ce dernier cas, la barrière d'énergie d'activation, ainsi que le gradient sont défavorables.

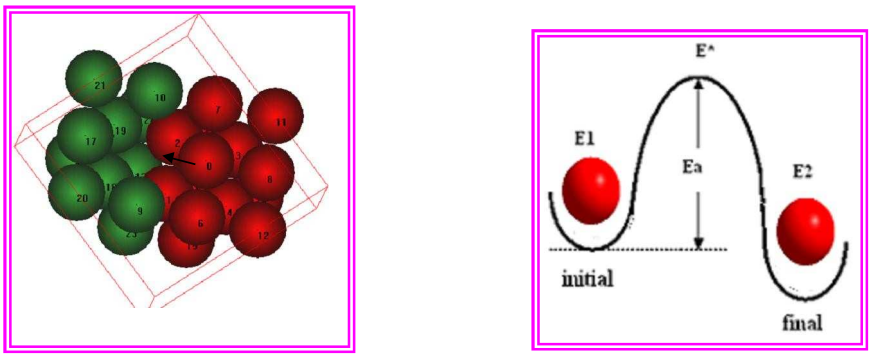


Figure II.35 Diffusion d'un fer d'une région riche en fer vers une région riche en chrome

ΔE=-0.53eV Ed=2.11eV

6.4.4 Piégeage des atomes de fer

Nous avons vu précédemment que l'agglomération des chromes conduisait à une augmentation des barrières d'énergie des atomes concernés. Nos calculs effectués sur le fer ont montré que ces derniers sont aussi influencés par ces agglomérations dès lors qu'ils se trouvent dans un îlot formé. La figure II.36 ci-dessous est un exemple de diffusion du fer dans un environnement riche en chrome.

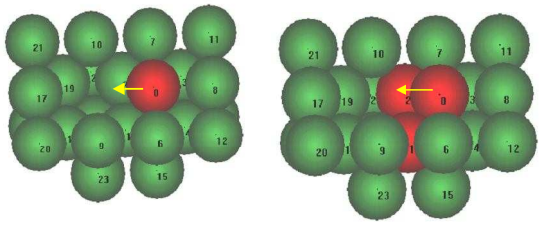


Figure II.36 Atomes de barrage (en rouge en dessous de l'atome diffusant)

En partant de ce modèle, nous avons fait varier la nature des deux atomes situés au barrage (demi-distance). Les résultats sont présentés dans le tableau II.11

Atome diffusant	Atomes au 2ème voisinage	Atomes au 3ème voisinage	Atomes de barrage	Barrière maximale	Barrière minimale
Fe	Fe	Fe	Fe et Fe	2.30	2.06
Fe	Fe	Fe	Cr et Cr	1.62	1.40
Fe	Fe	Fe	Cr et Fe	1.90	1.77
Fe	Cr	Cr	Fe et Fe	2.69	2.45
Fe	Cr	Cr	Cr et Cr	1.93	1.76
Fe	Cr	Cr	Cr et Fe	2.27	2.03

Tableau II.11: Influence de la nature des atomes de barrage sur la diffusion des fers

D'après le tableau II.12 les barrières de diffusion du fer sont maximales lorsque l'environnement est riche en chrome. La barrière de diffusion du fer entouré de chromes(2.69eV) est nettement plus élevée que dans le cas où il serait entouré de fers

(2.03eV). Ainsi, dans certains cas, un fer peut être piégé dans des clusters de chrome. Du point de vue mathématique, il s'agit de diminution des probabilités de diffusion.

Nature 1er voisins	Nature 2ème voisins	Nature 3ème voisins	Energie diffusion(Cr)
Fe	Fe	Fe	2.08eV
Fe	Fe	Fe	2.10eV

Tableau II.12 : Effet de freinage des chromes du troisième voisinage

Nature 1er voisins	Nature 2ème voisins	Nature 3ème voisins	Bridge	Energie diffusion(Cr)
Cr	Cr	Cr	Fe	2.70eV
Cr	Cr	Cr	Cr	2.10eV

Tableau II.13 : Effet de freinage des chromes du second voisinage et premier voisinage

6.5 CONCLUSION

Les analyses ci-dessus ont permis de valider par le calcul, un certain nombre d'observations réalisées au cours des simulations expérimentales[23, 24, 25]. Le comportement des atomes de chromes dans alliage fait actuellement l'objet de beaucoup d'études.

Nous venons par exemple de montrer que la vitesse de diffusion des atomes de chrome augmente dans les environnements riches en fer. Ce résultat valide les hypothèses formulées par des auteurs du domaine de la simulation comme M.Legrand [23], Diawara et *al.*[24], ainsi que des auteurs du domaine de l'expérimentation. C'est le cas de Kirchheim et *al.*[25] .

Toutefois, ces résultats ne suffisent pas encore à donner des conclusions précises sur une simulation 3D avec la MEAM. Dans la suite, nous nous attaquerons donc à la mise en place de la simulation MEAM.

7 PREDICTION DES BARRIERES D'ENERGIE DE DIFFUSION ET EXTRACTION PAR REGRESSION MULTILINEAIRE

Les chapitres précédents ont permis de montrer la faisabilité du calcul des barrières de diffusion en utilisant le potentiel MEAM. Si un tel calcul est nettement plus rapide que les calculs DFT, les temps de calcul s'avèrent encore longs pour des simulations sur des modèles de grande de taille comportant de nombreux processus. Afin de réduire ce temps de calcul, l'usage de la régression multilinéaire est une bonne alternative.

A l'image de ce qui a déjà été fait pour le calcul des énergies d'extraction, nous avons développé une méthodologie pour calculer les barrières de diffusion à l'aide de descripteurs topologiques.

7.1 MODELE ANTERIEUR DE PREDICTION DE L'ENERGIE D'EXTRACTION PAR REGRESSION MULTILINEAIRE UTILISANT DES DESCRIPTEURS TOPOLOGIQUES

Au cours de la thèse de M.Legrand, des études ont été menées afin de trouver un modèle de régression multilinéaire reliant l'énergie d'extraction à différents descripteurs topologiques. Cela revient à trouver les coefficients intervenant dans une relation de type

$$E_{extraction} = B_0 + \sum_{i=1}^{n} B_i X_i$$

Dans cette relation, les Xi représentent les descripteurs envisagés, et les Bi les poids de chaque descripteur. Les descripteurs envisagés sont rassemblés dans le tableau II.14.

descripteur		définition
X1	NbFe	nombre d'atomes de fer
X2	NbCr	nombre d'atomes de chrome
X3	1CF	nombre de couples premiers voisins Fe Cr
X3	1FF	nombre de couples premiers voisins Fe/ Fe
X5	2FF	nombre de couples second voisins Fe/Fe
X6	3FF	nombre de couples troisièmes voisins fer fer
X7	1CC	nombre de couples premiers voisins Cr/Cr
X8	2CC	nombre de couples seconds voisins Cr Cr
X9	3CC	nombre de couples troisièmes voisins Cr Cr
X10	1CF	nombre de couples premiers voisins Cr fer
X11	2CF	nombre de couples seconds voisins Cr fer
X12	3CF	nombre de couples troisièmes voisins Cr fer

Tableau II.14 **Description des paramètres**

Ce modèle qui a donné de bons résultats a été publié par Diawara et *al.*[24]

7.2 EXTENSION DES DESCRIPTEURS PRECEDENTS A LA PREDICTION DES BARRIERES DE DIFFUSION

Le cluster utilisé est le même que celui qui a servi à l'étude des barrières de diffusion locales (chapitre précédent). Le principe consiste à considérer deux types d'environnement : un premier pour l'atome qui diffuse, et l'autre pour la lacune. Pour chaque cas, les même types de descripteurs sont pris en compte. La figure II.37 ci-dessous est une illustration :

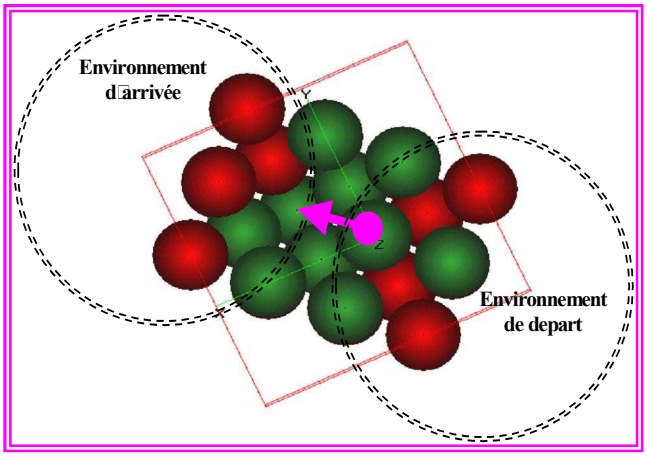


Figure II.37: prise en compte des environnements de départ et arrivée dans le modèle existant

Ce qui conduirait à un modèle de régression de la forme. $E_{diffusion} = B_0 + \sum_{i=1}^{n} B_i X_i + \sum_{i=1}^{n} C_i Y_i$

X_i : descripteurs positions de départ Y_i : descripteurs positions d'arrivée

Afin de valider la pertinence d'une telle approche pour le calcul des barrières de diffusion, des tests ont été effectués sur un échantillon de 8500 configurations. Pour chacune d'elle, nous avons déterminé la barrière de diffusion. La détermination des paramètres de la régression multilinéaire a donné des résultats favorables : 90% des énergies calculées présentent une marge d'erreur inférieure à 3%, pour un coefficient F=6516, et de régression R=0.993. Les résultats sont présentés dans le tableau II.15

marge d'erreur absolue en (%)	Taux de Cluster dans l'intervalle	Fréquence cumulée
0	0.64	0.64
]0 - 1]	35.04	35.7
]1 -2]	31.72	67.4
]2 - 3]	21.88	89.3
]3- 4]	8.50	97.8
]4 -5]	1.87	99.7
]5 -5.8]	0.34	100.0

Tableau II.15: Aperçu des marges d'erreurs obtenues avec les calculs MEAM de barrières de diffusion sur le cluster étendu.

7.3 DETERMINATION DU VOISINAGE OPTIMAL POUR LA DESCRIPTION DE L'ENVIRONNEMENT DES ATOMES DIFFUSANT (CLUSTER DE REFERENCE)

Les tests précédents ont montré la faisabilité de l'utilisation de descripteurs topologiques pour la prédiction de barrières de diffusion. Ces tests ont été effectués avec un environnement limité au 3ème voisinage comme les calculs de M. legrand en DFT. Ce troisième voisinage avait été adopté à la suite de tests (Figure II.38).

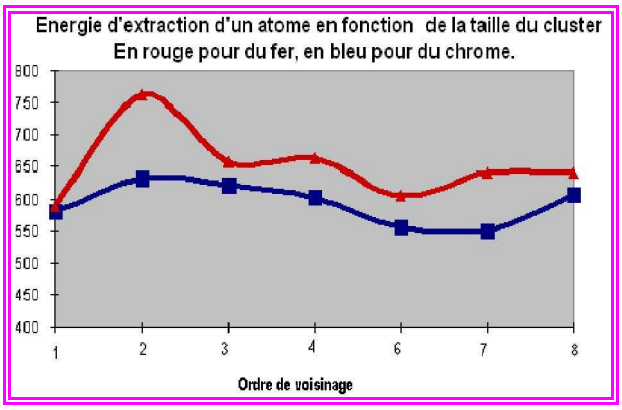


Figure II.38 courbes dans le modèle précédent face (110)

Les résultats avaient montré que l'énergie d'extraction varie avec des oscillations qui s'atténuent à partir du 6ème, 7ème et 8ème voisinage. Le 3ème voisinage avait été retenu comme bon compromis entre temps de calculs et précision.

La question se pose de savoir si cette limitation au 3ème voisinage est toujours valable avec la MEAM. Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'évolution de l'énergie d'extraction et des barrières de diffusion calculées par MEAM en faisant évoluer la limite de voisinage, (du 1er au 10ème voisinage). Les figures II.39 montrent une stabilisation dès le 6ème voisinage.

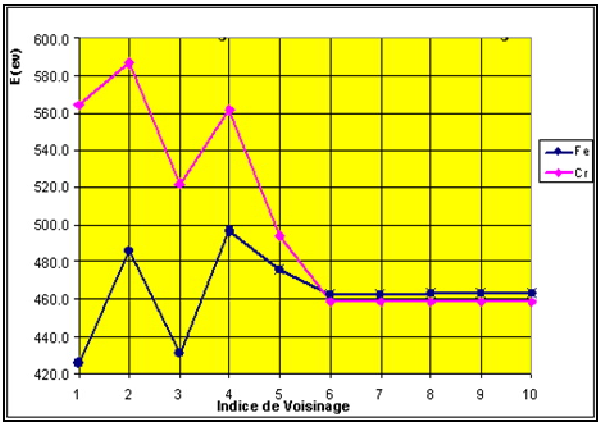


Figure II.39b: énergie d'extraction en fonction du voisinage

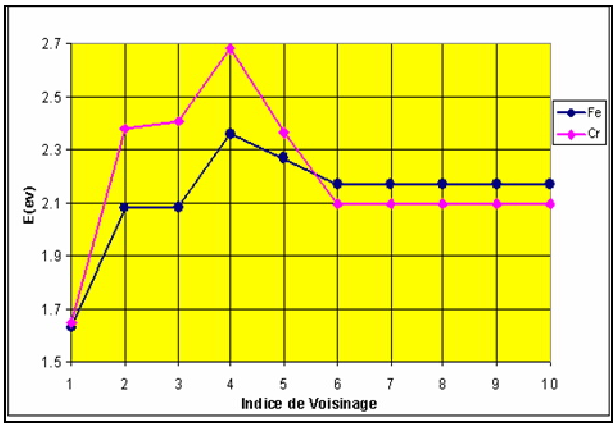


Figure II.39a: barrière de diffusion en fonction du voisinage

Les clusters de référence au 6ème voisinage

Compte tenu des résultats précédents, les clusters utilisés pour les calculs ont été limités au 6ème voisinage. Les figures II.40(*) ci-dessous montrent les clusters correspondant aussi bien pour la face (100) que pour la face (110) qui est celle utilisée pour la simulation de la passivation.

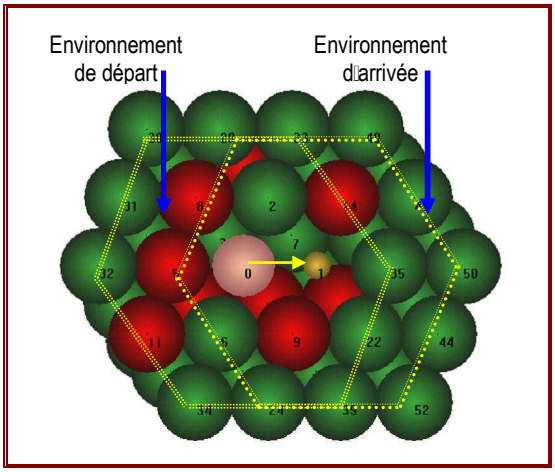


Figure II.40a Diffusion sur la face 110

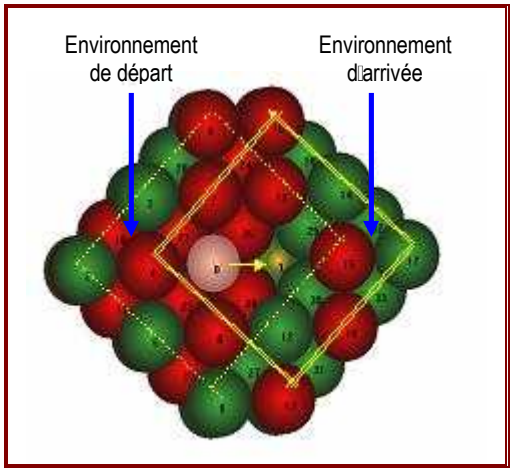


Figure II.40b Diffusion sur la face 100(*)

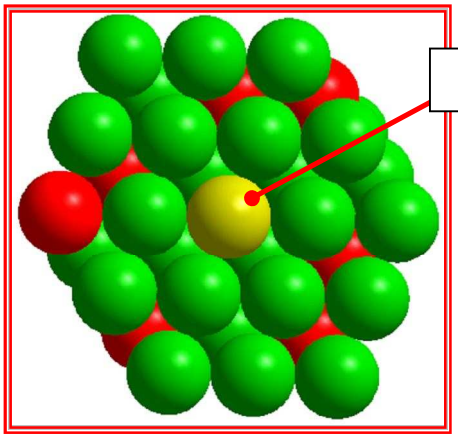
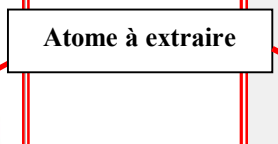


Figure II.40a Extraction face 110



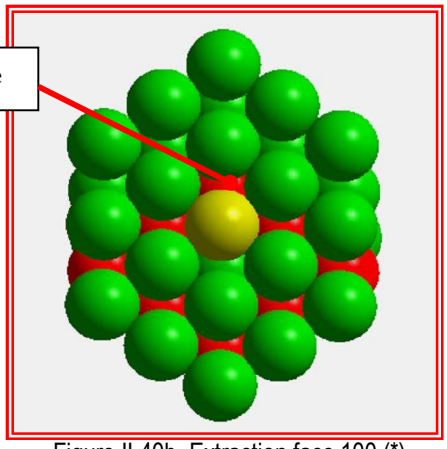


Figure II.40b- Extraction face 100 (*)

(*) Certaines variations de couleur ont pour but de rappeler qu'il s'agit d'un alliage binaire

7.4 METHODOLOGIE POUR LA GENERATION D'ECHANTILLONS (FACE 100)

7.4.1 Subdivision en classes

Afin d'essayer de couvrir au mieux l'espace des configurations, nous avons cherché à mettre au point des classes représentatives des configurations envisageables pour un atome diffusant. Partant de ces classes, des configurations seront engendrées en changeant aléatoirement le type des atomes (Fe ou Cr) pour chaque concentration en Cr. Nous avons crée quatre(4) classes de diffusion: immersion, adsorbé, marche, creux, décrites dans les figures II.41 ci-dessous. Les lacunes sont représentées par des boules en jaune. Comme dit précédemment, les variations de couleur nous rappellent simplement qu'il s'agit d'un alliage binaire.

Fig II-41a-**Immersion**
La seule lacune en surface est celle vers laquelle diffuse l'atome lequel il diffuse

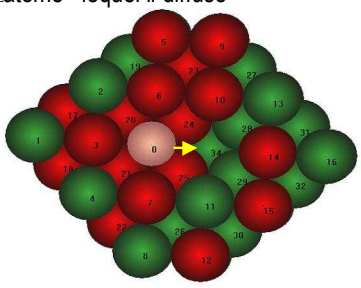


Fig II-41b-**Adsorbé:** L'atome adsorbé en surface diffuse vers la lacune

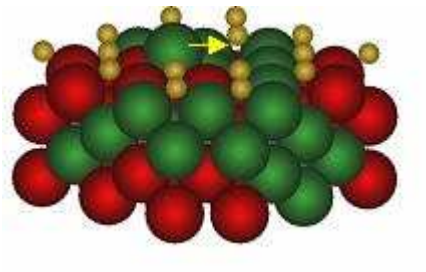
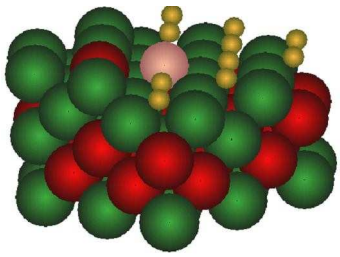


Fig II-41c- **Marche:** Diffusion le long d'une marche



Dans les marches, on distingue trois catégories
Marche arrière : l'atome s'éloigne de la marche
Marche avant : l'atome diffuse vers la marche
Marche bord : l'atome diffuse sur le bord de la marche

Fig II-41d **-Creux** : L'atome est isolé, seuls les bords de surface comportent des atomes

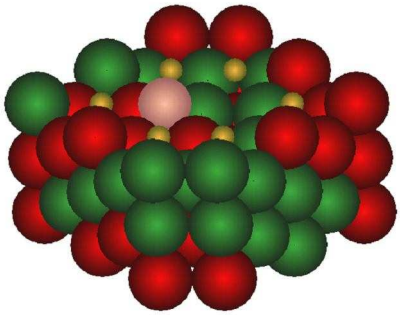


Figure II.41 : classes de diffusion

7.4.2 Génération des échantillons dans une classe : cas de la classe Immersion (Face 100)

7.4.2.1 Logiciel de génération des échantillons

Nous avons mis au point un logiciel capable de générer un échantillon représentatif pour les calculs.

La totalité des concentrations de l'alliage (0 à 100%Cr) doit être représentée à cause des réorganisations et des ségrégations des espèces, qui surviennent lors de l'évolution du système. A cause de ces ségrégations, la concentration locale d'une espèce peut être très faible ou très élevée. Par conséquent, le logiciel passe en revue toutes les positions autorisées. Dans chaque position, il tire un nombre au hasard entre 0 et une valeur maximale. Si ce nombre est pair, on insère un fer, et un chrome dans le cas contraire. Afin de rendre équiprobables les tirages des entités paires et impaires, la plage de tirage a été fixée à 50.000.000 dans notre cas. L'algorithme est décrit ci-dessous :

Algorithme de génération de configurations

Pour *n allant de 1 jusqu'au Nombre de Positions*
Tirage aléatoire d'un nombre entre 0 et la borne supérieure de tirage
type= modulo(n,2)
Si type=0, affecter un Fer
Sinon affecter un Chrome
Temporiser pour l'augmentation du nombre de microsecondes
Fin pour

Le générateur de nombres aléatoires utilise des séries que l'on initialise sur l'horloge interne de la machine. Si l'initialisation était toujours la même, les séquences de "nombres aléatoires" seraient toujours identiques. La temporisation permet alors d'augmenter les plages d'initialisation entre deux séquences. Nous donnons ci-dessous, un exemple de création des échantillons, ceux de la classe Immersion.

7.4.2.2 Génération des échantillons de la classe « immersion »

Les échantillons (tableau II.16) ont été générés en deux étapes : une phase semi-aléatoire partant de configurations prédéfinies, puis par un modèle tout aléatoire.

Phase semi-aléatoire :

On fixe les 6ième voisins en y maintenant des atomes de fer, élément majoritaire dans l'alliage, et on génère 500 configurations imm_6 par un programme de tirage aléatoire, qui effectue un choix équitable sur tous les cas.

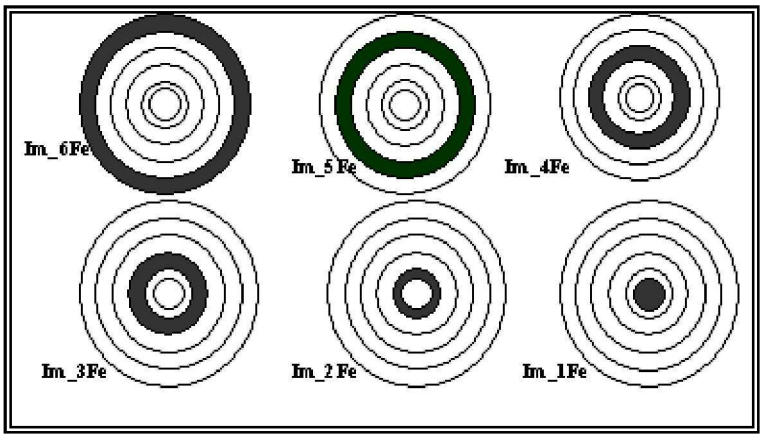
Nous obtenons les échantillons Imm_6Fe. La même chose est effectuée pour les 5ième (Imm_5Fe), 4ième (Imm_4 Fe), 3ième (Imm_3 Fe), seconds (Imm_2 Fe) et premiers voisins (Imm_1 Fe).

Phase aléatoire

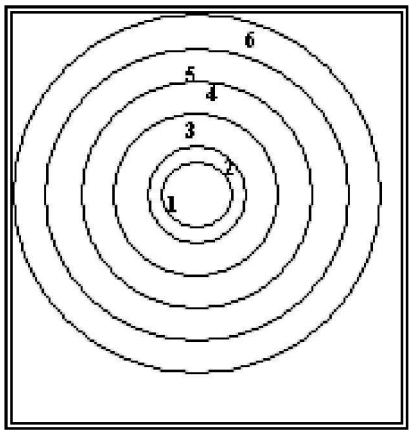
Dans un second temps, on génère 10000 configurations **(les aléa)** par un tirage aléatoire sur toutes les positions. Ce processus nous a permis de réaliser une base de donnée de 12500 fichiers représentatifs de toute la distribution.

Sous-classe	Aléa	Im_6Fe	Im_5Fe	Im_4Fe	Im_3Fe	Im_2Fe	Im_1Fe
Voisinage fixé	Aucun	6	5	4	3	2	1
Nature des atomes au voisinage fixé		Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
Nombre de configuration	10000	500	500	500	500	500	500

Tableau II.16 : composition de l'échantillon immersion



FigureII.42a Configurations de base pour la création de l'échantillon



FigureII.42b All : (Toutes configurations)

Dans la figure II.42 ci-dessus, les zones en noir représentent le voisinage fixé, tandis que les zones en blanc représentent le voisinage à distribuer. Les configurations peuvent être vues comme un hyper espace à 84 axes. Chaque axe correspond à un site dans le cluster.

- **Grandeur des échantillons**

Les configurations étant générées par des logiciels conçus pour l'occasion, la taille des échantillons n'est donc pas un obstacle au temps de calcul. En effet, notre logiciel de calcul et les calculateurs à disposition nous permettent de traiter des matrices de plus de **100.000 lignes.**

On obtient un échantillon de 12500 configurations. Ce nombre paraît grand, mais négligeable sur le nombre total d'échantillons possibles, soit 4,5 x 10^{15}. Il est aussi important de savoir que plus l'échantillon est grand, plus la régression est bonne. Nous avons fixé une plage de 50.000.000 pour accentuer le caractère aléatoire du tirage.

- **Validation du tirage**

Concepts théoriques: Nous rappelons ci-dessous, les allures de courbes théoriques de distribution des échantillons pour une configuration de n atomes.

Supposons que nous partions d'un cluster de n sites atomiques dans lesquels il faut distribuer n(1-x) atomes de fer, x étant la fraction atomique de chrome. D'après la théorie des dénombrements, le nombre de configurations possibles se calcule par une combinaison du nombre d'atomes de chrome nx dans n.

$$N_{Configurations} = C_n^{(n-y)} = \frac{n!}{(n-y)! \times y!}$$

Ent(u): fonction partie entière *y=Ent(nx)*

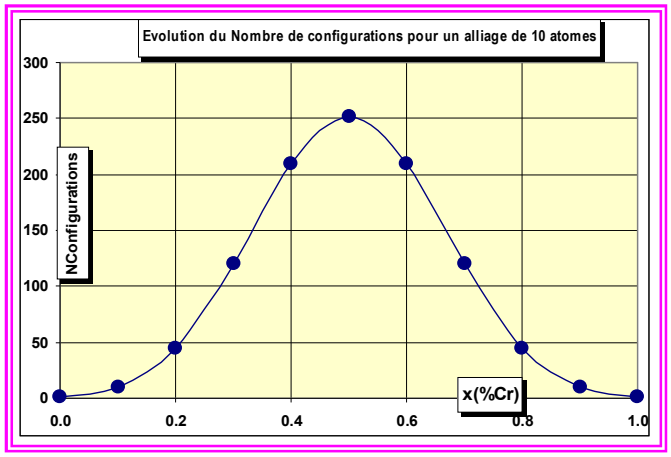
A partir de cette relation, il devient facile de donner une représentation de la courbe. Celle-ci devrait se traduire par une gaussienne (Figure II.43).

Exemple, pour un cluster de 10 atomes (Tableau II.17)

Tableau II.17 : distribution

x(%Cr)	Nombre de Cr	Nombre de configurations
0.0	0	1
0.1	1	10
0.2	2	45
0.3	3	120
0.4	4	210
0.5	5	252
0.6	6	210
0.7	7	120
0.8	8	45
0.9	9	10
1.0	10	1

Figure II.43: Courbe théorique du nombre de configurations en fonction de la fraction de chrome pour 10 atomes



- **Application à notre tirage**

La figure II.44 représente la courbe d'évolution du nombre de configurations tirées en fonction de la concentration de Cr. Presque toutes les compositions ont été atteintes. On peut observer une distribution du nombre d'échantillons obtenu pour chaque pourcentage de chrome. L'échantillon de 12500 Configurations possède donc une distribution conforme aux prévisions théoriques.

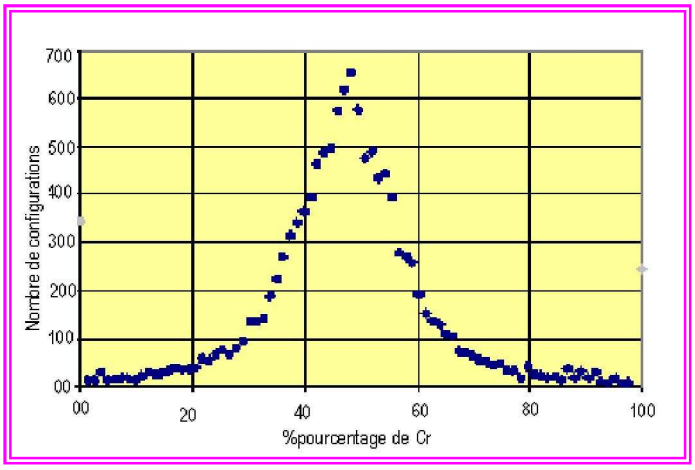


Figure II.44 évolution du nombre d'échantillons par %Cr

7.5 RECHERCHE DE DESCRIPTEURS TOPOLOGIQUES POUR LA DIFFUSION, CAS DE LA CLASSE IMMERSION FACE (100)

7.5.1 Premier choix de descripteurs

Dans une première étape, nous nous sommes limités à la classe « immersion » lors de la recherche de descripteurs.

Nous avons effectué un premier choix de descripteurs, à partir du cluster de référence. Nous sommes partis du choix effectué au paragraphe 7.2. Il s'agit de l'extension des descripteurs utilisés dans le modèle précédent et qui ont donné de bons résultats pour la prédiction des énergies d'extraction. Ces descripteurs sont les suivants.

Côté atome FF_x, FC_x, CCx nombres de paires de liaisons Fe Fe, Fe-Cr, Cr-Cr sur les x voisinages, x allant de 1 à 6. NbFe, NbCr les nombres d'atomes de fer et chrome

Côté lacune Mêmes descripteurs, auxquels on rajoute un tiret bas FF_x_, FC_x_, CCx_, NbFe_, NbCr_ sont les nombres d'atomes de fer et chrome

Les descripteurs sont calculés pour l'environnement de référence de l'atome et de la lacune. L'environnement de référence est celui du cluster d'extraction : l'atome entouré de ses voisins, et jusqu'au 6ème voisinage (Figure II.45).

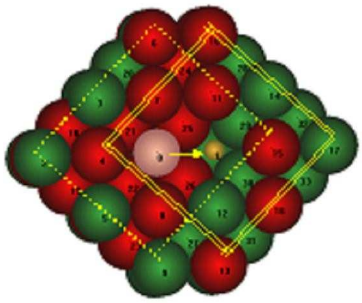


Figure II.45 : Les demi-clusters

Le losange de gauche est l'environnement de référence pour le calcul des descripteurs de l'atome, et à droite, pour les descripteurs la lacune.

Sur **12500** échantillons calculs, les résultats ne sont pas assez satisfaisants. En effet, les marges d'erreur vont de 0 à 50%. Le plus marquant est que seulement plus de 30% des échantillons sont au-dessous de la marge de 5%, et 65% en dessous de la marge de 10%. Les résultats obtenus **(R^2=0.67 F=182.61)** montrent que la régression est mauvaise. Ceci nous a conduit à chercher une amélioration du choix de descripteurs.

7.5.2 -Second choix de descripteurs

Aux descripteurs précédents, on rajoute les nombres de fer, chrome du premier au sixième voisinage : Fex, Crx, x allant de 1 à 6. Ce qui fait un total de 64 descripteurs**.**

Nous reprenons l'échantillon de base qui a été généré précédemment. Sur 12500 échantillons calculés, les marges d'erreur vont de 0 à 20%, ce qui représente déjà une grande amélioration, car elles étaient de 50% dans le cas précédent. Les paramètres de la régression sont **R^2=0.79, F=341.55**.

Néanmoins, le coefficient de Fischer reste faible. 67% des échantillons étaient en dessous de la marge de 5% et 93% en dessous de la marge de 10%1. Cette amélioration nous a conduit à effectuer un troisième choix de descripteurs.

7.5.3 Troisième choix de descripteurs: nombre d'atomes situés à la demi-distance

Nous avons introduit des descripteurs qui caractérisent l'influence des atomes au voisinage. On notera Fb[n], et Cb[n], respectivement, le nombre d'atomes de Fe et de Cr au nième voisinage de la demi-distance. Dans un premier temps, nous avons pris n=10. :

Nous obtenons donc un total de 84 descripteurs. Après relance des calculs, les paramètres ont augmenté fortement. Nous obtenons **R^2=0.99 F=21511.84**
100% des échantillons donnent une valeur calculée en dessous de 4% et la valeur maximale d'erreur obtenue est de 3%. Ci-dessous, nous donnons en exemple, une liste de quelques clusters avec la marge d'erreur correspondante (Tableau II.18)

Identifiant cluster	Barrière MEAM	Barrière Régression	Ecart	Ecart(%)
All-4923	1.59	1.59	0.00	0.0
Imm_4Fe-262	1.58	1.57	0.01	0.5
Imm_1Fe-486	2.29	2.28	0.01	0.6
All-5554	1.56	1.55	0.01	0.7
All-6077	2.26	2.24	0.02	0.8
All-4301	2.20	2.18	0.02	0.9
Imm_2Fe-196	1.45	1.44	0.02	1.0
All-3939	1.81	1.83	-0.02	1.1
All-1557	2.34	2.31	0.03	1.2
All-5192	1.49	1.47	0.02	1.3
Imm_2Fe-433	1.80	1.82	-0.02	1.3
Imm_3Fe-194	1.79	1.81	-0.02	1.3
Imm_4Fe-312	1.49	1.47	0.02	1.3
All-1853	1.87	1.90	-0.03	1.4
All-2762	2.39	2.36	0.04	1.5
All-2558	1.60	1.58	0.03	1.6
All-1046	1.83	1.86	-0.03	1.7
All-2364	1.84	1.87	-0.03	1.8

Tableau II.18 : exemple de quelques Clusters utilisés dans le calcul

Ce modèle, composé de 84 descripteurs s'avère excellent. Les valeurs des paramètres de la régression sont présentées ci-dessous

Valeur des poids du modèle de régression pour la diffusion du fer

Eo=13.51

Côté atome

NbFe=-0.13	NbCr =-0.21			
NF1 =-1.11	NC1 =-1.91	FC1 =-0.01	FF1 =0.01	FC1 =-0.01
NF2 =-0.91	NC2 =1.41	FC2 =0.02	FF2 =0.02	CC2 =0.02
NF3 =-0.91	NC3 =1.45	FC3 =0.05	FF3 =0.06	CC3 =0.04
NF4 =-0.76	NC4 =-0.75	FC4 =-0.01	FF4 =-0.02	CC4 =0.01
NF5=2.32	NC5 =2.39	FC5 =-0.29	FF5 =-0.28	CC5 =-0.30
NF6 =-1.20	NC6 =-1.08	FC6 =-0.44	FF6 =-0.43	CC6 =-0.44

Col

NFb1=2.34	NCb1 =3.40	NFb2 =0.02	NCb2 =-4.53
NFb3 =-1.35	NCb3 =-0.62	NFb4 =-0.09	NCb4 =-2.39
NFb5 =1.54	NCb5 =1.56	NFb6 =0.93	NCb6 =-1.35
NFb7 =1.40	NCb7 =1.40	NFb8 =-1.16	NCb8 =-1.16
NFb9 =0.89	NFb9 =0.89	NFb10 =0.54	NCb10 =0.54

Côté Lacune

NbFe =-1.23	NbCr =2.57			
NF1 =0.84	NC1 =-0.60	FC1 =-0.02	FF1 =-0.02	CC1 =-0.02
NF2 =1.58	NC2 =3.15	FC2 =0.20	FF2=-0.04	CC2 =0.45
NF3 =0.18	NC3 =1.75	FC3 =-0.01	FF3 =0.01	CC3 =-0.03
NF4 =0.73	NC4 =0.91	FC4 =0.04	FF4 =-0.02	CC4 =0.11
NF5 =1.34	NC5 =0.70	FC5 =-0.47	FF5 =-0.41	CC5 =-0.52
NF6 =0.93	NC6 =2.58	FC6 =0.27	FF6 =0.05	CC6 =0.49

Par ailleurs, on constate au travers de l'histogramme de distributions que l'essentiel des barrières d'énergie des différentes configurations tourne autour de trois(3) pôles d'attraction, comme l'indique la figure II.46 ci-dessous. Si on pouvait déterminer l'appartenance d'un cluster à l'un des ces trois groupes, on pourrait envisager d'utiliser des classes de diffusion avec une valeur moyenne d'énergie d'activation pour chaque classe. Cet aspect pourrait être examiné dans la suite de ce travail de thèse.

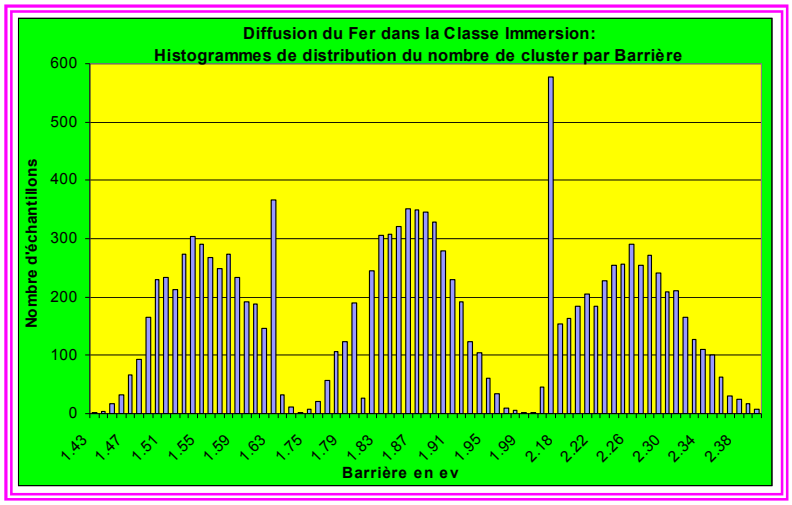


Figure II.46 : Histogramme de distribution du nombre de cluster par barrière

7.6 REGRESSION AVEC PRISE EN COMPTE D'AUTRES CLASSES

7.6.1-Génération des échantillons

Les configurations « immersion » concernent les surfaces qui ne comportent qu'une seule lacune au premier voisinage de l'atome. Nous allons maintenant étendre l'étude aux autres classes. Pour cela, nous conservons la base d'échantillons précédents de 12500 configurations. Nous créons les échantillons des classes lacunaires en arrachant les atomes de surface dont les positions ne figurent pas dans la classe.

7.6.2-Résultats de la régression

Nous avons réalisé un mélange des classes, de façon à obtenir 28000 échantillons au total. Comme l'indique le (Tableau II.19), le mélange de toutes les classes confondues a rabaissé les paramètres (R, F) de la régression.

L'erreur maximale est de 11.5% avec 97.4% des clusters en dessous de la marge de 5%, et 99% des clusters en dessous de la marge de 10%.

Classe	R.	F	Taux d'échantillons compris dans la marge d'erreur			Remarque sur la régression
			[0-5]	]5-10]	]10 ->	
Immersion	0.9989	21511	100	0	0	Très bonne
Adsorption	0.9969	9483	100	0	0	
Creux	0.9972	11135	100	0	0	Le paramètre fixe est nul
Marche	0.9949	5466	98.7	1.3	0	Erreur maximale : 6.6%
Mélange de classes	0.9931	41500	97.48	2.85	0.75	Erreur maximale : 11.5%

Tableau II.19 : résultats de la régression pour les autres classes

Pour améliorer les résultats précédents, on peut envisager d'augmenter le nombre de classes pour mieux couvrir l'espace des configutations. Cela demanderait un examen long et fastidieux des différents environnements. Nous avons envisagé d'autres méthodes. Par exemple, nous avons songé à rajouter des descripteurs de surface, permettant de prendre en compte le taux de lacunes. Cette idée n'a pas été retenue car nous avons déjà un nombre élevé de descripteurs. Ci-dessous, nous présentons comment ce problème a été résolu.
La solution que nous avons retenue est de compléter les classes précédentes avec des configurations obtenues par un parcours systématique des différentes possibilités pour créer des lacunes à la surface.

7.6.3-Génération d'un échantillon généralisé pour les surfaces lacunaires

La solution retenue est la suivante: Le nombre de configurations possibles atome-lacune, (l'atome diffusant et la lacune d'arrivée ne sont pas pris en compte) est de 2^{16}=65536.

(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Tableau II.20 : Tableau des sites de surface

La création d'une configuration atomique de 16 positions, équivaut au nombre de manières nécessaires pour remplir un tableau de 16 positions avec des valeurs 0 ou 1 (Tableau II.20), 1 étant un atome et 0 une lacune. Nous avons transformé le problème en un cas d'analyse combinatoire, qui consiste à trouver l'ensemble de combinaisons de bit 0,1 possibles sur un tableau de 2 octets. Pour commencer, nous allons donner une illustration avec un cluster de 3 sites sur lequel on distribue b éléments d'un système {atome, lacune} (b=2) ou {Fe, Cr, La}

Tableau II.20 :
Exemple de génération de configurations pour système à 2 puis 3éléments
N est le numéro de la configuration

configurations d'un Sytème à 2 éléments		
1:Atome	0: La	N
000		0
001		1
010		2
011		3
100		4
101		5
110		6
111		7

configurations d'un Sytème à 3 éléments		
2: Fe	1:Cr	0: La
000	100	200
001	101	201
002	102	202
010	110	210
011	111	211
012	112	212
020	120	220
021	121	221
022	122	222

Dans les tableaux ci-dessus, **n** est le numéro d'ordre de la configuration. Pour un système à **b** éléments et Ns sites, il y a **NMaxconf=b^{Ns}** configurations possibles.
En observant chacun des tableaux, il est facile de remarquer que **les combinaisons donnant une configuration correspondent à la valeur binaire du numéro d'apparition de la configuration** dans la boucle si elle avait été utilisée. A titre d'exemple, pour n=4, la configuration **100** peut être retrouvée par la conversion décimal-binaire suivante:

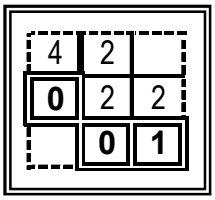


Tableau II.21 : conversion décimal binaire du chiffre 4

Si nous considérons une configuration **n** parmi les **Nmaxconf d'un cluster** de **Nsites** (nombre de sites), nous pouvons connaître le type d'élément dans un site s en parcourant les Nsites comme suit :

$$s = 0 \rightarrow Indice\ (n,0) = \text{modulo}\ [Ent\ (\frac{n}{2^0}), 2]$$

$$s = 1 \rightarrow Indice\ (n,1) = \text{modulo}\ [Ent\ (\frac{n}{2^1}), 2]$$

$$s = 2 \rightarrow Indice\ (n,2) = \text{modulo}\ [Ent\ (\frac{n}{2^2}), 2]$$

$$\vdots$$

$$\rightarrow Indice\ (n,s) = \text{modulo}\ [Ent\ (\frac{n}{2^s}), 2]$$

s est l'indice du site, **n** le numéro de la configuration, **Ent(u)** la fonction partie entière. indice renvoie les valeurs 0 (lacune) ou 1(atome).
Une autre possibilité est de réaliser le produit logique :

$$indice\,(n,s) = n_{binaire} \otimes s_{binaire}$$

n étant le numéro d'apparition d'une configuration sur les **NMaxconf** possibles, Il est donc possible de les parcourir avec un pas adapté. Un pas unitaire conduirait à des configurations voisines, qui ne diffèrent parfois que par un simple ordre d'apparition. Nous avons choisi un pas de 4 (n croissant par pas de 4) afin de réduire les configurations équivalentes. L'algorithme suivant a été utilisé

Algorithme de Génération des configurations lacunaires

Pour *n allant de 0 à* Nmaxconf-1*(Par pas de 4)*
Tirer une configuration dans la classe immersion
Pour *s allant de 0 à Nsites-1*

$$\text{Indice(n, } s) = \text{Modulo}\left(Ent\,(\frac{n}{b^s}), b\right)$$

si indice(N,s)=0 mettre une lacune sur le site
fin pour
fin pour

Nous avons, à partir de l'échantillon de base de la classe immersion, généré près de 17000 «surfaces lacunaires alea», dont le taux de lacunes variait de 1 à 99%. Nous partons toujours de la classe immersion car celle-ci a été validée comme représentative lors de nos analyses. Un échantillon est tiré, ensuite on distribue les lacunes selon l'algorithme ci-dessus. Les paramètres obtenus (R^2=0.9922 F=14500.80) indiquent que la régression est bonne. Sur 17000 Configurations, L'erreur maximale est de 2.6%, l'erreur moyenne est de 1%

7.7 UTILISATION DES RESULTATS ET ANALYSES PRECEDENTES POUR LA REALISATION DE DESCRIPTEURS GENERALISES A L'ENSEMBLE DES CONFIGURATIONS

7.7.1-Paramètres de la régression pour la diffusion du fer, face (100)

A partir de l'échantillon obtenu dans l'algorithme précédent, nous avons réalisé par mélange avec la classe « immersion », une base de 28500 individus représentative de tout l'ensemble. Comparé à la régression précédente, le coefficient R reste le même, par contre le coefficient de Fischer a augmenté. Nous passons de F=34469.80 à F=41483. Bien que l'erreur maximale soit de 11%, nous avons toujours une erreur moyenne de 1.5%. Seuls 2.5% d'individus ont une erreur au-dessus de 5%, 0.04% au-dessus de 10% (voir exemple, Tableau II.22). Les coefficients de la droite de régression sont présentés ci-après

Eo =-2.33

Côté atome				
NbFe =0.57	NbCr =1.064			
NF1 =2.262	NC1 =3.973	FC1 =0.018	FF1 =0.018	CC1 =0.018
NF2 =1.418	NC2 =1.740	FC2 =-0.004	FF2 =-0.002	CC2 =-0.006
NF3 =1.638	NC3 =1.953	FC3 = 0.000	FF3 = 0.000	CC3 = 0.001
NF4 =-0.163	NC4 =-0.673	FC4 =-0.106	FF4 =-0.108	CC4=-0.104
NF5 =2.627	NC5 =2.114	FC5 =-0.588	FF5 =-0.588	CC5 =-0.588
NF6 =2.123	NC6 =1.622	FC6 = 0.002	FF6 =-0.005	CC6=0.001

Col			
NFb1 =-0.595	NCb1 =-5.454	NFb2 =1.709	NCb2 =0.080
NFb3 =1.019	NCb3 =-1.230	NFb4 =1.792	NCb4 =0.968
NFb5 =3.263	NCb5 =3.265	NFb6 =-0.036	NCb6 =-0.860
NFb7 =-1.731	NCb7 = -1.728	NFb8 =0.007	NCb8 =-0.003
NFb9 =- 1.916	NCb9 =-1.915	NFb10 =-1.203	NCb10 =-1.203

Côté Lacune				
NbFe_ =-0.419	NbCr_ =-0.782			
NF1=-3.364	NC1=-0.714	FC1= 0.096	FF1= 0.096	CC1= 0.095
NF2=-2.241	NC2=-1.037	FC2=0.004	FF2= 0.004	CC2= 0.005
NF3=-0.394	NC3= 0.805	FC3=0.000	FF3= 0.001	CC3=-0.001
NF4=-0.035	NC4=0.336	FC4=0.050	FF4= 0.051	CC4= 0.050
NF5=4.986	NC5=5.360	FC5=-0.131	FF5= -0.132	CC5= -0.130
NF6= 0.346	NC6 = 0.716	FC6= 0.004	FF6= -0.003	CC6=- 0.004

Tableau II.22 : exemples de prédictions sur la face 100, diffusion du fer

identifiant cluster	Valeur calculée	Valeur prédite	Erreur(%)
S30772_All-4872	2.11	2.11	0.00
S9296_Imm_2Fe-114	2.04	2.04	0.10
S18068_All-8048	2.10	2.10	0.20
S51744_Aleas_All-415	1.84	1.84	0.30
S41640_All-2155	1.96	1.97	0.40
S12248_All-9503	1.92	1.91	0.50
S22088_All-7043	1.85	1.84	0.60
S53732_Aleas_All-1301	1.76	1.75	0.70
S3612_Imm_5Fe-82	2.11	2.09	0.80
S23988_All-6568	2.14	2.12	0.90
S8088_Imm_2Fe-416	1.84	1.86	1.00

7.7.2 Paramètres de la régression pour la diffusion du chrome, face (100)

Les calculs précédents ont été effectués dans le cas de la diffusion du fer. Nous avons ensuite effectué les mêmes calculs pour la diffusion des atomes de chrome. Après avoir obtenu les paramètres (R^2=0.9913, F=11264), nous avons supprimé les couples FC3 FF3 CC3 FC6 FF6 CC6. Ce qui donne (R^2=0.991, F=12186.44). Les coefficients de la droite de régression sont présentés ci-dessous :

Eo=3.289

Côté atome

NbFe=-0.117 NbCr=0.254

NF1=-0.038	NC1=0.246	FC1=-0.001	FF1=-0.001	CC1=-0.002
NF2=-0.394	NC2=-0.473	FC2=-0.004	FF2=-0.002	CC2=-0.007
NF3=0.581	NC3=0.477	NF4=0.096	NC4=-0.269	FC4=0.027
FF4=0.026	CC4=0.027	NF5=0.009	NC5=-0.357	FC5=-0.072
FF5=-0.072	CC5=-0.071	NF6=0.282	NC6=-0.089	

Col

NFB1=1.522	NCB1=0.033	NFB2=0.248	NCB2=-0.226	NFB3=0.23
NCB3=-0.384	NFB4=0.809	NCB4=0.556	NFB5=-0.820	NCB5=-0.825
NFB6=-0.542	NCB6=-0.798	NFB7=0.059	NCB7=0.062	NFB8=0.004
NCB8=0.003	NFB9=0.017	NCB9=0.017	NFB10=-0.013	NCB10=-0.013

Lacune

NbFe=-0.048 NbCr=-0.001

NF1=-1.365	NC1=-0.752	FC1=-0.014	FF1=-0.012	CC1=-0.015
NF2=-0.558	NC2=-0.340	FC2=0.004	FF2=0.005	CC2=0.004
NF3=0.66	NC3=0.881	NF4=0.021	NC4=-0.022	FC4=0.006
FF4=0.006	CC4=0.006	NF5=-0.155	NC5=-0.193	FC5=-0.044
FF5=-0.045	CC5=-0.043	NF6=0.246	NC6=0.202	

7.8 EXTENSION A LA PREDICTION DES BARRIERES DE DIFFUSION EN VOLUME, FACE (100)

La prédiction des barrières de diffusion en volume présente moins d'obstacles car le taux de lacunes est faible. Nous avons utilisé le cluster de référence auquel on rajoute une couche de lacunes, par une opération de symétrie plane des atomes en dessous du plan de diffusion.

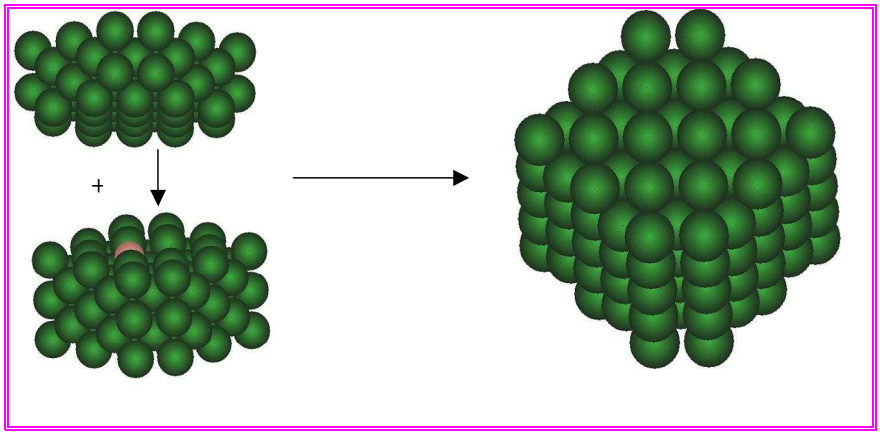


Figure II.47: Le cluster de référence en volume

- **Exemple d'application à la diffusion du fer**

Avec ces même descripteurs et sur la base de l'échantillon Immersion de 12500 configurations de surface converties en configurations de volume, nous obtenons une erreur maximale de 2.8%, une erreur moyenne de 1.01%, un coefficient de régression **R=0.9672** et un coefficient de Fischer **F=2156.76**.

Bien que les paramètres de la régression soient moins bons que les précédents, l'erreur maximale et l'erreur moyenne nous permettent de considérer que la régression est acceptable. Nous avons présenté uniquement les résultats pour le Fe, tout en rappelant que le principe de détermination des paramètres pour la diffusion du Cr est le même.

7.9 EXTENSION A LA PREDICTION DES ENERGIES D'EXTRACTION

La prédiction des énergies d'extraction par la MEAM sur la face 100 s'est effectuée sans difficulté. Nous sommes partis des outils précédemment mentionnés. Les descripteurs topologiques dans le cas de la diffusion sont classés en trois groupes : atome de départ, lacune et milieu. Dans le cas de l'extraction, les descripteurs de l'atome, jusqu'au 6ème voisinage sont suffisants. Le modèle mathématique s'écrit donc.

$$Y(x1, x2, \ldots xn) = B_0 + \sum_{i=0}^{n} B_i X_i$$

Ce qui donne un total de 32 descripteurs

NbFe NbCr NFx, NCx, FCx, FFx, CCx x étant un indice de voisinage compris entre 1 et 6. Dans un but de simplification, nous avons limité la description analytique de la mise en place de la régression au cas de la diffusion précédemment abordé.

7.10 APPLICATION A LA FACE (110) (Tableau II.23)

Energies d'extraction : Au vu des résultats positifs des travaux sur la face (100), nous avons appliqué la même modèle de régression à la face (110). à partir d'un échantillon de 50.000 configurations, la prédiction des énergies d'extraction pour la face (110) avec les mêmes descripteurs donne des résultats acceptables **R^2=0.9876 F=19796.33** (Tableau II.23)

Les descripteurs topologiques sont présentés dans le tableau ci-dessous. Ce modèle de prédiction des énergies d'extraction face (110) a été plus tard intégré dans le logiciel.

Xi	Fe	Cr
Eo	0.39537274	-8.22167294
Nb_Fe	0.09042094	6.24758008
Nb_Cr	0.09980564	7.61928455
NF1	0.51335021	-5.55136687
NC1	0.47874089	-6.90293663
FC1	-0.01377011	-0.00985923
FF1	-0.01095174	-0.00703858
CC1	-0.01646578	-0.01255778
NF2	0.42901337	-5.66578936
NC2	0.40555977	-7.02312179
FC2	-0.00927727	-0.00657569
FF2	-0.00956214	-0.00634259
CC2	-0.00931897	-0.00702902
NF3	0.11435327	-5.99491312
NC3	0.10146481	-7.36916241
FC3	-0.0019949	-0.00587385
FF3	-0.00439104	-0.00827204

Xi	Fe	Cr
CC3	0.00035454	-0.0035902
NF4	0.05636376	-6.05089051
NC4	0.05396641	-7.41384695
FC4	-0.00097964	-0.00535773
FF4	-0.00193766	-0.00641569
CC4	-0.00008043	-0.00435658
NF5	-0.0147808	-6.10036014
NC5	-0.01341604	-7.46157987
FC5	-0.00434362	-0.01098385
FF5	-0.00187906	-0.00843905
CC5	-0.00655429	-0.0132333
NF6	-0.02481745	-6.13280529
NC6	-0.01642967	-7.48575185
FC6	-0.0019793	-0.0050991
FF6	-0.0015809	-0.00499177
CC6	-0.00285201	-0.00568714

Tableau II.23 : Coefficients de l'équation de régression pour les énergies d'extraction sur la face 110

Energies d'activation de diffusion : Pour la diffusion, la prédiction a été moins précise. En effet, le taux d'erreur maximal avoisinait 15%, alors que sur la face (100), il est inférieur à 2%. Le problème provient non pas de la méthode, mais de limites de la précision. Les barrières de diffusion sur la face (110), dans certains cas, prennent des valeurs négligeables. Ce qui réduisait la précision lors de la détermination des descripteurs. Les paramètres de régression, dans le cas du chrome, donnent en moyenne : R^2=0.84 F=1198.8

7.11 CONCLUSION

La prédiction des énergies d'activation en fonction de la topologie des cristaux est, comme nous l'avons vu, possible. Si cette prédiction est plus simple dans le cas des métaux purs, elle s'avère plus complexe dans le cas des alliages, car l'espace des configurations est inaccessible dans sa totalité. L'essentiel réside donc au niveau du choix des descripteurs. Afin de choisir les bons descripteurs, l'observation et la connaissance parfaite du cristal dans ses états énergétiques sont indispensables. Le cas actuel est une illustration : le rajout des descripteurs de la demi-distance nécessite de savoir à l'avance que le col d'énergie se situe aux environs de la demi-distance entre les sites de départ et d'arrivée.

8 INTEGRATION DES CALCULS DE DIFFUSION ET EXTRACTION PAR MEAM

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit une méthodologie pour calculer les énergies d'extraction et de diffusion à l'aide de la MEAM. Nous avons intégré ce mode de calcul dans le logiciel écrit par M. Legrand dans lequel les énergies d'extraction provenaient d'une régression linéaire utilisant des calculs quantiques, les probabilités de diffusion étant fixées de façon empirique. Nous décrivons ici les étapes de cette intégration et les principaux résultats obtenus.

8.1 TAILLE MINIMALE DES MODELES UTILISES POUR LES TESTS

Lors de l'intégration, nous avons procédé à des tests après chaque changement de méthode, ceci afin de nous assurer de la validité des modifications effectuées. Afin de limiter le temps nécessaire pour ces tests, nous avons recherché la taille minimale du modèle compatible avec des résultats valides. Pour cela, nous avons pris comme critère, l'allure de la courbe de passivation et testé deux tailles de modèles 10x10x10 et 25x25x25 Å.

Les courbes ont été réalisées à l'aide de l'ancienne version du logiciel présenté en annexe 3.1. Les résultats obtenus (Figure II.48) montrent que le modèle 10x10x10 est trop petit, la passivation présentant des oscillations nombreuses et de grande amplitude. Nous avons donc retenu le modèle 25x25x25Å pour les tests.

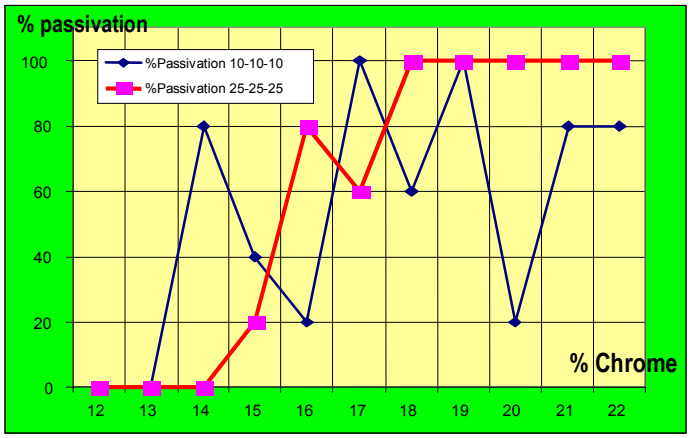


Figure II.48: Evolution des taux de passivation pour modèles 10x10x10 et 25x25x25

8.2 IMPLEMENTATION DE LA SIMULATION AVEC CALCUL DE PROBABILITES PAR MEAM

En nous mettant dans les conditions de l'ancien logiciel, nous avons réalisé différentes courbes comparatives, sur l'évolution de la courbe de passivation. Deux cas de simulation ont été étudiés :

- Probabilités de dissolution par méthode quantique et de diffusion par MEAM
- Probabilités de dissolution et de diffusion par MEAM

8.2.1 Calage des bornes de l'espace des probabilités

La conversion des énergies d'extraction en probabilités s'effectue selon la loi de Boltzman : $P_i = A \times e^{-E_i/kT}$. Pi est la probabilité de dissolution associée à l'énergie Ei. A et k sont des constantes. A température constante, kT est remplacé par K.
La constante K est déterminée comme suit : Si nous considérons le cristal en évolution, Emax et Emin sont les énergies maximale et minimale d'extraction connues. Les probabilités de dissolution dans ces conditions extrêmes s'écriront.

- Pmin=Aexp(-Emax//K)
- Pmax=Aexp(-Emin/K)

Donc K=(Emin-Emax)/Ln(Pmin/Pmax) et A=Pmin.exp(Emax/K)
C'est à partir de ces relations que la probabilité de dissolution d'un atome est déterminée.

Nous avons effectué plusieurs tests sur les bornes à considérer. Certaines valeurs ont conduit à des résultats aberrants, tels qu'une passivation de 100% quel que soit le taux de Cr. Des résultats satisfaisants (peu d'oscillation, transition aux alentours de 17%) ont été obtenus pour deux valeurs de Pmin:0.4 et 0.5 (voir Figure II.49)

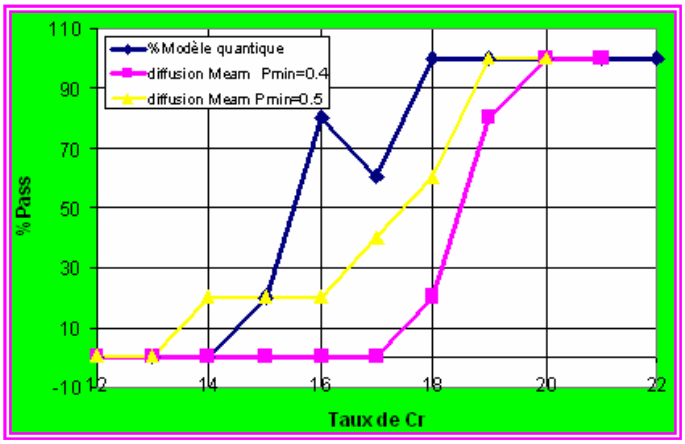


Figure II.49 Influence des bornes de l'espace de probabilités sur la courbe de passivation

Pour une valeur Pmin de 0.4, la courbe de passivation présente une zone de transition nettement rallongée, avec un plateau entre 14 et 16. Par contre, la courbe de passivation obtenue pour un Pmin de 0.5 présente une zone de transition plus étroite et une allure plus proche des courbes issues du précédent modèle[23,24]. Dans la suite de nos tests, la valeur de 0.5 a été adoptée pour la réalisation des courbes de passivation.

8.2.2 Simulation avec calcul de probabilités de dissolution par méthode quantique, probabilités de diffusion par MEAM

Nous avons introduit le calcul des barrières de diffusion par calcul direct des énergies des états initial, final et de transition. La formule utilisée pour l'évaluation de la barrière tient compte de l'état final. Ainsi, les transitions qui diminuent l'énergie du système sont systématiquement réalisées. Si par contre une transition augmente l'énergie du cristal, elle est soumise à un tirage probabiliste. Sa probabilité de transition calculée à partir de la barrière d'énergie, est comparée à un nombre aléatoire tiré entre 0 et 1. L'événement est réalisé si la valeur de ce nombre est la plus élevée.

La figure II.50 montre un parallélisme entre les deux modèles. En effet, la largeur de la zone de transition est identique, ainsi que les oscillations à 17%. Notons toutefois que le calcul des probabilités de diffusion se fait par la méthode quantique. Dans le but d'uniformiser les calculs dans le logiciel, les calculs de probabilité de dissolution par méthode quantique ont été remplacés par la méthode MEAM.

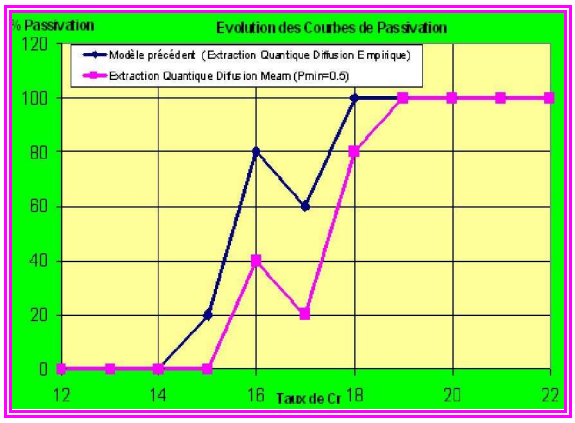


Figure II.50 Influence des bornes de l'espace de probabilités sur la courbe de passivation

8.2.3 Simulation avec calcul de Probabilités de dissolution et diffusion par MEAM

Nous avons vu dans la première partie qu'il était possible d'effectuer un calcul d'énergie d'extraction par la MEAM et un modèle de régression linéaire à base de calculs MEAM. Le remplacement du code de prédiction à base de calculs quantiques a été effectué au profit des calculs par la MEAM. Dans les mêmes conditions aux limites de l'espace des probabilités, la courbe de passivation obtenue est présentée dans la figure II.51 ci-dessous.

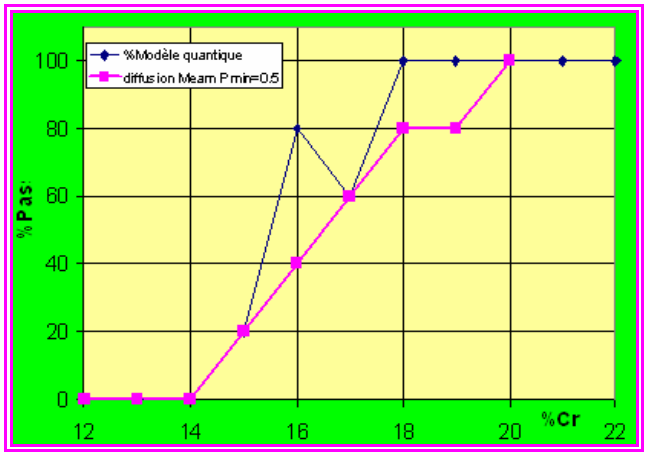


Figure II.51 Simulation avec diffusion et dissolution MEAM, pour une mêmes borne Pmin=0.5

La courbe de passivation obtenue montre une zone de transition linéaire. Les allures linéaires de la zone de transition sont dues au paramétrage des bornes de l'espace des probabilités. Le redressement de la courbe nécessite d'autres calages du paramètre Pmin.

Nous constatons donc que les allures de la courbe de passivation restent fortement dépendantes du choix des bornes de l'espace probabiliste. Cette dépendance est fortement gênante dans la mesure où certaines modifications de base (méthode de calcul d'énergie par exemple) sont susceptibles de donner des résultats pas toujours cohérents avec l'existant. Une faible probabilité minimale conduit à des zones de transitions plus étroites, et un décalage plus éloigné du seuil de passivation. A l'inverse, une zone probabilité de transition élevée conduit à une zone de transition plus large et un seuil de passivation plus rapproché

8.3 COMPARAISON DES PROBABILITES DE DIFFUSIONS CALCULEES AUX DONNEES EMPIRIQUES

Le calcul des probabilités de diffusion par **MEAM** a été effectué de la même manière que celui des probabilités d'extraction par calculs quantiques. Le recensement des différentes valeurs d'énergie d'activation de diffusion a conduit aux limites suivantes (Tableau II.24) :

	Energie de diffusion	**Probabilité**
minimale	0.00 eV	0.99eV (maximale)
maximale	3.80eV	0.18eV (minimale)

Tableau II.24 : valeurs extrêmes des barrières d'énergie de diffusion

Nous rappelons que les probabilités moyennes de diffusion dans les précédents travaux avaient été fixées à 0.65 pour le fer, est 0.40 pour le chrome. Afin de comparer ces valeurs empiriques aux valeurs calculées, un suivi des probabilités moyennes au cours des simulations. 5 tests ont été réalisés sur chaque concentration FexCr (x=12,14,16,18,20,22).Les cardinaux de chaque valeur de probabilité tirée ont ensuite été calculés.
Card(Pi)={nombre de tirages de Pi sur l'ensemble des tests FexCr, 12<=x<=22 }.
Les fréquences sont calculées selon la formule suivante :

$$Fréquence(Pi) = \frac{Nombre\ d'occurences\ dela\ probabilité\quad i}{Nombre\ total\quad de\quad tirages}$$

Les résultats obtenus sont similaires à ceux décrits dans le chapitre 6 de cette seconde partie. En début de simulation, les atomes de chrome en plus faible concentration ont une vitesse de diffusion plus élevée que les fers. Au fur et à mesure que les îlots d'oxyde se forment, la diffusion des chromes devient de moins en moins rapide, au profit des fers qui peuvent cependant être piégés. Ainsi, vers la fin de la simulation, ce sont les atomes de fer qui diffusent les plus rapidement. Ce comportement sera contrasté entre un cluster à faible concentration de chrome (12%) et un cluster à forte concentration de chrome (22%)

En observant les courbes de la figure II.52, on peut constater que les plus fortes fréquences se situent dans une plage allant de 0.60 à 0.87 pour le fer, et de et de 0.35 à 0.95 pour le chrome. Le constat remarquable est que les bornes inférieures des plages de probabilité sont à 10% près, égales aux valeurs probabilités empiriques.

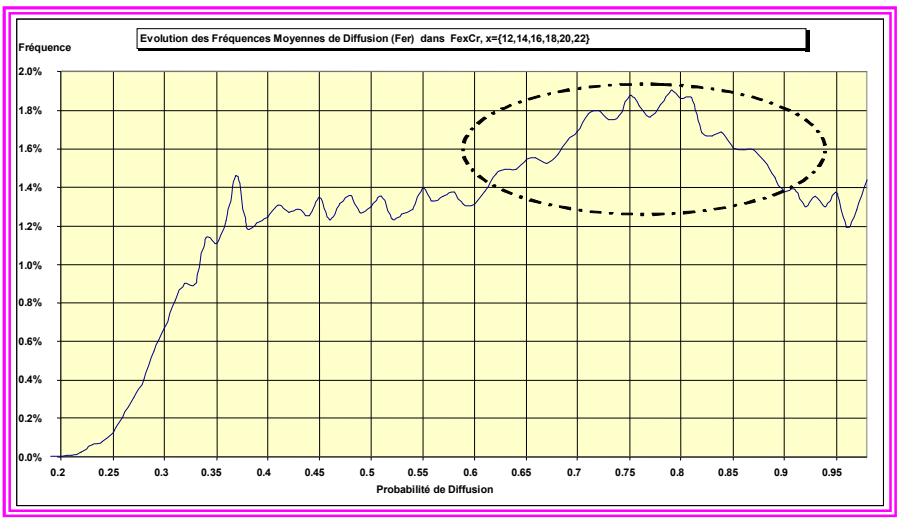


Figure II.52 a Evolution des fréquences de probabilité : cas du fer

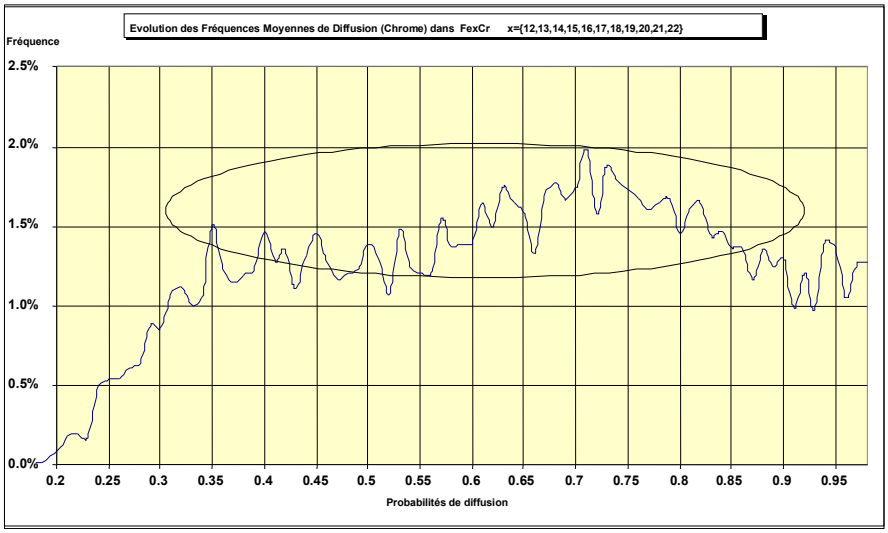


Figure II.52 b Evolution des fréquences de probabilité de diffusion : cas du chrome

8.4 CONCLUSION : NECESSITE DE LA SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE

En conclusion, nous constatons que le seul fait d'avoir introduit la MEAM ne conduit pas à des conditions optimales. En effet, les allures des courbes de passivation restent fortement dépendantes d'autres aspects semi-empiriques, notamment les bornes de l'espace des probabilités. C'est pourquoi la suite de ce travail consiste en une amélioration des bases de la KMC mises en place dans le précédent modèle.

CONCLUSION SUR LA SECONDE PARTIE

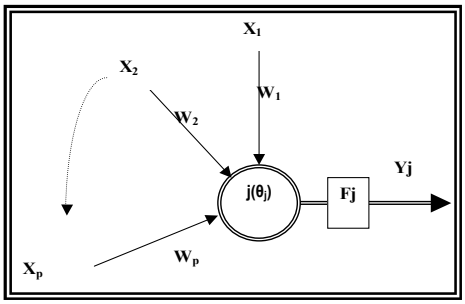
La seconde partie de ce travail nous a permis de valider un certain nombre de règles, de façon précise pour certaines et approximatives pour d'autres. C'est le cas du piégeage des atomes de fer. L'effet de piégeage était tenu comme absolu, quelle que soit le micro état dans lequel se trouvaient les atomes de fer. Actuellement, nous voyons que l'effet de piégeage intervient plus efficacement lors de petites agglomérations d'atomes de fer qui se retrouvent dans des clusters de chrome. Par ailleurs, la confirmation du principe de diffusion préférentielle des atomes de chrome est en conformité avec les dernières publications scientifiques. Par exemple, Pontikis et *al*[26] ont réussi à simuler par la méthode MEAM, la précipitation des alliages fer-chrome.

L'efficacité de la méthode MEAM en physique du solide et métallurgie reste ainsi d'actualité. Il est cependant important de rappeler que chaque méthode de calcul théorique possède un domaine de sensibilité et une marge d'erreur par rapport à l'expérience. Ainsi, nous avons pu constater que les conditions optimales de simulation de la DFT ne sont pas toujours identiques à celle de la MEAM ; ceci bien que chacune des deux méthodes donne des résultats se trouvant dans une marge acceptable par rapport à l'expérience.

Il est tout aussi important de parler des phénomènes de relaxation des couches superficielles. Nous avons montré que les résultats obtenus avec des couches non relaxées, présentaient parfois des écarts avec les couches relaxées. Néanmoins, dans un logiciel de simulation, il n'est pas possible d'envisager des phénomènes de relaxation, à cause de la longueur des calculs. La MEAM offre l'avantage d'être moins sensible que la DFT aux légères variations de la géométrie.

Enfin, la prédiction des barrières de diffusion et d'extraction à l'aide de descripteurs topologiques est un aspect très important pour réduire les temps de calcul. Notamment dans le cas des simulations Monte Carlo Cinétique. Les prédictions sur la face (100) pour le cas de la diffusion sont meilleures que celles sur la face (110). Cet écart ne remet nullement en cause la nécessité des méthodes de prédiction, telles que l'utilisation de descripteurs topologiques. En effet, le résultat final dépend du choix judicieux des paramètres ou du modèle mathématique utilisée. En se basant sur le fait qu'un modèle de régression linéaire n'est qu'un cas particulier des réseaux de neurones, il serait intéressant, dans les améliorations futures, d'explorer cette dernière méthode.

Figure II.53: Le modèle de régression multilinéaire: un cas particulier des réseaux de neurone



$$Y_j = N\left(\sum_{k=1}^{p} W_{jk} X_k + \theta_j\right) = N\left(\sum_{k=1}^{p+1} W_{jk} X_k\right)$$

Du point de vue de la dynamique de simulation, le passage à la méthode Monte Carlo Cinétique permettra de réduire nombre de paramètres empiriques ou semi-empiriques introduits pour la gestion du calcul des probabilités de réalisation de certains évènements.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 Y.Adda et J.Philibert
«La diffusion dans les solides». Tomes 1 et 2.
institut des sciences et techniques nucléaires Saclay/Presses universitaires de France 108 boulevard saint Germain-édition 1966 (Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires)

2- Jonah erlebacher, michael J.Aziz
"Evolution of nanoporosity in dealloying
Letters to nature, Vol 410, 22 mars 2001

3- C.mottet, R. fernando
Surface science, Vol 417, 520 (1998)

4- Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber
Computer simulation of local order in condensed phases of silicon
Phys. Rev. B 31, 5262 5271 (1985)

5- C. Roland and G. Gilmer
Epitaxy on surfaces vicinal to Si(001). I. Diffusion of silicon adatoms over the terraces
Phys rev lett Vol 46, 13248(1992)

6-M. Schroeder and D.E Wolf
Surf. Sci. 375, 129 (1997)

7- K. W. Jacobsen J. K. Norskov M. J. Puska
Interatomic interactions in the effective-medium theory
Phys. Rev. B 35, 7423 7442 (1987)

8- Harald Brune, Karsten Bromann, Holger Röder, and Klaus Kern
Effect of strain on surface diffusion and nucleation
Phys. Rev. B 52, R14380 R14383 (1995)

9 Murray S. Daw and M. I. Baskes
Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals
Phys. Rev. B 29, 6443 6453 (1984)

10- Byeong-Joo Lee and M. I. Baskes
Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential, 4102
Physical Review B, Vol 24,18

11- MI Baskes
Modified embedded atom potentials for cubics materials impurities
Physical review B, Vol 46, Number 5, 1 August 1992

12- M.I Baskes
Determination of modified embedded atom method parameters for nickel
Materials Chemistry and Physics 50 (1997) 152-158

13 M.I Baskes in A.K. Noor abd A. Needlman (eds)
Computational Material Modelling, ASME, New-York, 1994, pp22-35

14-H.Huang,N.M. Ghonien, J.K. Wong and M.I Baskes,
Modelling simul. Mater. Sci. Eng., 3(1995) 615-628

15 .M.I Baskes, Nishidima and H. Honodera(eds), Proc. Int ; Workshop Computer
Modified Embedded Atom Mathod Calculations for interfaces, in S.
Modelling and Simulation for Materials design, Tsukuba,Japan, 1996, NTRIM, Tuskuba,pp 1-9

16- Byeong-Joo Lee, M.I. Baskes, Hanchul Kim, and Yang Koo Cho
Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals
Physical Review B, vol 64, 184102

17-Byeong-Joo Lee1 and M. I. Baskes2
Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential
Physical Review B, vol 62, 8564

18 R.J. Ravelo and M.I Baskes,in J. M. Im et al.(eds*),*
Thermodynamics and kinetics of Phase Transformations
Materials Research Society,Pittsburg, P.A,1996

19- J. H. Rose , J. R. Smith, F. Guinea and J. Ferrante
Universal features of the equation of state of metals
Phys Rev B, 29, 1984,2963-2969

20- Byeong-Joo Lee, Jae-Hyeok Shim and Hyun Min Park
A Semi-Empirical Atomic Potential for the Fe-Cr Binary System
Calphad, Vol. 25, No. 4, pp. 527-534, 2001- 2002

21- C.Wolf, C.Jensen, Ü. Koehler
Philosophical Magazine Part B, Volume 80, Issue 2 February 2000 , pages 283 - 292
22.M. Legrand, B. Diawara, J. -J. Legendre and P. Marcus
«Prediction of the extraction energy of an atom from the surface of Fe Cr alloys using topological descriptors »
Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 62, Issue 1, 28 April 2002, Pages 1-15
23- M. Legrand
« Modélisation de la dissolution sélective et de la passivation des alliages Fer Chrome»
Thèse de Doctorat de l'université paris6 , 1991
24 B. Diawara, M.Legrand, J-J Legandre and P.Marcus
«Used of Quantum Chemistry Results in 3D Modelling of Corrosion of Iron-Chromium Alloys »
journal of the electrochemical society, 151 (3) B172-B178 (2004)
25 R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister S. Hofmann, H. Knote, and U. Stolz,
Corr. Sci., 29, 899 (1989).
26-J. Wallenius , P. Olsson , C. Lagerstedt , N. Sandberg, R. Chakarova and V. Pontikis
Modelling of Chromium precipitation in Fe-Cr alloys
Physical Review B 69 094103 (2004)

TROISIEME PARTIE
IMPLEMENTATION DE LA
SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE

INTRODUCTION

Le chapitre précédent a décrit l'intégration d'une méthode de calcul des énergies de diffusion et de dissolution utilisant la MEAM. Cet apport a permis de calculer les probabilités des deux types de processus fondamentaux en tenant compte de l'environnement local et en utilisant la même méthode de calcul de l'énergie.

Malgré cet apport, le modèle de M. Legrand comporte des limites. Ainsi, le calcul des probabilités impose le choix des bornes Pmin et Pmax, ce choix conditionnant l'allure des courbes cinétiques de passivation

Par ailleurs, la dynamique de simulation utilisée présente plusieurs inconvénients. Outre le taux de rejet élevé, les temps de simulation demeurent basés sur le nombre d'itérations, ce qui rend délicat la prise en compte du temps expérimental réel. Nous avons donc remplacé la dynamique utilisée dans le modèle de M. Legrand par une dynamique Monte Carlo Cinétique (KMC)

Les concepts de base de cette méthode seront exposés dans la première partie de ce chapitre. Nous aborderons ensuite son implémentation dans le logiciel SIMCOR, en présentant les difficultés rencontrées et les solutions adoptées. Les résultats obtenus seront ensuite présentés et analysés dans la dernière partie du chapitre

1-LES METHODES DE SIMULATION ATOMISTIQUE

Les deux principales techniques utilisées dans le domaine de la simulation en physique de la matière condensée sont la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo avec ses variantes (Monte Carlo Métropolis, Monte Carlo Cinétique).

1.1.DYNAMIQUE MOLECULAIRE

La dynamique moléculaire est une méthode déterministe qui consiste à étudier les trajectoires temporelles d'un système d'atomes en interaction, en appliquant les lois de la mécanique newtonienne. Chaque particule est considérée comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur elle par les autres atomes. La méthodologie implique deux étapes:

- L'implémentation d'un **modèle énergétique**, permettant de calculer l'énergie totale **E** d'interaction du système (Lennard Jones, MEAM etc.). Ceci permet de déterminer les forces $\mathbf{F_i}$ s'exerçant sur chaque atome de coordonnées $\mathbf{r_i}$ (x_i, y_i, z_i) de masse $\mathbf{m_i}$ au temps **t**

$$\boxed{-\vec{F}_i = \vec{grad}[E_{tot}(t)]_i = \frac{\partial E_{tot}(t)}{\partial \vec{r}_i(t)} = \frac{\partial E_{tot}(t)}{\partial x_i(t)}\vec{e}_i + \frac{\partial E_{tot}(t)}{\partial y_i(t)}\vec{e}_j + \frac{\partial E_{tot}(t)}{\partial z_i(t)}\vec{e}_k}$$

- L'implémentation et la résolution d'un modèle cinétique, précisément l'intégration des équations de Newton. Au temps **t**, chaque atome i subit une accélération $\boldsymbol{\gamma_i}$ reliée à la force.

$$\boxed{\vec{F}_i = m_i\vec{\gamma}_i = m_i\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad avec \quad \vec{\gamma}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt}}$$

En général, la trajectoire est subdivisée en une série d'états discrets séparés par des intervalles de temps très courts Δt. Pour chacune de ces étapes, l'intégration de l'équation du mouvement est réalisée grâce à l'algorithme de Verlet.

$$m_i\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = F_i(\vec{r}_i) = m_i \lim_{\Delta t->0}\frac{\vec{r}_i(t+\Delta t) - 2\vec{r}_i(\Delta t) + \vec{r}_i(t-\Delta t)}{\Delta t^2}$$

$$d'où \quad \vec{r}_i(t+\Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - 2\vec{r}_i(t-\Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2$$

Si nécessaire, les vitesses, qui n'apparaissent pas explicitement dans l'équation, peuvent être calculées à l'aide de la formule

$$v_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+\Delta t) - \vec{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t}$$

L'énergie totale du système doit être conservée durant la simulation. La température ou agitation thermique est liée à l'énergie cinétique des atomes par la loi d'équirépartition $\frac{3}{2}k_BT = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m_iv_i^2$

1.2 METHODES MONTE CARLO

On regroupe sous le vocable de *méthode de Monte Carlo*, une série de méthodes visant à calculer une valeur numérique en utilisant des processus aléatoires.

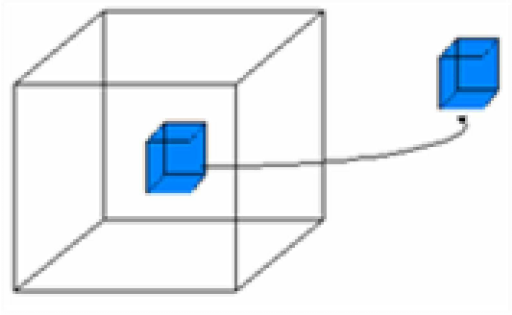


figure III-1 Extraction de sous-univers dans un ensemble

Dans le cadre des simulations atomistiques, l'objectif est de générer un ensemble de configurations représentatives du système (figure III-1), permettant de calculer les grandeurs thermodynamiques par une estimation de la valeur moyenne sur les configurations générées

Soit un système à N particules pour lequel on sait calculer l'énergie E pour une configuration donnée, avec $\boldsymbol{X}(p^N,r^N)$ l'ensemble des 3N positions pour une configuration, p la quantité de mouvement, **r** le vecteur position**.** On considère que la probabilité d'occurrence **ρ** d'une configuration N dans l'espace des configurations suit une loi de Boltzmann :

$$\rho(p^N,r^N) \approx e^{-\frac{E(p^N,r^N)}{kT}}$$

La valeur d'une grandeur thermodynamique *X*, sera donnée par une moyenne pondérée par la densité de Probabilité

$$< X >= \iiint\cdots\iiint dp^N dr^N X(p^N,r^N)\rho(p^N,r^N) = \iiint\cdots\iiint X.\exp[-\frac{\beta E(p^N,r^N)}{Z}]dp^N dr^N$$

Le dénominateur Z est la fonction de partition du système. Le calcul de Z et des grandeurs moyennes thermodynamiques s'obtient par une intégration sur l'espace des phases (espace de dimension 6N défini par l'ensemble des coordonnées de position et des quantités de mouvement)

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!}.\frac{1}{h^{3N}}\iiint\cdots\iiint dp^N dr^N \exp[-\frac{E(p^N,r^N)}{kT}]$$

La fonction de partition permet de calculer différentes grandeurs thermodynamiques telles que :

$$U = \frac{kT^2}{Z}.\frac{\partial Z}{\partial T} \qquad H = kT^2.\frac{\partial \ln Z}{\partial T} + kTV\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \qquad C_V = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v$$

Les termes U, H, C_v mentionnés ci-dessus sont respectivement l'énergie interne, l'enthalpie et la capacité calorifique à volume constant.

Dans la pratique, nous sommes incapables de déterminer directement la fonction de partition ou l'intégrale de configuration d'un système de N particules.

La méthode de Métropolis (décrite au paragraphe 1.4) permet d'évaluer ces intégrales multidimensionnelles, en générant un ensemble de configurations de basse énergie qui sont celles contribuant le plus à l'intégrale. Les configurations générées par les méthodes Monte Carlo sont de type chaîne de Markov, concept qui sera développé dans le paragraphe suivant.

1.3 CHAINES DE MARKOV[1,2]

Considérons un ensemble statistique en évolution (par exemple un cristal dans lequel des atomes diffusent). Appelons $\{X_i\}$, la configuration du système à l'étape i. On peut définir dans $\{X_i\}$, des transitions (une transition est un processus élémentaire que peut subir le système dans la configuration i). Dans le cas d'un alliage binaire, les processus à considérer sont de nature physico-chimique (dissolution, oxydation, etc.) susceptibles de se produire au niveau atomique. La réalisation d'une transition (par exemple la diffusion d'un atome) fait passer le système d'une configuration {Xi} à une autre configuration $\{X_{i+1}\}$.L'évolution du système est de type **Markovien** si la suite des configurations {Xi} vérifie les propriétés suivantes:

- Chaque configuration X_i du système ne dépend que de la précédente X_{i-1}
- Chaque nouvelle configuration X_i du système appartient à l'espace des configurations{X}, c'est-à-dire l'ensemble des configurations réalisables : $\{X_1, X_2, \ldots X_n\}$
- Si $Pij(X_i \rightarrow X_j)$ est la probabilité de transition du système de l'état X_i vers l'état X_j, le processus conserve la probabilité totale, c'est-à-dire $\Sigma\, Pij(X_i \rightarrow X_j) = 1$

[Pij] est la matrice de transition du système, pour une configuration donnée. Un élément Pij de la matrice donne la probabilité de transition Pij(Xi→Yj) d'un état i à un état j. Une chaîne de Markov *ergodique* est une chaîne dans laquelle chaque état peut être atteint à partir d'un autre état

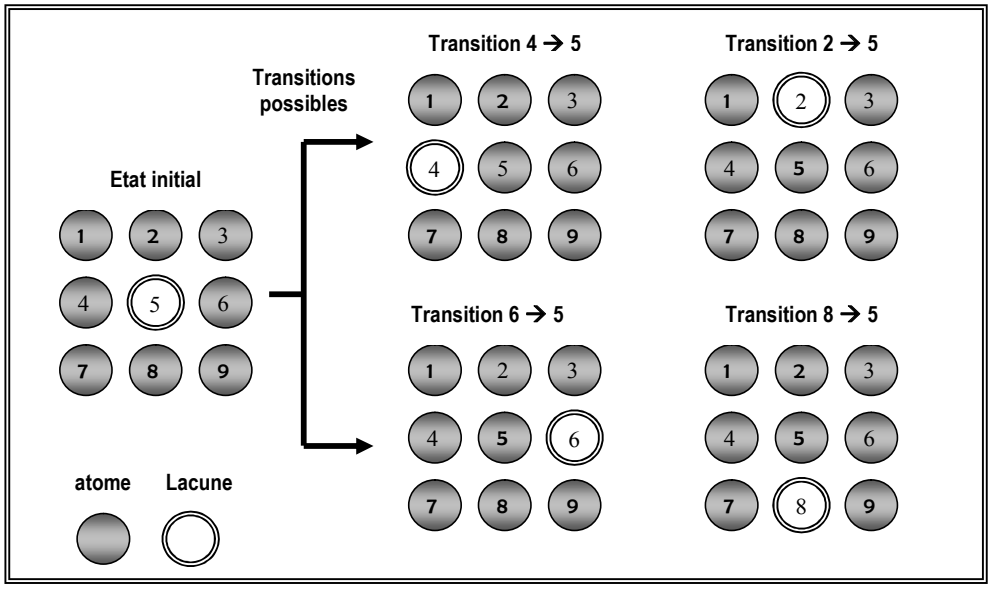


Figure III-2 Exemple de transitions dans un cristal siège d'une diffusion atomique. *Quatre diffusions sont possibles pour les atomes premiers voisins du site lacunaire (5)*

Dans l'exemple ci-dessus (Figure III-2), on part d'un cristal dans une configuration X_1. Si seuls les processus de diffusion sont pris en compte, il y a quatre transitions possibles pour le système.

On appelle **W(i, t)** la probabilité du système d'être dans la configuration **i** au temps **t**. Le processus Markovien implique que la probabilité d'aller d'une configuration **i au temps t** vers une configuration **j** à l'instant **t+1**, ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs. Appelons **P (i→j),** la probabilité de transition **i→j.** L'équation d'évolution du système est donnée par l'équation maîtresse suivante:

$$\boxed{W(i,t+1) = W(i,t) + \sum_j \left[P(j \rightarrow i)W(j,t) - P(i \rightarrow j)W(i,t)\right]}$$

1.4 METHODE DE METROPOLIS[3,4,5,6,7,8]

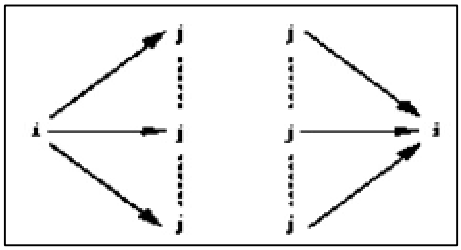
La méthode de Monte Carlo Metropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et *al*.[3]. Sa mise en œuvre nécessite de parcourir l'espace des configurations et un modèle de calcul d'énergies des dites configurations. Ci-dessous, nous décrivons les étapes de réalisation.

1.4.1-Construction des chaînes de Markov

Comme indiqué plus haut, on construit une chaîne de Markov par une succession de configurations

$$\mathbf{X_i \rightarrow X_{i+1} \rightarrow X_{i+2} \rightarrow \ldots \rightarrow X_n}$$

La chaîne de Markov construite doit être **ergodique**, ceci signifie que le nombre de déplacements acceptés quittant l'état i doit être exactement égal au nombre de déplacements conduisant à l'état i à partir de tous les autres états j (Figure III-3)



$$\sum_i \rho_i P_{ij}(X_i \rightarrow Y_j) = \sum_j \rho_j P_{ji}(Y_j \rightarrow X_i)$$

Figure III-3 Chaîne ergodique

Avec

$\mathbf{P_{ij}}$ probabilité de transition de l'état i vers j, $\boldsymbol{\rho^i}$ la densité de probabilité du système d'être à l'état i

$\mathbf{P_{ji}}$ la probabilité de transition d'un micro état j vers i, $\boldsymbol{\rho^j}$ la densité de probabilité du système d'être à l'état j

$\mathbf{U_i}$, $\mathbf{U_j}$ **les** énergies internes du système aux états i et j.

$\boldsymbol{\rho^i}$ **et** $\boldsymbol{\rho^j}$ **sont liées à** $\mathbf{U_i}$ **et** $\mathbf{U_j}$ par les relations

$$\rho_i = \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \quad et \quad \rho_j = \exp\left(-\frac{U_j}{kT}\right) \qquad \text{(k étant la constante de Boltzmann)}$$

La probabilité de transition de i à j sera donnée par

$$P_{ij} = \frac{\rho_i}{\rho_j} = \exp\left(-\frac{U_j - U_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U_{ij}}{kT}\right) \quad avec \quad \Delta U_{ij} = U_j - U_i$$

Dans la méthode de Métropolis, les éléments Pij de la matrice de transition sont calculés selon des règles très simples:

$$\begin{cases} si \quad \rho_j < \rho_i \quad P_{ij} = \dfrac{\rho_j}{\rho_i} \qquad et \quad P_{ji} = 1 \\ si \quad \rho_j >= \rho_i \quad P_{ij} = 1 \qquad et \quad P_{ji} = \dfrac{\rho_i}{\rho_j} \end{cases}$$

1.4.2 Algorithme de Métropolis

Nous allons à présent expliquer comment, dans la pratique, les essais de passage de l'état i à l'état j sont acceptés ou rejetés. En effet, le processus stochastique élémentaire dans un algorithme Monte Carlo Métropolis par chaîne de Markov, est la succession de deux étapes:

a) à partir d'une configuration i, on tire au hasard une configuration j.

Pour une simulation à déplacements continus, l'évolution est obtenue par un déplacement au hasard des particules. Si ce déplacement vaut au maximum δrmax, nous aurons $r_{i+1}^{x} = r_i^{x} + (2\xi - 1)\delta r_{\max}$ $\quad r_{i+1}^{y} = r_i^{y} + (2\xi - 1)\delta r_{\max}$ $\quad r_{i+1}^{z} = r_i^{z} + (2\xi - 1)\delta r_{\max}$

ξ est un nombre tiré aléatoirement entre 0 et 1. Dans le cas lacunaire, le changement de configuration consiste en des déplacements d'atomes vers des lacunes

b) cette nouvelle configuration est acceptée selon les conditions suivantes :

- **Si U_i<=U_j,** on considère que **P_{ij}=1,** l'événement est réalisé, et le système passe de l'état i à l'état j
- **Si U_i>U_j** on considère $\quad P_{ij} = P(X_i \rightarrow Y_j) = \exp\left[-\frac{U_j - U_i}{kT}\right]$

  Dans ce dernier cas, l'événement est probabiliste**.** Pour décider, on génère un nombre aléatoire x compris dans l'intervalle [0,1], dans une distribution uniforme.
  - si x <= Pij, la transition i→j est réalisée
  - si x >Pij, la transition i→j est refusée et on tire au hasard une nouvelle configuration.

L'illustration graphique est donnée dans la Figure III-4 ci-dessous

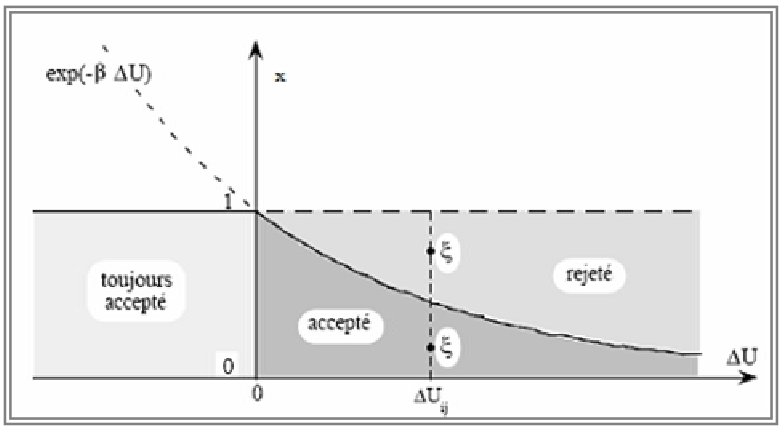


Figure III-4: Espaces de probabilités dans un algorithme de Métropolis

1.4.3 Limites de l'algorithme de Métropolis

Malgré l'efficacité de cet algorithme, dans certaines simulations numériques en physique des matériaux, l'algorithme de Métropolis présente certaines limites :

- Le taux de rejet lors du tirage des transitions peut parfois être élevé, ce qui peut conduire à ralentir énormément l'évolution du processus
- Le temps pris en compte est un nombre d'itérations et ne correspond pas à un temps réel.

Si cet aspect est moins gênant dans le cas où tous les processus auraient la même valeur d'énergie d'activation, de gros écarts peuvent être obtenus quand plusieurs processus à paysages d'énergie variés sont présents dans la simulation.

Dans la suite, nous verrons que la simulation Monte Carlo Cinétique permet de contourner ces deux inconvénients de la méthode de Métropolis.

1.5 LA SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE[7,8,9, 10, 11, 12, 13, 14]

1.5.1 La méthode

La méthode de Monte Carlo Cinétique, *Kinetic Monte Carlo* (KMC) en anglais, est une méthode de Monte-Carlo permettant de simuler l'évolution d'un système qui est le siège de processus se produisant à des vitesses connues. Elle permet de gérer un temps KMC qui peut être relié au temps expérimental, permettant ainsi une comparaison avec les cinétiques expérimentales.

Contrairement à la méthode de Métropolis dans laquelle les évolutions sont liées à des variations aléatoires des positions qui n'ont pas nécessairement de sens physique précis, la KMC est basée sur le recensement des processus physiques élémentaires pouvant se produire dans le système. Chacun de ces processus i est associé à une énergie d'activation Ei (Figure III-5) et une vitesse vi donnée par la relation:

$$v_i = v_0 . e^{\frac{-Ei}{kT}}$$

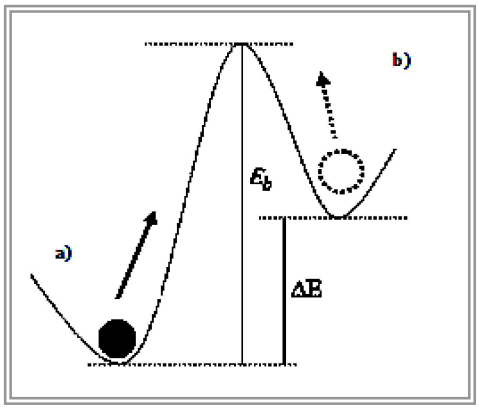


Figure III-5 Diffusion d'un atome soumis à une barrière d'énergie. En a) il s'agit d'une diffusion à gradient d'énergie positif. Une fois en b), l'atome peut subir une diffusion à gradient d'énergie négatif

Tout comme dans l'algorithme de Métropolis, nous avons une équation Maîtresse:

$$\frac{\partial W(i,t)}{\partial t} = \sum_i P(i \to j) W(i,t) + \sum_j P(j \to i) W(j,t)$$

W (i, t) est la probabilité du système d'être dans la configuration **i** au temps **t**.

P(i→j) est la probabilité de transiter d'une configuration **i au temps t** vers une configuration **j** à **t+1**

La probabilité d'une transition est obtenue par le rapport entre la vitesse du processus associé à cette transition et la somme des vitesses des processus de toutes les transitions possibles de la configuration

$$P_i = \frac{v_i \times e^{\frac{Ei}{kT}}}{\sum_{j=1}^{n} v_j^0 \times e^{\frac{-Ej}{KT}}} = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^{N} v_j}$$

En général, les processus élémentaires et les probabilités associées sont recensés dans un catalogue. Ce dernier est traité par un algorithme qui déterminera la transition à réaliser. Nous présentons dans la suite les algorithmes les plus utilisés.

1.5.2 Les algorithmes usuels de la KMC

La simulation Monte Carlo Cinétique comporte plusieurs variantes, basées sur l'algorithme de sélection des processus élémentaires. Nous citons ci-dessous les algorithmes les plus utilisés ces dernières années.

- Algorithme Primaire ou simple
- Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz (BKL) [10]
- Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz (BKL) par méthode des classes.

Le point commun de ces algorithmes repose sur le calcul des probabilités de transition, et le calcul du temps. **La grande différence** réside au niveau du choix du processus élémentaire (transition) à réaliser à chaque étape de l'algorithme. Nous allons dans la suite analyser ces algorithmes, et préciser le choix effectué pour la suite de ce travail.

1.5.2.1 L'algorithme simple

Encore appelé **algorithme primaire**, il est très facile à implémenter. Le schéma est le suivant:
Soit X= {Xi}, l'ensemble des évènements possibles sur l'univers des processus

- Recenser l'ensemble des transitions possibles du système (ici le cristal)
- Calculer la probabilité Pi associée à chaque transition i
- Tirer au hasard un événement i dans l'univers
- Générer un nombre aléatoire r, 0<r<1, suivant une distribution uniforme
- Comparer la probabilité de transition Pi de l'événement à la valeur du nombre aléatoire r généré.
- si Pi>r
    - Réaliser l'événement
    - Tirer un nombre aléatoire r_2 et calculer le pas de temps associé à l'évènement (le calcul est expliqué au paragraphe 1.5.3). L'ajouter au temps KMC cumulé
    - Mettre à jour le catalogue des processus.
- Dans le cas contraire, ne pas réaliser l'événement et tirer un autre nombre

La boucle est ainsi répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'événement, ou bien que la condition d'arrêt fixée soit atteinte. Cet algorithme est assez proche de celui du modèle de M. Legrand, avec deux différences. En effet, dans le modèle de M. Legrand, les évènements sont d'une part classés en deux groupes (diffusion et dissolution) et, d'autre part, il n'y a pas de gestion du temps en relation avec les vitesses de processus
Dans le cadre de la simulation des croissances cristallines ou de la corrosion métallique, cet algorithme est peu utilisé car le taux de rejet élevé ralentit le déroulement de la simulation.

1.5.2.2 Algorithme BKL

Cet algorithme présente l'avantage de ne permettre aucun rejet, car un événement est réalisé à chaque itération. Voici les différentes étapes:

Soit {Xi}, une configuration du système (ici le cristal) i au temps t.

- Recenser l'ensemble des transitions possibles du système
- Calculer la probabilité associée à chaque transition
- Ordonner les transitions par ordre croissant de probabilité
  $\{X\}=\{X_1, X_2 \ldots Xn\}$. Avec $P_1<P_2<P_3 \ldots <Pn$

- Générer un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, suivant une distribution uniforme
- Effectuer une boucle sur les n processus, dans l'ordre croissant des probabilités, en effectuant une sommation des probabilités P(i) de chaque processus élémentaire i. L'événement s réalisé est celui pour lequel nous avons

$$\sum_{i=1}^{s} P(i) > r$$

- Effectuer une mise à jour du catalogue des processus
- Tirer un second nombre aléatoire r_2, et calculer le temps KMC associé (voir paragraphe 1.5.3). Ce temps KMC est ajouté au temps total cumulé. $T_{kmc} = T_{Cumulé} + \Delta T$

Cet algorithme permet de contourner le problème de taux de rejet rencontré dans l'algorithme primaire. Cependant, le fait de parcourir l'ensemble des évènements d'un processus en testant la condition de sélection implique une recherche linéaire, d'où un temps de calcul non négligeable. Un autre aspect important est le cas où des processus ont la même probabilité de transition. Dans ce cas, le choix de processus équiprobables devient biaisé, car il sera effectué selon l'ordre de tri, et non plus de façon aléatoire. Pour pallier à ces inconvénients, il existe un algorithme de classes plus efficace[10].

1.5.2.3 Algorithmes (BKL)-Méthode des Classes [10,12]

Un algorithme plus rapide que les deux précédents consiste à regrouper les évènements individuels par classes (C_1, C_2… C_n). Ces classes peuvent être réalisées de différentes manières :

- groupage selon le type d'événement (diffusion, dissolution, etc.)
- groupage selon les intervalles de probabilité de transition (Figure III-6)
- etc.

Le poids de chaque classe est une sommation des probabilités de ses processus élémentaires.

$$P_{Classe(i)} = \sum_{i=1}^{m} P(i) \qquad \text{m étant le nombre d'évènements dans la classe}$$

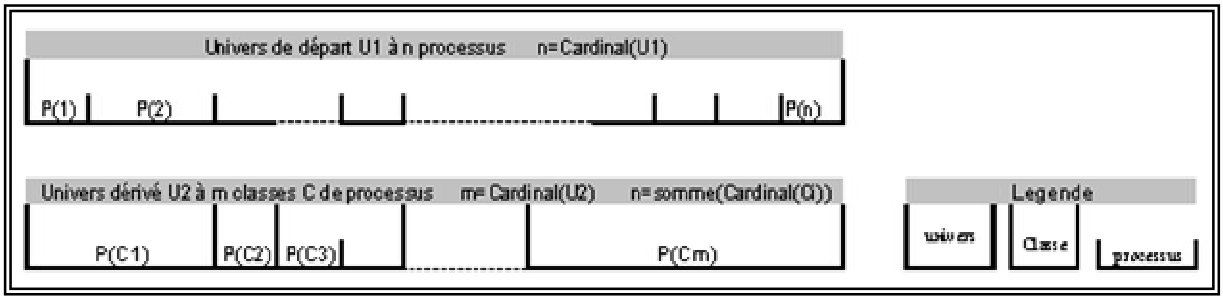


Figure III-6 Exemple de fragmentation d'un univers en classes

Les différentes séquences de l'algorithme sont les suivantes :

- Recenser l'ensemble des transitions possibles du système (ici le cristal)
- Calculer la probabilité associée à chaque transition
- Grouper les processus par classes, et trier les classes par ordre croissant
- Générer un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1.
- Choisir la classe j non vide pour laquelle on a

$$P_{Classe(j)} <= r < P_{Classe(j+1)} \quad .$$

- Tirer un événement dans la classe, soit au hasard, soit par un processus de sous-classe dans le groupe choisi.
- Réaliser la transition associée
- Tirer un second nombre aléatoire r_2, et calculer le temps KMC associé et l'ajouter au temps KMC cumulé
- Mettre à jour le catalogue des processus

1.5.2.4 Choix d'un algorithme

Le choix d'un algorithme Monte Carlo Cinétique est un travail très important qui déterminera le temps et l'orientation dynamique de la simulation. Dans la suite, nous avons implémenté l'algorithme utilisant la méthode des classes.

1.5.3 Calcul du temps KMC

Dans les simulations Monte Carlo classiques, le temps de simulation est calculé par une multiplication du nombre d'itérations par un pas fixe appelé T_{MC}. Le temps global ne dépendra donc que du nombre d'itérations en fin de simulation. Si les évènements ont tous la même vitesse, la fixation d'un pas de temps n'est pas très gênante. C'est par exemple le cas de la simulation de la diffusion en volume d'une lacune dans un cristal. Mais en général, les temps de réalisation des différents processus au cours d'une simulation présentent des écarts[12]

En effet, dans la majeure partie des cas, les transitions ne se réalisent pas toutes à la même vitesse. Dans le cas de la simulation de phénomènes de corrosion et passivation, les vitesses des différents processus sont parfois très différentes. Par exemple, nos calculs MEAM ont montré que les vitesses de diffusion de surface sont très supérieures aux vitesses de diffusion en volume, et de loin supérieures aux vitesses de dissolution. Dans ce cas, le calcul du temps de simulation se fera d'une autre manière.

Fichthorn et *al.*[7] ont montré qu'on pouvait considérer la réalisation de chaque événement comme un processus de Poisson. Le temps moyen est alors l'inverse de la vitesse totale[12].

$$< T >= 1 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \nu_i \ .$$

Pour chaque transition i, on génère un nombre aléatoire r]0,1] . Le temps associé à la transition i→j est $\Delta T_{KMC}^{i->j} =< T > \ln(r) = \dfrac{-1}{\sum_{i=1}^{n} \nu_i \times e^{\frac{-Ei}{KT}}} \times \ln(r)$

Le temps KMC cumulé est augmenté de celui de la transition $T_{KMC} = T_{Cumulé} + \Delta T$

2. IMPLEMENTATION DE LA KMC POUR NOTRE MODELE

Il est important de définir le modèle physique sur lequel seront portées les différentes évolutions du système. Une fois le modèle défini, il faut réaliser la liste des processus susceptibles de faire évoluer le système

2.1 LE MODELE DE SIMULATION ET CHOIX DE PROCESSUS

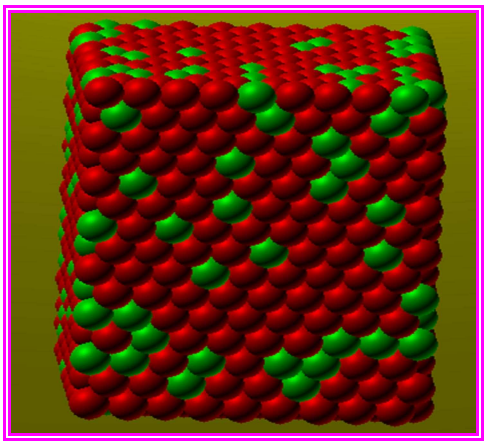


Figure III-7 Modèle d'alliage FeCr utilisé pour la simulation

Le modèle utilisé (Figure III-7) est le même que précédemment. La face d'attaque du modèle FexCr (12<=x<=22) est une face (110) perpendiculaire à l'axe z

Les tests ont été effectués sur un modèle de taille 25Åx25Åx25Å.

Ceci est la taille minimale pour avoir des résultats acceptables

Dans le modèle actuel, les processus retenus sont les suivants :

- Diffusion de volume et de surface d'un atome vers une lacune au premier voisinage.
- Dissolution d'un atome de surface
- Blocage d'un atome de Chrome ou Fer

Pour tous les processus (diffusion, dissolution), le facteur pré exponentiel a été pris égal à 10^{+13}, bien que pour la dissolution, certains auteurs [15] ont indiqué qu'il peut être moins élevé.

2.2 LE CATALOGUE DES PROCESSUS

2.2.1 Description

A chaque itération, tous les processus élémentaires sont recensés dans un tableau (Tableau III-1) nommé catalogue des processus. Les processus de blocage étant considérés comme instantanés, leur réalisation est immédiate. C'est pourquoi ils ne figureront pas dans le catalogue

Catalogue des Processus pour notre modèle soumis à la diffusion et à la dissolution					
Processus	Type	Atome (départ)	Lacune (arrivée)	Energie d'activation	Variation d'énergie
1	diffusion	0	1	$Ediff_1$	ΔE_1
2			2	$Ediff_2$	ΔE_2
	..			..	..
m	diffusion	i	1	$Ediff_{m+1}$	ΔE_m
m+1			2	$Ediff_{m+2}$	ΔE_{m+1}
m+2			3	$Ediff_{m+3}$	ΔE_{m+2}
.. n	dissolution				ΔE_n

Tableau III-1 : Structure du catalogue des processus

La première colonne est la liste indexée des processus recensés. Le type de chaque processus est indiqué dans la seconde colonne. Il peut s'agir d'une diffusion ou d'une dissolution. La troisième colonne précise la position du site de l'atome concerné par l'évènement. Il s'agit du numéro du site dans le modèle, dont de plus amples détails seront trouvés en annexe 3.1. Dans le cas d'une diffusion, la position d'arrivée (lacune) est indiquée dans la quatrième colonne. Dans le cas d'une dissolution, il n'existe pas de position d'arrivée, et dans ce cas, la case contient la valeur 0. Les énergies d'activation associées sont présentées dans la cinquième colonne, tandis que la variation d'énergie du cristal entre les deux configurations est indiquée dans la sixième (6ème) colonne. Le catalogue ainsi construit est passé à l'algorithme d'évolution qui détermine le processus à réaliser.

2.2.2 Optimisation de la mise à jour du catalogue des processus

La méthode développée pour accélérer la mise à jour du catalogue est la suivante: le nouveau calcul des barrières associées aux transitions d'un atome n'a lieu que si le dernier évènement réalisé a eu lieu entre son 1er et son 6ème voisinage (Figure III-8). Avant la réalisation d'un évènement, un tableau nommé Modifiable est initialisé à 0 pour tous les atomes. Lors de la transition, les atomes du 1er au 6ème des sites impliqués dans la transition se voient affecter leur valeur Modifiable à 1. Le catalogue de l'itération suivante reprend tout d'abord les évènements liés aux atomes de la dernière itération dont le «modifiable» vaut 0. La mise à jour du catalogue s'effectue ensuite pour les atomes dont «modifiable» vaut 1

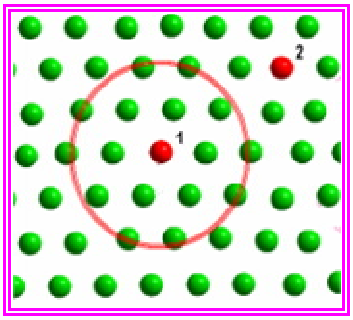


Figure III-8 Cercle (en rouge) illustrant le 6ème voisinage de l'atome en (1). Une dissolution de l'atome en (1) ne modifie pas les énergies d'activation des processus hors du voisinage, en (2) par exemple.

2.3 IMPLEMENTATION D'UN ALGORITHME RECURSIF DE CLASSES

2.3.1 Calcul des probabilités relatives

Le calcul des **probabilités relatives** s'effectue à partir du catalogue de processus. Pour chaque évènement i, de vitesse v_i, la probabilité P_i sera $P_i=v_i/v_{totale}$. v_{totale} est la somme des vitesses des évènements du catalogue (*voir paragraphe 1.5.1*).

2.3.2 L'algorithme des classes au premier niveau (1ère itération)

Une fois les probabilités relatives connues, les évènements sont répartis en 10 classes comme le montre le Tableau III-2 ci-dessous.

Classe	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
intervalle de probabilité	[0 →0.1[	[0.1 →0.2[	[0.2 →0.3[	[0.3 →0.4[	[0.4 →0.5[	[0.5 →0.6[	[0.6 →0.7[	[0 .7 →0.8[	[0.8 →0.9[	[0.9 →0.1[

Tableau III-2 Intervalles de probabilités dans lesquels se situent les évènements de chaque classe

L'objet classe: Une classe est un objet composé d'un ensemble de processus élémentaires et une propriété qui est l'intervalle de probabilité de ses évènements. Chaque classe *c* est caractérisée par une borne supérieure (BorneSup(*c*)), une borne inférieure (BorneInf (*c*)), une amplitude Delta (qui vaut 1/10), sa probabilité et le nombre d'évènements qu'elle contient. **La probabilité** d'une classe non vide est sa borne supérieure divisée par celle de la classe de plus haut rang non vide. Toute classe vide a une probabilité nulle.

Choix d'une classe: un nombre aléatoire r est tiré entre 0 et 1. La classe *c* choisie est celle pour laquelle nous avons P(*c*) <=r<P(*c*+1). Si la classe comporte un seul évènement, celui-ci est réalisé. Sinon, la classe est subdivisée en sous-classes.

2.3.3 Création des sous-classes

Calcul des probabilités de classification: pour une classe donnée, les probabilités de classification (Pcls) sont obtenues en divisant la probabilité relative de chaque évènement par la probabilité relative maximale dans la classe. Cette méthode permet d'éclater la distribution de probabilité sur un axe allant de 0 à 1. Les évènements de la liste sont ceux de la classe tirée à l'itération précédente.

Répartition des évènements dans les classes: à partir des probabilités de classification, les évènements sont répartis dans les classes selon l'algorithme suivant:

Pour i allant de 1 à nombre d'évènements
Pour c allant de 0 à nombre de classes-1
Si Pcls(i) < BorneSup(c) alors Classer i dans la classe c
Fin pour

Fin Pour

Exemple:

On considère une liste de 5 évènements dont les probabilités relatives sont les suivantes

$P_{KMC}(1)=0.4$ $P_{KMC}(2)=0.1$ $P_{KMC}(3)=0.02$ $P_{KMC}(4)=0.3$ $P_{KMC}(5)=0.18$ $\mathbf{P_{KMCMAX}=0.4}$

Les probabilités de classification iront de 0 à 1 et seront obtenues comme suit:

*Pcls(1)=0.4:**0.4**=1 Pcls(2)=0.1:**0.4**=0.25 Pcls(3)=0.02:**0.4**=0.05 Pcls(4)=0.3/**0.4**=0.75 Pcls(5)=0.18/**0.4**=0.45*

La répartition des évènements dans les classes sera la suivante :

Classe 0: 1 évènement (N°3) car Pcls(3)=0.05 Classe 3: 1 évènement (N°2)
Classe 4: 1 évènement (N°5) Classe 7: 1 évènement (N°4) Classe 9: 1 évènement (N°1)

Les probabilités des classes seront

P(0)=0.1-ε P(3)=0.3-ε P(4)=0.5 -ε P(7)=0.8 -ε P(9)=1-ε ***(****ε=10^{-9})*
P(1)=P(2)=P(5)=P(6)=P(8)=0 car ces classes ne comportent aucun évènement

A chaque itération, le processus ci-dessus est repris (*calculs des Pcls, répartition, tirage*). Le cycle continue jusqu'à l'obtention d'une classe singleton, ou si le degré de récursivité maximal fixé est atteint. Dans ce dernier cas, un évènement est choisi aléatoirement parmi ceux de la dernière classe tirée. La Figure III-9 donne une illustration de la récursivité.

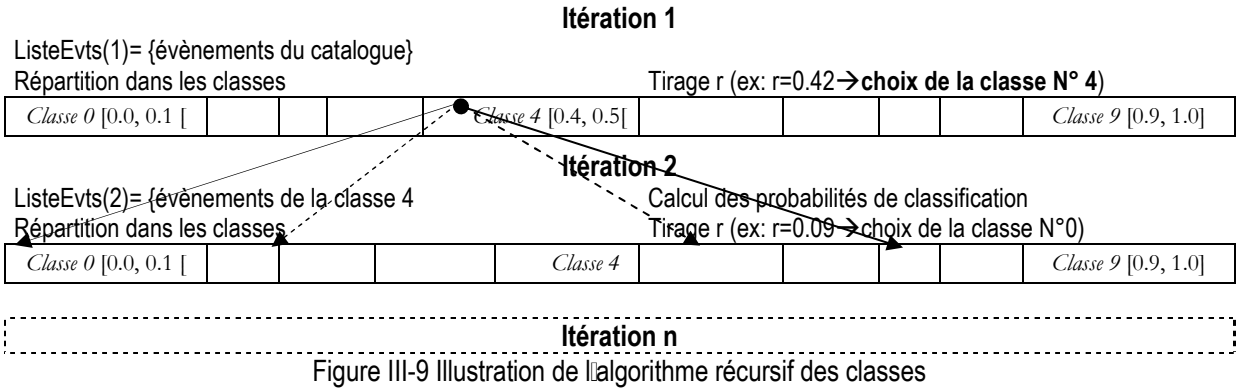


Figure III-9 Illustration de l'algorithme récursif des classes

L'algorithme général de simulation est donné dans la figure III-10 ci-dessous.

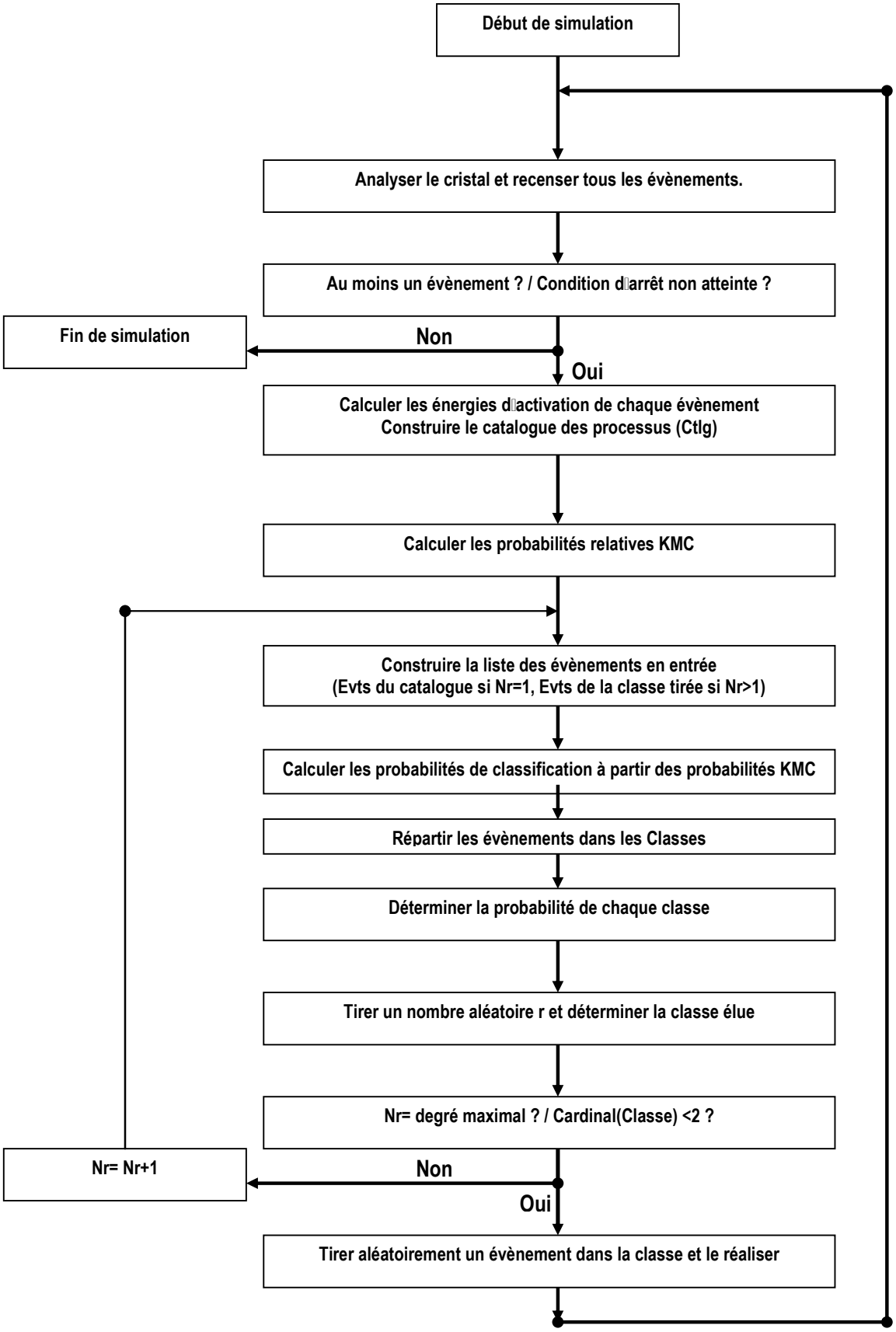


Figure III-10 Algorithme d'évolution de notre modèle

2.4 CALCUL DES BARRIERES D'ENERGIE D'ACTIVATION

2.4.1 Barrières d'énergie de diffusion

Le mécanisme de diffusion adopté étant lacunaire, deux modèles de calcul de barrières d'énergies sont très utilisés (Figure III-11).

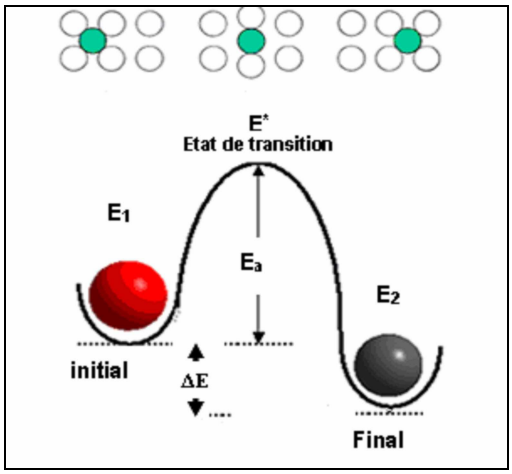


Figure III-11 Diffusion à gradient d'énergie négatif

Si on considère:

$Ea=E^*-E_1$ l'énergie d'activation du processus et

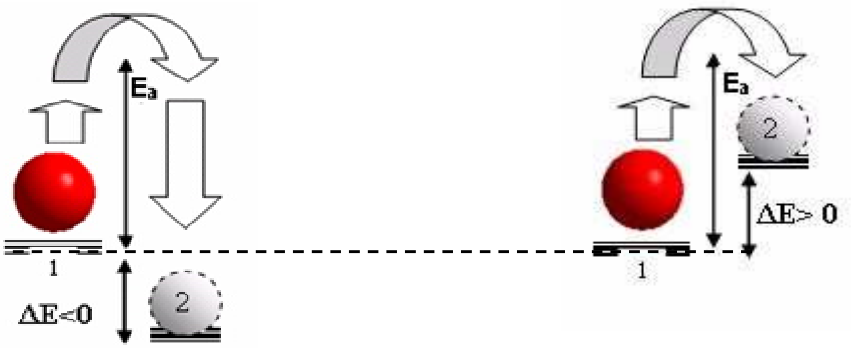
$\Delta E=E_2-E_1$ la variation d'énergie entre l'état initial et l'état final

la barrière d'énergie Ed_{KMC} à fournir à l'algorithme KMC, peut être obtenue à l'aide de l'une des deux formules ci-dessous

$$Ed_{KMC}=Ea=E^*-E_1 \qquad (1)$$

$$Ed_{KMC}=Ea+\Delta E/2 \qquad (2)$$

Dans la première formule, la dynamique de simulation est guidée par la seule barrière d'énergie du processus. Ainsi, dans la figure III-12, les sauts a) et b) sont équiprobables si on utilise la première formule. La seconde formule prenant en compte l'état final, le saut b) sera favorisé si elle est utilisée. Toutefois, sur un temps long, les deux formules conduisent à un même résultat statistique, c'est-à-dire un temps de résidence plus long dans l'état E_2 que dans l'état E_1. La différence réside essentiellement sur la rapidité de la simulation (la simulation est plus rapide avec la seconde).



a) saut à variation d'énergie négative

b) saut à variation d'énergie positive

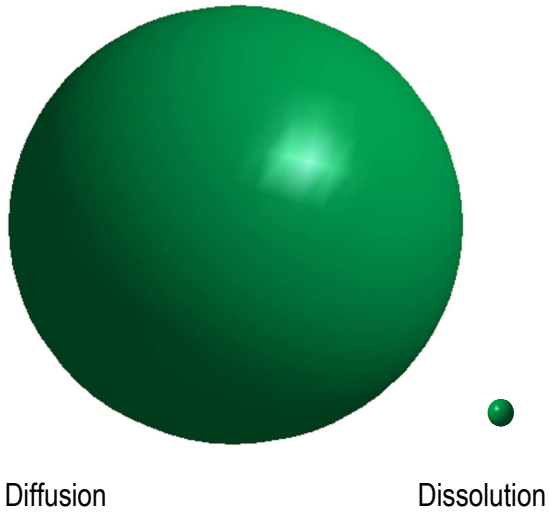
Figure III-12 Prise en compte des gradients d'énergie $Ed_{KMC}(a)<Ed_{KMC}(b)$

.2.4.2 Prise en compte de la chute de potentiel pour les processus de dissolution

Dans les simulations précédentes avec le modèle de M. Legrand, les probabilités de diffusion étaient fixées empiriquement dans l'intervalle [0.4 , 0.6] et celles de dissolution astreintes dans l'intervalle [0.1 , 0.9] par conversion des énergies d'extraction obtenues par des calculs quantiques.

De ce fait, il n'y avait pas de disproportion entre les probabilités des deux types de processus. La situation est différente si on calcule les probabilités à partir des barrières en utilisant une formule de Boltzmann.

Nos calculs MEAM ont montré qu'en général les énergies d'extraction sont nettement plus élevées que les énergies de diffusion. Sur une face (110), les barrières de diffusion sont de l'ordre de 0.5eV tandis que pour l'extraction, elles sont de l'ordre de 4 à 6 eV et 2.25 eV pour les atomes isolés. Dans de telles conditions, les poids relatifs de la dissolution sont négligeables face à ceux de la diffusion (Figure III-13). Ces différences sont accentuées lors du calcul des probabilités compte tenu du terme exponentiel. Nous illustrons cela par l'exemple ci-dessous :



POIDS RELATIFS A PARTIR DES ENERGIES BRUTES

Vitesse moyenne des processus:

- diffusion plane=0.007 (E~0.90ev)
- diffusion inter plan=8.5e-5 (E~1.01ev)
- extraction=2.14e-9 (E~1.28ev)

Probabilités relatives

- P(diffusion plane)=0.98800252
- P(diffusion inter plan)=0.0122
- P(extraction)=3.2e-7

La chance de tirer un processus de dissolution est de **1 sur 30 millions**

Figure III-13 Mise en évidence de la disproportion entre les poids (diffusion/dissolution) dans l'espace de probabilités, pour un calcul avec les énergies brutes

Jonah Erlebacher et *al.*[15] ont simulé l'apparition de nano porosité lors de la corrosion des alliages Au-Ag en appliquant une chute de potentiel, en fonction de la concentration, aux atomes de surface du composant le moins noble. Ce qui est logique, car sous l'effet du solvant, l'énergie d'extraction qu'aurait eu un atome dans le cristal isolé est réduite. Le calcul des vitesses doit donc prendre en compte cette baisse à travers l'application d'une chute de potentiel. Ce qui conduit à une expression corrigée des vitesses de dissolution

$$\nu_i = \nu_0 e^{\frac{-\Delta E_i - \phi}{kT}}$$

Φ est la chute de potentiel à appliquer

Nous avons testé différentes valeurs de **Φ**, sur la base du maintien d'un rapport constant entre la diffusion et la dissolution pour l'essentiel des concentrations. Les résultats obtenus ont permis d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la chute: une plage de 1.5 eV à 4.2 eV devra être respectée lors de l'application de la chute de potentiel.

3 TRAITEMENT DES DIFFICULTES RENCONTREES LORS DE LA SIMULATION

Un certain nombre de difficultés sont apparues lors de la mise en œuvre de notre simulation. Il s'agit des limites de l'ensemble statistique (contraintes de la loi de Boltzmann) et les oscillations. Ce paragraphe analyse ces difficultés et décrit les solutions développées

3.1 LES LIMITES DE LA KMC DANS L'ENSEMBLE BOLTZMANIEN

3.1.1 Les conditions d'application de la loi de Boltzmann

L'application de la loi de Boltzmann implique le respect de la condition **E>>kT.** La question est de savoir à partir de quelle valeur de Emin peut-on considérer que l'énergie est très grande devant le terme kT. Emin représente la valeur limite au-dessus de laquelle la loi est applicable, et aussi l'énergie minimale en dessous de laquelle la vitesse d'un processus est considérée comme trop rapide. Dans la suite de nos calculs, en posant Emin=n*KT, nous avons pris n=10. Avec ce coefficient, et à une température de 25°C, on obtient Emin=0.25eV. Les limites des calculateurs actuels ne permettent pas en général d'effectuer des opérations en dessous de ce rapport. Ainsi, pour E=0.02eV, la valeur de l'exponentielle exp(-E/kT) donne une erreur

3.1.2 Processus non-Boltzmaniens dans nos simulations

Lors de nos simulations, nous avons rencontré certains processus dont les valeurs d'énergie d'activation étaient en dessous de la limité fixée. Nous présentons ci-dessous des exemples.

• **Energie d'activation de diffusion faible ou nulle** : dans certains cas, un atome sur une face (110) peut diffuser d'un plan vers un autre. Le profil d'énergie ne présente pas de col. En effet, il n'existe pas d'effet de barrage entre les positions de départ et d'arrivée. Le seul terme agissant dans le calcul d'énergie d'activation est la différence d'énergie entre les deux positions, qui peut être négative ou nulle. D'autres situations peuvent aussi conduire à des processus non-Boltzmaniens. Ainsi, l'énergie d'activation d'un atome adsorbé diffusant sur une surface lisse (110) présente un col de hauteur négligeable. La Figure III-14 ci-dessous est une illustration

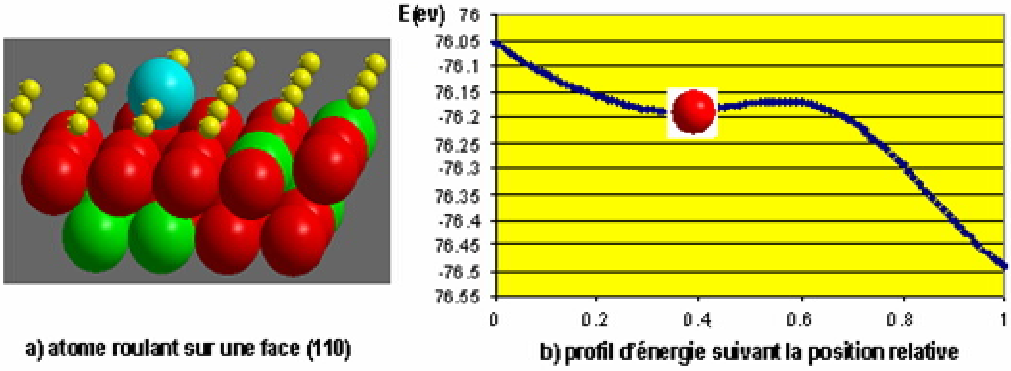


Figure III-14 Cas de diffusion à très faible énergie d'activation

• **Atomes faiblement liés**: il s'agit le plus souvent d'atomes adsorbés, ou en bord de cran. Dans ce cas, l'application de la chute de potentiel conduit à des énergies d'extraction très faibles, voir nulles.

Nous avons donc distingué deux catégories d'évènements : les évènements aléatoires (probabilistes), ceux qui respectent la loi de Boltzmann et les évènements à faible barrière, ceux dont les énergies d'activation sont inférieures au seuil Emin fixé.

3.2 TRAITEMENT DES OSCILLATIONS LORS DE NOS SIMULATIONS

3.2.1 Mise en évidence des oscillations (aller-retour) :

Est considéré comme non probabiliste, tout événement dont la barrière d'énergie est inférieure à la valeur limite d'énergie Emin. Au cours de la simulation, certaines paires atome-lacune effectuaient des allers et retour successifs. La présence des processus oscillants se traduit par de longs paliers sur les courbes cinétiques, comme l'indique la Figure III-15 ci-dessous.

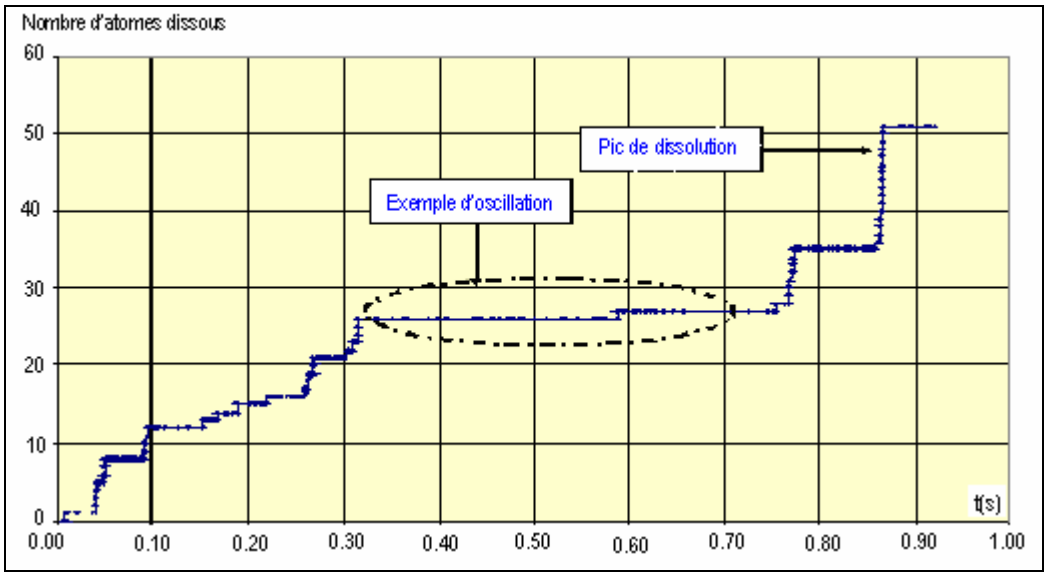


Figure III-15 Influence des oscillations sur les courbes cinétiques

3.2.2 Traitement des oscillations (processus «aller-retour»)

On considère comme oscillations indésirable, des allers-retours infinis ou dominants entre deux sites. Afin d'identifier les paires oscillantes, nous avons introduit un nombre (Max_oscillations) d'oscillations au-delà duquel les oscillations d'une paire atome-lacune sont considérées comme indésirables. Pour chaque événement réalisé, on compare les sites concernés et les sites du précédent évènement. S'ils sont identiques, on incrémente le compteur nb_diffusions_successives, tandis que s'ils sont différents, ce compteur est mis à 0. Si le compteur atteint Max_oscillations, on passe au traitement de la paire oscillante ;

Afin de mieux gérer les paires oscillantes, un tableau de structure «Paires_interdites» (atome, lacune) » enregistre les paires oscillantes. Ces paires sont bloquées dans l'état de plus basse énergie. Sachant que pour la répartition des processus dans les classes, le calcul des probabilités de classification dépend de la classe de plus grande vitesse P(i)=P(i)/ PMAX, le retrait de la paire oscillante permet de transférer la fixation du PMax à un autre évènement. Les atomes interdits de diffusion restent cependant exposés à la dissolution.

Le caractère oscillant d'une paire dépend de sa configuration locale. Or il est possible que cette dernière soit modifiée lors de l'évolution de la simulation. Par conséquent, les paires interdites doivent être libérées après un certain délai. Trois options ont été testées pour la gestion des paires oscillantes interdites

- Libération dès la première réalisation d'un événement sans oscillation
- Libération après une temporisation basée sur le nombre d'événements réalisés
- Mettre les paires oscillantes dans la classe la plus forte

Les tests ont porté sur le $Fe_{22}Cr$ pour une chute de potentiel **Φ**=4.06 eV

- **Tests sur la première option**: la simulation n'a pas abouti car les paires oscillantes, initialement interdites, reviennent peu de temps après leur libération. De ce fait, aucune passivation n'est possible. Ceci a conduit à tester la seconde option :
- **Tests sur la seconde Option** : dans la seconde option, nous avons mis en place une temporisation de 10 évènements par paire oscillante. Une paire oscillante ne sera autorisée à diffuser que si la temporisation est atteinte, sauf s'il se produit un évènement dans son entourage. Dans ces conditions, l'alliage 22% de Cr passive tandis que tous les alliages contenant moins de chrome sont «percés». Ceci conduit à un seuil de passivation très élevé. Ce résultat nous a conduits à chercher des améliorations que nous présentons ci-dessous :

Si un atome oscille entre 2 positions, le processus élémentaire de diffusion entre ces deux positions est interdit pour k évènements (k=10). Au bout des k évènements, sa diffusion est à nouveau autorisée. Pour qu'une paire oscillante soit relâchée, elle doit contribuer à abaisser l'énergie du système, et son énergie d'activation au retour ne doit pas être inférieure à Emin. A chaque fois qu'un même processus oscillant est retrouvé après sa libération, sa temporisation est augmentée de 5 évènements. Dans le programme, c'est le tableau Delais [atom] [lacune] qui stocke les durées de temporisation de chaque paire atome-lacune.

Nous avons constaté que la plupart des atomes qui oscillent sont, dans la majeure partie des cas, entourés d'atomes de surface bloqués. De ce fait, ils sont fortement liés, ce qui les empêche d'être extraits durant la simulation. Mais vers la fin, puisque ce sont les seuls atomes restants, la probabilité relative d'extraction augmente. Ces atomes sont alors dissous quand bien même le nombre d'atomes de surface bloqués est élevé. Le problème est que la région de surface concernée étant composée essentiellement d'atomes bloqués, la dissolution de ces atomes conduit directement à un perçage du modèle car la diffusion de surface est absente.

Dans la réalité, la couche passive est en croissance. Ainsi, des atomes qui étaient de surface ne devraient plus l'être au bout d'un certain temps de simulation. Nous avons donc choisi de les bloquer si le nombre de premiers voisins bloqués qui entourent l'atome et la lacune est égal à NBBLOC2.

Des tests ont été réalisés (Tableau III-3) pour la valeur de NBBLOC2. Il a été constaté qu'à partir de NBBLOC2=5, les clusters se perçaient, tandis que la valeur de NBBLOC2=4 conduit à une passivation. Une faible valeur de NBBLOC2 (3 par exemple) conduit également à des perçages. Vers la fin de simulation, si le nombre d'atomes de surface restant est égal à 30% du nombre d'atomes de surface initial, NBBLOC2 est rabaissé à 3 puis à 2 s'il ne reste que moins de 5 atomes de surface.

FexCr	% passivation NBBLOC2=4	% passivation NBBLOC2=5
19%	**100%**	0%
20%	**100%**	0%
21%	**100%**	
22%	**100%**	

Tableau III-3 Calage du paramètre NBBLOC2 initial (début de simulation)

En procédant ainsi, on a pu passiver toutes les concentrations au-dessus de 19%

- **Limites de la seconde option** : L'introduction de la temporisation pose un problème de justification scientifique. En plus, celle-ci est un paramètre à réajuster en fonction de la taille du cluster de simulation choisi. Ceci n'est pas très envisageable pour un grand modèle (80x80x30 par exemple). Cette limitation nous a conduits à tester une troisième solution, celle

qui consiste à intégrer les évènements oscillants dans une classe. Nous rappelons que jusqu'à présents, ceux-ci étaient réalisés en priorité tant qu'ils se trouvaient dans le catalogue.

- **Troisième Option: intégration des processus non Boltzmaniens dans la plus forte classe. suppression de la temporisation :** Nous sommes parvenus à réduire considérablement les oscillations, en intégrant tout simplement les processus dans la classe la plus forte. Ceux-ci sont toutefois exclus lors du calcul des probabilités relatives. Les oscillations sont ainsi devenues des processus non dominant tout au long de la simulation.

La temporisation a ainsi été supprimée. Les simulations obtenues donnent de très bons résultats, bien qu'il reste en dernière partie, le problème du temps KMC qui sera abordé dans la suite. Nous avons toutefois été confrontés à une nécessité de lisser les courbes en fin de simulation, à cause des oscillation des derniers atomes (Figures III-17)

3.3 LE LISSAGE :

Nous avons constaté que lorsqu'une simulation tend vers la fin, et que le nombre d'atomes de surface est inférieur au dixième du nombre d'atomes de surface de départ, le processus devient instable et la simulation est perturbée. L'exemple ci-dessous est une illustration d'un perçage du Fe-21Cr, qui était en bonne voie de passivation:

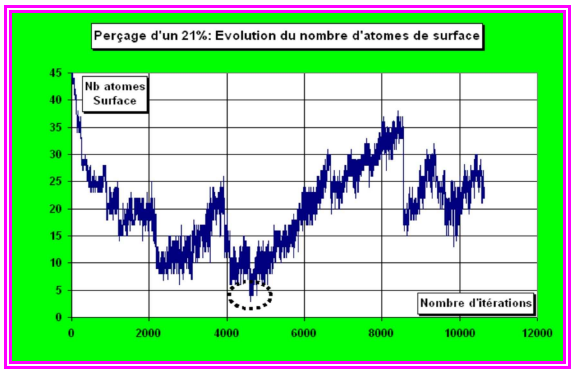


Figure III-16a Allure en cas de non-lissage

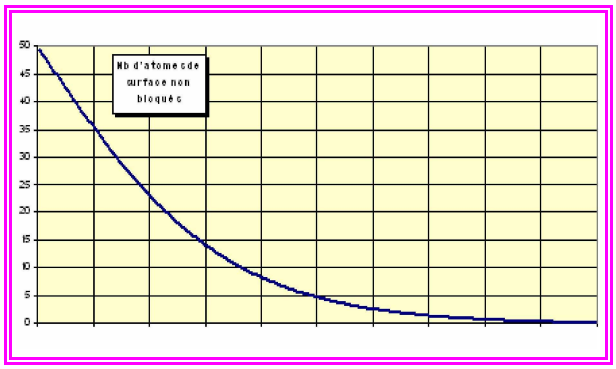


Figure III-16b Allure théoriquement attendue

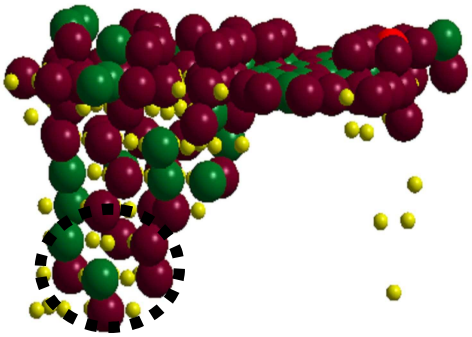


Figure III-17 Observation de la cavité formée

La zone encerclée de la figure III-16a montre que le nombre d'atomes de surface non bloqués avait atteint la valeur 3. La logique voudrait que le système passive (Figure III-16b). Juste après, on assiste à une augmentation rapide du nombre d'atomes non bloqués en surface (jusqu'à 40 environ).
Une analyse a permis de comprendre qu'il s'agit d'atomes dans un milieu fortement passivé (Figure III-17). Leur dissolution en fin de simulation conduit à un déséquilibre total qui aboutit au perçage du modèle.

La solution adoptée consiste à les identifier à chaque catalogue et les passiver dans les meilleures conditions d'énergie. Pour cela, on dénombre le nombre total d'atomes passivés aux premiers voisinages de l'atome et de la lacune. S'il est supérieur ou égal à BLOC2=7, on vérifie les conditions d'énergie. La vérification énergétique s'effectue en faisant la somme total des variations d'énergie de tous les processus de diffusion possible de l'atome pour l'itération en cours. Si cette somme est négative, l'atome est laissé dans le catalogue tandis

que si elle est positive, l'atome est passivé. Ceci permet d'éviter le déséquilibre du système. Quand la fin de simulation se rapproche, BLOC2 est revu à la baisse et sa valeur est fixée à 6. Pour moins de 4 atomes de surface, le BLOC2 est fixé à 5. On considère qu'on est en fin de simulation quand le nombre d'atomes de surface tombe en dessous de 30% de sa valeur en début de simulation. Ces conditions ont permis de lisser les courbes cinétiques et mettre fin au perçage en fin de simulation de modèles à forte concentration de chrome. Le lissage a permis de réduire les pics de dissolution en fin de simulation (Figure III-18)

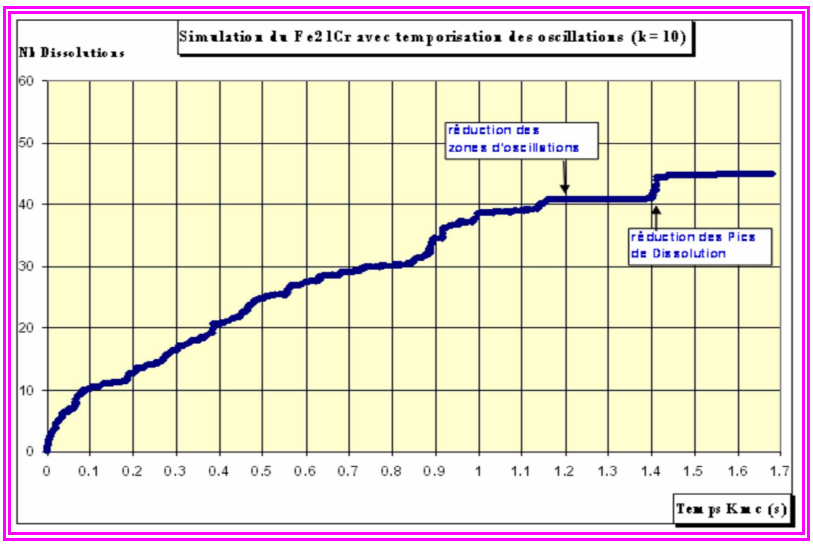


Figure III-18 : premières améliorations suite au lissage

3.4 EVAPORATION

L'évaporation (détachement d'un atome du réseau) est le phénomène qui survient lorsqu'un atome diffuse vers un site à très faible coordinence. Ces atomes sont systématiquement dissous par le logiciel. Lorsque le phénomène se répète de façon successive, on constate une dissolution continue des atomes, non gérée par la fonction KMC.

Lorsqu'un trou se forme dans le cluster, on note alors une forte activité d'évaporation. Par exemple, sur un test du 21%, une observation de l'évaporation a permis de comprendre que celle-ci avait participé à **35%** du nombre d'atomes dissous, et **85% de l'évaporation** s'est produite durant la phase de perçage du modèle. Ceci a conduit à la formation d'un creux (Figure III-19)

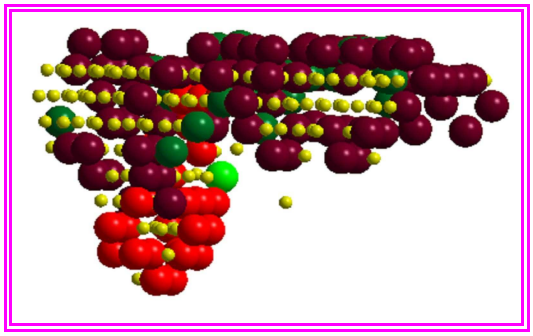


Figure III-19 Influence d'une évaporation ($Fe_{22}Cr$): apparition d'un trou

La conséquence sur l'allure cinétique est l'apparition de pics de dissolution vers la fin. La solution à l'évaporation est d'interdire la diffusion des atomes vers les lacunes de très faible coordinence. Avec les le blocage de l'évaporation et le lissage, les allures des courbes ne présentent plus de pics de dissolution vers la fin de la simulation. Les courbes prennent des formes beaucoup plus exponentielles Les temps de simulation ont été réduits de moitié.

3.5 IMPACT DES TRAITEMENTS ADOPTES SUR LES ALLURES DES COURBES CINETIQUES

En appliquant les différentes solutions exposées ci-dessus, nous avons obtenu des allures de courbes plus lissées. Pour des modèles 25x25x25, nous avons deux exemples ci-dessous pour (21% et 22%) dans la Figure III-20

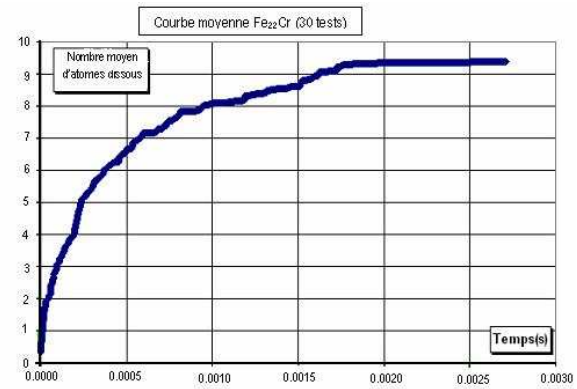


Figure III-20a Cinétique de dissolution du Fe-$_{22}$Cr

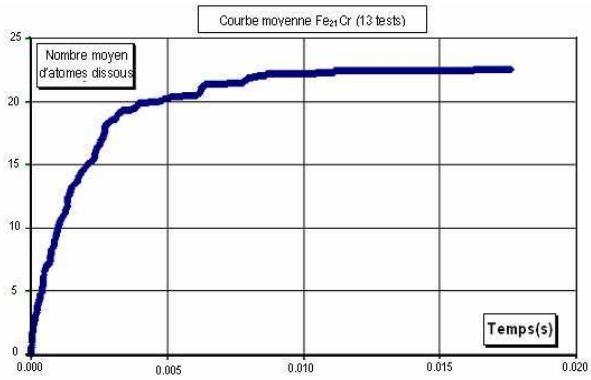


Figure III-20b Cinétique de dissolution du Fe-$_{21}$Cr

4. GESTION DE L'HORIZON DES TEMPS

4.1 PROBLEMATIQUE

Nous allons maintenant aborder les choix faits pour la gestion du temps KMC.

Comme dit plus haut, le temps KMC est une sommation des temps calculés sur chaque processus réalisé

$$T_{KMC} = \frac{\ln(r_1)}{\sum_{i=1}^{n_1} V_i^1} + \frac{\ln(r_2)}{\sum_{i=1}^{n_2} V_i^2} \cdots + \frac{\ln(r_k)}{\sum_{i=1}^{n_k} V_i^k}$$

Le temps KMC ne dépend que des vitesses des évènements du catalogue. Si les énergies d'activation sont toujours du même ordre de grandeur, la sommation s'effectue sans souci. Lorsque les paysages d'énergies sont variés, il arrive parfois qu'une itération ne comporte que des processus trop lents ou trop rapides.

Ainsi, si l'énergie moyenne de diffusion de surface est d'environ 0.5eV sur une surface non rugueuse, nos calculs MEAM montrent que celle-ci peut atteindre 1eV sur une surface fortement rugueuse. Sachant que l'ordre de grandeur du temps KMC correspond toujours à celui de l'événement le plus rapide, la présence de la diffusion de surface avec une énergie moyenne de 0.5eV va occulter l'influence des processus lents sur le temps KMC cumulé.

Maintenant, supposons qu'au cours d'une itération, toutes les énergies d'activation du catalogue soient très élevées (c'est le cas des surfaces fortement rugueuses). Une incrémentation aveugle du temps va générer des «bonds» comme l'indique la Figure III-21. On peut ainsi passer de l'ordre de la milliseconde, à l'ordre du siècle. L'incrémentation du temps KMC ne se fait plus à l'échelle. Le tableau III-4 donne une idée des ordres de grandeur du temps KMC en fonction des énergies d'activation à 25°C. Nous voyons que pour une énergie de 2eV et à une fréquence de 10^{13}, le temps correspondant vaut **10^{12} siècles**.

.

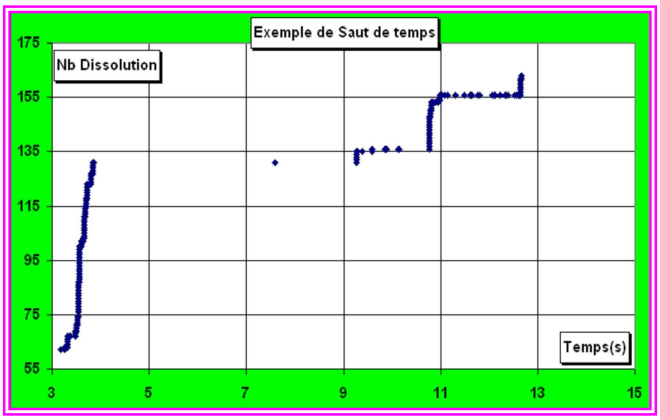


Figure III-21 Saut de temps pour une amplitude très large

Energie d'activation (eV)	Ordre de grandeur du temps KMC (en s)
0.25	$2. \times 10^{-9}$
0.5	$5. \times 10^{-5}$
1	$2. \times 10^{+3}$
2	$5. \times 10^{+21}$

Tableau III-4: exemple de paysages d'énergie très variés

4.2 MISE A L'ECHELLE DES TEMPS KMC

Ce problème que nous évoquons, a déjà été mentionné dans la littérature, notamment lors de la simulation KMC de processus incluant de multiples réactions chimiques, dont les énergies d'activation présentaient des écarts importants. Ainsi, lors d'une simulation KMC, Michael Frenklach et *al*[14] ont appliqué un filtre sur les vitesses intervenant dans la sommation du temps. Le principe consistait à éliminer de la sommation, les temps considérés hors échelle. Sur la base de cette idée, nous avons mis au point une méthode de filtrage exposée ci-dessous.

La mise à l'échelle a pour but de calibrer les temps dans le même ordre de grandeur. Cela suppose la présence d'un intervalle moyen (bande d'énergie) dans lequel on devrait à chaque itération retrouver au moins une vitesse du catalogue. La bande de filtrage des temps adoptée et son utilisation sont présentées dans les formules ci-dessous :

$$Bande \quad énergie = \left[E_{Min}, \quad E_{Max}\right] \qquad Tkmc = \frac{\log(r)}{Vo + \sum_{i=1}^{n} Vi}$$

L'utilisation de la bande pour le calcul du temps s'effectue comme suit :

Il existe au moins une vitesse dans la bande : si au moins un processus comporte une vitesse comprise dans la bande, Vo est initialisée à 0.

Toutes les vitesses sont en dessous de la borne inférieure : dans ce cas, Vo est initialisée à la borne inférieure de la bande.

Toutes les vitesses sont au-dessus de la borne supérieure : si l'énergie minimale est au-dessus de la borne supérieure, Vo est initialisée à la borne supérieure de la bande

Il convient de bien choisir l'amplitude de la bande de filtrage. Si la borne supérieure est trop éloignée de la borne inférieure, on assiste à des «sauts» comme l'indique la figure III-21 :

5 PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES COURBES MOYENNES. PRISE EN COMPTE DES FLUCTUATIONS DES MICROCINETIQUES

Compte tenu du caractère stochastique des simulations, les cinétiques obtenues ont une variabilité qui peut être importante. Il est donc indispensable d'effectuer un certain nombre de tests (dix dans ce travail) pour chaque jeu de paramètres de simulation, et calculer une courbe moyenne représentative des comportements du système pour lesdits paramètres (Figure III-23).

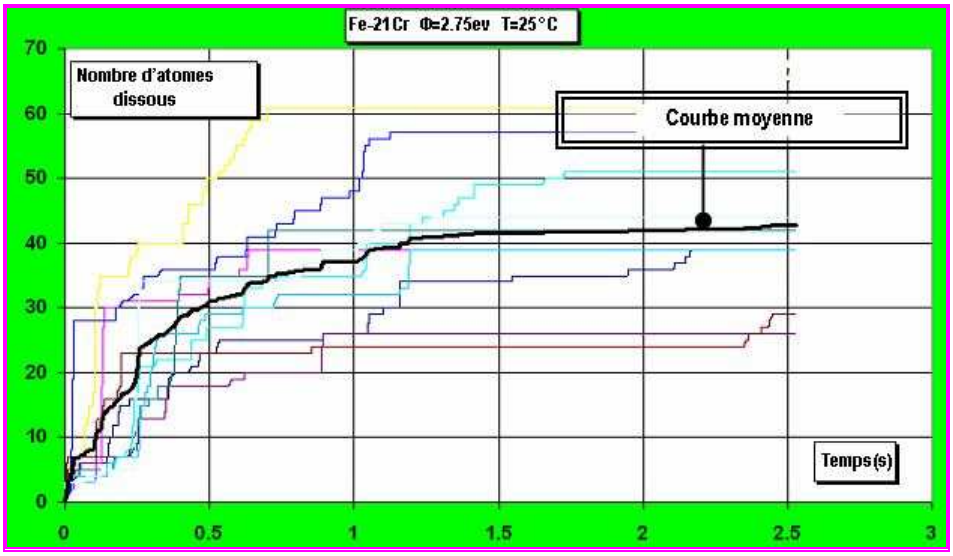


Figure III-23 Courbe moyenne de dissolution en fonctiondu temps pour l'alliage Fe-22Cr
Φ est la chute de potentiel

La figure III-23 illustre un ensemble de courbes fluctuant autour d'une courbe moyenne. La méthode employée pour le calcul de la courbe moyenne comprend les étapes ci-dessous:

Construction de l'horizon des Temps: soit n, le nombre de tests effectués pour un jeu de paramètre (concentration, chute de potentiel, température). Pour les n tests, nous recherchons le temps maximal KMC

$$T_{MAXKMC}=\mathrm{Sup}\{T_{Final_KMC1}, T_{Final_KMC2}, \ldots T_{Final_KMCn}\}$$

Echantillonnage: une fois T_{MAXKMC} connu, l'intervalle de temps est subdivisé en N_{PASKMC} intervalles. Ce qui donne une amplitude par intervalle PasKMC= T_{MAXKMC} / N_{PASKMC}. N_{PASKMC} est fixé selon le degré de lissage souhaité. Nous l'avons fixé à 10000 pour le modèle 25x25x25.

Toutes les courbes sont prolongées jusqu'à T_{MAXKMC} pour avoir des données dans la totalité de l'intervalle. Le prolongement d'une courbe i entre T_{Final_KMCi} et T_{MAXKMC} s'effectue en gardant constant le nombre de dissolution atteint en fin de simulation pour le test i.

Agrégation: les points de l'espace des n tests sont parcourus, et affectés à un intervalle i selon leur temps $T_{KMC\,I}$. L'intervalle i est déterminé par la relation

$$i = Ent\left(\frac{T_{KMC}(i)}{PasKMC}\right) \qquad Ent(u) \text{ est la fonction partie entière}$$

Le nombre moyen de dissolution pour un intervalle i est obtenu par la formule

$$\boxed{\text{Nb dissolutions(i)} = \frac{\text{Nombre total de dissolutions pour les n tests dans l'intervalle i}}{\text{nombre de tests}}}$$

Lissage des courbes par moyenne mobile

Une fois les moyennes par intervalle connues, la courbe est lissée par moyennes mobiles (Figure III-24). Nous avons utilisé une moyenne mobile simple et centrée d'ordre 3. Pour une série de n éléments, les points générés par moyenne mobile simple centrée sont obtenus par la formule suivante

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i-1} + x_i + x_{i+1}}{3}$$

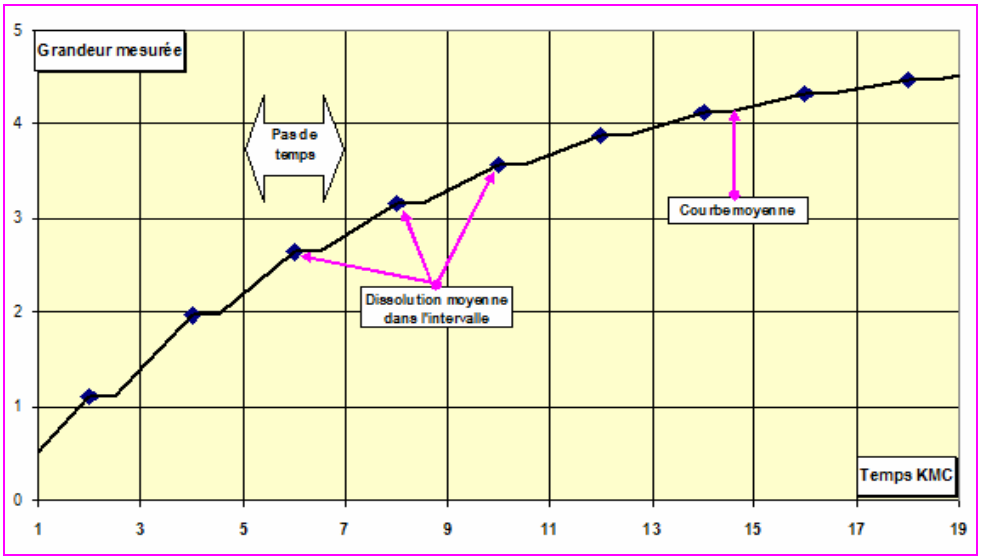


Figure III-24 Exemple de courbe à moyenne mobile

6 VALIDATION DE L'IMPLEMENTATION KMC

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté la démarche d'implémentation de la KMC. Nous allons à présent présenter la démarche de validation du modèle. Dans la suite, nous présentons la courbe de passivation obtenue, les résultats d'une étude sur l'influence de la température ainsi que certaines propriétés de surface, notamment la rugosité et l'évolution de la concentration en chrome dans la surface bloquée.

6.1 COURBE DE PASSIVATION EN FONCTION DU TAUX DE Cr

La courbe de passivation KMC obtenue est présentée dans la figure III-25a. Dans la figure III-25b, nous avons la courbe de passivation obtenue par le modèle de M. Legrand. En effectuant une comparaison, nous remarquons que les deux courbes présentent une zone de transition, allant de 18% à 20% dans notre cas, et 14 à 18% pour le modèle précédent.

Pour chacun des modèles, la zone de transition dépend des paramètres fixés lors de simulation.

La courbe issue de la KMC présente une transition plus étroite que celle du modèle précédent

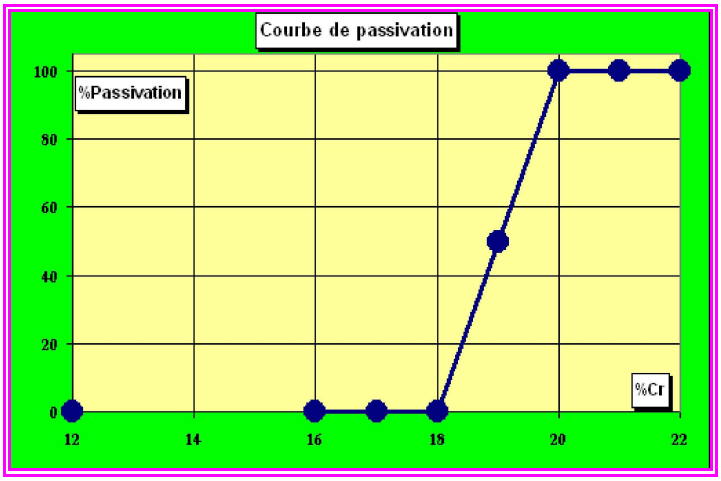


Figure III-25a Evolution du taux de passivation en fonction du taux de chrome selon notre modèle

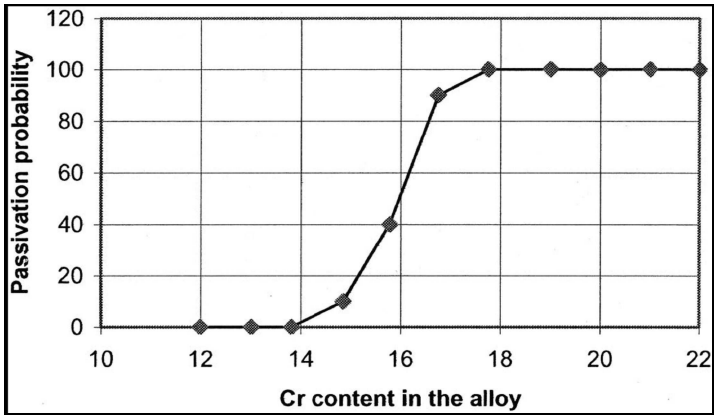


Figure III-25b Evolution du taux de passivation en fonction de la teneur en chrome (M. Legrand)[17]

6.2 CINETIQUE DE DISSOLUTION POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS

Pour les concentrations allant de 17% à 22%, nous avons réalisé les courbes cinétiques de dissolution en fonction du temps. Les résultats peuvent être visualisés sur la figure III-26a ci-dessous.

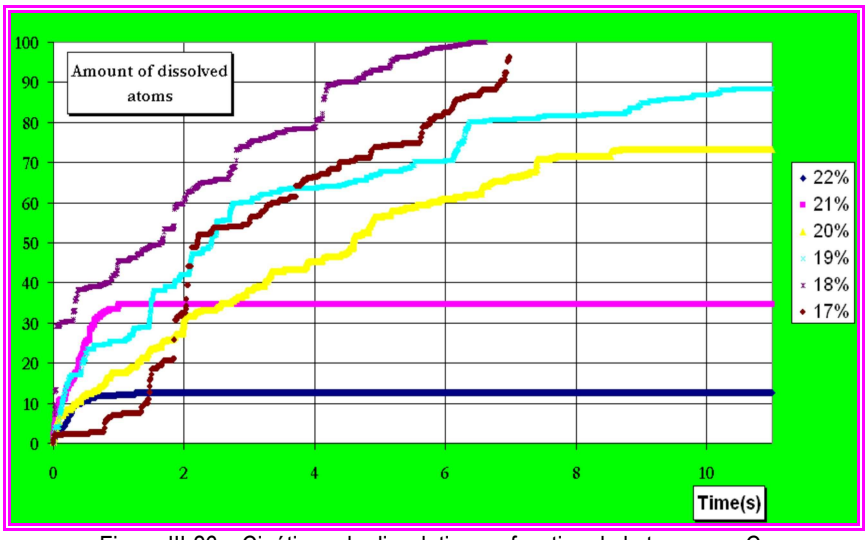


Figure III-26a: Cinétique de dissolution en fonction de la teneur en Cr

Nous constatons que quand la teneur en Cr dans l'alliage diminue, le nombre d'atomes dissous est élevé et continue toujours d'augmenter. Cette augmentation s'explique par l'absence de passivation totale de la surface. A cause de la faible proportion de surface bloquée, un grand nombre d'atomes est exposé à la dissolution.
Inversement, les alliages à forte teneur en Cr (le Fe-22Cr par exemple) voient leur nombre d'atomes dissous se réduire très rapidement et se stabiliser. Ceci s'explique par un blocage très rapide de la surface. Les atomes en-dessous de la surface sont protégés de la dissolution, tandis que ceux de la surface voient leur probabilité de dissolution diminuer

Des résultats similaires ont déjà été présentés dans la littérature par Diawara et *al*[17,18]. Dans ce dernier cas, les tests ont porté sur le modèle de M.Legrand pour une taille 80x80x30.

Nous venons donc de présenter la cinétique de dissolution en fonction de la concentration massique de Cr dans l'alliage. Nous allons, dans le paragraphe suivant, mettre en évidence l'influence de la température.

6.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE (ALLIAGE Fe-22Cr)

Un des apports importants de la KMC est la gestion rigoureuse de l'influence de la température sur les simulations. Afin d'évaluer cette influence, nous avons réalisé des courbes cinétiques à différentes températures (25°C, 50°C, 75°C, 100°C). Les résultats sont présentés sur la figure III-27. La figure III-27b est un agrandissement sur les premières millisecondes de la figure III-27a.

Nous pouvons constater que l'augmentation de température accélère le processus de passivation. En effet, les vitesses sont plus élevées à cause du terme exponentiel (relation de Boltzmann) et le temps KMC plus petit. Le nombre d'atomes dissous est toutefois plus élevé

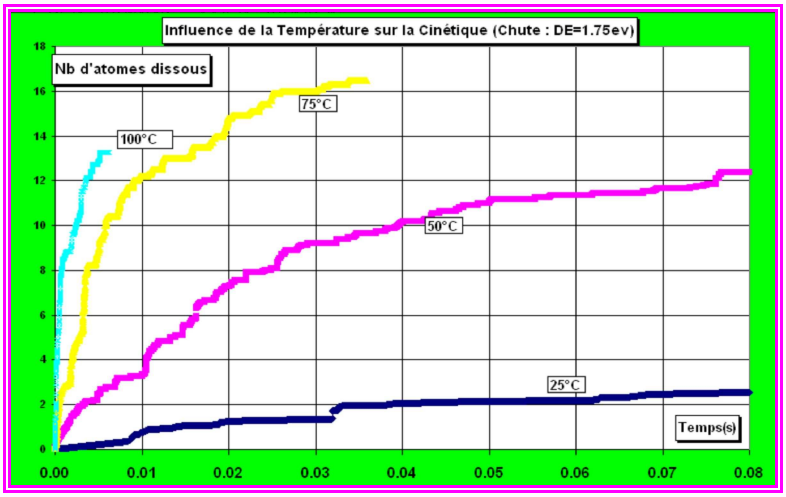


Figure III-27a : Influence de la température sur la cinétique de passivation (chute de potentiel: DE= 1.75eV)

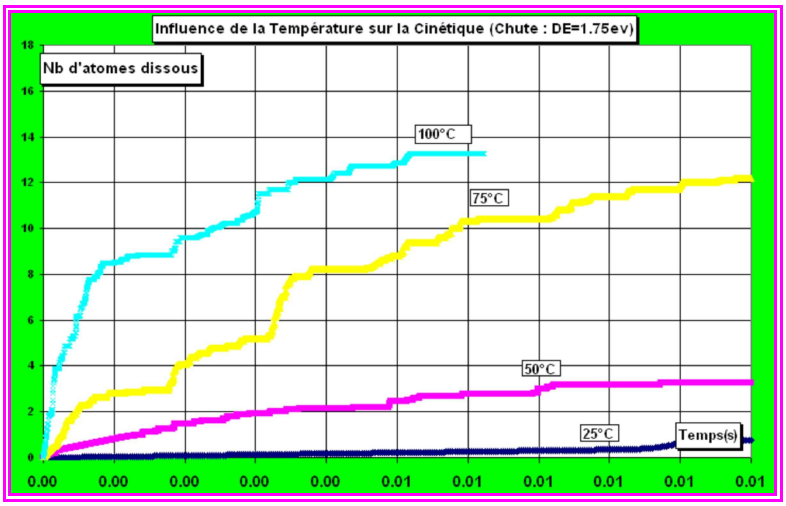


Figure III-27b : Agrandissement sur les premières millisecondes de la figure III-31a (chute de potentiel: DE= 1.75eV)

L'influence de la température sur la cinétique de passivation a été étudiée expérimentalement. Des mesures en corrosion sèche ont été effectuées par Young et Cohen.[19] dans le cas d'une étude de l'oxydation du Cr en fonction de la température. Une étude similaire a également été menée sur l'oxydation du fer par Graham et *al*[20]. Nos résultats sont en accord avec les données expérimentales mentionnées ci-dessus. La passivation est plus rapide lorsque la température augmente.

6.4 EVOLUTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE

L'évolution de la rugosité de surface (rapport du nombre d'atomes de surface en fin de simulation sur le nombre d'atomes de la surface plane avant la simulation) en fonction du taux de Cr est représentée sur la figure III-3.

Les concentrations basses conduisent à des surfaces fortement rugueuses.
Cette rugosité décroît avec l'augmentation du taux de chrome, comme l'indique la courbe d'évolution de la Figure III-28a ci-contre

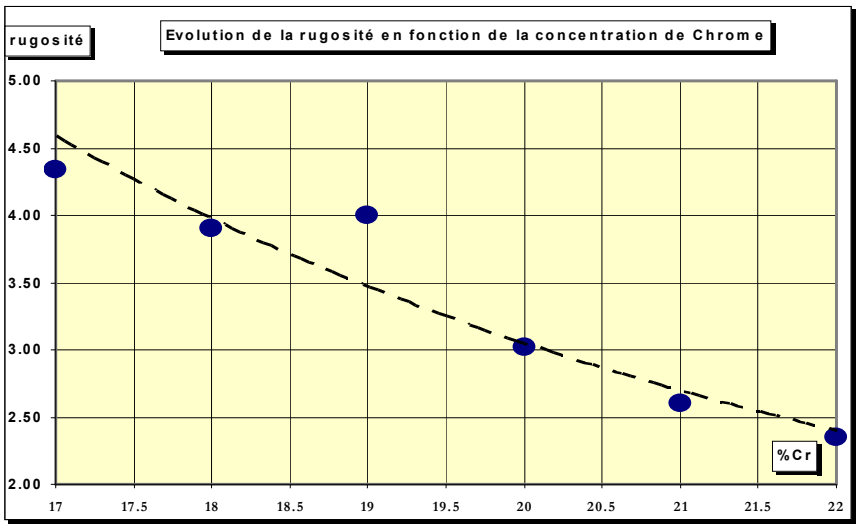


Figure III-28a Evolution de la rugosité en fonction de la concentration

Les images de la Figure III-28b ci-dessous obtenues à l'aide du logiciel Simcor montrent l'état de la surface en fin de simulation pour les alliages Fe-22Cr(lisse) et Fe-17Cr (très rugueuse)

a) Surface d'un alliage Fe-17Cr en fin de simulation (Modèle Percé)

b) Surface d'un alliage Fe-22Cr en fin de simulation (Modèle Passivé)

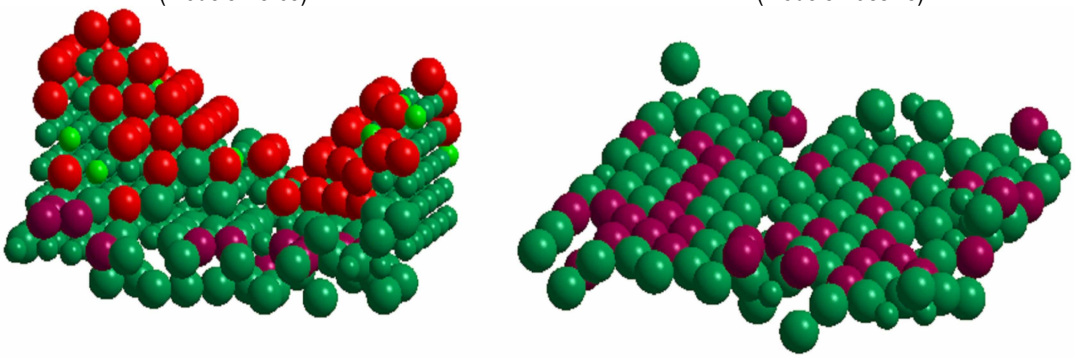


Figure III-28b Aperçu de la surface au cours d'une simulation

Figure III-28c Légende

6.5 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN Cr DANS LA COUCHE BLOQUEE

A l'inverse de la rugosité, la concentration en Cr dans la couche passive augmente avec l'évolution du taux de Cr dans l'alliage (Figure III-29). Nous avons vu précédemment que la passivation dépend fortement de la teneur en Cr de l'alliage. La montée des Cr vers la surface est favorisée par la diffusion préférentielle.

Nous rappelons qu'à ce stade, nous ne modélisons pas encore la croissance de la couche d'oxyde au-delà de la monocouche. A cet effet, la simulation s'arrête dès que la surface est entièrement recouverte d'atomes bloqués. Par conséquent, le taux de Cr mesuré ici concerne uniquement la première couche

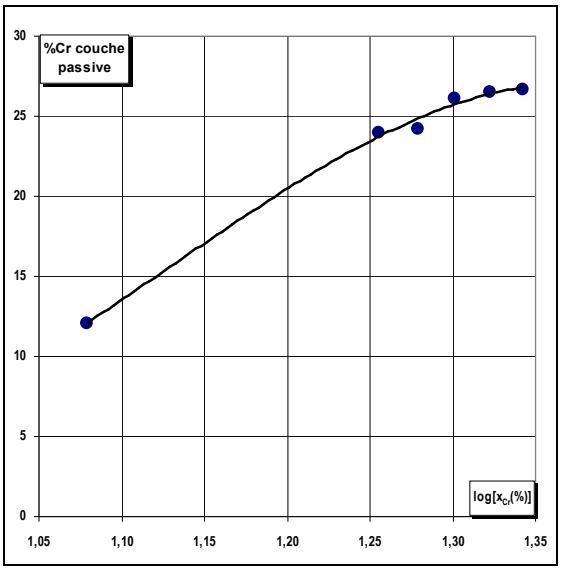


Figure III-29a Taux de Cr dans la couche bloquée en fonction du logarithme de la teneur de l'alliage

La figure III-29b provient d'une observation expérimentales réalisée par Kirchheim et *al*.[21]. Il s'agit de l'évolution de la teneur en Cr dans la couche d'oxyde en fonction du logarithme de la fraction massique. Notre figure (Figure III-29a) reproduit qualitativement l'allure parabolique de cette courbe

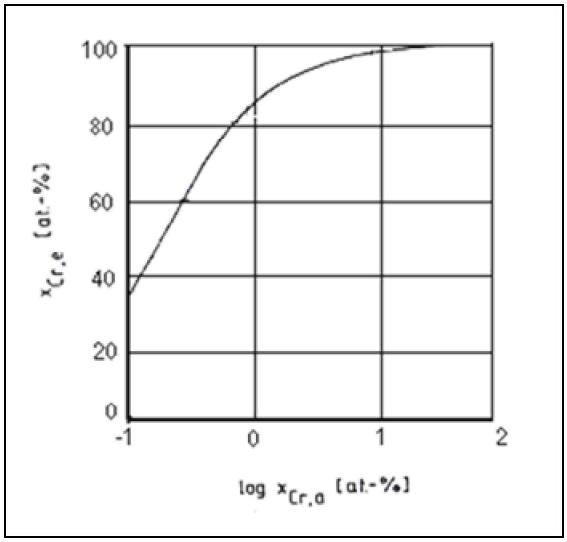


Figure III-29b Cr concentration in the first layer of the passive film (adjacent to the electrolyte) as a function of alloy composition[21]

6.6 APPORT DU TEMPS KMC: COMPARAISON AVEC UNE SIMULATION A PAS DE TEMPS FIXE

Pour l'alliage Fe-21Cr, nous avons réalisé une analyse comparative entre la cinétique de dissolution en fonction du temps KMC d'une part, et la cinétique de dissolution en fonction du nombre d'itérations d'autre part (Figure III-30).

Le premier graphique qui est une évolution en fonction du temps KMC suit de par son allure, une loi d'évolution connue, ce qui n'est pas le cas du second.

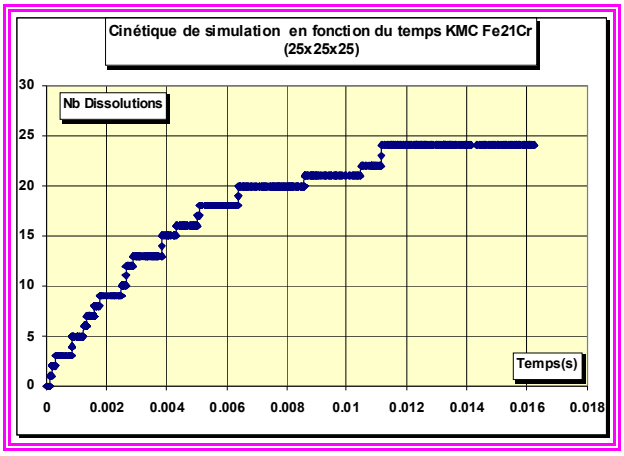


Figure III-30a Evolution du nombre d'atomes dissous en fonction du temps KMC

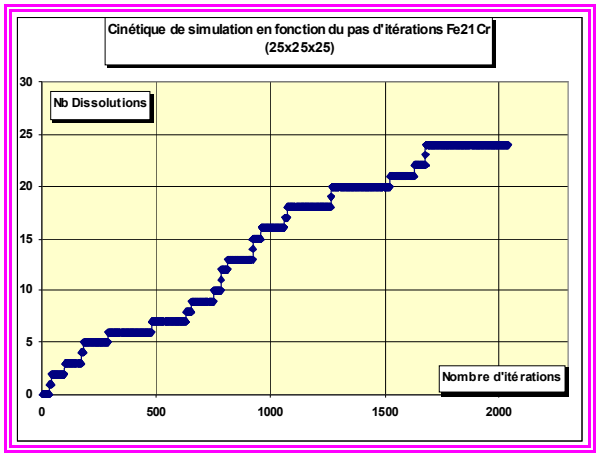


Figure III-30b Evolution du nombre d'atomes dissous en fonction du nombre d'itérations

Ce résultat consolide l'importance de l'introduction du temps KMC.

CONCLUSION SUR LA TROISIEME PARTIE

Nous avons abordé dans ce chapitre, l'implémentation d'une dynamique KMC dans le modèle Legrand, amélioré précédemment par l'introduction du calcul des énergies de dissolution et des barrières de diffusion à l'aide du potentiel MEAM

Parmi les différents algorithmes KMC existant, nous avons retenu l'algorithme BKL par méthode des classes. Celui-ci réduit les temps d'exécution en évitant une recherche linéaire dans le catalogue des évènements. La mise à jour du catalogue a été optimisée en tenant compte du fait que les énergies de dissolution ou les barrières de diffusion ne varient pas au-delà du 6ème voisinage.

Pour le calcul des barrières de diffusion, nous avons tenu compte de l'état final afin de défavoriser les transitions conduisant à des états peu stables. En ce qui concerne les dissolutions, nous avons introduit une chute de potentiel afin de simuler l'effet du solvant sur les énergies d'extraction.

Le problème des processus non Boltzmaniens (ayant une énergie trop petite devant kT) a été résolu en considérant comme évènements certains tous ceux dont l'énergie est inférieure à un seuil Emin fixé

Un certain nombre de problèmes apparus lors des simulations ont été résolus en tirant parti de la répartition des processus en classes. Ainsi, les oscillations survenant pour certains atomes ont été considérablement réduites en les intégrant dans la classe de plus forte probabilité

Enfin, un filtrage des vitesses a été développé pour éviter les sauts anormaux apparaissant dans les courbes cinétiques lorsque les processus trop rapides ou très lents sont absents du catalogue en cours de simulation.

Les résultats obtenus avec ce nouveau modèle intégrant la KMC reproduisent qualitativement les aspects essentiels de la passivation des alliages Fe-Cr: seuil de passivation, courbes cinétiques, rugosité de surface, concentration de Cr dans la couche passive, influence de la température.

L'utilisation de la KMC permet une gestion plus rigoureuse du temps qui est désormais lié à la vitesse réelle des processus élémentaires, ainsi qu'une prise en compte rigoureuse de l'influence de la température sur le processus de passivation.

Malgré ces différents apports (calculs d'énergies par MEAM, dynamique KMC), la limite principale du modèle Legrand et de tous les modèles antérieurs demeure: la couche d'oxyde est limitée à une monocouche d'atomes bloqués; ce qui ne permet pas d'aller au-delà des premiers stades de la passivation pour simuler la croissance de ladite couche d'oxyde. Nous allons exposer dans le chapitre suivant, le développement d'un nouveau modèle intégrant une couche d'oxyde et gérant les phénomènes de transport au sein de celle-ci.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1- C. Robert
Méthodes de Monte Carlo par Chaînes de Markov. (Ouvrage)
Editeur: Economica Collection : Statistique Mathématique

2- Gilks W.R., Richardson S. and Spiegelhalter D.J.
"Markov Chain Monte Carlo in Practice". Ouvrage: chapman & Hall/CRC, 1996

3 Marc Hayoun(Laboratoire des Solides Irradiés)
La méthode de Monte Carlo Métropolis. CEA/DSM/DRECAM. CNRS UMR 7642 École Polytechnique.
École Simulation Numérique en Matière Condensée Jussieu, Paris, 29/31 mai 2002

4. N. Metropolis
Los Alamos Science, 12, 125 (1987).

5. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller
J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).

6. K. Binder
Monte Carlo Methods in Statistical Physics (Springer Topics inCurrent Physics, Vol. 7)
edited by K Binder (Springer, Berlin 1979) p. 1.

7- Fichthorn, Weinberg:
Simulation methods in atomic-scale physics
J. Chem. Phys. 95 (1991)

8- M. Rappaz, M. Bellet, M. Deville
Traité des Matériaux: Modélisation Numérique en Science et Génie des Matériaux
Vol. 10 Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998

9 -Bortz, Kalos, Lebowitz
J. Computational Physics 17 (1975) 10]

10- Andrea C Levy and Miroslav Kotrlaz
Theory and simulation of crystal growth
J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 299 344

11-*Kinetic Monte Carlo simulations with minimal searching*
Physical Review E, Volume 65, 036704

12- Erwan Adam, Luc Billard, and Frederic Lancon
Class of Monte Carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method
Physical Review E Vol 59, N° 1 January 1999

13- Graeme Henkelman Hannes Johnsson
Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table.
Journal of Chemical Physics Vol 115, N° 21 ,1 December 2001

14- Michael Frenklach
Simulation of surface reactions Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 2, pp. 417-484, 1998.

15- RC Newman, J. Erlebacher
Nature 410, 450 (22 March 2001).

16- D. Paschek and R. Krishna
Diffusion of Binary Mixtures in Zeolites: Kinetic Monte Carlo versus Molecular Dynamics Simulations
Langmuir 2001, 17, 247-254

17 Médéric LEGRAND
Modélisation des phénomènes de dissolution sélective et passivation des alliages fer-chrome
Thèse de Doctorat de l'université Paris 6 Pierre et Marie Curie (1999)

18 B. Diawara, M.Legrand, J-J Legendre and P.Marcus
Used of Quantum Chemistry Results in 3D Modelling of Corrosion of Iron-Chromium Alloys
J. Electrochem. Soc, 151 (3) B172-B178 (2004)

19-D. J. Young and M. Cohen
J. Electrochem. Soc. 124:769, 775(1977)

20-M.J. Graham, S.I. Ali, and M.Cohen
J. Electrochem. Soc. 117:513(1970)

21-R.Kirchheim, B.Heine, H.FischMeister, S.Hofmann, H. Knote and U.Stolz
Corrosion science, vol.29, N°7, pp89-917, 1989

22 Rafael Salazar and Raúl Toral
A Monte Carlo Method for the Numerical Simulation of Tsallis Statistics
Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. Vol 283, Issues 1-2, 1 August 2000, Pages 59-64

QUATRIEME PARTIE

SIMULATION DE LA CROISSANCE PAR UN RESEAU VIRTUEL D'OXYDE (RVO)

INTRODUCTION

Comme nous l'avons souligné dans les chapitres précédents, la limite principale du modèle de Legrand et de tous les modèles atomistiques précédents est l'absence d'un modèle géométrique 3D de la couche d'oxyde. En effet, dans tous ces modèles, la couche d'oxyde est modélisée par une monocouche d'atomes de Cr considérés comme bloqués. De ce fait, ces modèles ne permettent pas de simuler l'aspect fondamental de la passivation, c'est-à-dire une couche d'oxyde qui germe et croit et dont les propriétés de transport déterminent la croissance.

Nous allons présenter dans ce chapitre, le modèle 3D de couche d'oxyde que nous avons développé ainsi que les mécanismes retenus pour assurer la dynamique de son évolution: germination, croissance, dissolution. Il prend en compte la présence d'un champ électrique qui contrôle la migration des espèces ioniques dans la couche d'oxyde.

L'évolution dynamique du système sera gérée à l'aide de l'approche KMC décrite dans le chapitre précédent.

Les résultats obtenus avec ce nouveau modèle seront confrontés aux résultats expérimentaux disponibles sur la passivation des alliages Fe-Cr en solution.

1. LES ASPECTS CONCEPTUELS DE NOTRE MODELE

1 1.LES BESOINS DE LA SIMULATION

Une simulation prenant en compte la couche d'oxyde nécessite la mise au point d'un modèle 3D de l'oxyde interagissant avec le modèle 3D d'alliage déjà défini dans les chapitres précédents (figure 4.1).

L'évolution dynamique de ce système passe par la prise en compte des principaux processus intervenant au sein de l'alliage, au sein de la couche d'oxyde et aux interfaces métal-oxyde et oxyde-solution. Par ailleurs, il est nécessaire de tenir compte des paramètres physicochimiques (température, potentiel, pH) qui contrôlent le phénomène de passivation.

Nous allons détailler le modèle de couche d'oxyde que nous avons développé ainsi que les choix faits pour les différents processus et la prise en compte des paramètres physicochimiques.

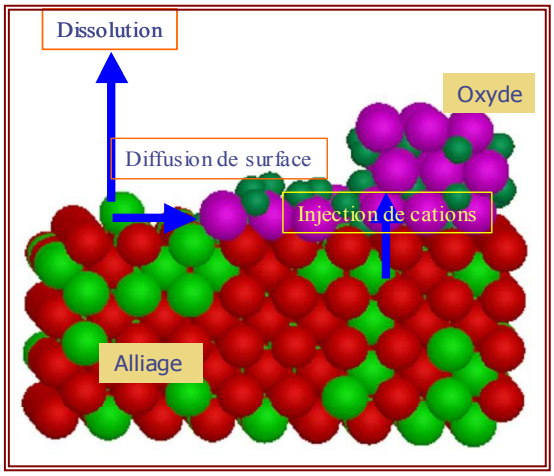


Figure 4.1 Le système à modéliser

1 2.LE MODELE DE COUCHE D'OXYDE

1.2.1-Aspects géométriques du modèle de Réseau Virtuel d'Oxyde (RVO).

Les différentes études expérimentales[1,2] réalisées sur la passivation des alliages FeCr en solution ont montré que le mécanisme était celui d'une germination croissance avec la formation dans les stades initiaux d'une couche amorphe d'hydroxyde de chrome ($Cr(OH)_3$) qui se transforme progressivement en oxyde de chrome α-Cr_2O_3 par germination et croissance d'îlots cristallins qui coalescent pour donner de larges régions monocristallines de Cr_2O_3 (figure 4.2).

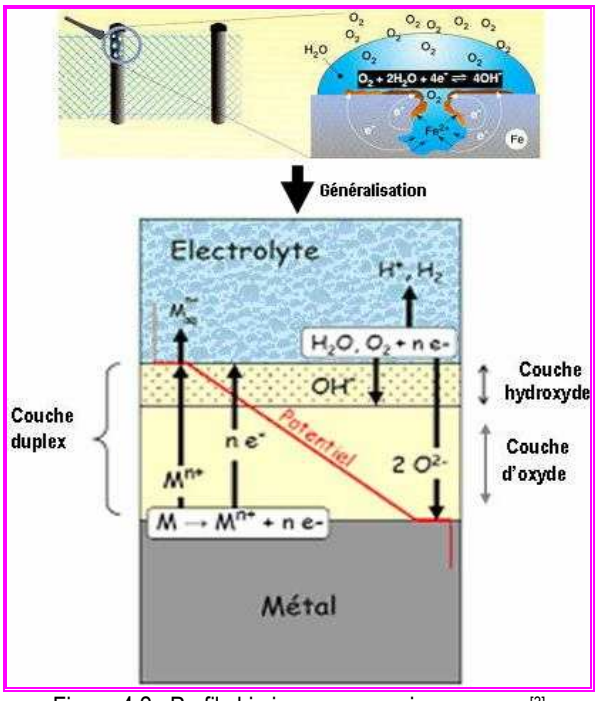


Figure 4.2a Profil chimique en corrosion aqueuse[3]

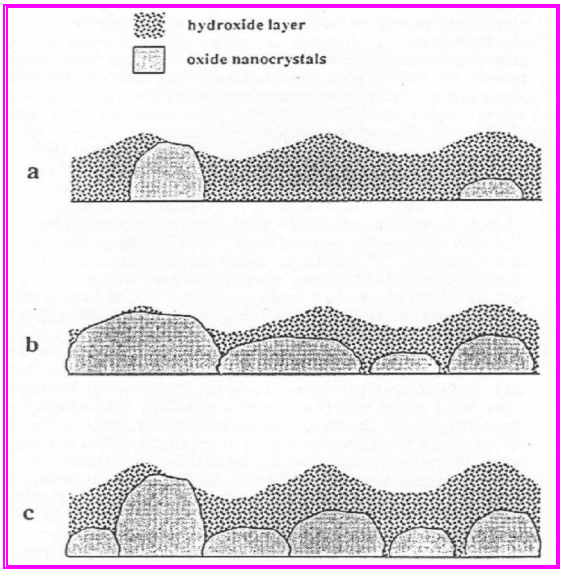


Figure 4.2b couche duplex lors de la formation du film sur Cr [2]

Dans l'état actuel des connaissances théoriques sur les mécanismes réels de nucléation et de transformation des phases au sein de la couche duplex, il semble difficile de modéliser tous les mécanismes conduisant à la couche d'oxyde cristallisée.
Dans la mesure où le caractère cristallin de la couche barrière d'oxyde est maintenant établi, nous avons retenu le principe d'une couche d'oxyde cristalline qui croit directement sur l'alliage. De ce fait, la présence de la couche d'hydroxyde n'est pas prise en compte explicitement.
D'un point de vue informatique, nous avons imaginé un réseau virtuel d'oxyde de chrome superposé au réseau de l'alliage et dont les sites cationiques et anioniques vont se remplir progressivement, au fur et à mesure de la germination et de la croissance de l'oxyde. D'où le nom de réseau virtuel d'oxyde (RVO).
Le modèle comprend donc deux réseaux distincts: celui de l'alliage et celui de l'oxyde (figure 4.3).

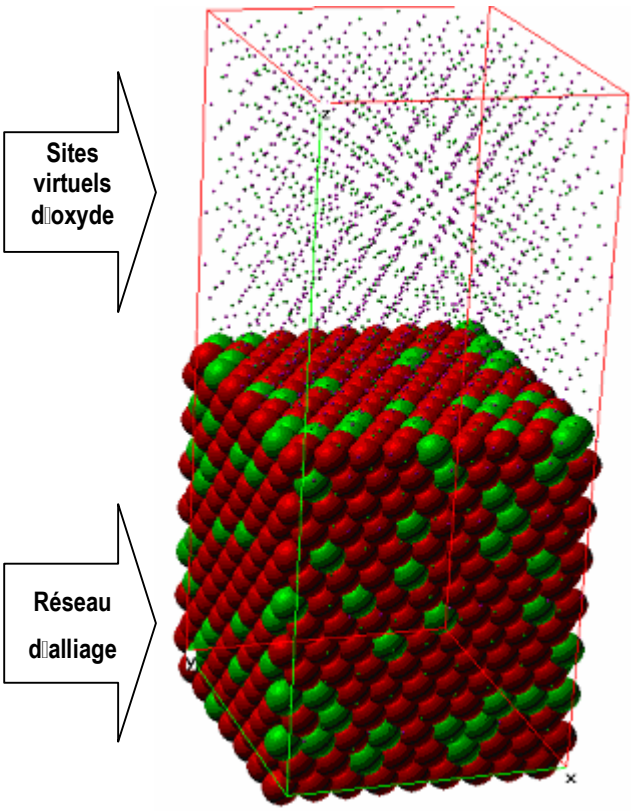


Figure 4.3 Modèle RVO

1.2.2 Relation d'épitaxie entre les deux réseaux (figure 4.5)

Les études STM[1] effectuées sur la structure des couches d'oxydes formées sur les alliages Fe-22Cr ont montré que dans tous les cas, le plan basal de l'oxyde est parallèle à la surface du substrat (0001) α-Cr_2O_3//Fe-22Cr(110)) avec, selon les zones cristallines, une rotation des deux réseaux l'un par rapport à l'autre correspondant à l'alignement des rangées denses des deux réseaux (figure 4.4).

Alliage ○ Oxyde ●

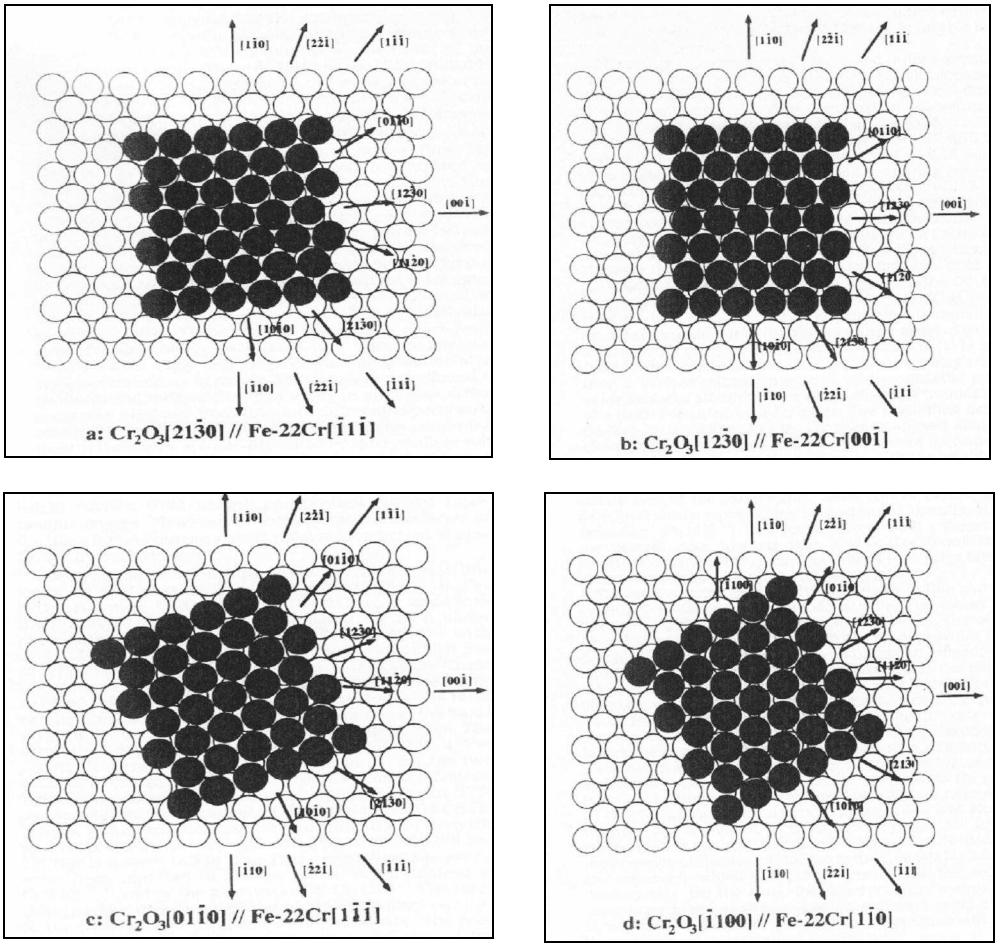
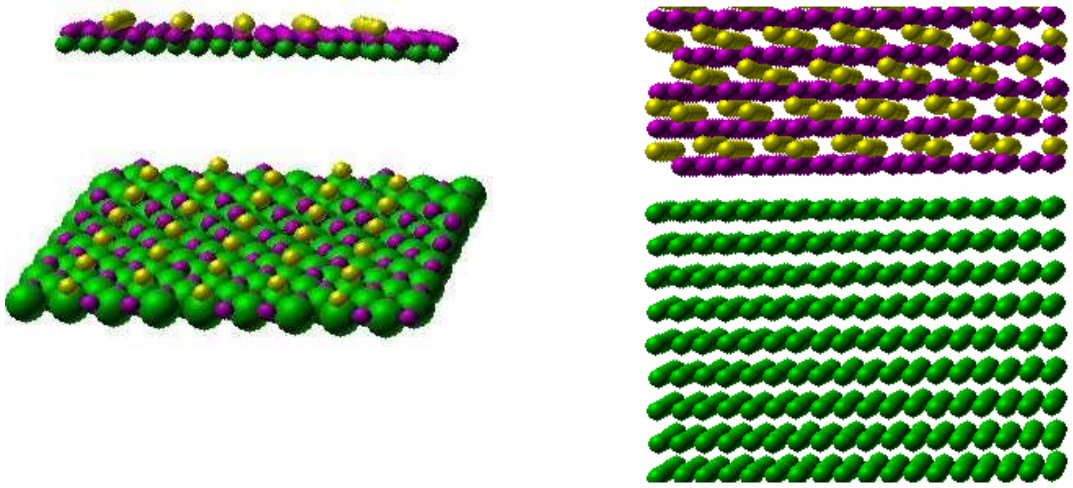


Figure 4.4 Epitaxies de Cr_2O_3 sur différentes face de l'alliage Fe-22Cr[3]

Dans notre modèle, nous avons retenu l'alignement α-Cr_2O_3[1230]//Fe-Cr[001] (figure 4.4b).

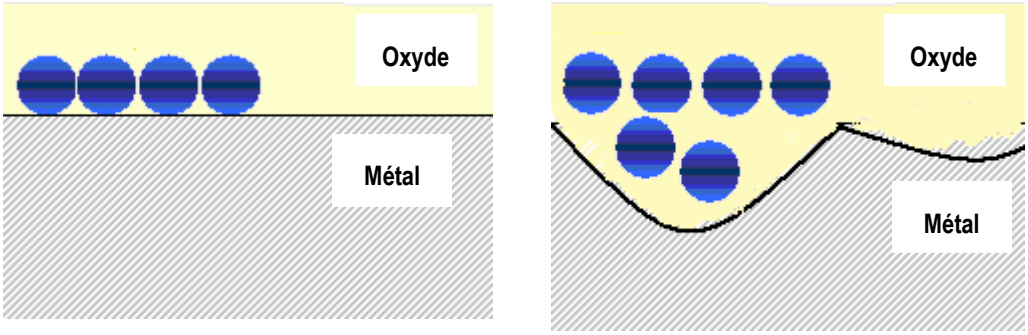


Métal Oxyde (site cationique) Oxyde (site anionique)

Figure 4.5 illustrations de l'épitaxie alliage-oxyde pour le modèle RVO

1.2.3-Prise en compte de la rugosité (figure 4.6)

Les études STM[1] ont également montré qu'au cours de la passivation des alliages Fe-Cr, l'oxyde formé présente une forte rugosité avec des variations de hauteur de surface (Δz) allant de 4 à 10Å, qui tend à disparaître au cours du temps. Une simple superposition des deux réseaux ne serait valable que pour des interfaces métal-oxyde lisses et ne permettrait pas de prendre en compte la rugosité de l'interface.



a-Interface alliage-oxyde lisse b-Interface alliage-oxyde rugueuse

Figure 4.6 : exemple de rugosité aux interfaces

Afin de prendre en compte la rugosité en cours de simulation, nous avons étendu le réseau virtuel d'oxyde pour noyer la totalité de l'alliage (figure 4.7). Ainsi, quelle que soit la profondeur de la dissolution du métal, chaque site métallique sera entouré de ce réseau virtuel d'oxyde permettant ainsi la germination de l'oxyde.

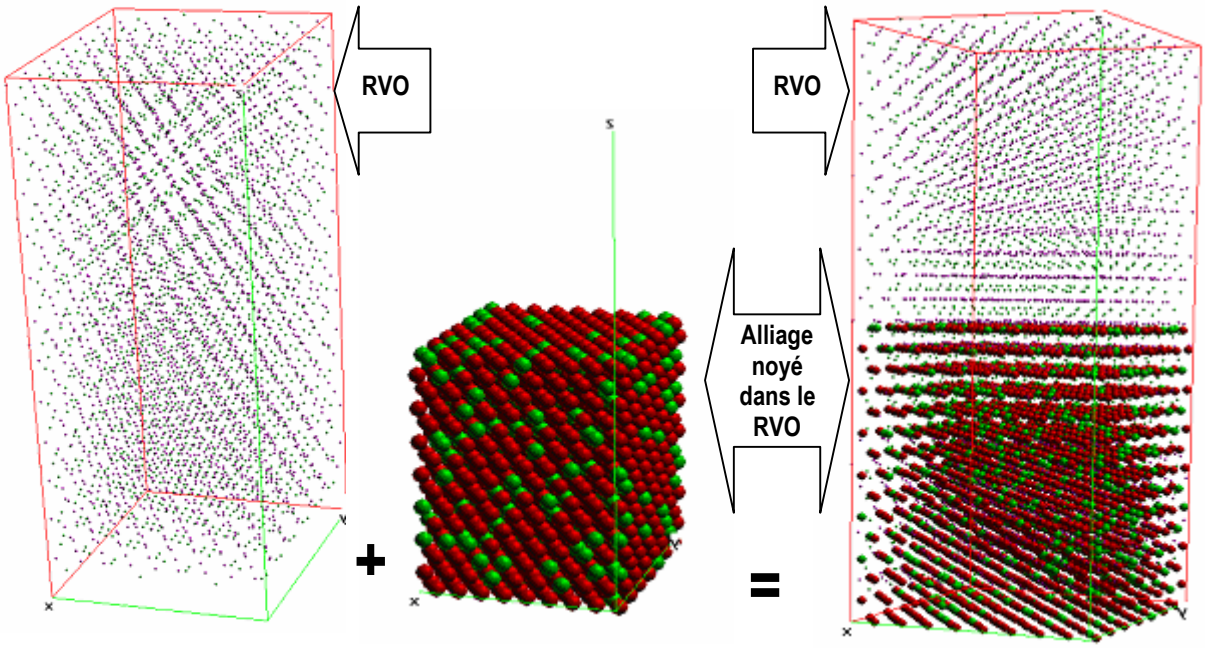


Figure 4.7 Vue des régions oxyde et alliage du modèle RVO

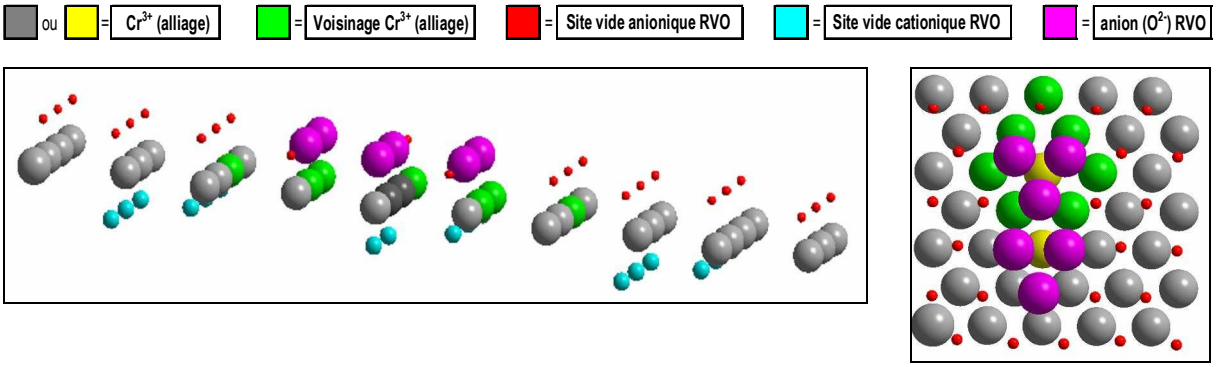
1.2.4 Germination de la couche d'oxyde

Lors des premiers stades de la corrosion, les atomes métalliques sont oxydés. Les cations ainsi formés sont dissous ou restent à la surface du métal où ils diffusent.

Nous avons considéré qu'au cours de la phase de nucléation, un ion Cr^{3+} donne naissance à un germe de Cr_2O_3 s'il a un autre ion Cr^{3+} ou un atome Cr à l'intérieur de son voisinage (soit dans un rayon de 4.1Å). Le second cas correspond à un mécanisme similaire à celui qui est mis en œuvre lors de la transformation de l'hydroxyde en oxyde[1,2,4] suivant la réaction.

$$aCr(OH)_3 + (2b\text{-}a)Cr \rightarrow bCr_2O_3 + 3(a\text{-}b)H_20 + 3(2b\text{-}a)H^+ + 3(2b\text{-}a)e^-$$

Lorsqu'une des deux conditions précédentes est réunie, les sites anioniques du réseau virtuel d'oxyde 1er voisins de chacun des deux Cr sont activés en y faisant apparaître des oxygènes (Figure 4.8).

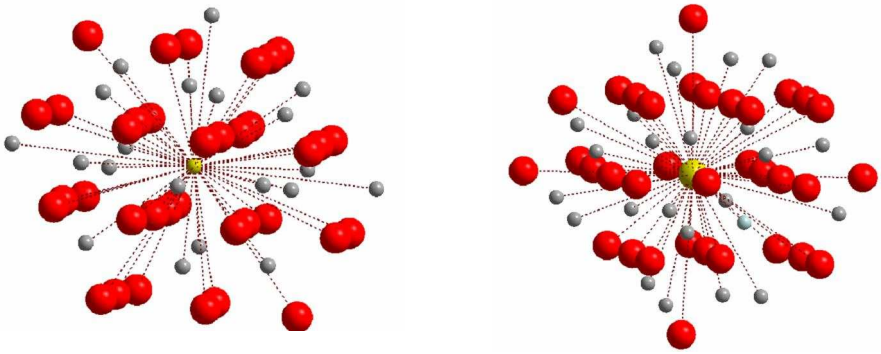


a-Vue de profil b-Vue de dessus

Figure 4.8 Adsorption d'anions O^{2-} au voisinage des cations Cr^{3+}

1.2.5 Phase de croissance de la couche d'oxyde

Lors de la phase de croissance de la couche d'oxyde, les cations formés à l'interface métal-oxyde migrent au sein du film d'oxyde. Ceux qui atteignent l'interface oxyde-solution peuvent se dissoudre ou rester sur la surface. Les cations non dissous contribuent à la croissance de la couche d'oxyde s'ils ont un autre cation à l'intérieur d'une sphère de 5Å, correspondant au rayon de la 3ème couronne de voisins cationiques (tableau 4.1 et figure 4.9).



Cation Fe^{3+} ou Cr^{3+} et sa sphère Anion O^{2-} et sa sphère

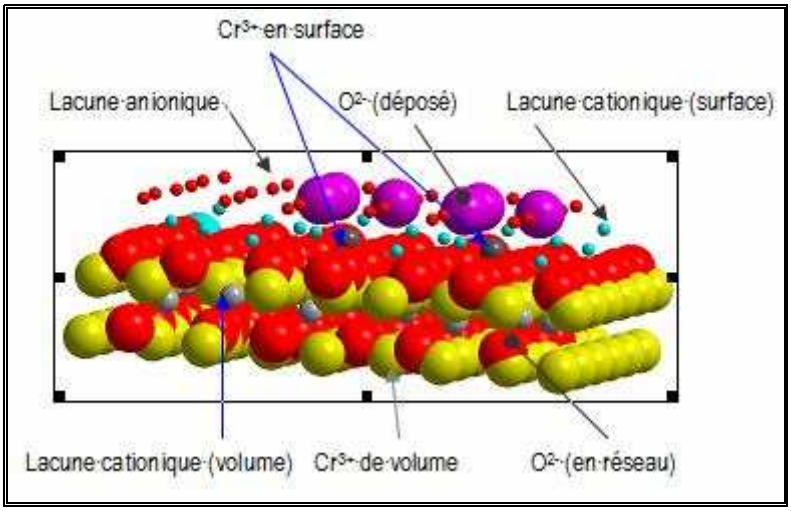
Figure 4.9 : Sphères de référence dans l'oxyde à un rayon de 5Å. en rouge les anions, en gris les cations

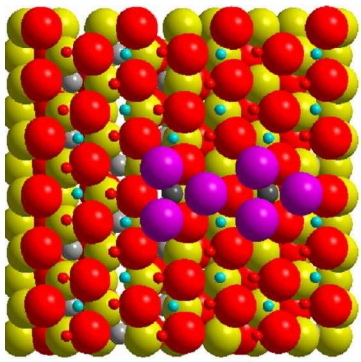
Couronne de voisinage	1		2		3	
Rayons (Å)	1.85→2.05	2.7→2.97	3.30→4.06	3.33→3.654	4.4→4.9	4.075→5.2
Espèce	O^{2-}	M^{3+}	O^{2-}	M^{3+}	O^{2-}	M^{3+}

Tableau 4.1 Sphères de voisinage

On aurait pu se limiter à la 1ère sphère si on considère que le processus de nucléation a lieu dans celle-ci, mais des tests préliminaires ont montré que la probabilité de rencontre de deux cations de surface au premier voisinage était trop faible pour assurer la croissance.

Tout comme lors de la phase de germination, l'activation de sites par dépôt d'anions est effectuée lorsque les conditions précédentes sont réunies. Des ions O^{2-} sont déposés sur les sites anioniques de la 1ère sphère de voisinage de chacun des Cr^{3+} (Figure 4.10).





a- Vu de profil b- Vue de dessus

Figure 4.10: Illustration du dépôt de O^{2-} sur les sites anioniques de la 1ère sphère de chacun des Cr^{3+}

1.2.6 Redissolution de la couche d'oxyde

Les cations qui diffusent dans le film peuvent atteindre l'interface oxyde-solution. Une fois sur celle-ci, ils peuvent diffuser sur les sites à la surface de l'oxyde ou retourner à l'intérieur de l'oxyde. Durant leur séjour à la surface externe de l'oxyde, ils sont exposés à la dissolution.

Si à la suite de la dissolution de cations, un anion se retrouve sans aucun voisin cationique Fe^{3+} ou Cr^{3+} dans la sphère de référence à 5Å, il est dissous. La combinaison de ces deux mécanismes conduit donc à la dissolution globale de la couche d'oxyde.

Ce processus est considéré comme rapide, et donc systématiquement réalisé si les conditions sont réunies.

2-LES PROCESSUS DE LA SIMULATION

Le choix des processus élémentaires pouvant intervenir lors de l'évolution du système est un aspect important lors d'une simulation KMC. Nous présentons, ci-dessous, les processus gérés par le modèle RVO. Ces processus (Figure 4.11) peuvent être classés en trois groupes: les processus dans l'alliage, dans l'oxyde et enfin, les processus aux interfaces.

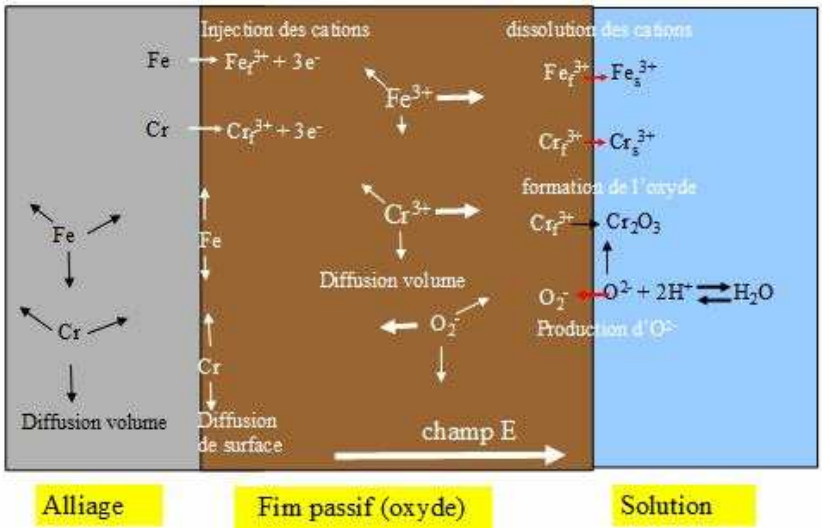


Figure 4.11 Schéma des processus chimiques

2.1 PROCESSUS DANS L'ALLIAGE

En plus des processus gérés dans l'alliage dans le modèle précédent (diffusion en surface et dissolution des atomes), il faut gérer la formation des cations et leur injection dans l'oxyde. Nous présentons, ci-dessous, les processus et mécanismes gérés par le modèle.

2.1.1 Diffusion des atomes en volume

La diffusion de volume est due aux migrations des lacunes vers le cœur du métal. Ces lacunes sont issues de l'injection des atomes vers le réseau d'oxyde (figure 4.12). Le mécanisme de migration est de type lacunaire et vers les sites premiers voisins.

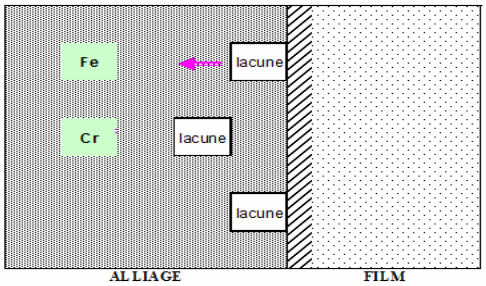


Figure 4.12 Diffusion de lacunes vers le volume de l'alliage

2.1.2 Diffusion des atomes et cations en surface

A la différence du volume, la complexité de la surface de l'alliage réside sur le fait qu'on y retrouve les atomes et les cations. Juste au-dessus de celle-ci, il faut ajouter la présence d'îlots d'oxyde formés. La diffusion est préférentielle pour les Cr et Cr^{3+}, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce rapport. La diffusion des cations en surface est influencée par le champ électrique et le voisinage anionique. Ainsi, un cation migrera plus facilement vers un site riche en O^{2-}. Tout comme dans le volume, le mécanisme de migration est lacunaire vers les sites du premier voisinage.

2.1.3 Oxydation des atomes

Les atomes métalliques de surface de l'alliage peuvent être soumis au processus d'oxydation. Les réactions d'oxydation sont les suivantes.

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ $\qquad$ $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$

Dans les réactions ci-dessus, la réduction de l'hydrogène n'a pas été incorporée.

2.1.4 Dissolution des cations à l'interface métal-solution

La gestion des processus de dissolution en surface de l'alliage ressemble à celle du modèle précédent. La différence réside dans la nature des éléments concernés. Dans le modèle précédent, la dissolution concerne un atome en surface, fer ou chrome. La modification majeure dans le modèle RVO est que le processus de dissolution à l'interface métal-solution s'applique aux cations Cr^{3+} et Fe^{3+}.

2.2 PROCESSUS A L'INTERFACE METAL-OXYDE

L'injection des cations du réseau métalliques vers le film est le processus principal à l'interface métal-oxyde. L'interface métal-oxyde apparaît lors de la phase de germination. Côté métallique, elle est composée de sites initialement à l'interface métal-solution et ayant participé au processus de germination. Ces sites (sites d'injection) sont le point de passage des cations du réseau métallique vers le film.

2.3 PROCESSUS DANS L'OXYDE ET A L'INTERFACE AVEC LA SOLUTION

Une fois le film d'oxyde formé, les ions peuvent être mobiles dans ce film. Les modèles macroscopiques de croissance diffèrent selon la nature des espèces ioniques qui diffusent : cations (Mott, Mott-Cabrera, Macdonald etc.), anions (Fehlner-Mott). Cette diffusion est influencée par le champ électrique. Selon la position d'arrivée, cette diffusion peut s'effectuer dans le même sens ou dans le sens opposé au champ. Le modèle RVO est capable de gérer le transport des anions et des cations. Cependant, dans le cadre de cette étude, la diffusion des anions a été désactivée. Le mécanisme de diffusion adopté dans l'oxyde est de type lacunaire. Un cation ne peut diffuser que vers les sites plus proches voisins de son espèce. Que ce soit pour les cations ou les anions, les premiers voisins de la même espèce sont à une distance allant de 2.86Å à 2.97Å. Nous avons défini la sphère de référence au premier voisinage comme l'ensemble des sites situés à une distance inférieure ou égale à 3Å (figure 4.13).

a-Diffusion cationique $\qquad$ b-Diffusion anionique

Figure 4.13. Sphères de référence pour la diffusion. En rouge, les anions, en gris les cations

Dans certains cas, les cations diffusaient tous vers l'interface en laissant derrière eux un réseau pur d'anions. Pour éviter ces situations, la diffusion d'un cation dans le film n'est possible que si ce dernier a au moins un voisin cationique dans la sphère de référence à un rayon de 5Å. Comme dit précédemment, les cations qui arrivent à l'interface peuvent se dissoudre ou participer à la croissance du film.

La liste des processus étant établie, nous allons présenter les paramètres physico-chimiques utilisés.

3-PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES

Les paramètres physico-chimiques pris en compte sont

- Le champ électrique dans le film d'oxyde
- La température
- Le pH

Nous allons détailler dans la suite leur gestion dans le modèle.

3.1 PRISE EN COMPTE DU CHAMP ELECTRIQUE

3.1.1 Le Profil Physique [5]

Le volume de l'oxyde est le siège d'un champ électrique qui influence la migration cationique. Les interfaces entre le métal passivé et la solution sont représentés sur la figure 4.14. Le film passif (f) est séparé du métal par l'interface interne (m) et de la solution par l'interface externe (s).

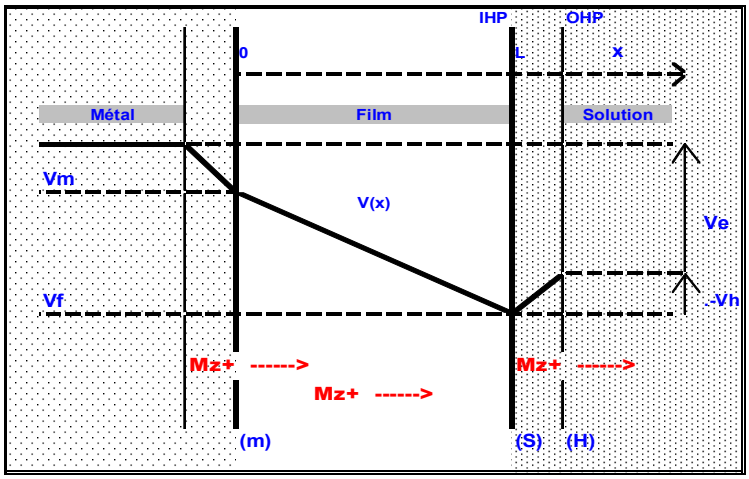


Figure 4.14 Profil physique des films minces d'oxyde en milieu aqueux

Vm est le potentiel à l'interface métal-film
Vf le potentiel à l'interface film-oxyde
Ve est la chute totale de potentiel entre le métal et le plan externe de Helmholtz.
V(x), le potentiel en (x) dans l'oxyde.
L'origine des abscisses (x) est prise sur l'interface interne
Les conditions aux limites sont V(0)=Vm et V(L)=Vf

A l'interface métal-oxyde, les cations passent du métal au film en surmontant une barrière d'énergie d'activation d'injection $E_{injection}$. L'existence d'une différence de potentiel abaisse cette barrière. L'illustration de la baisse de barrière est présentée dans la figure 4.14.

Dans le film, il existe deux flux cationiques: un flux $\mathbf{J^+}$ dans le sens métal-solution et un flux $\mathbf{J^-}$ dans le sens inverse. Le flux résultant est la différence des deux. $\mathbf{J= J^+- J^-}$. Dans le cas où le champ est assez élevé, le flux inverse devient négligeable devant le flux direct et la diffusion des cations devient presque unidirectionnelle.

Dans toute la suite, seul le potentiel **V(x)** sera pris en compte pour nos calculs.

3.1.2 Modèle de champ électrique au sein du film

La différence de potentiel entre les deux interfaces du film entraîne la présence d'un champ électrique au sein de ce film. Les différents modèles macroscopiques utilisent des méthodes différentes pour rendre compte de l'influence du champ électrique induit dans le film.
Dans le modèle des défauts ponctuels de Macdonald[6], le champ électrique est considéré comme constant dans le film et indépendant de son épaisseur. Dans le modèle HFM (High Field Model) de Mott[7], le champ est constant pour une épaisseur donnée et est relié à celle-ci par la relation E=V/L, V étant le potentiel (fixé par l'utilisateur) et L l'épaisseur du film. C'est cette dernière hypothèse que nous avons retenu dans notre modèle.

Le champ est considéré comme perpendiculaire à la surface initiale d'attaque (110 dans notre cas). A chaque instant, son intensité est calculée en tenant compte de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde évaluée en tenant compte de la rugosité (figure

4.15). Le principe de calcul de l'épaisseur sera détaillé dans le paragraphe 4.3.

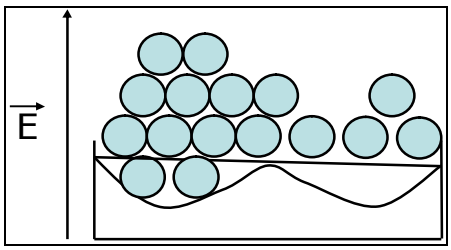


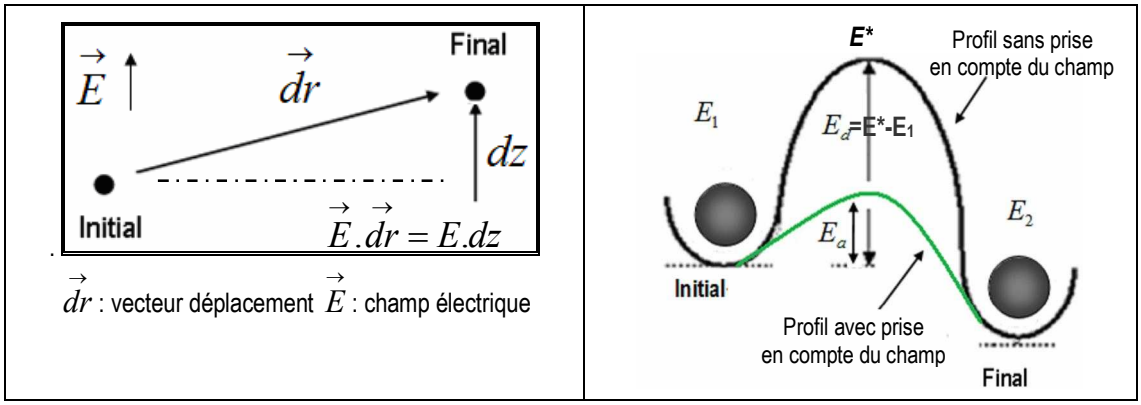
Figure 4.15 Prise en compte de la rugosité

3.1.3 Influence sur les barrières d'énergie d'activation

L'influence sur les barrières d'énergie d'activation de diffusion ou d'injection se traduit par une baisse ou une augmentation de ces dernières (Figure 4.16b).
Soit Ed l'énergie d'activation en l'absence de champ électrique. En présence du champ, l'énergie d'activation est

$$\vec{E}_a = E_d - q\vec{E}.\vec{dr}$$

Le signe du terme $q\vec{E}.\vec{dr}$ dépend de celui de la charge q et du produit scalaire $\vec{E}.\vec{dr}$
Pour un cation, les baisses de barrières correspondent aux diffusions s'effectuant dans le même sens que le champ (figure 4.16a). A l'opposé, lorsqu'un cation diffuse à contre courant du champ, son énergie d'activation augmente. Nous pouvons ainsi reproduire les concepts théoriques des flux ioniques présentés ci-dessus.



a-profil de la translation b-profil énergétique

Figure 4.16 Influence du champ électrique sur la diffusion

3.2 PRISE EN COMPTE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température sur les simulations KMC se fait naturellement à travers le terme exponentiel $e^{-E/kT}$. Nos simulations ont été effectuées à une température de 25°C. Bien entendu, la température de travail reste modifiable selon le choix de l'utilisateur.

3.3 PRISE EN COMPTE DU pH

L'influence du pH intervient à la fois sur le potentiel à l'interface oxyde-solution et sur les réactions chimiques intervenant à cette interface (dissolution, redéposition).

Le modèle PDM de Macdonald[6] est le seul qui fait intervenir explicitement le pH dans la croissance de la couche en supposant une dépendance du potentiel à l'interface externe à travers la formule $\phi_{f/s} = \alpha V_{ext} + \beta pH + \phi^0_{f/s}$, mais également à l'interface interne (ce qui est

discutable) à travers la formule: $\phi_{m/f} = (1-\alpha)V_{ext} - \beta pH + \phi^0_{f/s} - \varepsilon L$

Nous avons intégré dans le modèle RVO, une prise en compte du pH comme un terme correctif qui intervient comme le champ E, mais uniquement sur l'énergie d'activation des processus de dissolution. Ce terme correctif $\mathbf{T_{pH}}$ est relié au pH par une relation linéaire:

$T_{pH} = a.pH + b$ (a et b étant paramétrés et fixés par l'utilisateur)

Dans le cadre de nos simulations, l'influence du pH sur les réactions chimiques à l'interface oxyde-solution a été désactivée dans la mesure où certaines de ces réactions ne sont pas modélisées explicitement pour le moment dans notre modèle.
Nous allons à présent aborder la mise en œuvre informatique du modèle RVO.

4 MISE EN ŒUVRE INFORMATIQUE DU MODELE

La mise en œuvre informatique du modèle RVO nécessite l'implémentation d'un ensemble de concepts géométriques. Il s'agit notamment de la gestion du voisinage, la périodicité, la détermination des interfaces, le calcul de l'épaisseur moyenne d'oxyde etc. Nous allons expliquer, dans la suite, la démarche adoptée.

4.1 CONSTRUCTION DES MODELES RVO

La construction du modèle est faite comme suit: après emboîtement des deux réseaux, les positions du réseau d'oxyde sont ajustées (translation, rotation) afin d'obtenir l'épitaxie retenue.

4.2 GESTION DES INTERFACES

Nous présentons, dans ce paragraphe, les méthodes utilisées pour la détermination des différentes interfaces: métal-solution, métal-oxyde et oxyde-solution.

4.2.1 Aux stades initiaux

Interface métal-solution: cette interface est la toute première qui apparaît lors de la simulation. Elle subsiste tant que la surface n'est pas totalement recouverte d'une couche d'oxyde. Les atomes ou cations ayant deux lacunes successives dans leur premier voisinage sont considérés comme faisant partie de l'interface métal-solution.

Interface métal-oxyde et sites d'injection: pendant la formation de la première couche d'oxyde, les sites métalliques sur lesquels s'effectuent la nucléation sont marqués comme des sites de l'interface métal-oxyde et comme sites d'injection (site par lequel les cations de l'alliage passeront dans l'oxyde). Les sites d'injection sont identifiés une fois pour toute lors de cette phase initiale de nucléation. Les sites anioniques remplis lors de la phase de nucléation de la 1ère couche d'oxyde sont marqués comme appartenant à l'interface oxyde-solution.

4.2.2 Aux stades avancés

Interface oxyde – solution : Une fois que la surface est entièrement recouverte d'oxyde, la gestion de la croissance débute. A ce moment, la détermination de l'interface oxyde-solution s'avère plus délicate. Sont considérés comme faisant partie de l'interface oxyde-solution les cations ou anions ayant une lacune dans le voisinage anionique.

4.3 GESTION DU VOISINAGE

La gestion des évènements KMC nécessite la connaissance précise du voisinage de chaque atome afin d'identifier les processus auxquels il peut être soumis (diffusion, dissolution etc.). Afin d'optimiser les calculs, quatre type de tableaux sont utilisés pour mémoriser les sphères de voisinage. Ce sont les suivants :

- **Tableaux des sites du RVO au voisinage d'un site métallique** (Tableau 4.2)

Pour un site **i** du réseau métallique, il existe 4 tableaux de sites voisins. Deux tableaux permettent de stocker les sites d'oxyde à une distance inférieure à 3Å, et deux autres les sites à une distance inférieure à 5Å. Si d représente la distance entre le site d'oxyde et le site du réseau métallique, nous aurons:

Tableau	Caractéristique	Utilisation
CatOx_vois1erMetal[i][n]	Les n sites cationiques oxyde à d<=3.Å	Injection des cations dans l'oxyde
AnOx_vois1erMetal[i][n]	Les n sites anioniques oxyde à d<=3.Å	Adsorption des anions
CatOx_voisMetal [i][n]	Les n sites cationiques à d<=5Å	Identification des sites d'alliage noyés dans le RVO
AnOx_voisMetal [i][n]	Les n sites anioniques à d<=5Å	

Tableau 4.2 Sites du RVO au voisinage de l'alliage

- **Tableaux des sites métalliques au voisinage d'un site RVO** (Tableau 4.3)

Pour un site **i** du réseau d'oxyde, deux tableaux permettent de mémoriser, quand ils existent, les sites du réseau métallique aux premiers et seconds voisinages. La première sphère de voisinage est obtenue pour les sites à une distance inférieure à 3Å, et 5Å pour la seconde.

Tableau	Caractéristique	utilisation
Metal_1erVoisOx [i][n]	Les n sites métalliques à d<=3Å	identification des sites d'injection des cations
Metal_VoisOx [i][n]	Les n sites métalliques à d<=5Å	Identification des sites RVO noyés dans l'alliage

Tableau 4.3 Sites de l'alliage au voisinage du RVO

- **Tableaux des premières et secondes sphères de voisinage RVO** (Tableau 4.4)

Pour un site i de l'oxyde, il existe 4 tableaux de sites voisins de type oxyde

Tableau	Caractéristique	utilisation
Prm_vois_Oxd_An[i][n]	Liste des sites anioniques à d<=3A °	Adsorption des anions
Prm_vois_Oxd_Cat[i][n]	Liste des sites cationiques à d<=3Å	Chemins de diffusion dans l'oxyde
Grd_vois_Oxd_ Cat[i][n]	Liste des sites cationiques à d<=5Å	Dénombrement des cations (Ncat). Les anions de surface sont dissous si Ncat=0. Les cations ne diffusent pas si Ncat=0

Tableau 4.4 Sphères de voisinage dans le RVO

- **Identification des sites d'un réseau noyés dans le second réseau**

A partir de ces tableaux, il est possible d'identifier les sites d'un réseau noyés dans le réseau opposé. Un site du RVO dont au moins les ¾ des sites voisins métalliques dans un rayon de 5Å sont occupés est considéré comme noyé dans l'alliage. Le processus inverse est applicable aux sites métalliques, en effectuant le calcul sur le voisinage RVO. Cette identification s'applique majoritairement lors de la réalisation des processus de l'oxyde. En effet, après la formation de la première couche d'oxyde, les sites du réseau métallique non dissous et ceux de l'interface métal-oxyde sont connus.

- **Périodicité**

A chaque mouvement d'un site, le programme identifie par mesure de distance, l'ensemble des sites présents au voisinage du site d'arrivée. Pour cela les tableaux de voisinage sont mis à jour en utilisant huit images virtuelles du modèle dans le plan xy (le modèle est périodique dans le plan xy mais pas suivant z). Ces images sont construites en appliquant huit translations au modèle (figure 4.17).

Les 8 vecteurs de translation

T_1 (dx, 0, 0)	T_2 (-dx, 0, 0)
T_3 (0, dy, 0)	T_4 (0,-dy, 0)
T_5 (dx, dy, 0)	T_6 (-dx, dy, 0)
T_7 (dx,-dy, 0)	T_8 (-dx,-dy, 0)

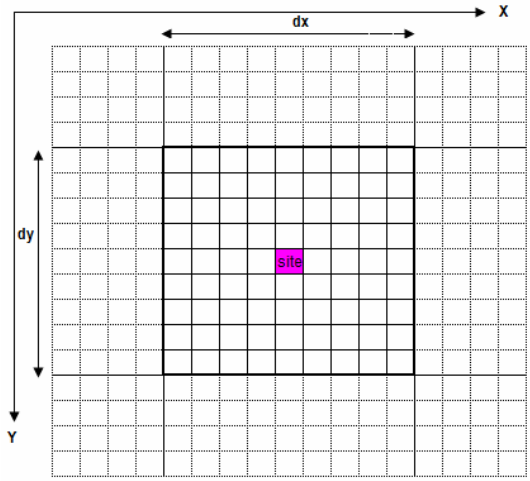


Figure 4.17 Illustration des vecteurs de translation

La figure 4.18 ci-contre illustre la gestion du voisinage à l'aide de la périodicité. La sphère de voisinage de l'atome 1 au centre est complète. La sphère de l'atome 2 est réduite au ¼ à cause de sa position au coin. Grâce aux translations, cette sphère sera complétée par les 3 quarts de cercle A, B, C sur les bords.

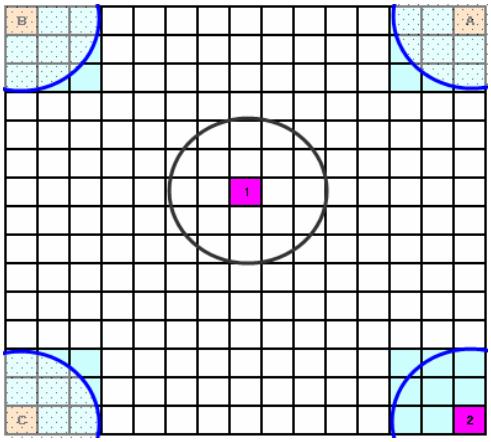


Figure 4.18 Exemple de gestion de la périodicité : complément du voisinage d'un site de bord (site 2) par les sites voisins en A, B, C

4.3 CALCUL DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE

4.3.1 Problématique

Le problème consiste à déterminer l'épaisseur moyenne (figure 4.19) de la couche d'oxyde, quand les surfaces et interfaces sont rugueuses.

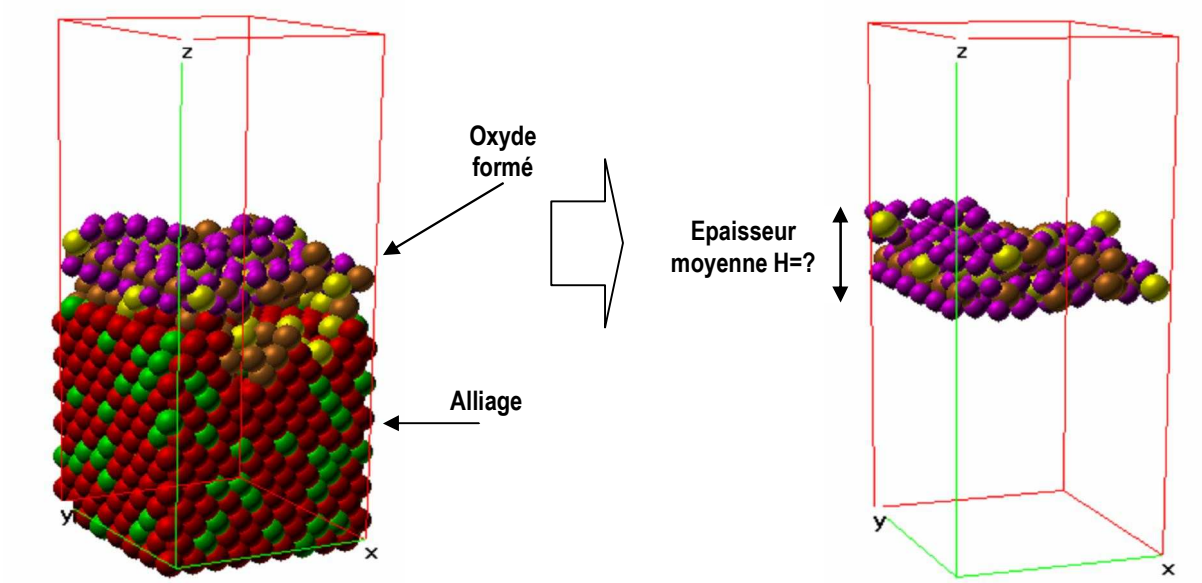


Figure 4.19 Mise en évidence des variations d'épaisseur locale

La méthode que nous avons utilisée consiste à déterminer l'épaisseur locale au niveau de chaque site, puis en déduire l'épaisseur moyenne.

4.3.2 Calcul de l'épaisseur locale

Le calcul s'effectue en deux étapes. Premièrement, pour chaque site i du réseau de l'oxyde, on calcule les deux vecteurs reliant ce site au site le plus proche de l'interface métal-oxyde (**d_2**) et oxyde-solution (**d_1**). L'épaisseur locale à cet endroit est obtenue par la norme de la somme des deux vecteurs. La figure 4.20 illustre un calcul d'épaisseur locale dans un site de l'oxyde. L'atome concerné est colorié au centre.

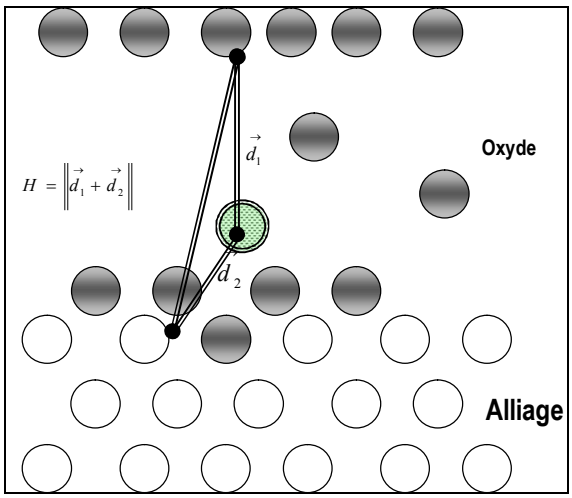


Figure 4.20 Exemple de calcul d'épaisseur locale

4.3.3 Calcul de l'épaisseur moyenne

Une fois que les épaisseurs locales ont été déterminées au niveau de chaque site, la moyenne de ces épaisseurs est calculée.

$$\overline{H} = \frac{\sum_{i=1}^{Nb\ sites} H_{locale}(i)}{Nb\ sites}$$

Nb sites est le nombre de sites d'oxyde.

4.4-CONDITIONS D'ARRET DE LA SIMULATION

Après la formation de la première couche, l'oxyde peut croître ou se redissoudre localement. La simulation s'arrête si le modèle est passivé ou s'il est percé (figure 4.21).

- **Conditions de passivation**: le modèle est considéré comme passivé si pour une période fixée de (**Δn)** itération, le nombre de cations dissous ne dépasse pas un seuil fixé (**Ndiss**).
- **Conditions de perçage**: le modèle est considéré comme percé s'il existe un canal de lacunes entre l'interface métal-solution et le premier plan de l'alliage. (figure 4.21). Pour cela, on considère chacune des lacunes éventuelles sur ce premier plan et on applique l'algorithme des bulles ci-dessous (figure 4.20). Il y'a présence d'un canal si l'algorithme aboutit à une lacune adjacente à l'interface métal-solution.

```
Début Cherchetrou
        Identifier la liste des lacunes du dernier plan (ListeEntrée)
        Resultat= Bulles (ListeEntrée)
        Si Résultat= Vrai alors Modèle percé
Fin Cherchetrou

Fonction BULLES (entrée: ListeEntrée)
        déclarer ListeSortie, i, j
        Pour chaque site i dans ListeSortie
                si le site i est lacunaire alors
                        Si i est au premier plan alors
                                retourner Vrai
                        Fin si
                        Pour chaque site j premier voisin de i
                                Sinon si la lacune j est non traitée alors
                                        charger j dans ListeSortie
                                fin si
                                Si j est non lacunaire alors marquer j// si on recherche des cavités
                        Fin pour
                Fin si
        Fin pour
        Si au moins une lacune non traitée a été retrouvée alors
                Résultat =BULLES (ListeSortie)
        fin si
        retourner  Résultat
Fin BULLESe
```

Figure 4.20 Algorithme des bulles

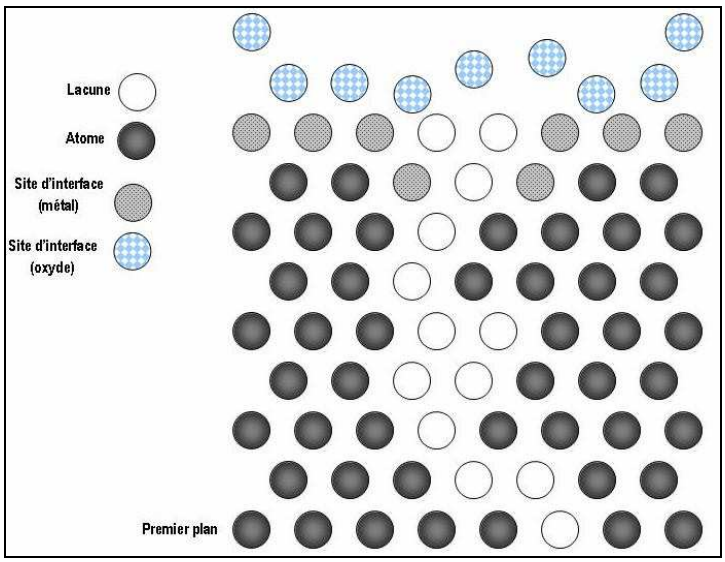


Figure 4.21 illustration d'un canal dans l'alliage

4.5-CONSTRUCTION DES ALGORITHMES KMC

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons implémenté un algorithme KMC de classes. Cet algorithme a été repris et adapté au RVO. La modification principale consiste à classer les évènements au premier niveau en fonction des types des processus (tableau 4.5) au lieu de le faire en fonction de la valeur de la probabilité comme c'était précédemment.

Diffusion de volume métal	Diffusion de surface métal	Oxydation alliage	Dissolution surface métal	Injection	Diffusion volume oxyde	Diffusion surface oxyde	Dissolution oxyde

Tableau 4.5 Liste des groupes du 1er niveau de l'algorithme des classes

4.6-LE LOGICIEL DE SIMULATION SIMCOR

4.6.1 Interface graphique

Le logiciel de simulation comporte une interface graphique (figure 4.22), permettant de suivre la progression de la simulation.

Le logiciel fonctionne en mode multitâche. L'affichage des atomes utilise le mode z_buffer. Les navigations sont permises en cours de simulation. Pour cela, nous nous sommes servis de Threads Windows. La synchronisation utilise les sections critiques (afin que deux demandes d'affichage ne se croisent pas). Une légende à droite illustre les espèces présentes. Il est possible en cours de simulation d'effectuer une pause, revenir sur les itérations antérieures et visualiser les derniers évènements. Le choix de visualisation du cristal est lui aussi dynamique, et peut être porté sur tout le système, le métal, l'oxyde, ou bien l'une des interfaces (métal-solution, métal-oxyde, oxyde-solution).

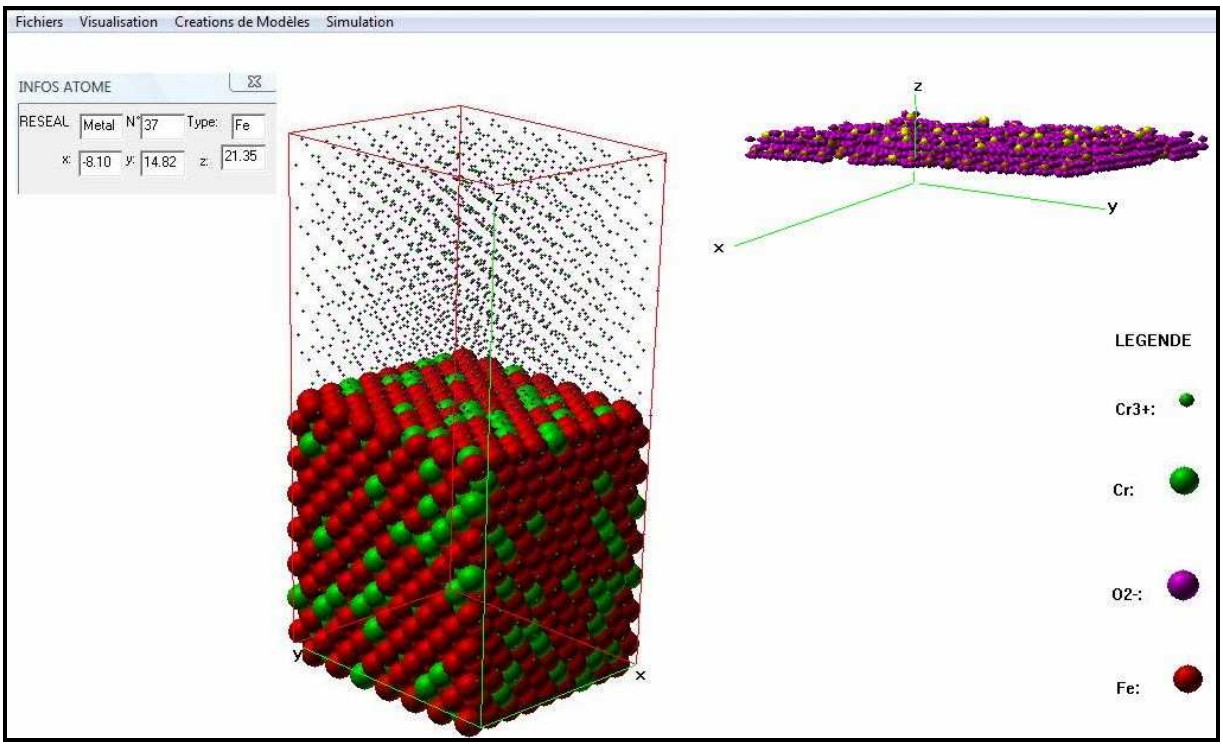
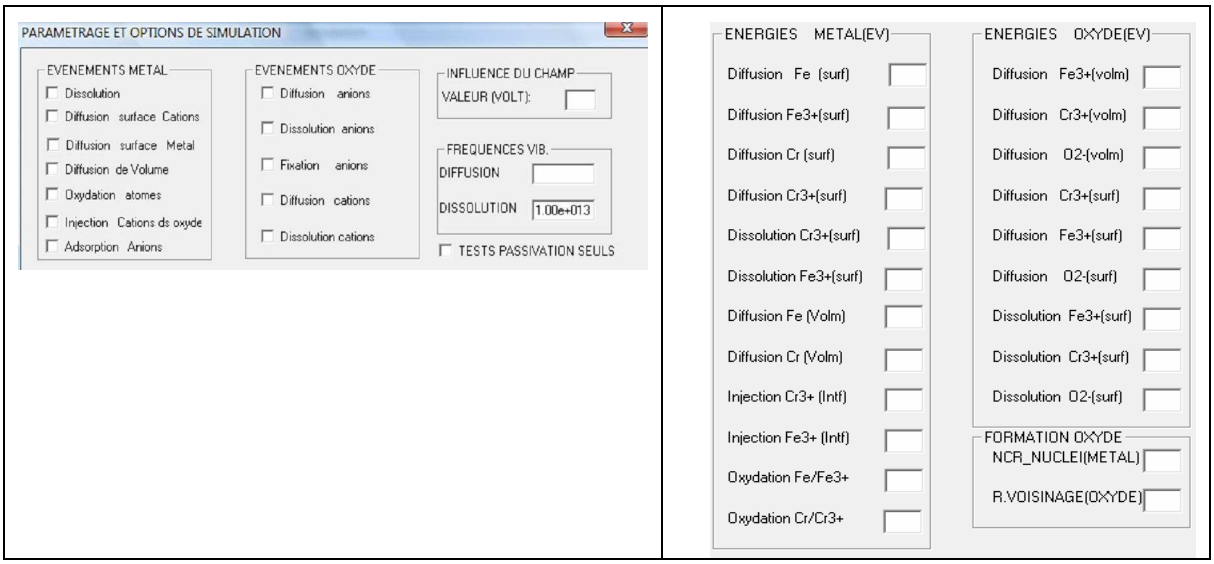


Figure 4.22 Aperçu du logiciel SIMCOR

4.6.2 Lecture des données de la simulation (figure 4.23)

Une interface de dialogue (figure 4.23) permet de saisir les paramètres de la simulation. Il est possible de sélectionner ou désélectionner un ou plusieurs évènements afin d'évaluer l'influence sur la simulation.

Des valeurs par défaut sont stockées dans le code en cas de non paramétrage de l'utilisateur.



a-Sélection des groupes d'évènements b-Paramétrage des énergies

Figure 4.23 Interfaces de paramétrage du logiciel SIMCOR

5-PARAMETRAGES ET MISE EN ŒUVRE DES SIMULATIONS

5.1-GENERATION DES ECHANTILLONS DE TESTS

Afin d'obtenir des grandeurs moyennes, nous avons généré, pour chacune des concentrations, 10 échantillons par une distribution aléatoire des atomes dans les sites. Chaque échantillon fait ensuite l'objet de 10 tests. Pour limiter les effets d'anisotropie, le nombre de Cr est le même sur toutes les couches. La distribution des Cr sur une couche s'effectue par tirage aléatoire des sites.

5.2-PARAMETRES ENERGETIQUE

La mise en œuvre des simulations nécessite des valeurs des énergies d'activation pour les différents processus. Nous avons implémenté un potentiel MEAM pour le calcul des énergies d'activation dans l'alliage, comme présenté en 2ème et 3ème partie. En présence de couche d'oxyde, il apparaît une discontinuité dans les calculs MEAM à l'interface métal-oxyde. En effet, à cette interface, les voisins d'un atome métallique comprennent des ions (anions ou cations) qui ne sont pas pris en compte dans le modèle MEAM. Afin de gérer au mieux les aspects énergétiques en tenant compte de la présence de l'oxyde, nous avons fait le choix suivant (tableau 4.6):

- Pour la diffusion en volume et en surface des atomes métalliques (Fe et Cr) nous avons utilisé les valeurs moyennes obtenues par des calculs MEAM, avec une correction pour les Cr (prise en compte du nombre de voisins Cr) afin de tenir compte de la diffusion préférentielle de ces derniers.
- Pour l'oxydation du Fe et Cr nous avons utilisé les potentiels des couples Fe/Fe^{3+} et Cr/Cr^{3+}
- Pour la diffusion des cations (Fe^{3+} et Cr^{3+}) et leur dissolution, nous avons utilisé les valeurs obtenues pour le Fe et Cr par calcul MEAM diminuées légèrement pour tenir compte de la plus grande mobilité des cations.
- Pour le transport des cations dans l'oxyde, nous avons utilisé les valeurs moyennes expérimentales[8].
- Nous avons fait l'hypothèse d'un équilibre à l'interface métal-oxyde, d'où une énergie d'injection des cations égale à celle de leur diffusion dans l'oxyde

Milieu	Processus	Energie d'activation moyenne (eV)	Commentaires
Volume métal	Diffusion Fe	3.17	Calculs MEAM et données expérimentales[7] Diffusion préférentielle des Cr. Ea(Cr)=Eo(Cr)/(Nombre Cr à l'arrivée)
	Diffusion Cr	3.69	
Surface métal	Diffusion Fe	0.60	Valeur moyenne MEAM. diffusion préférentielle des Cr/Cr^{3+}
	Diffusion Cr	0.50	
	Diffusion Fe^{3+}	0.55	Valeur moyenne MEAM des atomes légèrement diminuée (Fe^{3+}, Cr^{3+}). Diffusion préférentielle des Cr^{3+}
	Diffusion Cr^{3+}	0.45	
	Dissolution Fe^{3+}	6	Ajustés à partir des calculs MEAM. Prise en compte du voisinage Ea=(Nombre 1er voisins/8).Eo-f(pH)
	Dissolution Cr^{3+}	4	
	Oxydation Fe	0.41	
	Oxydation Cr	0.35	

Tableau 4.6 valeurs moyennes des énergies d'activation

Interface métal-oxyde	Injection Fe^{3+}	4.85	Energie moyenne d'injection égale à l'énergie de diffusion dans l'oxyde avec prise en compte du champ
	Injection Cr^{3+}	4.20	
Volume oxyde	Diffusion Fe^{3+}	4.85	Moyennes expérimentales[8].
	Diffusion Cr^{3}	4.21	
Interface oxyde-solution	Diffusion Fe^{3+}	3.00	Diffusion préférentielle des Cr^{3+} Ea (Cr^{3+})=Eo (Cr3+)/ (NbCr^{3+} à l'arrivée)
	Diffusion Cr^{3+}	2.11	
	Dissolution Fe^{3+}	7	Ea= (Nombre 1er voisins/Nombre maximal 1er voisins).Eo-f(pH)
	Dissolution Cr^{3+}	10	

Tableau 4.6 (suite) valeurs moyennes des énergies d'activation

Nous avons dans de ce travail désactivé la prise en compte du pH. Dans la suite, nous préciserons à chaque fois la valeur du potentiel utilisé pour la simulation.

6 RESULTATS ET ANALYSE

Afin d'évaluer le modèle RVO qui intègre pour la première fois un réseau 3D de couche d'oxyde et prend en compte certains paramètres physico-chimiques (potentiel, température), nous avons réalisé une série de simulations sur le modèle 25x25x25Å qui a déjà servi pour les tests dans les chapitres précédents. Au cours de ces tests, nous avons évalué à la fois les aspects quantitatifs (seuil de passivation, cinétique de passivation, épaisseur de la couche d'oxyde, influence du pH) ainsi que les aspects liés à la structure de la couche d'oxyde.

6.1-PASSIVATION EN FONCTION DE LA TENEUR EN Cr DANS L'ALLIAGE

Pour les tests effectués, les modèles ont été considérés comme passivés s'il n'y avait pas plus d'une dissolution au cours d'une période de 2000 itérations.

Nous rappelons que le taux de passivation est donné par le pourcentage de tests ayant conduit à une passivation sur un ensemble de 10 tests. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 4.24.

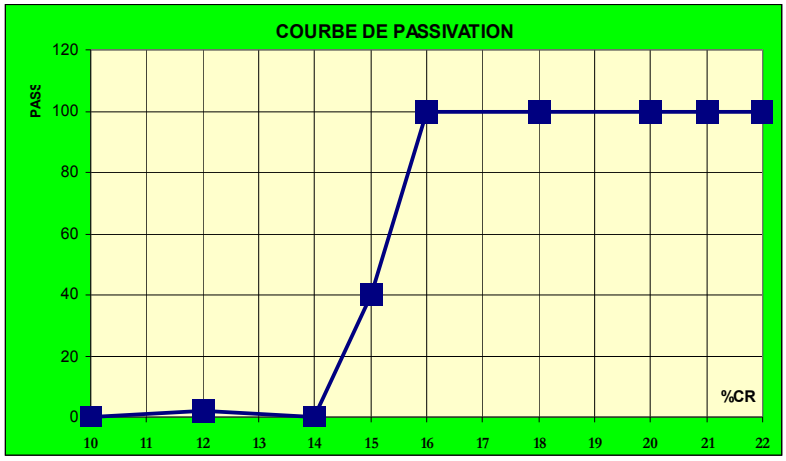
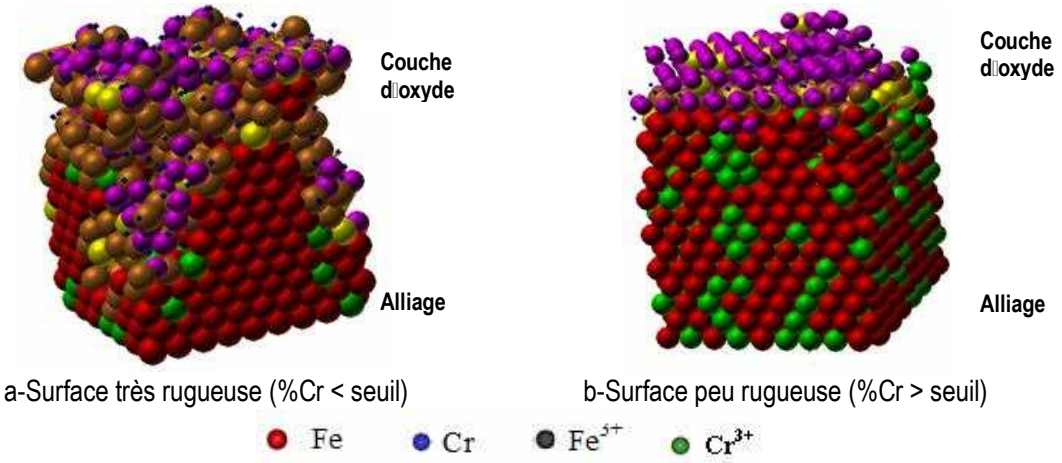


Figure 4.24 Probabilité de passivation en fonction de la teneur en Cr dans l'alliage

La courbe de passivation (fig. 4.24) présente une zone de transition allant de 14 à 16%. La position absolue de cette zone de transition dépend des paramètres utilisés. Le fait important ici est qu'avec un modèle explicite de couche d'oxyde et l'ensemble des processus complexes liés à sa germination et à sa croissance, nous retrouvons qualitativement l'un des aspects fondamentaux de la passivation des alliages Fe-Cr, c'est-à-dire l'existence d'un seuil de concentration en dessous duquel la passivation n'est plus assurée[9]. Pour des concentrations inférieures au seuil, la dissolution sélective entraîne la formation d'une couche d'oxyde très rugueuse (fig.4.25a) qui n'est pas suffisante pour protéger le métal. Par contre pour des concentrations supérieures (figure 4.25b) au seuil la couche d'oxyde se forme très tôt, la concentration de Cr étant suffisante. De ce fait, la couche d'oxyde passivante est peu rugueuse.



a-Surface très rugueuse (%Cr < seuil)

b-Surface peu rugueuse (%Cr > seuil)

Figure 4.25 Aperçu des rugosités de surface

6.2 DIFFERENTES ETAPES DE LA CROISSANCE DU FILM

L'interaction entre le modèle géométrique (RVO) et les différents processus retenus dans le modèle est géré par la dynamique KMC. En visualisant les différentes étapes, nous avons analysé en détail le mécanisme de croissance produit par le modèle.

Les différentes étapes sont groupées sous quatre phases présentées dans la figure 4.26.

- diffusion de surface, oxydation, dissolution
- formation d'îlots
- coalescence
- recouvrement
- croissance de la couche et stabilisation

6.2.1 Diffusion superficielle avant la formation des premiers ilots d'oxyde

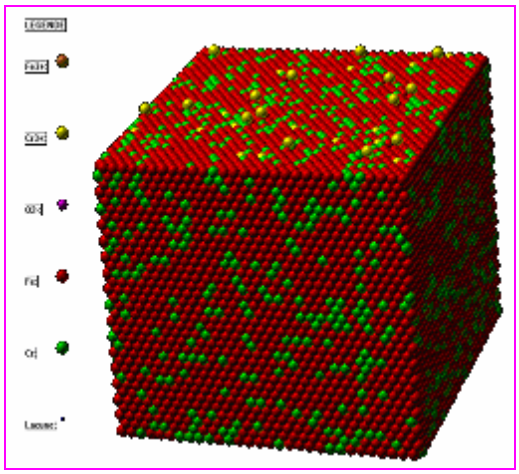


Figure 4.26 a: Oxydation et diffusion

Comme l'ont montré les calculs MEAM, en l'absence d'oxyde, les chromes ont tendance à diffuser préférentiellement les uns vers les autres. L'image de la figure 4.26a met en évidence la formation d'îlots de chrome. Cette diffusion préférentielle est importante car sans elle la formation des germes d'oxyde qui nécessite la rencontre des chromes, aurait du mal à survenir, surtout pour les alliages à faible teneur en chrome. Lors du stade initial, la dissolution sélective des Fe^{3+} en surface permet une meilleure diffusion préférentielle des Cr et Cr^{3+}.

6.2.2 Germination de l'oxyde

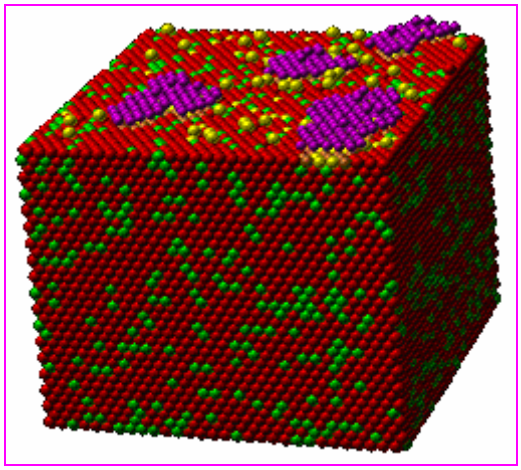


Figure 4.26b: Apparition des premiers germes d'oxyde

Dans le modèle RVO, des germes d'oxyde sont formés chaque fois qu'un couple (Cr, Cr^{3+}) ou (Cr^{3+}, Cr^{3+}) se forme au premier voisinage. on voit sur l'image de la figure 4.26b, un certain nombre de germes formés durant la phase de germination. Les germes sont formés par dépôt d'anions autour des deux chromes du couple. Des cations Fe^{3+} sont piégés dans la couche lors de cette phase.

6.2.3 Coalescence des îlots

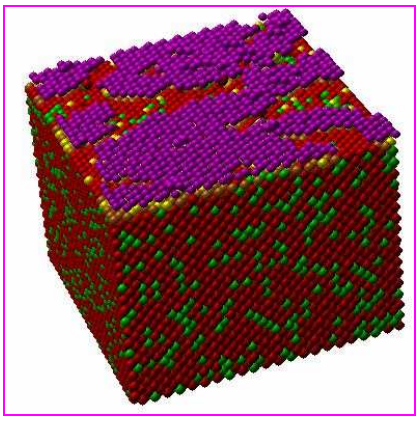


Figure 4.26 c : Phase de coalescence

Les ilots d'oxyde formés sur la surface grossissent (figure 4.26c) et finissent par coalescer. Cette coalescence est assurée par la migration cationique.
Les anions, du fait de leur charge vont exercer une attraction sur les cations libres contribuant à la croissance du germe

6.2.4 Recouvrement

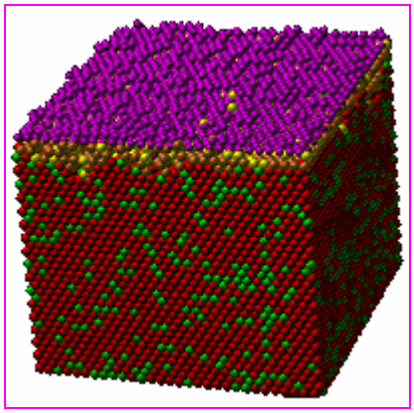


Figure 4.26 d : Phase de recouvrement

Sur la figure 4.26d, on observe la fin du recouvrement correspondant à la formation de la première couche d'oxyde. Le recouvrement est implicite dans le modèle RVO dans la mesure où la croissance ne commence qu'une fois la première couche complètement formée.
Pour la concentration considérée (Fe-24Cr) cette première couche est relativement plane mais elle peut être rugueuse pour les alliages à faible concentration en Cr

6.2.5 Croissance de l'oxyde et stabilisation

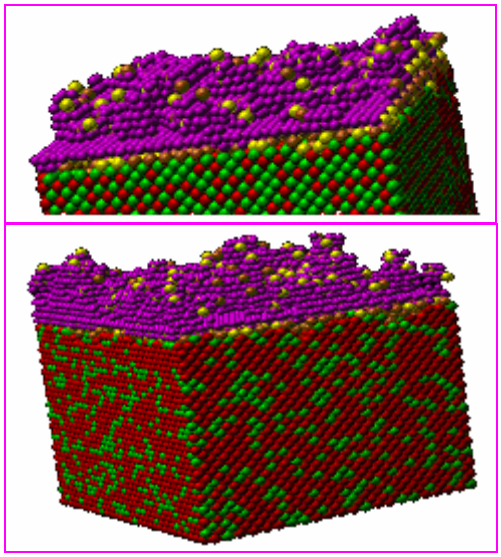
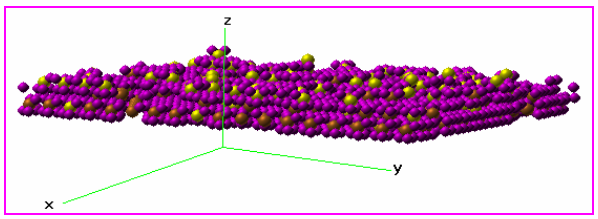


Figure 4.26 e : Phase de recouvrement

La croissance effective de la couche d'oxyde commence après la formation complète de la 1ère couche. Elle procède par formation d'îlots dont la hauteur peut atteindre localement plusieurs couches (figure 4.26e). Ces ilots qui croissent par dépôt d'anions sur des cations de surface coalescent par un mécanisme de comblement partiel des interstices entre eux. Le mécanisme global induit par le modèle RVO est celui d'une germination et croissance, similaire à celui décrit pour l'alliage Fe-22Cr [1,2]



6.3 INFLUENCE DU TAUX DE Cr SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION

Après les résultats positifs en terme de seuil de passivation et de mécanisme de croissance, nous avons continué l'évaluation du modèle RVO par l'examen des courbes cinétiques. Rappelons que ces courbes sont obtenues par une moyenne des 10 tests comme décrit dans le chapitre 3. Elles correspondent à la valeur cumulée du nombre de dissolution en fonction du temps.

La figure 4.27 regroupe les courbes obtenues pour des concentrations allant de 12 à 22%.

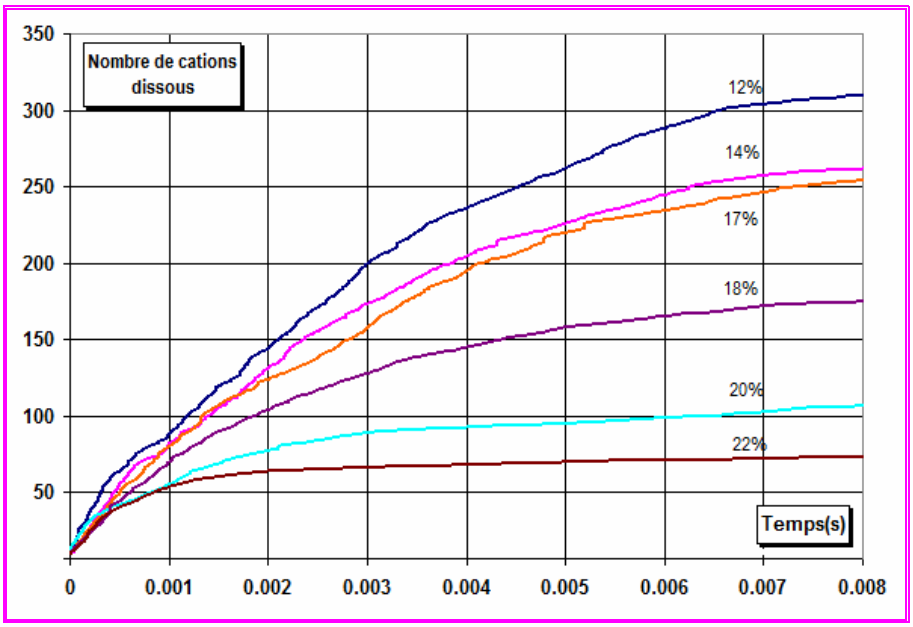


Figure 4.27 Evolution de la cinétique de dissolution en fonction du taux de Cr (potentiel: Vo=6V)

Ces courbes peuvent être représentées de façon équivalente sous forme de perte de masse en fonction du temps (*voir dans la conclusion générale*) ou encore sous forme de taux de perte de masse (dm/dt) en fonction du temps. Ce dernier cas correspond à une courbe de courant en fonction du temps[10].

Quel que soit le mode de représentation retenu, on retrouve les caractéristiques principales des courbes cinétiques de passivation des alliages FeCr. Elles présentent une partie initiale de dissolution rapide correspondant à la phase de germination et de formation des premières couches de l'oxyde. La vitesse de dissolution diminue ensuite au fur et à mesure de l'épaississement de la couche d'oxyde.

Pour des concentrations élevées, le nombre de dissolution tend de façon asymptotique vers un palier. La couche d'oxyde étant assez épaisse, le flux cationique à travers le film est pratiquement nul.

Par contre pour des concentrations faibles, la couche d'oxyde formée n'est pas suffisante pour passiver le métal et la dissolution continue avec une allure parabolique.

6.4-CINETIQUE DE L'EPAISSEUR MOYENNE DU FILM D'OXYDE

6.4.1 Nos résultats

Nous avons réalisé un suivi de l'évolution de l'épaisseur moyenne du film d'oxyde en fonction du temps (figure 4.28a), pour les concentrations 12%; 14%; 17%; 18%; 22%.

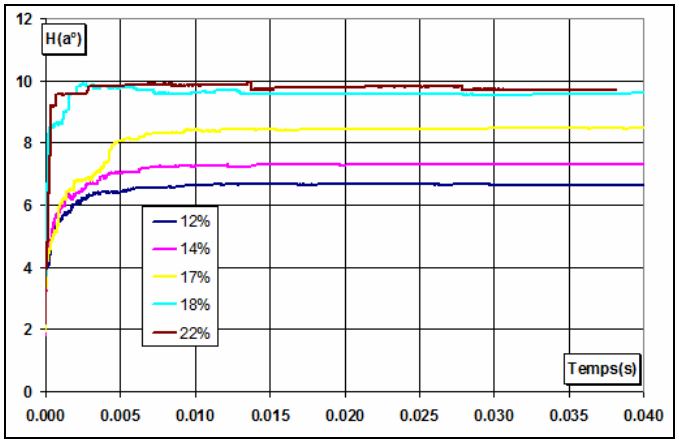


Figure 4.28a Cinétique de formation de l'oxyde: épaisseur moyenne en fonction du %Cr dans l'alliage

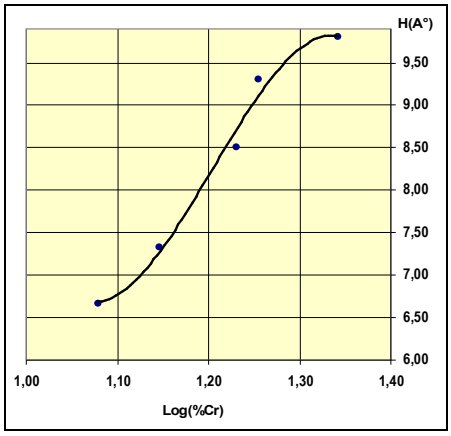


Figure 4.28b épaisseur finale du film passif en fonction du $\log_{10}$ (%Cr)

On constate au début une forte augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui finit pas se stabiliser à une épaisseur moyenne constante. L'épaisseur finale augmente avec la concentration, l'amplitude de variation s'atténuant pour les fortes concentrations. Pour la concentration 22%, l'épaisseur finale est de 10Å, en accord avec la valeur expérimentale de 14 Å obtenue pour l'alliage Fe-22Cr après 63H de polarisation[1].

L'augmentation de l'épaisseur de la couche en fonction de la concentration en Cr de l'alliage est elle aussi en accord avec les observations expérimentales, comme l'indique la figure 4.29.

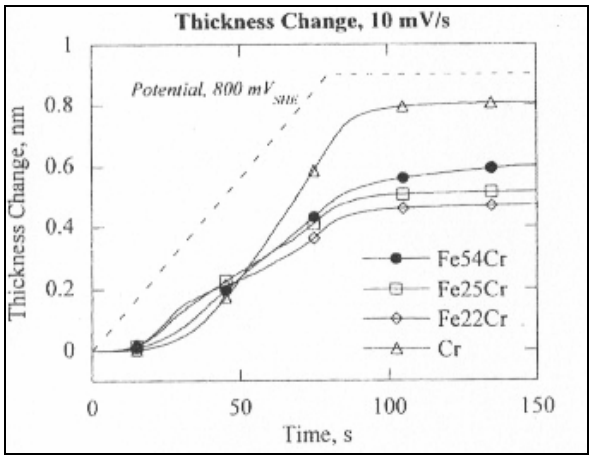


Figure 4. 29 Cinétique de variation d'épaisseur pour différents alliages[10]

6.4.2 Comparaison avec les modèles de croissance.

Nous avons considéré l'évolution de l'épaisseur du film avec le temps pour effectuer une analyse comparative du modèle RVO avec les modèles macroscopiques de croissance.

- **Modèles de croissance sélectionnés**

Parmi les différents modèles, nous avons retenu ceux qui une base commune avec le modèle RVO: la passivation en milieu aqueux. Il s'agit des modèles de Mott (champ fort ou champ faible) et du modèle de Macdonald. Le tableau 4.7 résume ces modèles avec les lois de croissance de l'oxyde.

Modèle	Loi de croissance	Milieu	particularité
Mott [7]	$x(t) = \sqrt{2.a.t}$	Electrolyte aqueux	Champ faible
Mott [7]	$x(t) = 1/(\alpha - \beta \ln t) = a/(1 - ab \ln t) \quad a = 1/\alpha \quad b = \beta$	Electrolyte aqueux	Champ fort
Mac Donald[6]	$x(t) = bLn(a - (a-1)\exp(-ct/b))$	Electrolyte aqueux	prise en compte de la redissolution

Tableau 4.7 Modèles utilisés pour l'analyse comparative

- **Méthode de détermination des paramètres a, b, c: l'ajustement non linéaire**

Les valeurs des différents paramètres (a, b, c) intervenant dans les modèles sont obtenus en minimisant la somme des carré des écarts (annexe 2.4) entre nos valeurs (RVO) et celles du modèle considéré

Si X(t) est l'épaisseur à un instant t, la somme des carrés des erreurs est donnée par

$$S = \sum_{i=1}^{N} \left(X_{RVO}(t) - X_{\text{mod}}(t) \right)^2$$

$X_{RVO}(t)$ est l'épaisseur donnée par le modèle RVO

$X_{mod}(t)$: épaisseur donnée par le modèle considéré

La méthode de minimisation de Newton-Raphson permet de déterminer le jeu de paramètres (a, b, c) du modèle qui minimise S.

- **Résultats des ajustements**

Nous avons effectué les ajustements entre le modèle RVO et les modèles macroscopiques pour l'alliage Fe-22Cr. Les résultats sont présentés sur la figure 4.30 avec pour chaque modèle, les valeurs des paramètres obtenus par minimisation.

Pour chaque modèle, la première figure représente une cinétique sur l'horizon global du temps, tandis que la seconde est un aperçu sur les 100 premières millisecondes.

La légende de la figure 4.30 est indiquée ci-dessous. La courbe en bleu est celle du modèle RVO et celle en rose celle du modèle macroscopique considéré.

Légende

Courbe du modèle — Courbe RVO

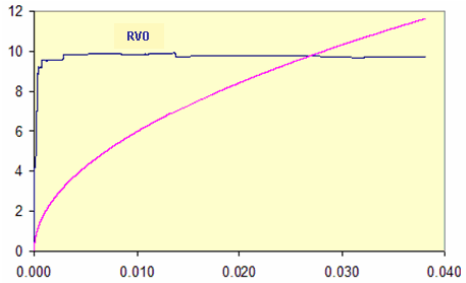
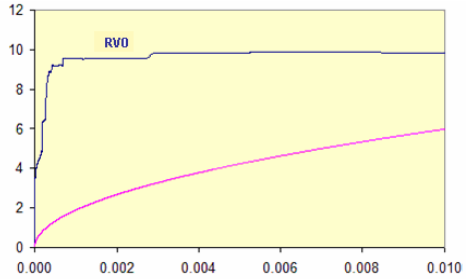
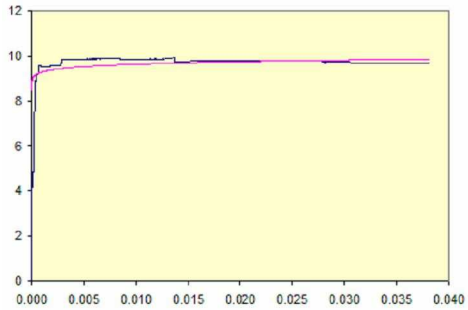
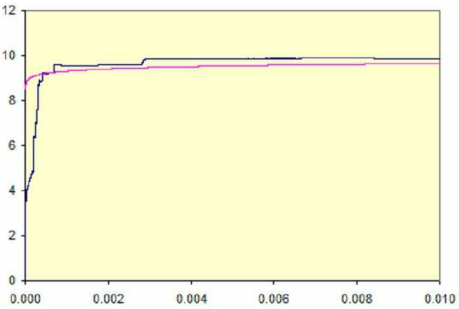
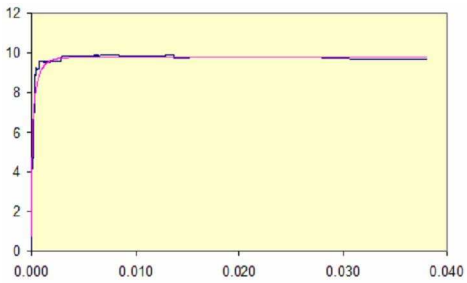
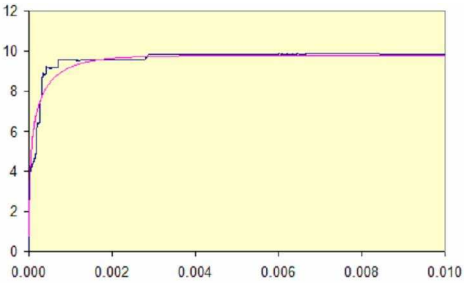
Modèle	Cinétique sur l'horizon global	Aperçu des 100 premières millisecondes
Mott (champ faible) *a=1775,6* *Sy2=408098*		
Mott (champ fort) *a=10,41* *b=0,00166* *Sy2=4880*		
Macdonald *a=145,53* *b=1,9640* *c=2660,25* *Sy2=776*		

Figure 4.30: Comparaison des cinétiques de formation la couche passive: épaisseur (Fe-22Cr) en fonction du temps

Abscisse: temps (secondes). Ordonnées: épaisseur (Å)

- **Interprétation des résultats**

Les valeurs des moyennes des écarts entre le modèle RVO et les différents modèles (tableau 4.8) montrent que le modèle Mott à champ faible conduit à des écarts très importants alors que ces écarts sont faibles pour le modèle de Mott à champ fort et le modèle Macdonald.

%Cr	Mott Champ Faible	Mott Champ fort	Macdonald
22	10,202	0,122	0,0194

Tableau 4.8: Moyennes de la somme des carrés en fin d'ajustement (Fe-22Cr)

Un examen détaillé des courbes et des agrandissements de la figure 4.30 montre que l'allure parabolique du modèle Mott à champ faible est très éloignée de l'allure asymptotique obtenue avec le modèle RVO.

Les deux autres modèles présentent la même allure asymptotique avec un bon accord entre la courbe du modèle macroscopique et celle du modèle RVO. Cependant un agrandissement sur une période d'une milliseconde (figure 4.31) montre qu'aux temps courts, l'accord avec le modèle de Macdonald est meilleur qu'avec le modèle Mott à champ fort. Le meilleur accord avec le modèle Macdonald peut être dû à la prise en compte de la dissolution de l'oxyde par celui-ci comme c'est le cas dans le modèle RVO.

En effet, aux temps courts, la dissolution retarde la croissance de la couche d'oxyde ; ce qui peut expliquer que le modèle de Mott à champ fort qui ne prend pas en compte la dissolution conduit à une épaisseur d'oxyde plus élevée que celle donnée par le modèle de Macdonald et le modèle RVO.

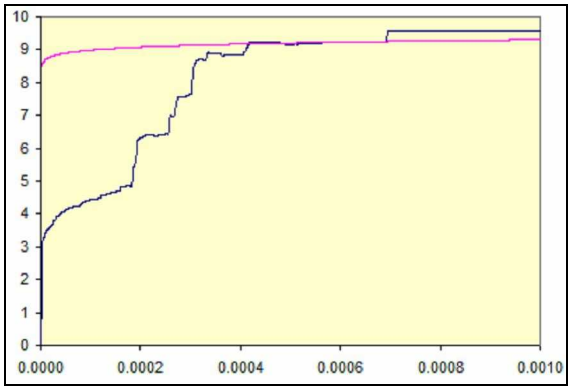


Figure 4.31a Modèle de Mott (champ fort) sur 1 milliseconde

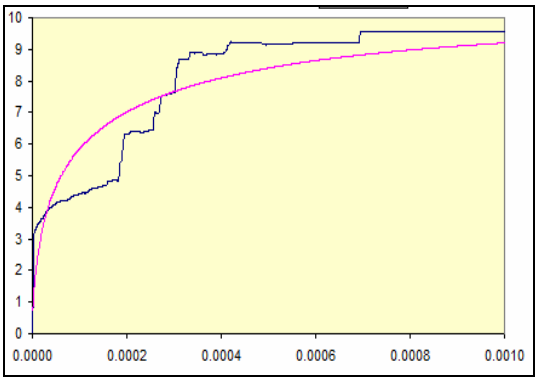


Figure 4.31b Modèle de Macdonald sur 1 milliseconde

Nous développerons les points ci-dessus abordés dans la conclusion générale

6.5-INFLUENCE DU POTENTIEL SUR L'EPAISSEUR DU FILM

Le modèle RVO inclus la gestion d'un potentiel (équivalent à un potentiel externe) fixé par l'utilisateur. En fonction de ce potentiel, un champ électrique moyen inversement proportionnel à l'épaisseur du film est calculé. La figure 4.32 représente la courbe d'évolution de l'épaisseur finale en fonction de la valeur de potentiel Vo.

Sur cette courbe, une première région indique une croissance de l'épaisseur moyenne finale. Cette croissance passe par un maximum (courbe de tendance T_1) suivie d'une zone de décroissance de l'épaisseur finale.
Un champ trop faible ne favorise pas la croissance du film. Ceci s'explique par le fait que la migration cationique des cations vers l'interface externe est fortement ralentie, d'où une diminution de la vitesse de croissance de l'oxyde au profit de la dissolution

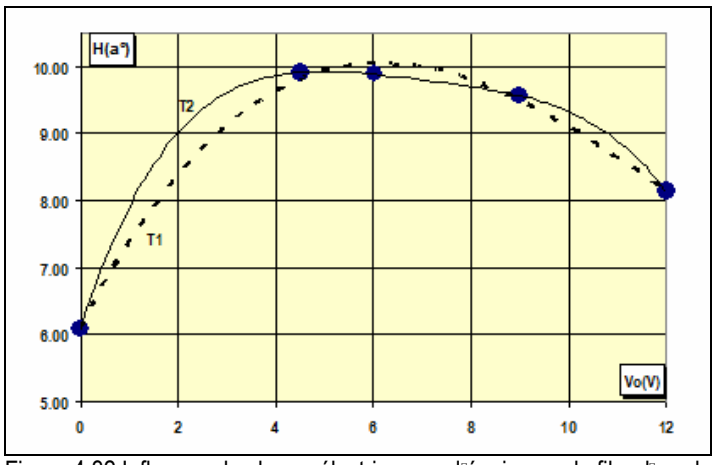


Figure 4.32 Influence du champ électrique sur l'épaisseur du film d'oxyde

En revanche, un champ trop élevé semble un facteur limitant pour l'épaisseur du film. Ceci est dû au fait que ce dernier peut être source de cavités qui ralentissent l'injection des cations. La formation des cavités sera abordé dans le paragraphe suivant.

6.5 ASPECTS STRUCTURAUX

Formation de cavités

Dans certains cas, on constate l'apparition de cavités sous la couche d'oxyde (figure 4.33). Ces cavités participent au ralentissement de la croissance. Elles peuvent être identifiées à partir de l'algorithme des bulles décrit plus haut.

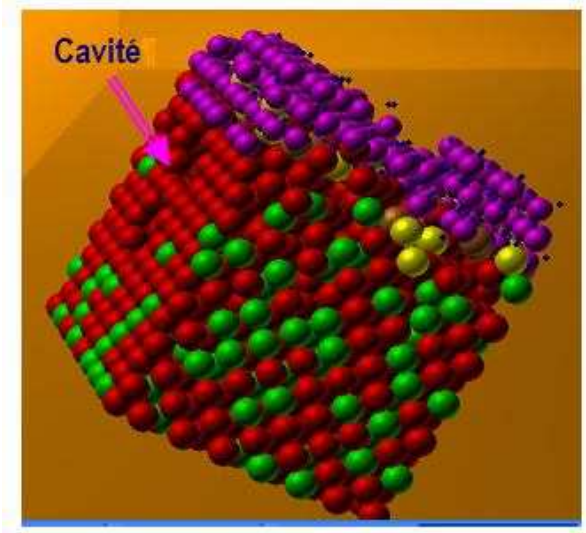
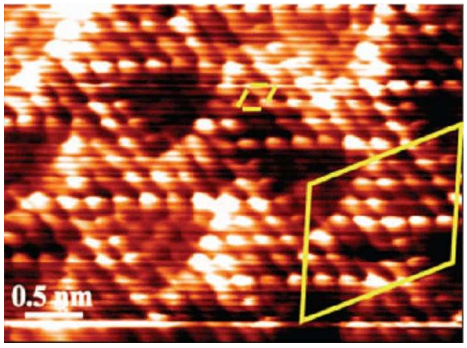
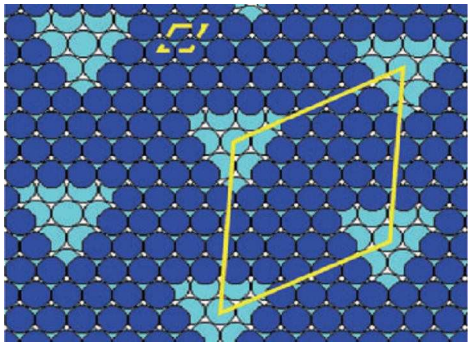


Figure 4.33 exemple de cavité formée sous l'oxyde

Du point de vue expérimental, il existe des études qui ont mis en évidence des cavités dans les alliages après formation des couches d'oxyde. Certaines observations [11] sur la formation de cavités ont montré que, bien que celles-ci puissent se retrouver dans le volume, elles sont plus denses aux environs de l'interface Métal-Oxyde. Une étude menée par V. Maurice et *al*.[12] sur les interfaces Al_2O_3/TiAl(111), illustrée par la figure 4.34, a montré la présence d'amas de lacunes en surface de l'alliage au niveau de l'interface alliage-oxyde. Ces amas constitués de 6 lacunes s'auto organisent en une structure périodique.



a-Image STM à haute résolution



b-Organisation périodique des amas de lacunes

Figure 4.34 observation expérimentale de cavités en surface d'un alliage TiAl après formation de l'oxyde. [11]

Origine des cavités du point de vue atomistique (figure 4.35)

Du point de vue atomistique, le phénomène de formation de cavités trouve son explication dans un déséquilibre entre la vitesse de diffusion des lacunes en volume et le taux de formation des dites lacunes à l'interface métal-oxyde suite à l'injection de cations. Les cavités sont des agglomérations de lacunes, en volume ou aux interfaces.

Si la vitesse d'injection n'est pas trop élevée par rapport à la vitesse de diffusion en volume, les lacunes formées à l'interface ont le temps de diffuser vers le volume de l'alliage évitant la formation de cavité à l'interface. Une fois dans le volume, ces lacunes peuvent à long terme s'agglomérer. Ce qui conduit aux cavités de volume.

Si la vitesse d'injection est trop élevée, les lacunes formées en surface n'ont pas le temps de diffuser en volume et vont s'agglomérer. Ceci conduit aux cavités de l'interface métal-oxyde. Plus une cavité est volumineuse, plus longtemps elle restera en surface.

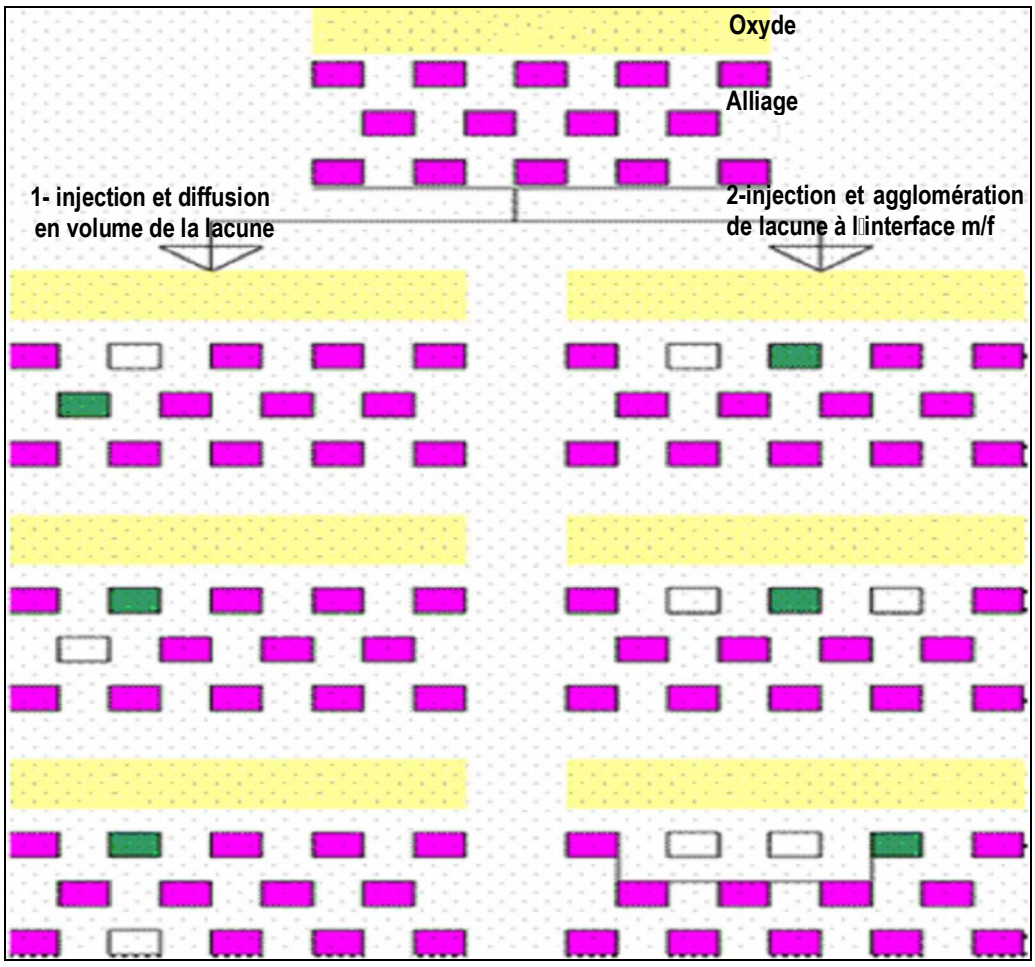


Figure 4.35 mécanismes élémentaire de formation d'une cavité

CONCLUSION SUR LA QUATRIEME PARTIE

Nous avons exposé dans cette quatrième partie, les concepts de base du modèle RVO (Réseau Virtuel d'Oxyde). Ce nouveau modèle comble les lacunes des modèles antérieurs en intégrant pour la première fois une couche d'oxyde 3D et la gestion des phénomènes de transport en son sein sous l'influence d'un champ électrique. La mise en œuvre de ce modèle a nécessité le développement d'algorithmes complexes pour gérer à la fois le réseau de l'alliage et celui de l'oxyde ainsi que l'évolution des voisinages des atomes lors de la simulation.

Les résultats obtenus ont montré la validité du modèle RVO et son aptitude à simuler la croissance d'une couche d'oxyde sur un alliage FeCr. Ainsi, la courbe de passivation reproduit l'existence d'une zone de transition étroite séparant une première zone (<12%) où les modèles ne sont pas passivés et une seconde zone (>16%) où tous les modèles sont passivés. Les allures des courbes cinétiques sont similaires à celles obtenues expérimentalement avec une allure parabolique pour les concentrations qui ne passivent pas et une allure asymptotique pour les concentrations qui passivent.

L'examen des étapes de la croissance a montré que celle-ci procédait par un mécanisme de germination et de coalescence d'îlots conduisant à une épaisseur d'oxyde stationnaire de l'ordre de 10Å en accord avec les valeurs expérimentales.

La comparaison entre le modèle RVO er les modèles macroscopiques de croissance a montré des rapprochements envers le modèle de Macdonald en milieu électrochimique avec prise en compte de la dissolution de l'oxyde. Des rapprochements sont aussi observés aux stades avancés avec le modèle de Mott à champ fort en milieu électrolytique.

Enfin, l'étude de l'influence du champ électrique indique un effet favorable sur la croissance pour des champs faibles et un effet défavorable pour des champs élevés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1-V.Maurice, W.P. Yang, and P.Marcus
Xps and stm study of passive films formed on Fe22Cr single crystal surfaces
Journal of Electrochemical society Vol. 143, N°4, Avril 1996 pages 1182-1100

2-V.Maurice, W.P. Yang, and P.Marcus
Xps and stm investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces
Journal of Electrochemical society Vol. 141, N°11, November 1994 pages 3016-3026

3-Muriel Bouttemy
Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr
Thèse de doctorat de l'université paris 11 (17 Octobre 2006)

4- Alexandre Machet
Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température
Thèse de doctorat de l'université Paris 6, juin 2004

5-F. Dabosi, G. beranger, B. Baroux
Corrosion localisée (Ouvrage)
Les éditions de physique (EDP Sciences) 17, avenue du Hoggar - Parc d'activités de Courtaboeuf - BP 112 - F-91944 Les Ulis Cedex A - France

6-D.D Macdonald
Pure appl. Chem. 71, 99951 (1999)

7 N.F Mott
Trans. Far. Soc., 43, 429 (1947)

8- A.M. Huntz
Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance
Phys. III France 5 (1995) 1729-1757 Novembre 1995, PAGE 1729

9-Horvath, J.; Uhlig, H. H²
J. Electrochem. SOC. 1968, 115, 791.

10 D. Hamm, C.-O.A. Olsson, D. Landolt
Effect of chromium content and sweep rate on passive film growth on iron-chromium alloys studied by EQCM and XPS. corrosion science 44 (2002) 1009-1025

11-Simon Perusin
Conséquences de l'oxydation haute temperature sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques
Thèse de doctorat de Institut National Polytechnique de Toulouse (2004)

12 Vincent Maurice, Guillaume Despert, Sandrine Zanna, Marie PierreBacos and Philippe Marcus
Self-assembling of atomic vacancies at an oxide/intermetallic alloy interface
Nature materials. 2004 Oct;3(10):687-91

13 iP. Schmutz, D. Landolt
In-situ microgravimetric studies of passive alloys : potential sweep and step experiments with Fe-25Cr and Fe-17Cr-33Mo in acid and alkaline solultion
corrosion science 41 (1999) 2143-2163

14 C.-O.A. Olsson, D.Hamm, and D.Landolt
Evaluation of passive film growth models with electrochemical quartz crystal microbalance on PVD Deposited Cr
Journal of The Electrochemical Society, 147 (11) 4093-4102 (2000)

CONCLUSION GENERALE- PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était la mise au point d'un modèle capable de reproduire, de façon aussi complète que possible, l'ensemble des phénomènes intervenant lors de la corrosion des alliages métalliques passivables (cinétique de passivation, influence du potentiel, composition et épaisseur de la couche d'oxyde).
Afin d'atteindre cet objectif, nous sommes partis du modèle de Legrand que nous avons amélioré en trois étapes :

- Le développement d'un module de calcul d'énergies d'activation de diffusion et de dissolution utilisant le potentiel MEAM (Modified Embedded Atom Method) et un modèle de régression linéaire.
- Le remplacement de la dynamique Monte Carlo classique par une dynamique Monte Carlo Cinétique (Kinetic Monte Carlo) mieux adaptée à la simulation des dynamiques hors équilibre et donnant accès à un temps de simulation en relation avec le temps réel.
- Enfin, le développement d'un modèle 3D de couche d'oxyde permettant d'aller au-delà de la formation de la première couche d'oxyde, afin de tenir compte des phénomènes de transport dans le film qui constituent un des aspects essentiels de la croissance de ce dernier.

Pour chacune de ces étapes nous allons résumer les choix faits, leur mise en œuvre informatique et les principaux résultats obtenus.

1. Calculs d'énergie à l'aide du potentiel MEAM

La simulation atomistique de la passivation des alliages FeCr nécessite le calcul de barrières de diffusion et d'énergies d'activation de dissolution pour différentes topologies et différents environnements chimiques. Compte tenu du caractère désordonné des alliages FeCr, ces environnements sont nombreux et leur exploration par des techniques de calcul ab-initio de type DFT n'est pas envisageable, d'où le recours à des potentiels empiriques.
Après analyse des différents potentiels disponibles, nous avons retenu le potentiel MEAM bien adapté aux calculs sur les alliages FeCr. Nous avons implémenté un module de calcul d'énergie par MEAM couplé à un module de minimisation d'énergie par gradients conjugués afin de prendre en compte la relaxation des positions atomiques. Ce module a été validé par le calcul de barrières de diffusion en volume et en surface (face 100 et 110) sur du Fe et Cr purs. En ce qui concerne les énergies d'extraction, les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles obtenues par DFT.
Après validation, ce module a été utilisé pour explorer les différentes configurations envisageables pour des concentrations en Cr variant de 0 à 100%. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs empiriques utilisées dans le modèle de Legrand. En particulier, ils confirment que les atomes de Cr diffusent préférentiellement vers les amas de chrome présents en surface alors que les atomes de fer n'ont pas de diffusion préférentielle.
Sur la base des résultats obtenus avec le module MEAM, nous avons développé une méthode de prédiction des barrières de diffusion et des énergies d'extraction par régression multilinéaire. Elle est basée sur l'utilisation de descripteurs topologiques décrivant l'environnement des atomes jusqu'au 6ème voisinage.
Une telle méthode de prédiction permet de réduire le temps de simulation tout en utilisant des valeurs d'énergies de qualité comparable à celles calculées directement par MEAM. Ce qui est très utile pour des simulations atomistiques gourmandes en temps de calcul. Afin de réduire le temps de calcul, certains auteurs ont eu recours à des méthodes de calcul simplifiées (BBM par exemple) ou stockent à l'avance les énergies des configurations type, ce qui n'est pas envisageable pour des alliages désordonnés. Le calcul MEAM couplé à la prédiction par régression multilinéaire permet de dépasser ces limitations.

2. Intégration d'une dynamique KMC

Nous avons introduit une évolution dynamique par Kinetic Monte Carlo permettant de simuler une évolution cinétique réaliste du système avec des temps de simulation en relation avec le temps réel. Dans cette approche, à chaque processus correspond une énergie d'activation à laquelle est associé une vitesse (par une relation de Boltzman) et un temps individuel qui est l'inverse de la vitesse. Le temps de simulation est une distribution de Poisson des temps individuels des évènements. Nous avons implémenté la KMC suivant l'algorithme BKL par classes.

Cette étape a permis de mettre en évidence et de traiter un ensemble de difficultés de mise en œuvre. C'est le cas des processus «aller-retour», la gestion des horizons des temps dans une simulation. La solution adoptée pour les processus aller-retour est leur incorporation dans la classe de plus forte probabilité. Si ces difficultés sont peu rencontrées dans les simulations au cours desquelles les énergies d'activation des différents processus sont voisines (par exemple la simulation de la diffusion d'atomes en volume), les processus du modèle actuel présentent en général un paysage d'énergie très varié. Nous avons montré que dans de telles conditions, il est possible d'utiliser une bande d'énergie pour «calibrer» l'incrémentation du temps KMC

Ces étapes on ensuite été validées par les résultats obtenus. Nous citerons la courbe d'évolution de la probabilité de passivation en fonction de la teneur en Cr dans l'alliage (que nous aborderons plus loin), l'influence de la température, l'évolution de la rugosité de surface. L'algorithme KMC implémenté ainsi que ses concepts a été repris pour le modèle RVO que nous abordons ci-dessous.

3. L'ajout d'une couche d'oxyde 3D à l'aide du modèle RVO

Afin de simuler l'évolution de la couche passive sur une échelle de temps beaucoup plus longue, il était nécessaire de gérer du point de vue informatique un deuxième réseau correspondant à celui de la couche passive et de modéliser les phénomènes de transport entre cette couche et l'alliage d'une part et entre la couche passive et la solution d'autre part.

Dans ce modèle que nous avons développé, l'alliage est immergé dans un réseau virtuel vide d'oxyde orienté suivant une épitaxie choisie par rapport au substrat métallique. Durant l'évolution dynamique, les cations métalliques générés par l'oxydation du métal sont injectés dans le réseau virtuel où ils sont associés à des oxygènes venant de la solution pour former des germes d'oxyde ou grossir des îlots existants ou encore accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde.

La simulation KMC prend en compte les processus fondamentaux intervenant lors du mécanisme de passivation: diffusion en volume et en surface de l'alliage, la formation des cations métalliques et leur injection dans l'oxyde, la germination et la croissance de la couche d'oxyde, le transfert de masse à travers l'oxyde et la dissolution de l'oxyde à l'interface oxyde-solution (figure C1).

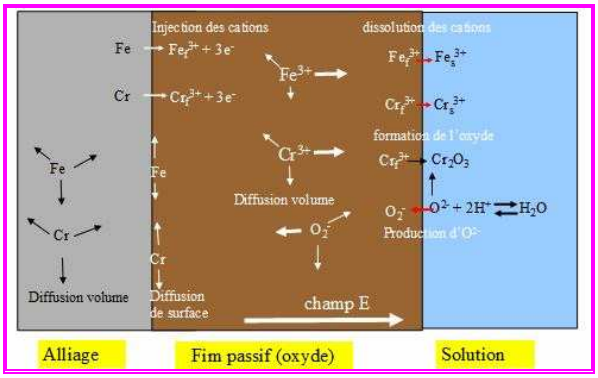


Figure C1 Les processus gérés par le RVO (Cf Figure 4.11)

Les énergies d'activation relatives aux différents processus sont obtenues en utilisant des calculs DFT ou la MEAM (Modified Embedded Atom Method) ou déduites de valeurs expérimentales. Par exemple, la barrière pour une dissolution est déduite de l'énergie d'extraction d'un atome.

Le champ électrique est pris en compte en diminuant ou en augmentant la valeur de l'énergie d'activation des processus concernés. La valeur locale du champ électrique est inversement proportionnelle à l'épaisseur locale du film d'oxyde.
Les simulations effectuées avec un modèle 25x25x25Å (11 plans atomiques) reproduisent qualitativement les données expérimentales. Pour les faibles concentrations en chrome (<12%), la couche d'oxyde formée n'arrive pas à couvrir complètement la surface et le métal est corrodé[9]. Pour les fortes concentrations en chrome (>16%), la couche d'oxyde croit et atteint une épaisseur stationnaire de l'ordre de 10Å (Fe-22Cr). Dans une zone intermédiaire (12-16%), on obtient une transition continue entre passivation totale ou incomplète.
Les courbes relatives à la **cinétique de dissolution** de l'alliage en fonction du temps présentent les mêmes allures que les courbes expérimentales de Landolt et al[13]. Les mesures expérimentales concernent la masse restante d'alliage non dissout. Dans notre cas, la perte de masse peut être symbolisée par le nombre d'atomes restants dans le modèle (figure C2a).
La courbe expérimentale (figure C2b) réalisée pour un Fe-25Cr montre une perte de masse progressive qui tend à se stabiliser. Le palier indique le ralentissement de la dissolution du métal. La cinétique de dissolution RVO présente les mêmes allures (Fe-17Cr et Fe-22Cr).

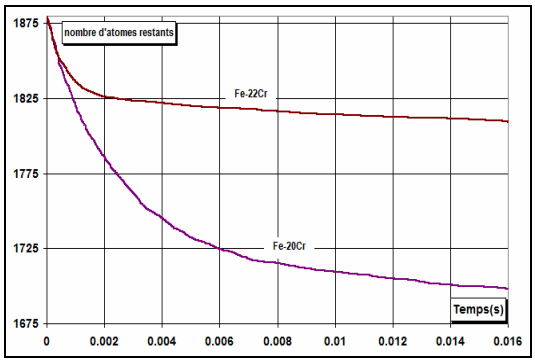


Figure C2a Cinétique de dissolution (masse) Fe-22Cr et Fe-20Cr (RVO)

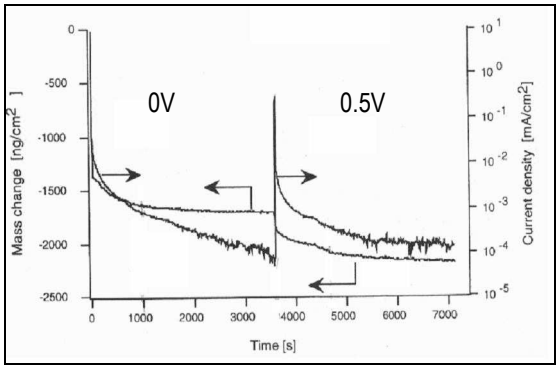


Figure C2b Cinétique de dissolution (masse) Fe-25Cr [13]

4. Corrélation entre l'épaisseur et le champ électrique dans le modèle RVO

Les simulations RVO ont mis en évidence l'apparition d'une limite asymptotique de l'épaisseur lors de la croissance du film. L'origine de cette limite asymptotique est décrite ci-dessous :

Quand le film croit en épaisseur, l'intensité du champ électrique diminue suivant une allure parabolique (figure C3).

Aux stades initiaux de la croissance, comme l'indique la figure, l'intensité du champ est intense et assure la diffusion des cations dans le film. Le flux inverse (diffusion vers l'interface métal/film) est négligeable devant le flux direct (diffusion vers l'interface oxyde/solution). Il s'en suit une forte présence de cations à l'interface oxyde-solution et la croissance est assurée.

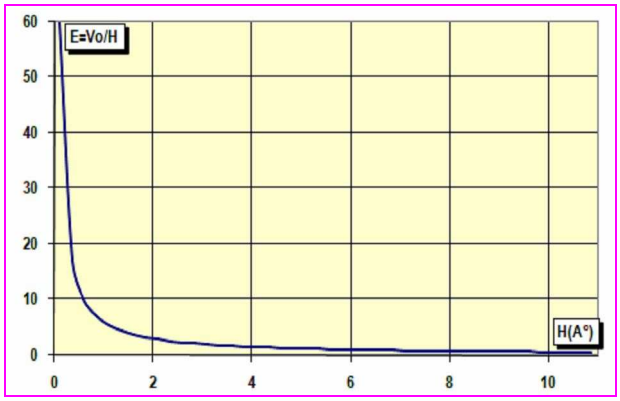


Figure C3. Evolution du champ en fonction de l'augmentation de l'épaisseur pour Vo=6V

Cette étape est rapide, comme l'indiquent les courbes d'évolution de l'épaisseur en fonction du temps (figure 4.28). Ces courbes montrent que l'épaisseur maximale est atteinte très tôt.
L'augmentation de l'épaisseur entraîne une chute brutale de l'intensité du champ (figure C3).

A ce moment, le flux cationique inverse devient non négligeable. La diffusion des cations s'effectue alors essentiellement dans le film. L'injection des cations à l'interface métal - oxyde est ralentie. L'oxyde ne croit plus en épaisseur, mais peut être soumis à la redissolution. Toute redissolution entraîne une diminution de l'épaisseur moyenne. Cette diminution d'épaisseur est rapidement compensée par une augmentation du champ, et une remontée des cations. Cet équilibre se traduit par la limite asymptotique sur les courbes d'évolution de l'épaisseur en fonction du temps.

5. Comparaison RVO-modèles macroscopiques

Nous avons comparé le modèle RVO aux modèles macroscopiques à partir des cinétiques de croissance de l'épaisseur de la couche passive. Le modèle RVO présente des écarts importants avec le modèle Mott à champ faible. Ce modèle ne présente pas de limite asymptotique dans sa forme mathématique alors que le mécanisme de croissance du modèle RVO implique une telle limite.

La comparaison avec le modèle de Mott à champ fort montre un accord après les stades initiaux de croissance. Toutefois des écarts sont observés aux stades initiaux (figure 4.30). La non prise en compte de la dissolution dans ce modèle peut expliquer ces différences. Par ailleurs il faut noter que dans ce modèle, le mécanisme de diffusion est interstitiel alors qu'il est lacunaire dans le RVO.

Le modèle de Macdonald est en accord avec le modèle RVO à tous les stades. Cependant, ce modèle considère que c'est la migration des anions qui entraîne la croissance de l'oxyde et la migration des cations entraîne la dissolution du métal. Par ailleurs, il considère que le champ électrique est indépendant de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans le modèle RVO, c'est la diffusion des cations à l'interface oxyde-solution qui est à l'origine de la croissance et le champ électrique est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Du point de vue des concepts, le modèle RVO présente plus de points communs avec le modèle de Mott (formation électrolytique, diffusion cationique, champ électrique dépendant de l'épaisseur). Le modèle RVO peut être vu comme un modèle de Mott dans lequel la diffusion est lacunaire (et non interstitielle) et qui a été amélioré par la prise en compte de la dissolution de l'oxyde. De ce fait, on arrive à des résultats comparables à celui de Macdonald qui est le seul à tenir compte de la dissolution de l'oxyde mais basé sur des concepts différents (croissance due à la diffusion anionique, champ électrique indépendant de l'épaisseur).

6. Perspectives

Le développement du modèle RVO et sa mise en œuvre informatique constitue une avancée dans le développement de modèles permettant une simulation réaliste de la passivation des alliages binaires. Sur la base de cette avancée, différentes améliorations peuvent être envisagées:

La première concerne le module de calcul d'énergie. Le calcul local des énergies d'activation a été désactivé compte tenu des problèmes de discontinuité à l'interface métal-oxyde. Il faudrait implémenter un potentiel empirique gérant à la fois le métal, l'oxyde et l'interface entre les deux.

Ensuite, la prise en compte du pH qui a été désactivé dans cette première phase de tests du modèle doit être améliorée avec notamment une prise en compte des réactions chimiques à l'interface oxyde-solution.

Enfin, la dernière amélioration concerne le modèle géométrique du RVO. Dans l'état actuel, ce modèle conduit à un monocristal d'oxyde Cr_2O_3. Or on sait que l'oxyde formée n'est pas uniforme et présente des joints de grains. Il faudrait donc envisager la possibilité de faire germer des ilots d'oxyde ayant des orientations différentes et conduisant par coalescence à un oxyde nanocristallin

ANNEXES

ANNEXE AN2.1 METHODES D'OPTIMISATION NUMERIQUE

I Introduction

Ce chapitre aborde les techniques permettant de trouver le minimum (ou le maximum) d'une fonction dépendant d'une ou plusieurs variables : min ou max $f(x_1,x_2,\ldots, x_n)$.

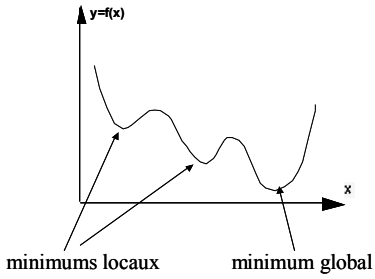
I-1 type de problèmes

De nombreux types de problèmes conduisent à l'usage de techniques d'optimisation :

- minimisation du coût d'un procédé
- maximisation du rendement d'un procédé
- recherche de la géométrie d'équilibre d'une molécule. C'est la géométrie qui correspond au minimum de l'énergie, qui est une fonction (plus ou moins complexe) des coordonnées cartésiennes $E = f(x_i, yi, z_i)$ ou internes $E = f(r_i, \theta i, \phi i)$.

I-2 problématique

On cherche à trouver le minimum (ou le maximum) d'une fonction dépendant d'une ou plusieurs variables $f(x_1,x_2,\ldots, x_n)$. On peut se limiter au cas de la minimisation car trouver le maximum de $f(x_1,x_2,\ldots, x_n)$. est équivalent à trouver le minimum de $-f(x_1,x_2,\ldots, x_n)$.



La fonction peut posséder plusieurs minimums locaux. Les méthodes que nous aborderons permettent de trouver un minimum sans la certitude que celui ci soit global. On peut éventuellement s'en assurer en faisant plusieurs tests avec des conditions initiales différentes.

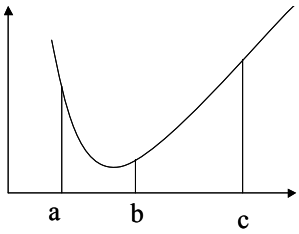
Nous aborderons d'abord la minimisation à une dimension et ensuite à plusieurs dimensions. Dans chaque cas nous verrons les méthodes ne nécessitant pas le calcul de la dérivée et celles qui utilise la valeur de la dérivée.

II Minimisation en une dimension

Il s'agit de trouver x tel que f(x) soit minimum. Ce problème peut être résolu avec ou sans calcul de la dérivée.

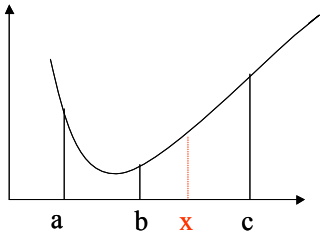
II-1 Sans calcul de la dérivée : la méthode du nombre d'or

La méthode du nombre d'or consiste à trouver un encadrement suffisamment petit du minimum de la fonction.

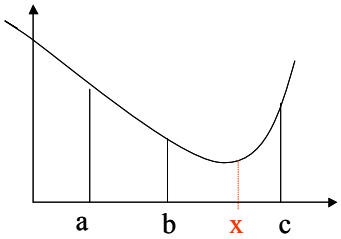


Trois points a, b, c constituent un encadrement du minimum de f(x) si on a : $a < b < c$ avec $f(b) < f(a)$ et $f(b) < f(c)$
Pour réduire l'intervalle, on choisit un point x dans l'intervalle [b,c] (le plus grand des deux).

2 cas peuvent se présenter :



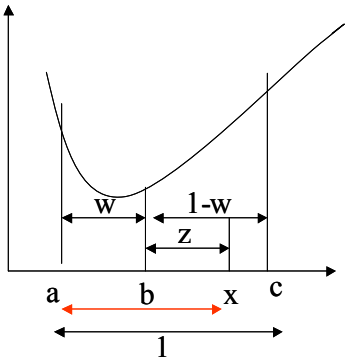
si f(x) > f(b), le nouvel encadrement sera [a,b,x]

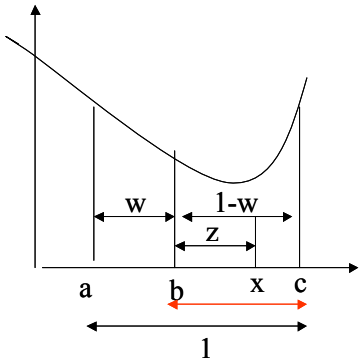


si f(x) < f(b), le nouvel encadrement sera [b,x,c]

On pose :

- $w = \dfrac{b-a}{c-a}$ (rapport du plus petit segment sur la largeur totale)
- [a,c] = 1 au départ (on a donc w = b-a et [b,c] = 1-w)
- [b,x] = z





Problématique : comment choisir w pour que les deux cas soit équivalents à chaque itération en terme de réduction de la taille de l'intervalle ?On impose deux contraintes :

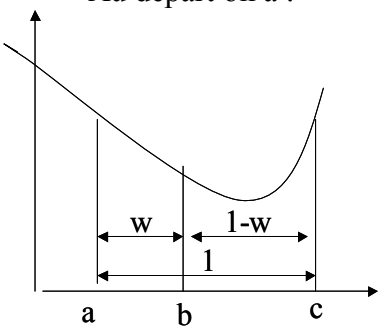
1ère contrainte : la taille du nouvel intervalle doit être le même dans les deux cas
Dans le premier cas la largeur du nouvel intervalle est [a,x] = w+z
Dans le deuxième cas la largeur du nouvel intervalle est [b,c] = 1-w**.**

L'égalité de la taille des deux intervalles implique :

w+z = 1-w c'est à dire **z = 1-2w (1)**

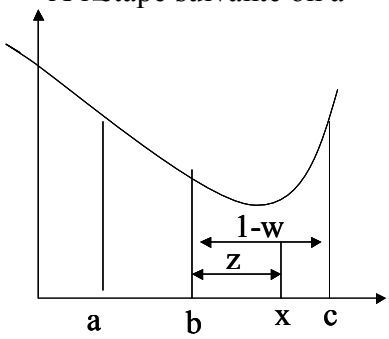
2ère contrainte : la conservation du rapport plus petit segment/longueur totale

Au départ on a :



$$\frac{b-a}{c-a} = \frac{w}{1}$$

À l'étape suivante on a



$$\frac{x-b}{c-b} = \frac{z}{1-w}$$

$$\frac{w}{1} = \frac{z}{1-w} \quad \rightarrow \quad w(1-w) = z \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) on obtient $w(1-w) = 1-2w$

d'où l'équation du second degré $w^2 - 3w+1 = 0$

qui admet comme racines $w_1 = 0{,}382$ et $w_2 = 2{,}62$

Par définition $w<1$, on retient donc $w_1 = 0{,}382$, soit $1/1-w = 1{,}62$ (nombre d'or)

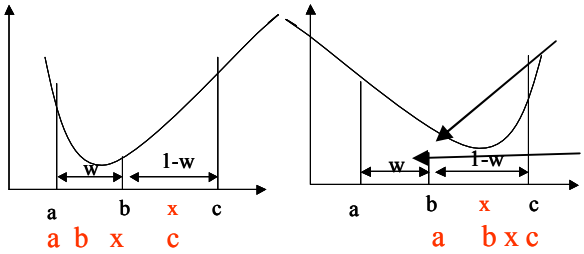
Algorithme du nombre d'or

A chaque itération on a :

$$w = \frac{b-a}{c-a} \quad \Rightarrow \quad b = a + w(c-a)$$

$$1-w = \frac{x-a}{c-a} \quad \Rightarrow \quad x = a + (1-w)(c-a)$$

En tenant compte de ces deux relations l'algorithme est le suivant :



soit a, c, ε

b = a+w(c-a) *x = a+(1-w)(c-a)*

faire

si f(b) < f(x) alors

c = x *x = b* *b = a+w(c-a)*

sinon

a = b *b = x* *x = a+(1-w)(c-a)*

fsi

tant que $|c-a| > \varepsilon$

II.2 Méthode avec le calcul de la dérivé : la méthode de Newton

Au minimum de f(x) la dérivée est nulle. Cette condition est nécessaire mais elle n'est pas suffisante. En effet à un point de pente nulle peut correspondre un maximum (f''(x) <0), un minimum (f''(x) >0) ou un point d'inflexion (f''(x) = 0) Trouver le minimum de f(x) revient donc à trouver x tel que f'(x) = 0. avec f''(x) >0.
La méthode de Newton permet de résoudre f(x) = 0 en construisant la suite :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

En remplaçant f(x) par f'(x) on peut résoudre f'(x) = 0 en construisant la suite :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)}$$

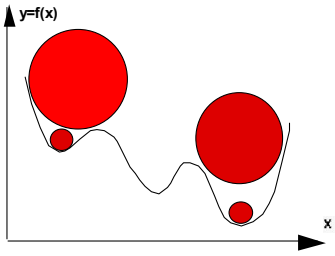
Une fois la convergence atteinte, il faut vérifier si f''(x) > 0.pour s'assurer que le point trouver correspond bien à un minimum.

III Minimisation dune fonction à plusieurs variables

III.1 Minimisation multidimensionnelle, sans calcul de la dérivée : la méthode du simplexe

III.1.a La méthode

Considérons une pente comportant des bosses et des creux sur laquelle on laisse rouler une grosse et une petite bille

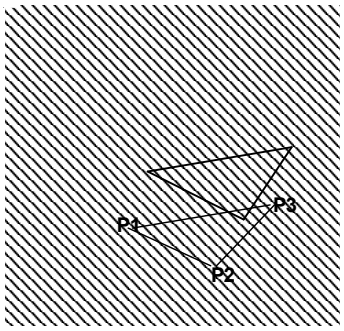


La grosse bille va rouler vers le minimum global en passant par dessus les minima locaux. Elle sera bloquée à l'entrée du minimum global. La petite bille ira se nicher au fond du premier minimum local.

L'idéal serait d'avoir une bille disque de taille variable : de grande taille loin du minimum et de plus en plus petite près du minimum. Cette idée difficile à mettre en œuvre physiquement peut être réalisée en concevant un objet mathématique de taille variable : **le simplexe**.

Notion de simplexe

Si on a une fonction à 2 variables (une surface), on peut encadre le minimum à l'aide d'un triangle (2+1 sommets).



En 3D, l'encadrement se fera par un tétraèdre (3+1 sommets).
De façon générale le minimum d'une fonction à N variables peut être encadré à l'aide d'un polyèdre ayant N+1 sommets appelé <u>simplexe.</u>

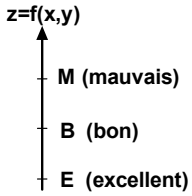
En partant d'un simplexe initial, la méthode du simplexe génère des simplexes de taille variable jusqu'à trouver un simplexe de taille suffisamment petite encadrant le minimum.

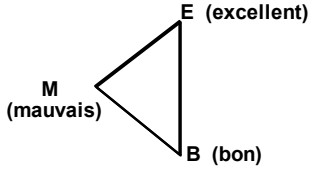
Nous allons illustrer la démarche en 2D, celle ci se généralisant sans problème à N dimensions.

III.1.b Initialisation du simplexe

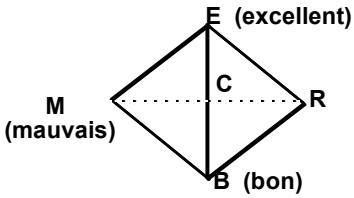
Soit un point initial P_0, on génère un simplexe initial dont les sommets sont P_0 et N points Pi tels que $P_i = P_0 + \lambda e_i$ (i = 1 à N) λ est une constante, e_i vecteur de base

On évalue f(Pi) pour chacun des sommets du simplexe, et on les classe suivant les valeurs de f



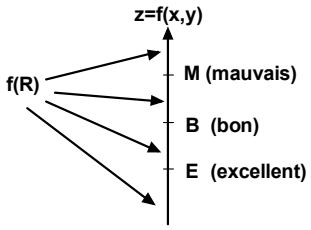


III.1.c Évolution du simplexe (réflexion initiale)



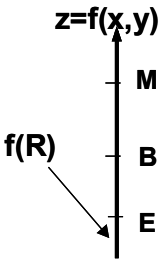
On essaye de s'éloigner du mauvais sommet. Pour cela on calcule :
- le point C : barycentre des points autres que M
- le point R : symétrique de M par rapport à C (réflexion de M par rapport à C), soit sous forme vectorielle :

$$\vec{R} = \vec{C} + (\vec{C} - \vec{M}) = 2\vec{C} - \vec{M}$$



On évalue f(R) et on le compare à f(M), f(B), f(E). Suivant chacune des quatre possibilités on augmente ou on réduit la taille du simlexe.

III.1.d Evolution du simplexe (expansion)



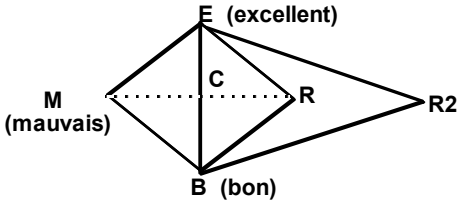
Si f(R) < f(E) : on est dans la bonne direction, on essaie d'aller plus loin dans cette direction en calculant le point R2 tel que :

$$\overrightarrow{CR_2} = \overrightarrow{\lambda MC} \quad avec\ \lambda > 1$$

Si $\lambda = 2$ on aura $\overrightarrow{CR_2} = 2\overrightarrow{CR}$ d où

$$\vec{C} - \vec{R}_2 = 2(\vec{C} - \vec{R})$$

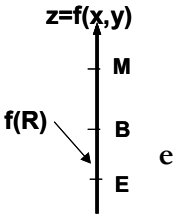
soit finalemenet $\vec{R}_2 = 2\vec{R} - \vec{C}$



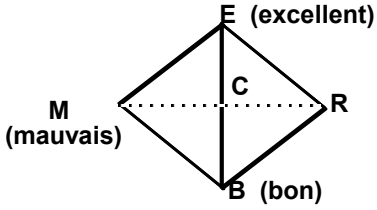
Si $f(R_2) < f(R)$ on garde R_2, sinon on garde R

III.1.e Évolution du simplexe (réflexion)

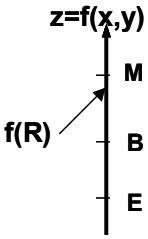
Si f(E) < f(R)< f(B) : on remplace M par R



e

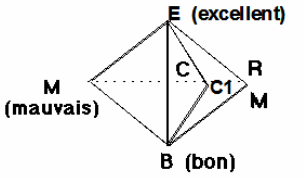


III.1.f Évolution du simplexe (contraction ou rétrécissement)



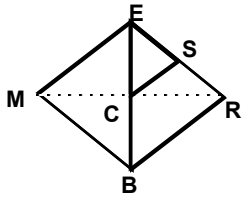
Si f(B) < f(R)< f(M), on est peut être allé trop loin :
- on remplace M par R et on procède à une contraction en calculant le point C_1 tel que :

$$\vec{C_1} = \frac{\vec{C} + \vec{R}}{2}$$

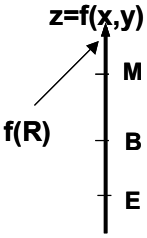


Si f(C1) < f(M) on remplace M par C1 sinon on procède à un rétrécissement vers E en calculant le point S tel que :

$$\vec{S} = \frac{\vec{E} + \vec{R}}{2}$$ et on remplace M par S et B par C

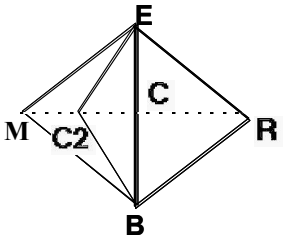


III.1.f Évolution du simplexe (contraction ou rétrécissement)



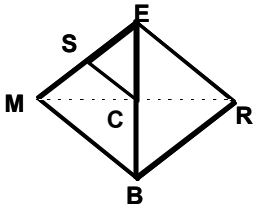
Si f(R)> f(M) : on est dans une mauvaise direction :
- on procède à une contraction

$$\vec{C_2} = \frac{\vec{M} + \vec{C}}{2}$$



Si f(C2) < f(M) on remplace M par C2 sinon on procède à un rétrécissement vers E en calculant le point S tel que :

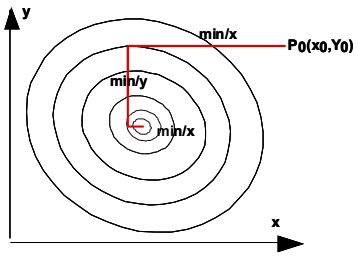
$$\vec{S} = \frac{\vec{M} + \vec{E}}{2}$$ et on remplace M par S et B par C



III.2 Méthodes avec le calcul de la dérivée

III.2.a Principe des minimisations successives

Soit une fonction à plusieurs variables, si on maintient toutes les variables constantes sauf une, on peut minimiser en fonction de cette variable en utilisant une méthode de minimisation en 1D.



En appliquant successivement ce procédé à toutes les variables plusieurs fois de suite, on peut atteindre le minimum de la fonction.

Algorithme :

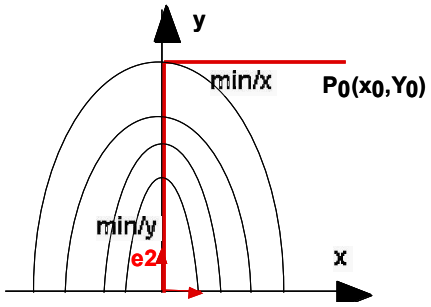
- Soit un point initial P_0 (x_1,x_2,□ x_i x_N)
- Pour i=1 à n

  on cherche λ_i tel que $f(P_{i-1}+\lambda_i e_i)$ soit minimal

  on remplace P_{i-1} par $P_i=P_{i-1}+\lambda_i e_i$
- si f(Pn) > eps on remplace P_0 par P_n et on recommence

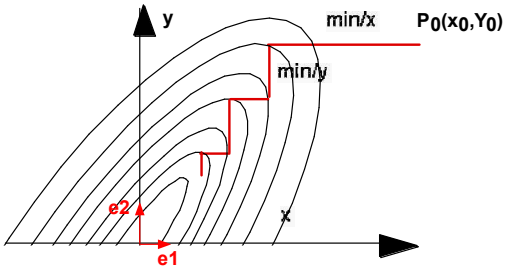
Cette méthode marche en général mais sa vitesse de convergence dépend de la disposition des courbes de niveau par rapport aux e_i.

Cas favorable :



e_1 et e_2 sont des directions conjuguées

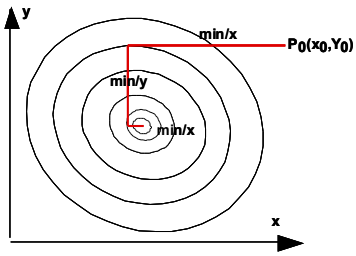
Cas défavorable :



e_1 et e_2 ne sont pas conjuguées

D'où l'importance d'avoir des directions de minimisations <u>conjuguées</u>

III.2.b Méthode du gradient ou steepest descent



Soit une fonction à plusieurs variables F(x_1,x_2, □ x_n).

Par définition, le gradient est donné par :

$$\overrightarrow{\nabla F} = \left| \begin{array}{c} \dfrac{\partial F}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial F}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \dfrac{\partial F}{\partial x_n} \end{array} \right.$$

$\overrightarrow{\nabla F}$ est la direction de plus grand accroissement de F

$-\overrightarrow{\nabla F}$ est la direction de plus grande décroissance de F

On peut adapter le principe des minimisations successives en minimisant suivant la direction de $-\overrightarrow{\nabla F}$ au lieu de la direction d□un vecteur de base. D□ou l□algorithme suivant :

Algorithme:

Soit un point initial $P_0(x_1^0, x_2^0, ...x_n^0)$

Faire

Calculer α tel que $F(P_0 - \alpha\overrightarrow{\nabla F}_{P_0})$ soit minimal

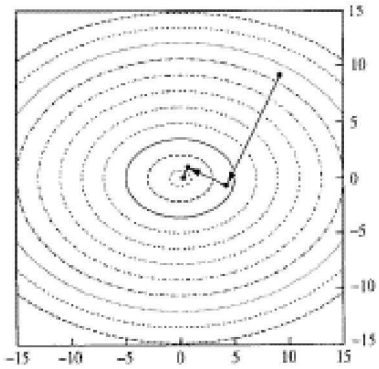
Remplacer P_0 par $P_0 - \alpha\overrightarrow{\nabla F}_{P_0}$

tant que $F(P_0) > eps$

Exemple : Soit à minimiser la fonction $F(x_1, x_2) = x_1^2 + 2x_2^2$ en partant du point $P_0(9,9)$

Quelque soit le point $P(x_1,x_2)$, on a

$$\overrightarrow{\nabla F} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial F}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial F}{\partial x_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x_1 \\ 4x_2 \end{pmatrix}$$



d□où $(P - \alpha\overrightarrow{\nabla F}_P) = \begin{pmatrix} x1 - 2\alpha x_1 \\ x2 - 4\alpha x_2 \end{pmatrix}$

et $F(P - \alpha\overrightarrow{\nabla F}_P) = (x1 - 2\alpha x_1)^2 + 2(x2 - 4\alpha x_2)^2$

Pour le point $P_0(9,9)$ on a

$$F(P_0 - \alpha\overrightarrow{\nabla F}_{P_0}) = (9 - 18\alpha)^2 + 2(9 - 36\alpha)^2 = f(\alpha)$$

En minimisant f(α) en utilisant un algorithme de minimisation en 1D, on obtient α=1/3.6. En utilisant cette valeur on calcule $P_1 = P_0 - \alpha\overrightarrow{\nabla F}_{P_0})$ soit $P_1(4,-1)$.

On obtient

III.2.c Méthode du gradient conjugué

Idée:

- Développer une méthode qui minimise suivant des directions consécutives conjuguées

Algorithme

Soit X_0 un point initial et une précision eps

$d_0 = -g_0$ (gradient en X_0)

i = 0

faire

on minimise F dans la direction d_i, soit X_{i+1} le minimum

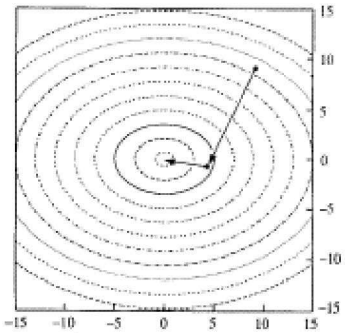
soit g_{i+1}, le gradient en X_{i+1}

on calcule la nouvelle direction de minimisation par

$d_{i+1} = -g_{i+1} + \gamma_i d_i$

avec $\gamma_i = \dfrac{g_{i+1} \cdot g_{i+1}}{g_i \cdot g_i}$ (Fletcher et Reeves) $\gamma_i = \dfrac{(g_{i+1} - g_i) \cdot g_{i+1}}{g_i \cdot g_i}$ (Polak-Ribiere)

tant que $F(X_{i+1}) > eps$



Exemple :

Soit à minimiser la fonction $F(x_1, x_2) = x_1^2 + 2x_2^2$
en partant du point $P_0(9,9)$

$$\overrightarrow{\nabla F} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial F}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial F}{\partial x_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x_1 \\ 4x_2 \end{pmatrix} \quad d0 = \overrightarrow{-g_0} = \begin{pmatrix} -18 \\ -36 \end{pmatrix} \quad (P_0 + \alpha d_0) = \begin{pmatrix} 9-18\alpha \\ 9-36\alpha \end{pmatrix}$$

$F(P_0 - \alpha \overrightarrow{\nabla F}_{P_0}) = (9-18\alpha)^2 + 2(9-36\alpha)^2$ α=1/3.6 d'où $P_1(4,-1)$

$$\overrightarrow{-g_1} = \begin{pmatrix} -8 \\ 4 \end{pmatrix} \quad \vec{v_1} = -g1 + \frac{g_1.g_1}{g_0.g_0} d_0 = \begin{pmatrix} -8 \\ 4 \end{pmatrix} + \frac{(-8)^2 + (4)^2}{(-18)^2 + (-36)^2} \begin{pmatrix} -18 \\ -36 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -80/9 \\ 20/9 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} -4 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Le minimum dans cette direction, min $F(P_1+\alpha v_1)$ est l'origine (0,0) qui est le minimum de la fonction

III.2.d Méthode de Newton

En une dimension:

Pour trouver le minimum de f(x) on résout f'(x) = 0 par la méthode de Newton en construisant la suite :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)}$$

En plusieurs dimensions:

On peut appliquer la méthode de Newton en remplaçant :

- x_n par le vecteur Xn
- $f'(x_n)$ par $\nabla F(X_n)$ (gradient au point X_n)
- $f''(x_n)$ par $\nabla^2 F(X_n)$ avec

$$\nabla^2 F(X) = \begin{pmatrix} F_{1,1} & \cdots & F_{1,n} \\ \vdots & F_{i,j} & \vdots \\ F_{n,1} & \cdots & F_{n,n} \end{pmatrix} \qquad \text{avec } F_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j}$$

Matrice Hessienne

D'où la formule de récurrence :

$$X_{n+1} = X_n - \nabla^2 F(X_n)^{-1} \nabla F(X_n)$$

qui peut s'écrire :

$$X_{n+1} = X_n - \Delta X_n$$

avec $\Delta X_n = \nabla^2 F(X_n)^{-1} \nabla F(X_n) \quad \Leftrightarrow \quad \nabla^2 F(X_n) \Delta X_n = \nabla F(X_n)$

(système linéaire à résoudre)

Exemple :

Soit à minimiser la fonction $F(x_1,x_2) = 100(x_2-x_1^2)^2+(1-x_1)^2$
en partant du point $X_0(-2.0,5.0)$

Le gradient est donné par $\overrightarrow{\nabla F} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial F}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial F}{\partial x_2} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} -400x_1(x_2 - x_1^2) + 2(x_1 - 1) \\ 200(x_2 - x_1^2) \end{pmatrix}$

La matrice hessienne est donnée par

$$\nabla^2 F(X) = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_1} & \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_1} & \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1200x_1^2 - 400x_2 + 2 & -400x_1 \\ -400x_1 & 200 \end{pmatrix}$$

Le système linéaire à résoudre sera

$$\begin{pmatrix} 1200x_1^2 - 400x_2 + 2 & -400x_1 \\ -400x_1 & 200 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x1 \\ \Delta x2 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} -400x_1(x_2 - x_1^2) + 2(x_1 - 1) \\ 200(x_2 - x_1^2) \end{pmatrix}$$

Pour le point $X_0(-2.0,5.0)$ on obtient le système

$$\begin{pmatrix} 2802 & 800 \\ 800 & 200 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x1 \\ \Delta x2 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 794 \\ 200 \end{pmatrix}$$

admettant comme solution $\Delta x1 = -0{,}015075$ et $\Delta x2 = -0{,}939698$..
Les nouvelles valeurs de X1 et X2 seront :

$$X_1 = X_1 - \Delta X_1 = -2 - 0{,}015075 = -2{,}015\ 075$$

$$X_2 = X_2 - \Delta X_2 = 5 - 0{,}015075 = 4{,}060\ 302$$

Le tableau suivant donne les résultats des itérations successives convergeant au bout de 7 itérations vers la solution recherchée.

itération	X1	X2	F(X1,X2)
0	-2,000 000	5,000 000	$1{,}09 \times 10^{+2}$
1	-2,015 075	4,060 302	$9{,}09 \times 10^{+0}$
2	0,868 913	-7,562 379	$6{,}92 \times 10^{+0}$
3	0,868 992	0,755 147	$1{,}70 \times 10^{-2}$
4	0,999 999	0,999 999	$2{,}93\ 10^{-2}$
5	0,999 999	0,999 999	$1{,}58 \times 10^{-14}$
6	1,000 000	0,999 999	$2{,}51 \times 10^{-26}$
7	1,000 000	1,000 000	0,0

IV La méthode du recuit simulé

III.2.a Problématique

Nous avons abordé plus haut, les méthodes d'optimisation par méthode du gradient, pour les espaces multidimensionnels. Cependant, ces méthodes font ressurgir le problème du minimum global.

En effet, un minimum d'énergie peut être renvoyé comme résultat quand bien même on est loin du minimum global. Nous en donnons l'illustration par la figure ci-dessous.

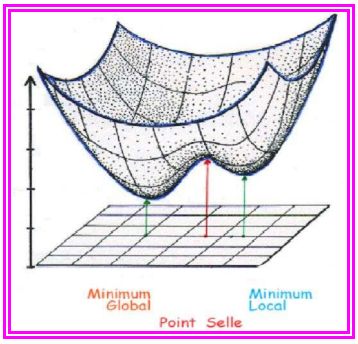


Figure 1.10.a

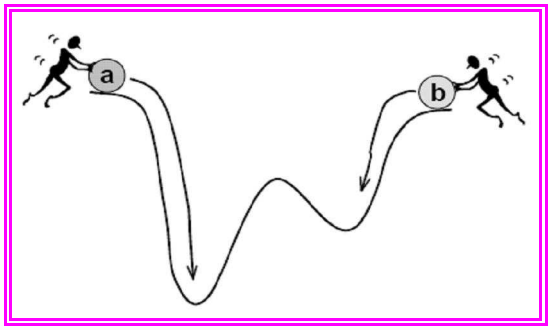


figure 1.10.b

Inconvénient des méthodes du gradient : le minimum dépend de la position initiale (a ou b)

Lors de la recherche des cols de diffusion, le problème du minimum global est moins fréquent, car en général l'espace local est convexe. Dans le cas de l'optimisation de structure, l'ampleur de ce problème est nette. A partir de là, il devient nécessaire de combiner la méthode d'optimisation utilisée avec la méthode du recuit simulé.

Le nom de la technique du recuit simulé provient du domaine de la métallurgie où, pour donner des formes au métal on le chauffe et on le refroidit, parfois de manière répétitive. Le recuit pour obtenir des métaux plus malléable et résistant aux chocs.

Dans une méthode de recuit simulé, l'initialisation du point initial s'effectue par des tirages aléatoires. Ces tirages ont pour but de déplacer l'algorithme vers un autre minimum, tout en conservant le point le plus bas après chaque déplacement.

On introduit un paramètre de **température** qui est ajusté pendant la recherche.

Si la température est élevée alors la probabilité de faire un grand pas est élevée.

Si la température est basse alors les petits pas sont plus probables.

Initialement la température est haute mais elle diminue au fur et à mesure que le temps avance.

III.2.b Algorithme du recuit simulé

Si x est un vecteur de positions de l'espace

1. Fixer une température initiale élevée, *T*
2. Générer un point ***x*** et calculer E, l'énergie en ce point.
3. Générer un point ***x'*** par une opération aléatoire sur ***x***.
4. Si ***x'*** est meilleur que ***x***, alors ***x*** = **x'**. Sinon remplacer ***x*** par **x'** avec probabilité relative à *T* et à la différence d'énergie **ΔE=x'-x.**

5. Réduire la température $T_{i+1}=T_i*q$.
6. Si on n'a pas changé ***x*** pour un certain temps ou si la simulation dure depuis assez longtemps alors retourner ***x***, sinon aller à 2.

Une façon de calculer la probabilité en fonction d'un facteur température et d'une distance entre deux points est la suivante:

$P(\Delta E)=\exp(-\Delta E/kT)$ *k* est la constante de Boltzmann

Toutefois, la valeur de cette probabilité peut être ajustée selon l'application. *T* est la température courante. Quand *T* augmente la probabilité d'accepter augmente. Quand **ΔE** augmente, la probabilité diminue. Si ***x*** n'est pas remplacé, on le réutilise pour générer un nouveau ***x***.
Il est vrai qu'on n'est pas toujours sûr d'obtenir le minimum global, mais les chances de l'atteindre sont plus élevées. L'inconvénient majeur se situe au niveau du temps de calcul. Il est difficile d'inclure de tels algorithmes dans des logiciels de simulation. Nous l'avons toutefois utilisé pour optimiser la structure d'une structure cubique centrée, dans le cadre de la validation des programmes de calcul MEAM. La méthode d'optimisation utilisée était celle du simplexe non linéaire

ANNEXE AN2.2: COORDONNEES CARTESIENNES DES CLUSTERS

POSITIONS CARTESIENNES DU CLUSTER «4MAILLES» PROPAGE

0	Fe	0.0000	0.0000	-1.1161
1	Fe	2.0294	0.0000	0.3189
2	Fe	0.0000	2.0294	0.3189
3	Fe	-2.0294	0.0000	0.3189
4	Fe	0.0000	-2.0294	0.3189
5	Fe	0.0000	0.0000	1.7539
6	Fe	2.0294	2.0294	-1.1161
7	Fe	2.0294	-2.0294	-1.1161
8	Fe	-2.0294	2.0294	-1.1161
9	Fe	-2.0294	-2.0294	-1.1161
10	Fe	4.0588	0.0000	-1.1161
11	Fe	0.0000	4.0588	-1.1161
12	Fe	-4.0588	0.0000	-1.1161
13	Fe	0.0000	-4.0588	-1.1161
14	Fe	2.0294	2.0294	1.7539
15	Fe	-2.0294	2.0294	1.7539
16	Fe	2.0294	-2.0294	1.7539
17	Fe	-2.0294	-2.0294	1.7539
18	Fe	4.0588	0.0000	1.7539
19	Fe	0.0000	4.0588	1.7539
20	Fe	-4.0588	0.0000	1.7539
21	Fe	0.0000	-4.0588	1.7539

POSITIONS DU CLUSTER DE REFERENCE FACE 110

		x	y	z
0	Cr	0.0000	0.0000	0.0000
1	Cr	0.0000	0.0000	2.8700
2	Cr	0.0000	0.0000	5.7400
3	Cr	0.0000	0.0000	8.6100
4	Cr	0.0000	0.0000	11.4800
5	Cr	0.0000	2.8700	0.0000
6	Cr	0.0000	2.8700	2.8700
7	Cr	0.0000	2.8700	5.7400
8	Cr	0.0000	2.8700	8.6100
9	Cr	0.0000	2.8700	11.4800
10	Cr	0.0000	5.7400	0.0000
11	Cr	0.0000	5.7400	2.8700
12	Cr	0.0000	5.7400	5.7400
13	Cr	0.0000	5.7400	8.6100
14	Cr	0.0000	5.7400	11.4800
15	Cr	1.4350	1.4350	1.4350
16	Cr	1.4350	1.4350	4.3050
17	Cr	1.4350	1.4350	7.1750
18	Cr	1.4350	1.4350	10.0450
19	Cr	1.4350	4.3050	1.4350
20	Cr	1.4350	4.3050	4.3050
21	Cr	1.4350	4.3050	7.1750
22	Cr	1.4350	4.3050	10.0450
23	Cr	2.8700	0.0000	0.0000
24	Cr	2.8700	0.0000	2.8700
25	Cr	2.8700	0.0000	5.7400
26	Cr	2.8700	0.0000	8.6100
27	Cr	2.8700	0.0000	11.4800
28	Cr	2.8700	2.8700	0.0000
29	Cr	2.8700	2.8700	2.8700
30	Cr	2.8700	2.8700	5.7400
31	Cr	2.8700	2.8700	8.6100
32	Cr	2.8700	2.8700	11.4800
33	Cr	4.3050	1.4350	1.4350
34	Cr	4.3050	1.4350	4.3050
35	Cr	4.3050	1.4350	7.1750
36	Cr	4.3050	1.4350	10.0450
37	Cr	4.3050	4.3050	4.3050
38	Cr	5.7400	0.0000	0.0000
39	Cr	5.7400	0.0000	2.8700
40	Cr	5.7400	0.0000	5.7400
41	Cr	5.7400	0.0000	8.6100
42	Cr	5.7400	0.0000	11.480
43	Cr	-2.8700	2.8700	0.0000
44	Cr	2.8700	-2.8700	0.0000
45	Cr	-2.8700	2.8700	2.8700
46	Cr	2.8700	-2.8700	2.8700
47	Cr	-2.8700	2.8700	5.7400
48	Cr	2.8700	-2.8700	5.7400
49	Cr	-2.8700	2.8700	8.6100
50	Cr	2.8700	-2.8700	8.6100
51	Cr	-2.8700	2.8700	11.480
52	Cr	2.8700	-2.8700	11.480
53	Cr	-1.4350	1.4350	1.4350
54	Cr	-1.4350	1.4350	4.3050
55	Cr	-1.4350	1.4350	7.1750
56	Cr	-1.4350	1.4350	10.045
7	Cr	1.4350	-1.4350	1.4350
58	Cr	1.4350	-1.4350	4.3050
59	Cr	1.4350	-1.4350	7.1750
60	Cr	1.4350	-1.4350	10.0450
61	Cr	4.305	-1.4350	10.045
62	Cr	4.305	-1.4350	7.1750
63	Cr	4.305	-1.4350	4.3050
64	Cr	4.305	-1.4350	1.4350
65	Cr	-1.4350	4.305	1.4350
66	Cr	-1.4350	4.305	4.3050
67	Cr	-1.4350	4.305	7.1750
68	Cr	-1.4350	4.305	10.0450

CLUSTER DE REFERENCE POUR L'ETUDE DES COMPORTEMENTS ATOMIQUES

atom	0	Cr	0.0000	0.0000	-1.1161
atom	1	Cr	2.0294	0.0000	0.3189
atom	2	Fe	0.0000	2.0294	0.3189
atom	3	Cr	-2.0294	0.0000	0.3189
atom	4	Cr	0.0000	-2.0294	0.3189
atom	5	Fe	0.0000	0.0000	1.7539
atom	6	Cr	2.0294	-2.0294	-1.1161
atom	7	Fe	-2.0294	2.0294	-1.1161
atom	8	Cr	-2.0294	-2.0294	-1.1161
atom	9	Fe	4.0588	0.0000	-1.1161
atom	10	Fe	0.0000	4.0588	-1.1161
atom	11	Fe	-4.0588	0.0000	-1.1161
atom	12	Fe	0.0000	-4.0588	-1.1161
atom	13	Fe	2.0294	2.0294	1.7539
atom	14	Fe	-2.0294	2.0294	1.7539
atom	15	Fe	2.0294	-2.0294	1.7539
atom	16	Fe	-2.0294	-2.0294	1.7539
atom	17	Cr	4.0588	4.0588	-1.1161
atom	18	Fe	4.0588	2.0294	0.3189
atom	19	Cr	2.0294	4.0588	0.3189
atom	20	Fe	6.0794	2.0294	-1.1161
atom	21	Fe	2.0294	6.0794	-1.1161
atom	22	Fe	4.0588	4.0588	1.7539
atom	23	Fe	4.0588	0.0000	1.7539
atom	24	Fe	0.0000	4.0588	1.7539

CLUSTER DE REFERENCE POUR L'ETUDE DES COMPORTEMENTS ATOMIQUES

atom	0	Cr	0.0000	0.0000	-1.1161
atom	1	Cr	2.0294	0.0000	0.3189
atom	2	Fe	0.0000	2.0294	0.3189
atom	3	Cr	-2.0294	0.0000	0.3189
atom	4	Cr	0.0000	-2.0294	0.3189
atom	5	Fe	0.0000	0.0000	1.7539
atom	6	Cr	2.0294	-2.0294	-1.1161
atom	7	Fe	-2.0294	2.0294	-1.1161
atom	8	Cr	-2.0294	-2.0294	-1.1161
atom	9	Fe	4.0588	0.0000	-1.1161
atom	10	Fe	0.0000	4.0588	-1.1161
atom	11	Fe	-4.0588	0.0000	-1.1161
atom	12	Fe	0.0000	-4.0588	-1.1161
atom	13	Fe	2.0294	2.0294	1.7539
atom	14	Fe	-2.0294	2.0294	1.7539
atom	15	Fe	2.0294	-2.0294	1.7539
atom	16	Fe	-2.0294	-2.0294	1.7539
atom	17	Cr	4.0588	4.0588	-1.1161
atom	18	Fe	4.0588	2.0294	0.3189
atom	19	Cr	2.0294	4.0588	0.3189
atom	20	Fe	6.0794	2.0294	-1.1161
atom	21	Fe	2.0294	6.0794	-1.1161
atom	22	Fe	4.0588	4.0588	1.7539
atom	23	Fe	4.0588	0.0000	1.7539
atom	24	Fe	0.0000	4.0588	1.7539

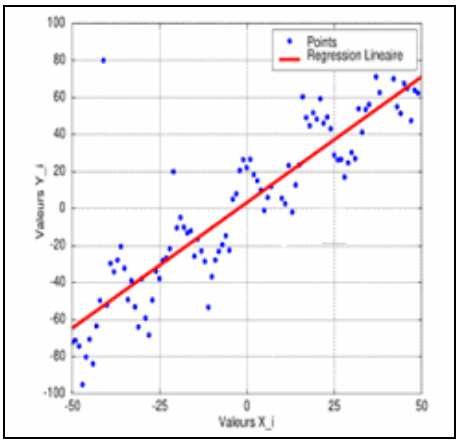
COORDONNEES CARTESIENNES DU CLUSTER UTILISE POUR LA REGRESSION

N°	x	y	z
0	0.0000	-1.4350	0.0000
1	0.0000	-7.1750	0.0000
2	2.8700	-4.3050	0.0000
3	0.0000	-4.3050	0.0000
4	-2.8700	-4.3050	0.0000
5	5.7400	-1.4350	0.0000
6	2.8700	-1.4350	0.0000
7	-2.8700	-1.4350	0.0000
8	-5.7400	-1.4350	0.0000
9	5.7400	1.4350	0.0000
10	2.8700	1.4350	0.0000
11	-2.8700	1.4350	0.0000
12	-5.7400	1.4350	0.0000
13	2.8700	4.3050	0.0000
14	0.0000	4.3050	0.0000
15	-2.8700	4.3050	0.0000
16	0.0000	7.1750	0.0000
17	1.4350	-5.7400	1.4350
18	-1.4350	-5.7400	1.4350
19	4.3050	-2.8700	1.4350
20	1.4350	-2.8700	1.4350
21	-1.4350	-2.8700	1.4350
22	-4.3050	-2.8700	1.4350
23	4.3050	0.0000	1.4350
24	1.4350	0.0000	1.4350
25	-1.4350	0.0000	1.4350
26	-4.3050	0.0000	1.4350
27	4.3050	2.8700	1.4350
28	1.4350	2.8700	1.4350
29	-1.4350	2.8700	1.4350
30	-4.3050	2.8700	1.4350
31	1.4350	5.7400	1.4350
32	-1.4350	5.7400	1.4350
33	0.0000	-1.4350	2.8700
34	0.0000	1.4350	2.8700
35	0.0000	-7.1750	2.8700
36	2.8700	-4.3050	2.8700
37	0.0000	-4.3050	2.8700
38	-2.8700	-4.3050	2.8700
39	5.7400	-1.4350	2.8700
40	2.8700	-1.4350	2.8700
41	-2.8700	-1.4350	2.8700
42	-5.7400	-1.4350	2.8700

N°	x	y	z
43	5.7400	1.4350	2.8700
44	2.8700	1.4350	2.8700
45	-2.8700	1.4350	2.8700
46	-5.7400	1.4350	2.8700
47	2.8700	4.3050	2.8700
48	0.0000	4.3050	2.8700
49	-2.8700	4.3050	2.8700
50	0.0000	7.1750	2.8700
51	1.4350	-5.7400	4.3050
52	-1.4350	-5.7400	4.3050
53	4.3050	-2.8700	4.3050
54	1.4350	-2.8700	4.3050
55	-1.4350	-2.8700	4.3050
56	-4.3050	-2.8700	4.3050
57	4.3050	0.0000	4.3050
58	1.4350	0.0000	4.3050
59	-1.4350	0.0000	4.3050
60	-4.3050	0.0000	4.3050
61	4.3050	2.8700	4.3050
62	1.4350	2.8700	4.3050
63	-1.4350	2.8700	4.3050
64	-4.3050	2.8700	4.3050
65	1.4350	5.7400	4.3050
66	-1.4350	5.7400	4.3050
67	0.0000	-1.4350	5.7400
68	0.0000	1.4350	5.7400
69	0.0000	-7.1750	5.7400
70	2.8700	-4.3050	5.7400
71	0.0000	-4.3050	5.7400
72	-2.8700	-4.3050	5.7400
73	5.7400	-1.4350	5.7400
74	2.8700	-1.4350	5.7400
75	-2.8700	-1.4350	5.7400
76	-5.7400	-1.4350	5.7400
77	5.7400	1.4350	5.7400
78	2.8700	1.4350	5.7400
79	-2.8700	1.4350	5.7400
80	-5.7400	1.4350	5.7400
81	2.8700	4.3050	5.7400
82	0.0000	4.3050	5.7400
83	-2.8700	4.3050	5.7400
84	0.0000	7.1750	5.7400

ANNEXE 2.3: REGRESSION MULTILINEAIRE

Nous cherchons à prédire, avec le plus de précision possible, les valeurs prises par une variable y, dite endogène, à partir d'une série de variables explicatives x_1, x_2, □ , x_p.
On parle de modèle multilinéaire si les variables yi sont obtenues par une combinaison linéaire des variables xi.
Dans toute la suite, nous allons supposer une absence de colinéarité entre les variables explicatives et que le nombre d'observations est supérieur au nombre de variables + 1. n> (p+1).



- **Équation de régression et objectifs**

Nous disposons de n mesures (i = 1,□ , n). L'équation de régression s'écrit

$$y_i = a_o + a_1 x_{i,1} + \cdots + a_p x_{i,p}$$
$$i = 1 \cdots n$$

L□objectif est de déterminer les paramètres a_0, a_1, □ , a_p

- **Notation matricielle**

Nous pouvons adopter une écriture condensée qui rend la lecture et la manipulation de l'ensemble plus facile. Les équations ci-contre

$$\begin{cases} y_1 = a_0 + a_1 x_{1,1} + & \cdots & + a_p x_{1,p} \\ y_2 = a_0 + a_1 x_{1,2} + & \cdots & + a_p x_{2,p} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ y_n = a_0 + a_1 x_{n,1} + & & a_p x_{n,p} \end{cases}$$

Deviennent en notation matricielle

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & x_{1,1} & \cdots & x_{1,p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n,1} & \cdots & x_{n,p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_p \end{pmatrix}$$

$$X = \begin{pmatrix} 1 & x_{1,1} & \cdots & x_{1,p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n,1} & \cdots & x_{n,p} \end{pmatrix} A = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_p \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}$$

- **Méthode des moindres carrés**

A partir du modèle complet

$$y_i = a_0 + a_1 x_{i,1} + \cdots + a_p x_{i,p}$$

On va estimer les paramètres et obtiendra

$$\hat{y}_i = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 x_{i,1} + \cdots + \hat{a}_p x_{i,p}$$

Les résidus estimés sont la différence entre la valeur y_i mesurée et la valeur estimée $\hat{y}_i$

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$$

Le principe des moindres carrés consiste à rechercher les paramètres **â** qui minimisent la somme des carrés des résidus ci-contre

$$Min \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2 = Min \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \hat{a}_0 - \hat{a}_1 x_{i,1} - \cdots - \hat{a}_p x_{i,p} \right)^2$$

Ce qui revient à résoudre l'équation $\frac{\partial}{\partial \hat{a}_j}\left(\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2\right) = 0$

En rajoutant la donnée fictive $x_{0i}=1$ pour tout i, la dérivation conduit à $j = p + 1$ équations, dites **équations normales,** à résoudre

$$\begin{cases} a_0 \sum x_{0i}^2 + a_1 \sum x_{0i} x_{1i} + \cdots + a_p \sum x_{0i} x_{pi} = \sum x_{0i} y_i \\ a_0 \sum x_{1i} x_{0i} + a_1 \sum x_{1i}^2 + \cdots + a_p \sum x_{1i} x_{pi} = \sum x_{1i} y_i \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_0 \sum x_{pi} x_{0i} + a_1 \sum x_{pi} x_{1i} + \cdots + a_p \sum x_{pi}^2 = \sum x_{pi} y_i \end{cases}$$

Il est facile de montrer que

$$X^T X = \begin{pmatrix} \sum x_{0i}^2 & \sum x_{0i} x_{1i} \cdots \sum x_{0i} x_{pi} \\ \sum x_{1i} x_{0i} & \sum x_{1i}^2 \cdots \sum x_{1i} x_{pi} \\ \cdots & \cdots \\ \sum x_{pi} x_{0i} & \sum x_{pi} x_{1i} \cdots \sum x_{pi}^2 \end{pmatrix}$$

Il n'existe de solution que si la matrice ($\mathbf{X^T X}$) est inversible, ce qui implique qu'aucune variable explicative ne soit la combinaison linéaire d'autres variables

La solution qui donne les valeurs estimées des paramètres est :

$$\hat{A} = \left(\hat{a}_0, \hat{a}_1 \cdots \hat{a}_n\right)^T = (X^T X)^{-1} (X^T Y)$$

La variance de l'erreur est :

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}{n - p - 1}$$

Matrice variance covariance des paramètres :

$$V_r = \delta^2 (X^T X)^{-1}$$

- **Evaluation de la régression**

L'évaluation globale de la pertinence du modèle de prédiction s'appuie sur l'équation d'analyse de variance *SCT* = *SCE* + *SCR*, où

- *SCT*, somme des carrés totaux, traduit la variabilité totale de la variable y ;
- *SCE*, somme des carrés expliqués, traduit la variabilité expliquée par le modèle ;
- *SCR*, somme des carrés résiduels (variabilité non-expliquée par le modèle).

Toutes ces informations sont résumées dans un tableau, le **tableau d'analyse de variance**.

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance
Expliquée	$SCE = \sum_i \left(\hat{y}_i - \bar{y}\right)^2$	**P**	$V_E = SCE/(p-1)$ **(variance expliquée)**
Résiduelle	$SCR = \sum_i \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2$	**n-p-1**	$V_R = SCR/(n-p-1)$ **(variance résiduelle)**
Totale	$SCT = \sum_i \left(y_i - \bar{y}\right)^2$	**n-1**	

Dans le meilleur des cas, *SCR* = 0, le modèle arrive à prédire exactement toutes les valeurs de *y* à partir des valeurs des x_j. Dans le pire des cas, *SCE* = 0, le meilleur prédicteur de *y* est sa moyenne $\bar{y}$.

Un indicateur spécifique permet de traduire la variance expliquée par le modèle, il s'agit du **coefficient de détermination** R

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT}$$

Dans une régression avec constante, nous avons forcément $0 \leq R^2 \leq 1$.

Si le R^2 est certes un indicateur pertinent, il présente un défaut parfois ennuyeux, il a tendance à mécaniquement augmenter à mesure que l'on ajoute des variables dans le modèle. De ce fait, il est inopérant si l'on veut comparer des modèles comportant un nombre différent de variables. Il est conseillé dans ce cas d'utiliser le **coefficient de détermination ajusté**

$$\overline{R}^2 = 1 - \frac{SCR/(n-p-1)}{SCT/(n-1)} = 1 - \frac{n-1}{n-p-1}(1-R^{2)}$$

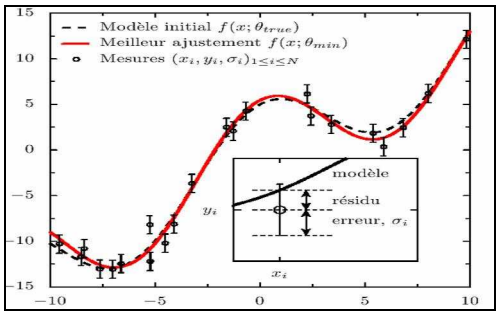
Le R^2 est un indicateur simple, on comprend aisément que plus il s'approche de la valeur 1, plus le modèle est intéressant.

En revanche, il ne permet pas de savoir si le modèle est statistiquement pertinent pour expliquer les valeurs de *y*. Nous aurons alors besoin du coefficient de Fisher (**F**)

$$F_{calc} = \frac{\dfrac{R^2}{p}}{\dfrac{1-R^2}{n-p-1}}$$

Pour une bonne régression F doit tendre vers l'infini

ANNEXE 2.4: AJUSTEMENT NON LINEAIRE PAR LES MOINDRES CARRES



Plusieurs situations peuvent induire une relation non linéaire. $y = f(\vec{x}, \vec{a})$. $\vec{a}$ est le vecteur de paramètres inconnus de la fonction. et $\vec{x}$ le vecteur des variables. *Nous allons considérer une seule variable **x**, **n** mesures et **p** paramètres.* Les équations ci-dessous permettent de trouver le vecteur $\vec{a}$ qui minimise la somme des carrés S

$$\overrightarrow{grad}(S) = 0 \quad avec \quad \frac{\partial S(\vec{a})}{\partial a_j} = \frac{\partial}{\partial a_j}\left(\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - f(\vec{a}, x_i)\right)^2\right) = -2\sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f(\vec{a}, x_i)\right]\frac{\partial f(\vec{a}, x_i)}{\partial a_j}$$

Ceci conduit au système

$$\begin{cases} \dfrac{\partial S(\vec{a})}{\partial a_1} = 0 \\ \dfrac{\partial S(\vec{a})}{\partial a_2} = 0 \\ \vdots \\ \dfrac{\partial S(\vec{a})}{\partial a_p} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \displaystyle\sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f(\vec{a}, x_i)\right]\frac{\partial f(\vec{a}, x_i)}{\partial a_1} = 0 \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f(\vec{a}, x_i)\right]\frac{\partial f(\vec{a}, x_i)}{\partial a_2} = 0 \\ \vdots \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f(\vec{a}, x_i)\right]\frac{\partial f(\vec{a}, x_i)}{\partial a_p} = 0 \end{cases}$$

Ce système peut encore s'écrire

$$F^T\left(Y - f(\vec{a})\right) = 0$$

avec

$$Y = (y_1, y_2, \ldots, y_n)^T$$

$$F = F(\vec{a}) = \left[F_{ij}\right] = \left[\frac{\partial f(x_i, \vec{a})}{\partial a_j}\right]$$

$$f(\vec{a}) = \left(f(x_1, \vec{a}), f(x_2, \vec{a}), \ldots, f(x_n, \vec{a})\right)^T$$

<u>Résolution par l'algorithme de Gauss-Newton</u>

1-donner des valeurs initiales pour le vecteur $\vec{a}$ *soit* $\vec{a}^{(0)}$

2-Mettre à jour l'estimation comme suit

$$\vec{a}^{(i+1)} = \vec{a}^{(i)} + \left[F\left(\vec{a}^{(i)}\right)^T F\left(\vec{a}^{(i)}\right)\right]^{-1} F\left(\vec{a}^{(i)}\right)^T \left(Y - f(\vec{a})\right)$$

3-Tester si la norme du vecteur $\left\|\vec{a}^{(i+1)} - \vec{a}^{(i)}\right\| \prec \alpha$ α est le critère de convergence

4-Si c'est le cas, répéter les étapes 2 et 3. Sinon, l'algorithme a convergé et $\vec{a} = \vec{a}^{(i+1)}$

ANNEXE 3.1 RESUME SUR LE LOGICIEL DE SIMULATION DE M. LEGRAND

Nous rappelons, les caractéristiques et propriétés du logiciel sur lequel nous nous sommes basés pour réaliser ce travail. Nous abordons essentiellement certains points abordés dans ce rapport. De plus amples détails pourront être consultés dans la littérature [17,18]

- Médéric LEGRAND *Modélisation des phénomènes de dissolution sélective et passivation des alliages fer-chrome* Thèse de Doctorat de l'université Paris 6 – Pierre et Marie Curie
- B. Diawara, M.Legrand, J-J Legendre and P.Marcus *Used of Quantum Chemistry Results in 3D Modelling of Corrosion of Iron-Chromium Alloys* – Journal of the electrochemical society, 151 (3) B172-B178 (2004)

1 ASPECTS GEOMETRIQUES

• Construction du modèle cristallin : le fichier d'entrée

Le logiciel est capable de créer des modèles de simulation, selon la taille souhaitée. A partir d'un fichier texte, le premier module du logiciel de simulation crée un fichier de sortie utilisable par le programme de simulation, décrivant un monocristal dont les positions atomiques ont été remplies aléatoirement selon les proportions souhaitées pour l'alliage étudié. Les caractéristiques décrites sont les suivantes :

- Type de réseau: 0 cubique centré, 1 cubique face centrée, 2 hexagonal compact
- Le paramètre de maille en Armstrong
- taille de la zone de travail sur les trois directions x, y, z
- Les trois indices de Miller désignant la face en contact avec le milieu corrosif
- Le nombre de types d'atomes contenus dans l'alliage
- Le symbole des atomes de l'alliage suivi de leur concentration respective
- Le taux de lacunes présentes initialement dans le modèle

Afin de remplir le modèle cristallin, les sites sont remplis par un tirage aléatoire. L'algorithme de génération des nombres aléatoires, qui a par ailleurs été utilisé pour toute la suite de ce travail peut être retrouvée dans le livre ***Numerical Recipies in C*** de Cambridge university

• La zone de travail:

Selon la taille demandée, le programme engendre quelques mailles élémentaires du réseau cristallin puis découpe celles-ci suivant des plans parallèles ou perpendiculaires à la face que l'on veut étudier de façon à obtenir un parallélépipède. La maille ainsi obtenue est alors propagée pour obtenir le modèle structural cristallin de la taille désirée. Le réseau de positions ainsi obtenues est rempli aléatoirement par les atomes constituant l'alliage dans les proportions spécifiées dans le fichier d'entrée. Pour permettre une diffusion superficielle des atomes dans toutes les directions, on ajoute une couche de lacunes au-dessus de la zone de travail.

• Gestion de la périodicité : (Figure AN3-1)

La surface correspondante au plan h, k, l est alors définie et l'on crée une périodicité aux limites de cette surface et pour les cotés de la zone de travail. Afin de ne pas favoriser la corrosion sur les côtés de l'échantillon, on utilise un modèle torique, dans lequel on referme le cristal sur lui-même selon les axes x, y.

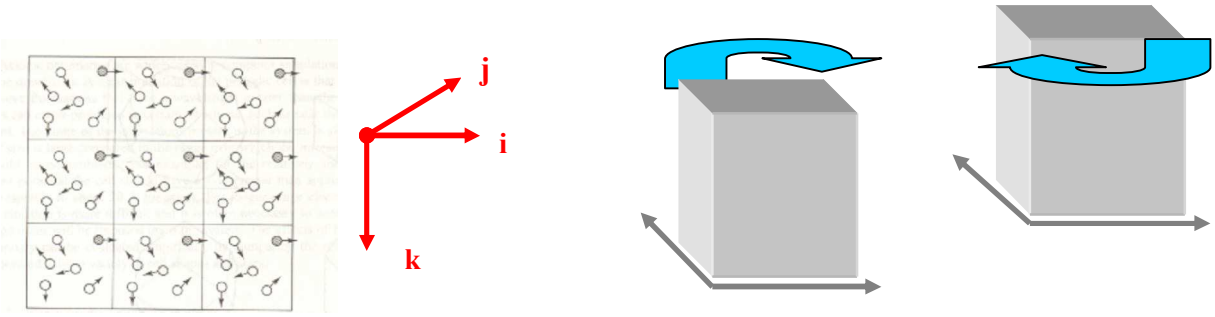


Figure AN3-1-Gestion de la périodicité dans le modèle

Le modèle est donc périodique dans les deux directions, formant ainsi une surface non soumise aux effets de bord. Il est composé d'un nombre fini de plans d'atomes dans la direction perpendiculaire à la surface. Afin de permettre une diffusion superficielle des atomes dans toutes les directions lors de la simulation, on ajoute une couche de lacune au-dessus de la zone de travail.

- **Les atomes: voisinage et coordination** (Figure AN3-2)

Les atomes sont initialement représentés dans la mémoire de l'ordinateur par une adresse du tableau «posd», qui contient sa position dans le modèle, c'est-à-dire un numéro qui permet d'atteindre ses coordonnées cartésiennes.

Posd[numéro atome][0]=coordonnée x de l'atome

Posd[numéro atome][1]=coordonnée-y de l'atome

Posd[numéro atome][2]=coordonnée z de l'atome

Le numéro d'un atome est identique à son numéro de position dans le réseau. Un tableau à trois dimensions nommé atome, permet de retrouver ce numéro d'un atome connaissant ses coordonnées **: Atome[i][j][k]=numéro atome.**

Le principe est le suivant : On classe les atomes de manière croissante selon leurs coordonnées x, y, z. ainsi, dans ce classement, les numéros d'atomes sont attribués en partant de l'atome de triplet le plus faible. Ensuite, à partir du classement, on peut déterminer le triplet i, j, k du réseau.

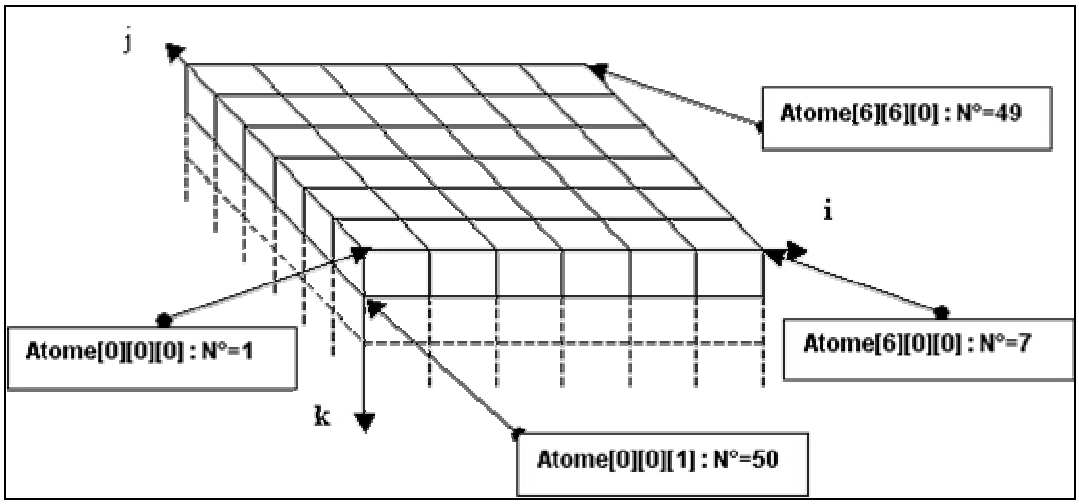


Figure AN3-2-indexation des sites

Pour déterminer les voisins d'un atome donné, des fonctions ont été écrites pour chaque type de réseau. Elles font appel à certaines considérations relatives aux indices. La Figure AN3-3 ci-dessous est une illustration visuelle de la gestion du voisinage par le principe des indices. L'atome au centre étant pris comme référence.

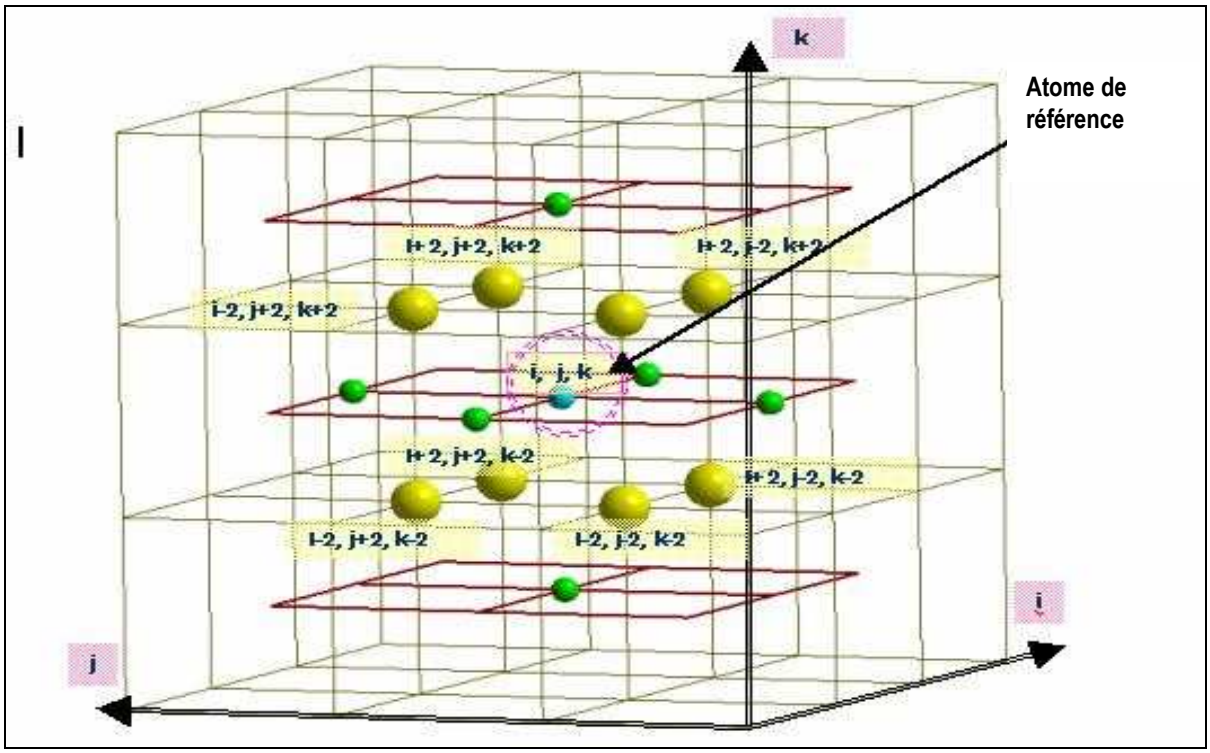


Figure AN3-3-indexation du voisinage

Ainsi, pour un réseau cubique centré, si nous considérons l'atome d'indices i, j, k, ses premiers et seconds voisins sont déterminées comme suit :

- **Les huit Premiers voisins:**

  atome [i-1][j-1][k] atome [i+1][j-1][k] atome [i-1][j+1][k] atome [i+1][j+1][k]

  atome [i-1][j][k-1] atome [i+1][j][k-1] atome [i-1][j][k+1] atome [i+1][j][k+1]

- **Les six seconds voisins:**

  atome [i+2][j][k] atome [i-2][j][k] atome [i][j+1][k+1]

  atome [i][j-1][k+1] atome [i][j+1][k-1] atome [i][j-1][k-1]

Il existe des fonctions de recherche, capable d'effectuer des dénombrements sur le voisinage des atomes. Par exemple, le nombre d'atomes de chrome présents etc.

Cinq(5) entités peuvent exister dans l'alliage: les lacunes, les atomes de fer, les atomes de chrome, les atomes de chrome oxydés, les atomes de fer bloqués par des atomes de chrome oxydés. Les lacunes, atomes oxydés ou bloqués ne peuvent exister qu'en surface.

2 DYNAMIQUE DE SIMULATION

La simulation repose sur la méthode Monte Carlo. Nous pouvons l'assimiler à une KMC de type primaire A chaque itération, tous les processus du cristal sont recensés : diffusion et dissolution. La diffusion est traitée en priorité par rapport à la dissolution. L'évolution de la simulation se déroule comme suit :

Un atome de la surface est tiré au sort. Son environnement est analysé. Selon les résultats obtenus, une probabilité de dissolution ou de diffusion est déterminée. Cette probabilité est comparée à celle d'un nombre aléatoire tiré entre 0 et 1. il. S'il lui est inférieur, l'événement (diffusion, dissolution) est réalisé et la surface réactualisée (blocage, mise en surface des atomes etc.) et analysée. Dans le cas contraire, le tirage d'un autre atome est effectué. La

simulation prend fin si tous les atomes de surface sont bloqués, ou si une lacune a atteint le dernier plan. On parle de modèle percé.
Les synoptiques de traitement des atomes de Cr et Fe sont présentés dans les figures AN3-4 et AN3-5

Calcul des probabilités de diffusion. Les probabilités de diffusion sont, empiriques. Elles sont de 0.4 pour le chrome et 0.65 pour le fer.

Calcul des énergies d'extraction par un programme de régression multilinéaire
Un programme de régression multilinéaire permet dans le cadre de la dissolution des atomes, de calculer les énergies de dissolution. Les apprentissages sont issus de calculs de la chimie quantique avec le logiciel DMOL.

Conversion des énergies d'extraction en probabilités. Elle s'effectue selon la loi de Boltzmann : $P_i = A \times e^{-E_i/kT}$. Pi est la probabilité de dissolution associée à l'énergie Ei. A et k sont des constantes. A température constante, kT est remplacé par K. La constante K est déterminée comme suit : si nous considérons le cristal en évolution,, Emax et Emin sont les énergies maximale et minimale d'extraction connues.

Les probabilités de dissolution dans ces conditions extrêmes s'écriront.

- Pmin=Aexp(-Emax//K)
- Pmax=Aexp(-Emin/K)

donc K=(Emin-Emax)/Ln(Pmin/Pmax) et A=Pmin.exp(Emax/K)

C'est à partir de ces relations que la probabilité de dissolution d'un atome est déterminée. Les probabilités de diffusion des atomes sont empiriques.

Paramètres ajustables du logiciel

- **Nb_Cycle** : c'est le nombre maximum de déplacements successifs réalisés par un atome quand il diffuse. Sa valeur a été fixée à 4 dans les travaux antérieurs.

- **Diff_Fe**: c'est la probabilité de diffusion du fer. Elle a été fixée à 0.4

- **Diff_Cr** : probabilité de diffusion du chrome. celle-ci a à été fixé à 0.65

- **Nb_bloc**: ce paramètre représente le nombre d'atomes de chrome en surface se trouvant dans un rayon de 4.2A° (distance 3ème voisin) d'un atome de chrome pour que se forme un germe de couche passive avec ces atomes. Les tests ont conduit à fixer Nb_Bloc à 5.

.

Figure AN3-4 synoptique du traitement des atomes de Cr

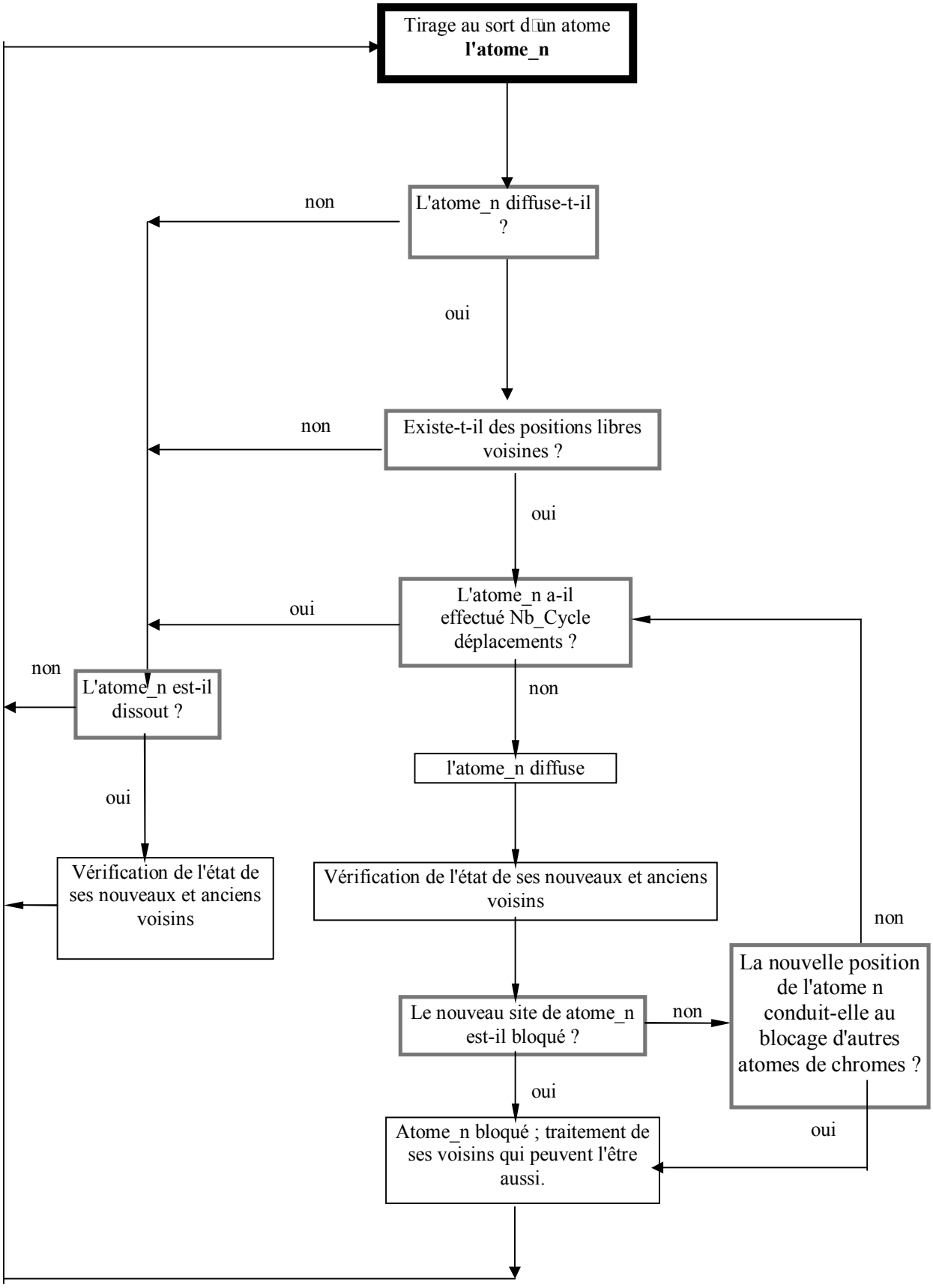
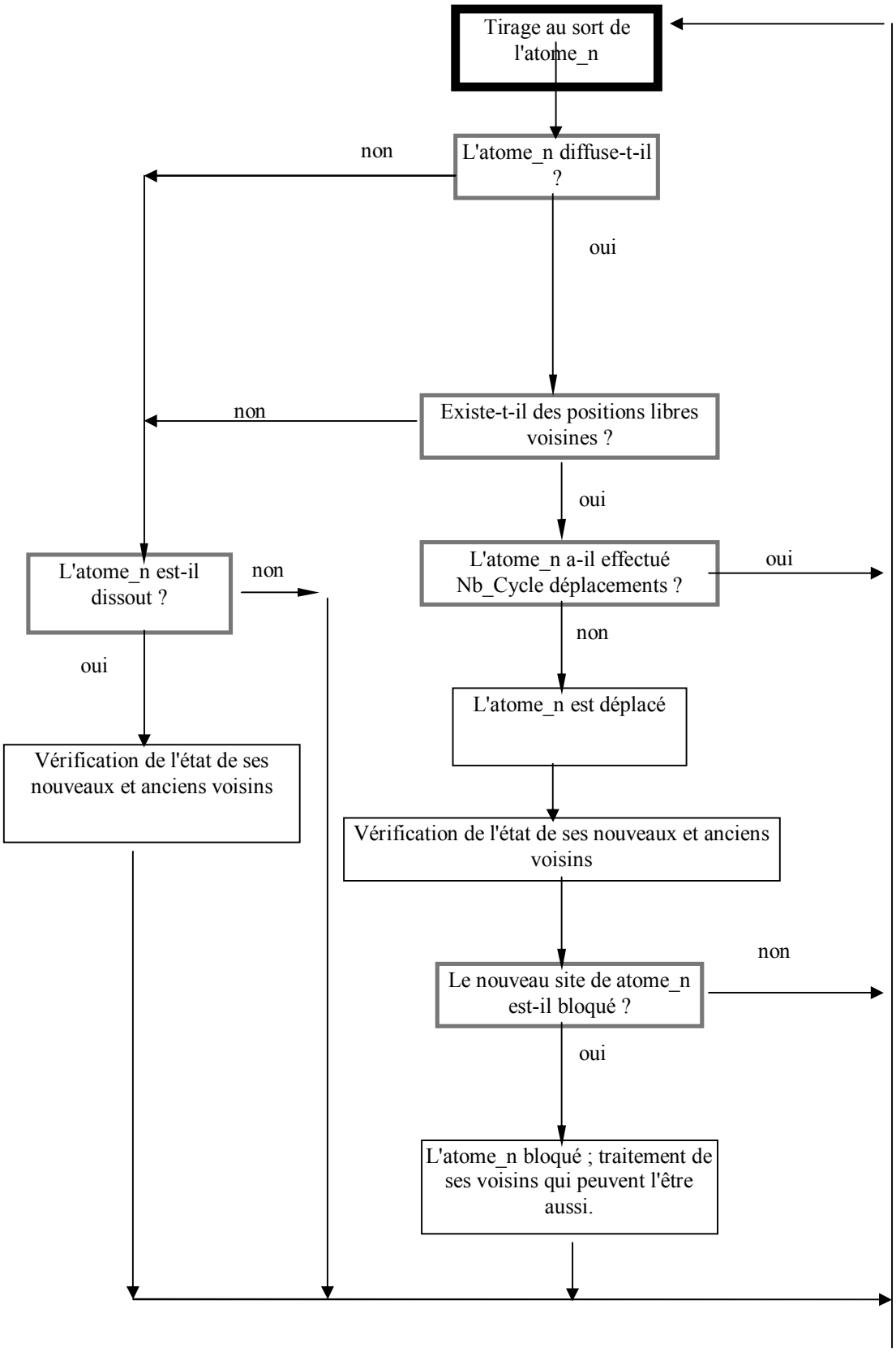


Figure AN3-5 synoptique du traitement des atomes de Fe



Simulation atomistique Monte Carlo Cinétique des processus de croissance de couches passives sur alliages métalliques. Cas des alliages Fe-Cr

Résumé

La croissance de couches minces d'oxydes sur les alliages métalliques et les métaux purs est un phénomène ayant fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales. Les structures des couches d'oxydes sont bien connues, ainsi que les modèles mathématiques servant à modéliser les aspects macroscopiques de la croissance. Cependant, les détails des mécanismes de germination de la couche d'oxyde dans les premiers stades de la corrosion ainsi que sa croissance ultérieure demeurent peu ou mal connus. La simulation atomistique apparaît comme une alternative pour évaluer les différents mécanismes proposés et appréhender l'influence des différents paramètres physico-chimiques. Le développement d'un tel outil de simulation a démarré au LPCS avec la thèse de M. Legrand. En se basant sur l'exemple de l'alliage FeCr, un modèle informatique tridimensionnel dit «modèle de Legrand», permettant de simuler la dissolution sélective et la passivation des alliages binaires a été réalisé. L'évolution dynamique est basée sur une technique de type Monte Carlo classique. Le logiciel permet de simuler l'évolution d'un alliage quelconque, d'une composition et d'une structure cristallographique donnée. Il prend en compte la diffusion des atomes sur la surface, leur dissolution et le blocage de la dissolution par formation d'une couche de passivation. Cet outil était adapté pour la simulation des premiers stades de la corrosion. L'objectif de ce travail est d'améliorer ce modèle existant, afin de simuler l'évolution de la couche passive sur une échelle de temps plus longue. A l'issue de ce travail, de nombreux apports ont été effectués. Ainsi, l'introduction d'un champ de force MEAM (Modified Embedded Atom Method) pour le calcul des barrières de diffusion et de dissolution, a permis de remplacer les probabilités de diffusion empiriques par des probabilités calculées, et de mettre en évidence la diffusion préférentielle des Cr vers leurs semblables. L'introduction d'une dynamique de simulation Monte Carlo Cinétique (KMC) a permis une prise en compte réaliste de l'évolution cinétique du modèle avec des temps de simulation reliés au temps réel. Enfin Un second réseau cristallographique RVO (réseau virtuel d'oxyde) tridimensionnel, correspondant à celui de la couche passive (Cr_2O_3) a été implémenté, ainsi qu'une interface graphique pour un meilleur suivi de la simulation. Les résultats obtenus lors des simulations sont en accord avec les observations expérimentales: passivation totale à partir du Fe-16Cr, enrichissement en Cr de la couche passive, allures des courbes cinétiques, influence du champ électrique, mise en évidence l'apparition de cavités sous la couche passive.

Mots clés: passivation, alliage binaire, FeCr, Cr_2O_3, Simulation atomistique, MEAM, Monte Carlo Cinétique, KMC

Atomistic Kinetic Monte Carlo simulation of the growth of passive layers on binary alloys. Case of Fe-Cr alloys

Abstract

In last few years, many experimental studies of the growing of thin oxide film on pure metal or alloys have been performed. The structure of these oxides is well known and several macroscopic models have been proposed for the oxide growth. However, the details of the mechanism of the nucleation of the thin film in the early stages and it further growth are little known. Atomistic simulation could be an useful technique to evaluate the proposed growth mechanisms, and to investigate the influence of some physical or chemical parameters. The development of atomistic modelling has been started at the LPCS with M. Legrand thesis. Based on the case of FeCr alloy, a 3D model ("Legrand model") has been developed for the simulation of the selective dissolution and passivation of binary alloy. Using a classical Monte Carlo algorithm, the code simulates the evolution of any alloy with a well known composition and crystallographic atomic structure. It takes into account surface diffusions, dissolution and the blocking of the dissolution by the formation of a passive monolayer. This code was well adapted to the simulation of the early stages of the corrosion. The goal of this work is to improve the Legrand model, in order to simulate the evolution of the passive layer on longer time. Many improvements have been done. A semi-empirical potential MEAM (Modified Embedded Atom Method) has been introduced to compute energy barriers of diffusion and dissolution. The MEAM potential allow us to replace all empirical diffusion probabilities by calculated values, and also to show the preferential diffusion of chromium toward other chromium atoms. The introduction of the KMC (Kinetic Monte Carlo) has allowed simulations with time scale comparable to the experimental values. A second 3D crystallographic lattice (virtual lattice of oxide :VNO), corresponding to the passive layer (Cr_2O_3) have been introduced. A graphical interface allows the monitoring of the structural evolution of the model during the simulation. The results obtained with the new model are in agreement with experimental findings: complete passivation above 16% of Cr content, Cr enrichment in the passive layer, aspect of kinetic curves, influence of electric field, formation of cluster of vacancies under the passive layer.

Keywords: passivation, binary alloys, FeCr, Cr_2O_3, Atomistic simulation, MEAM, Kinetic Monte Carlo.

Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces – UMR7045 CNRS-ENSCP

11, rue Pierre et Marie Curie – 75231 Paris cedex 05 Tél. 01 44 27 67 38 Fax 01 46 34 07 53