

Thèse non corrigée

50376
1997
516
EXCLU
DU
PRÊT

UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE

LABORATOIRE DE METALLURGIE PHYSIQUE

ETUDE PAR SIMULATION
NUMERIQUE DU DOMMAGE
D'IRRADIATION DANS LES
ALLIAGES FER-CUIVRE

THESE PRESENTEE POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

SPECIALITE SCIENCE DES MATERIAUX

PAR

Jean-Christophe TURBATTE

Soutenance prévue le 20 Novembre 1997

Devant les membres du jury :

J. Foct Président

P. Becker Rapporteur

G. Zerah Rapporteur

J.C. Van Duysen

V. Pontikis

C. Becquart

N.V. Doan

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
SCOLARITE - 3 ème Cycle
59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

(Article 3 de l'arrêté du 25 septembre 1985)

- 1) Titre de la thèse :
ETUDE PAR SIMULATION NUMERIQUE DU DOMMAGE D'IRRADIATION
DANS LES ALLIAGES Fe-Cu
- 2) Nom de l'auteur et prénom : Mr TURBATTE JEAN CHRISTOPHE
- 3) Président du Jury : FOCT J. - Professeur -
- 4) Membres du jury :
VAN DUYSSEN J.C.
BECKER P.
ZERAH G.
PONTIKIS V.
BECQUART C.
DOAN N.V.
- 5) Date de la soutenance : 20-11-1997
- 6) Reproduction de la thèse soutenue : (barrer les mentions inutiles)

~~- thèse pouvant être reproduite en l'état -~~

~~- thèse ne pouvant être reproduite~~

- thèse pouvant être reproduite après corrections
suggérées au cours de la soutenance

NON CORRIGÉE LE 30 MARS 2000
DATE DE MISE À DISPOSITION

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
SERVICE CENTRAL DE LA DOCUMENTATION
CHÉ SOUTIÈRE - B.P. 155
59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

Villeneuve d'Ascq le 20 Novembre 1997

Signature du Président de Jury



RESUME

Les aciers de cuve des réacteurs nucléaires se fragilisent sous l'effet de l'irradiation neutronique. Afin de comprendre l'origine du phénomène de nombreuses études expérimentales ont été menées pour caractériser le dommage d'irradiation dans ces aciers. Les quatre défauts suivants ont ainsi été identifiés : des amas de défauts ponctuels (interstitiels ou lacunes), des complexes cuivre-lacunes (un atome de cuivre et quatre lacunes), des atmosphères d'atomes de soluté contenant des atomes de cuivre et des précipités très riches en cuivre ($> 80\%$). Les travaux expérimentaux n'ont cependant pas permis de caractériser la structure de ces défauts et de comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation.

Afin d'apporter des éléments de réponses sur ces points, nous avons entrepris un travail de simulation numérique. Nous avons en particulier simulé des cascades de déplacements (avec des énergies de PKA comprises entre 0,1 à 30 keV) par Dynamique Moléculaire et des phénomènes de diffusion par méthode de Monte Carlo. Les simulations ont été effectuées dans du fer pur et des alliages binaires de type fer-cuivre. A cette fin, nous avons notamment adapté un potentiel interatomique utilisé pour décrire le fer pur et construit un potentiel capable de reproduire les interactions entre les atomes de cuivre et fer. Ce dernier potentiel a été ajusté sur des propriétés thermodynamiques des alliages Fe-Cu.

Le travail effectué a notamment permis de confirmer l'existence des quatre types de défauts pris en compte, de caractériser leur structure et de cerner les conditions favorisant leur formation :

- les amas d'atomes de soluté contiennent une quantité importante de lacunes et se forment dans le cœur des cascades de déplacements produites par des PKA ayant une énergie supérieure à 15keV.

- les précipités riches en cuivre n'apparaissent que dans des alliages ayant une teneur en cuivre supérieure à environ 0,1%. Leur formation résulte d'un phénomène de précipitation accélérée par l'irradiation.

- les complexes cuivre-lacunes peuvent être décrits comme étant un amas de quatre lacunes accroché à un atome de cuivre.

- une partie des amas de défauts ponctuels se forment dans le cœur des cascades de déplacements. Les autres résultent de l'agglomération par diffusion des défauts libres.



ABSTRACT

The vessel steels of pressurised water reactors are embrittled by neutron irradiation. In order to understand the origin of the phenomena, various experimental studies have been carried out to characterise the irradiation damage in these such of steels. Four different defects have been identified : copper-rich clusters, copper precipitates (> 80 %), copper-vacancies complexes (1 copper atom with 4 vacancies) and point defects clusters (interstitials and vacancies). The different experimental works did not permit to characterise the structure of these defects and to understand the mechanism at the origin of their formation.

In order to give more details about these points, we have done a numerical simulation investigation. In particular, we have simulate displacements cascades (with PKA energies between 0,1 and 30 KeV) using Molecular Dynamics, and diffusion process using Monte Carlo method. The simulations have been done on α -Iron and Iron-Copper binary alloys. We have adapted an inter-atomic potential used to describe Fe and built a cross potential for the Fe-Cu interactions. The last one, was fitted to thermodynamics and crystallographic properties of Fe-Cu alloys.

This work has confirmed the existence of the four defects, characterised their structure and pointed out the conditions of their formation :

- copper-rich clusters contains an important amount of vacancies and their formation takes place in the core of displacements cascades since the PKA energy is up to 15 keV.

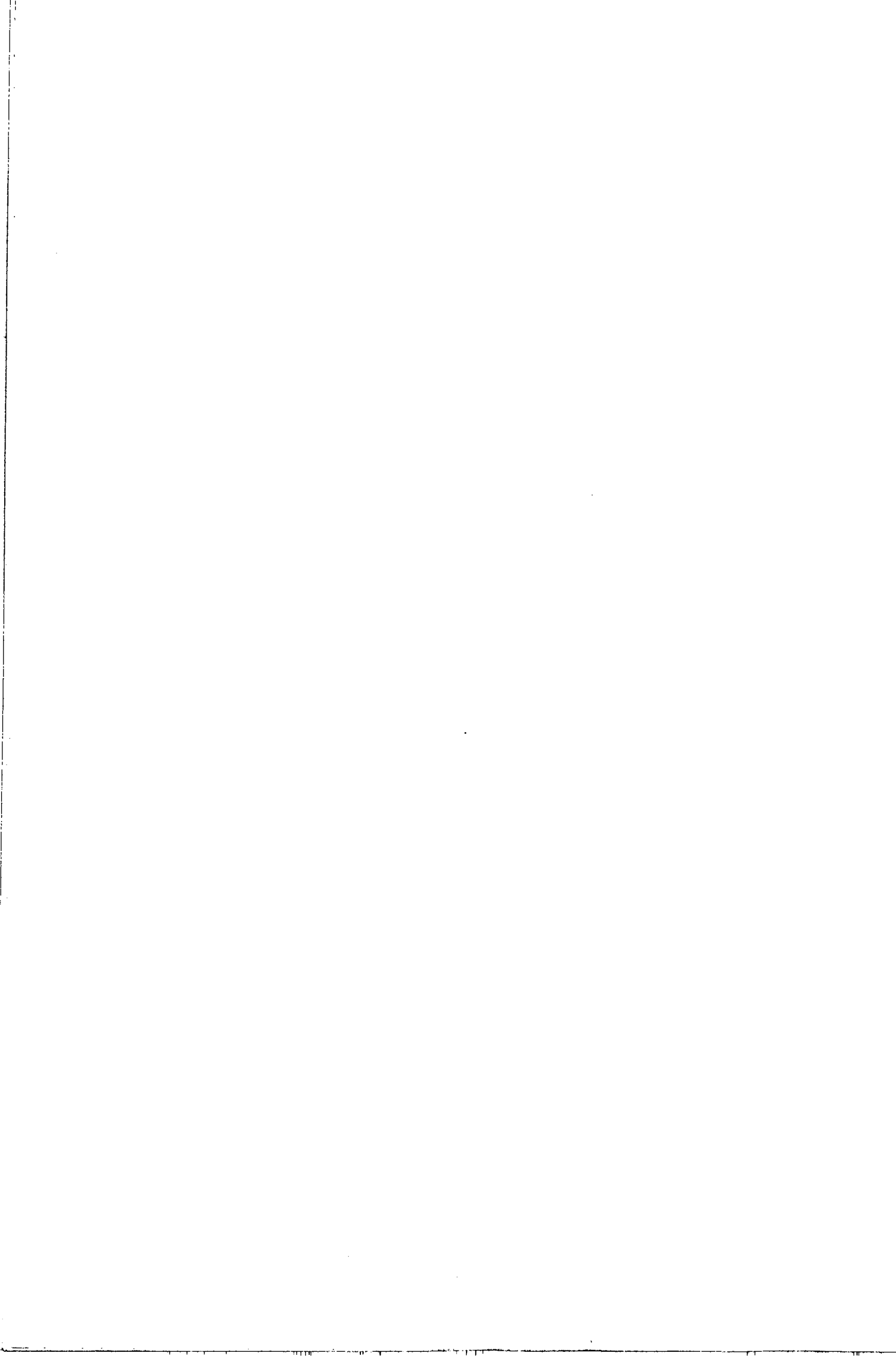
- copper precipitates appear only in alloys which contain a copper concentration greater than 0,1%. Their formation is a result of accelerated precipitation during irradiation.

- copper-vacancies complexes are described as little vacancies cluster (4 vacancies) attached to a copper atom.

- A part of the point defect clusters is formed in the core of displacements cascades. The others result from the diffusion of free defects



- AVANT PROPOS -
LA SIMULATION NUMERIQUE





La simulation est l'*expérimentation sur un modèle*. C'est une procédure de recherche scientifique qui consiste à réaliser une reproduction artificielle (*modèle*) du phénomène que l'on désire étudier, à observer le comportement de cette reproduction lorsque l'on fait varier expérimentalement les actions que l'on peut exercer sur celle-ci, et à en induire ce qui se passerait dans la réalité sous l'influence d'actions analogues.

On a recours aux techniques de simulation essentiellement dans deux types de situations. Le premier type se définit par l'impossibilité de recourir à l'expérimentation directe, en raison d'impératifs temporels, de contraintes budgétaires, ou d'obstacles naturels. La simulation permet par exemple de déterminer empiriquement la configuration optimale d'un réseau routier, de prévoir les répercussions de diverses mesures économiques sur la consommation ou l'épargne, ou d'analyser les phases successives d'une panique provoquée par un incendie dans une salle close. Pour que l'expérimentation sur le modèle ait une valeur scientifique, il faut évidemment que le modèle constitue une reproduction satisfaisante de la réalité, c'est-à-dire qu'il repose sur des bases théoriques assurées. Le second type de situations où la simulation s'avère efficace est celui où l'on ne dispose pas de bases théoriques solides, et où l'on cherche précisément à élaborer une théorie qui permette de rendre compte des données d'observation grâce aux techniques de simulation ; on peut alors définir avec précision les conséquences concrètes des différents modèles théoriques possibles et déterminer lequel fournit l'approximation la plus correcte de la réalité.

LE MODELE SIMULABLE

Un *modèle simulable* (ou *simulateur*) se fonde toujours sur une *théorie*, c'est-à-dire une description abstraite de certains aspects de la réalité en termes de *concepts* ou de *variables*, et de *relations* ou de *lois*. Les relations prennent le plus souvent la forme de fonctions mathématiques ou logiques ; elles décrivent la manière dont certaines variables (appelées causes, variables indépendantes, facteurs exogènes, « inputs ») agissent sur d'autres (appelés effets, variables dépendantes, facteurs endogènes, « outputs »). À partir d'une théorie d'un phénomène quelconque, il est généralement possible soit de construire un mécanisme physique ou une maquette dont le fonctionnement présente des analogies avec le déroulement du phénomène tel que la théorie le décrit, soit d'élaborer un modèle abstrait programmable sur ordinateur. La première solution, la plus ancienne, est encore utilisée par les cybernéticiens pour étudier les processus qui concourent à maintenir un état d'équilibre dans un système aux

interrelations complexes : stabilité monétaire, adaptation d'un organisme au milieu, etc. La seconde solution n'a pu apparaître qu'avec l'invention de l'ordinateur, au lendemain de la Seconde Guerre mondiale. Elle est la plus aisée à mettre en œuvre, et la plus répandue dans tous les domaines.

PROBLEMES ET PERSPECTIVES

Le problème central d'une expérience de simulation est celui de la correspondance entre le modèle simulable et la réalité qu'il représente. Lorsque le phénomène que l'on veut reproduire artificiellement est bien connu, c'est-à-dire lorsqu'il fait l'objet d'une théorie complète, cohérente et valide, il est possible d'élaborer un modèle qui soit une représentation très fidèle de ce phénomène. Certains auteurs réservent à ce seul cas le mot de simulation, préférant appeler *synthèse* les expériences dans lesquelles l'analogie entre le modèle et le phénomène original est plus superficielle, soit qu'il s'agisse d'un modèle purement descriptif, soit que la théorie sous-jacente ne soit que l'agrégation de données d'observation et d'éléments de théories non entièrement formalisées. Dans le premier cas, un modèle analytique soluble par calcul est souvent élaborable, et l'on pourra le préférer à un modèle simulable ; mais lorsque le phénomène ne fait pas l'objet d'une théorie cohérente, l'expérimentation sur modèle simulable est la seule procédure permettant d'aboutir aux résultats escomptés. Aussi ce second type d'expérience est-il le plus fréquent ; c'est également celui dont les résultats doivent être interprétés avec le plus de prudence. D'autre part, toute formalisation d'un phénomène réel se traduit par une sélection des variables jugées les plus importantes. Au cours de l'élaboration du modèle simulable, le chercheur est conduit à omettre certaines variables secondaires. Si leurs effets sur le processus à simuler sont négligeables, on pourra construire un modèle déterministe ; si leurs effets ne sont pas négligeables et s'ils obéissent à des lois de probabilités connues, on recourra à un modèle stochastique, utilisant la méthode de Monte-Carlo. Enfin, les mécanismes du modèle simulable lui-même doivent être parfaitement connus de l'expérimentateur. S'il s'agit d'un modèle programmé sur ordinateur, ou d'une maquette fonctionnant selon des lois physiques bien déterminées, on peut valablement parler de simulation. Mais lorsqu'on fait intervenir des acteurs humains comme éléments du modèle, celui-ci n'obéit pas encore, en l'état actuel des sciences de l'homme, à des lois parfaitement déterminées ; on éliminera donc provisoirement du champ de la simulation les techniques psychosociales du type jeu de rôle (*role playing*) et certaines formes de jeux d'entreprise (*business games*).

Les rapports entre le modèle et la réalité simulée permettent de définir les trois grands domaines d'application de la simulation : la construction de théories, la décision, et la formation de l'homme. Lorsque le modèle correspond à une théorie à éprouver, et que l'expérience consiste à reconstituer artificiellement des phénomènes déjà observés, les techniques de simulation constituent une aide à la recherche fondamentale dans le choix et l'ajustement de théories nouvelles. Lorsque la théorie est bien établie et que l'on réalise artificiellement des situations qui ne sont pas encore présentées, la simulation est un outil de prévision et peut aider au choix d'une stratégie. Lorsque, enfin, le modèle est éprouvé et les situations simulées bien connues, l'intérêt de la simulation est de permettre à ceux qui la réalisent, c'est-à-dire à ceux qui agissent sur les facteurs exogènes contrôlables du modèle, de se familiariser avec la réalité qu'elle représente. Cet objectif de formation par la simulation est réalisé en particulier par les machines analogiques ou hybrides appelées simulateurs (de conduite d'engins, de tir antiaérien, etc.).

La simulation est une démarche scientifique qui a déjà porté ses fruits surtout dans des disciplines comme l'industrie automobile, l'industrie aéronautique, le génie chimique, mais aussi tout ce qui touche aux systèmes de production et à la prévision. Au cours des progrès de la pensée scientifique, le chercheur a appris à systématiser ses observations, puis à en étendre le champ et en augmenter la précision par l'usage d'instruments d'observation et de mesure ; à élaborer, pour rendre compte de ses observations, des théories cohérentes, et à en dégager, à l'aide de la logique déductive, les conséquences nécessaires ; à provoquer artificiellement, par la méthode expérimentale, des situations prévues par la théorie, afin de vérifier si l'observation confirmait les conséquences de celle-ci. Actuellement, en face de théories trop complexes pour qu'il soit possible d'en déduire les conséquences à l'aide du calcul logique, nous apprenons à faire surgir expérimentalement un échantillon de toutes leurs conséquences possibles. Les résultats ainsi obtenus sont d'ailleurs presque aussi riches et détaillés que ceux d'une expérimentation sur la réalité ; ils sont par conséquent plus complets et plus précis que ceux qui sont fournis par la seule logique déductive.

La simulation répond particulièrement bien aux besoins des branches peu formalisées de la science. Permettant une théorisation par essais et erreurs, elle présente pour le chercheur une grande valeur heuristique ; cette méthode devrait par conséquent favoriser l'apparition et le perfectionnement de théories opératoires dans les sciences de l'homme, et permettre d'établir la jonction entre des sciences étudiant des « étages » différents de la

réalité, comme par exemple la micro-économie et la macro-économie, ou la psychologie et la sociologie.

- CHAPITRE 1 -
PRODUCTION DE DEFAUTS

I	LA CASCADE DE DÉPLACEMENTS	3
I.1.	COLLISIONS ATOMIQUES.....	3
I.2.	A QUOI RESSEMBLE UNE CASCADE DE DÉPLACEMENTS ?	4
II	LA NOTION DE DPA.....	8
II.1.	CAS GÉNÉRAL	8
II.2.	CAS DES NEUTRONS.....	9
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1	13

- CHAPITRE 2 -
LE DOMMAGE D'IRRADIATION DANS LE FER ET LES ALLIAGES FER-
CUIVRE

I. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES FER-CUIVRE	3
I.1. DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE DE Fe-CU ET LIMITE DE SOLUBILITÉ	3
I.2. DIFFUSION DU CUIVRE DANS LE FER.....	6
II. ENDOMMAGEMENT SOUS IRRADIATION DANS LE FER PUR.....	7
II.1. IRRADIATION ÉLECTRONIQUE.....	8
II.2. IRRADIATION AUX NEUTRONS, AUX IONS ET AUX PROTONS	10
II.2.1. Aux neutrons.....	10
II.2.2. Aux protons	13
II.2.3. Aux ions.....	13
II.3. SIMULATIONS NUMÉRIQUES	13
III. ENDOMMAGEMENT SOUS IRRADIATION D'ALLIAGES FER-CUIVRE.....	16
III.1. IRRADIATION ÉLECTRONIQUE.....	16
III.1.1. Alliages fortement sursaturés en cuivre.....	17
III.1.2. Alliages faiblement sursaturés en cuivre	19
III.2. IRRADIATION AUX NEUTRONS, AUX PROTONS ET AUX IONS.....	20
III.2.1. Alliages fortement sursaturés en cuivre.....	20
III.2.2. Alliages faiblement sursaturés en cuivre	23
III.3. LES RECUTS DE RESTAURATION.....	26
III.4. BILAN ET SYNTHÈSE	28
III.4.1. Irradiation aux électrons	28
III.4.2. Irradiations aux neutrons et aux ions.....	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2	34

- CHAPITRE 3 -
LA SIMULATION NUMERIQUE A L'ECHELLE ATOMIQUE

I. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE	3
I.1. PRINCIPE	3
I.2. LES ALGORITHMES PRÉDICTEUR-CORRECTEURS	3
I.3. TIRAGE ALÉATOIRE DES VITESSES	5
I.4. LE CALCUL DES FORCES	6
I.5. LES CONDITIONS AUX LIMITES	7
II. LA METHODE DE MONTE CARLO	8
II.1. PRINCIPE	8
II.2. L'ALGORITHME DE MÉTROPOLIS	9
III. MINIMISATION DE L'ENERGIE	9
IV. LE CODE DE CALCULS DYMOKA	10
IV.1. MÉTHODES DE SIMULATIONS NUMÉRIQUES IMPLÉMENTÉES	10
IV.2. ENSEMBLES THERMODYNAMIQUES SIMULÉS	10
V. METHODES D'INTERPRETATION DES RESULTATS	11
V.1. LES DÉFAUTS CRISTALLINS	12
V.1.1. Définition	12
V.1.2. Protocole de détection des défauts ponctuels utilisé à EDF	12
V.1.3. Autre protocole	13
V.1.4. Détection des amas de défauts ponctuels	15
V.2. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	15
V.2.1. Energie de cohésion et liaison cristalline	15
V.2.2. Calcul de la température locale	16
V.2.3. Calcul de la pression interne	16
V.3. FONCTIONS DE DISTRIBUTIONS DE PAIRES	16
V.3.1. Fonction d'auto-corrélation de paires	17
V.3.2. Fonction de distribution radiale	17
V.4. CARACTÉRISATION DE LA CASCADE	17
V.4.1. Centre de la cascade	17
V.4.2. Rayon de giration	18
V.4.3. Cas d'un alliage binaire dilué	18
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3	19

- CHAPITRE 4 -
DEVELOPPEMENT DE POTENTIELS D'INTERACTION
POUR LE FER ET LE FER-CUIVRE

I. LES POTENTIELS INTERATOMIQUES EN PHYSIQUE DU SOLIDE	2
I.1. LES CALCULS « AB-INITIO »	2
I.2. LES POTENTIELS À 2-CORPS	3
I.3. LES POTENTIELS À N-CORPS	4
I.3.1. <i>La méthode des liaisons fortes</i>	5
I.3.2. <i>Les potentiels de type EAM</i>	5
II. POTENTIEL D'INTERACTION POUR LA SIMULATION DU FER	7
II.1. CONSTRUCTION DU POTENTIEL DE FER α	7
II.2. AJOUT D'UNE CONTRIBUTION POUR LES FAIBLES DISTANCES	11
II.3. CONSTRUCTION DU POTENTIEL COMPOSITE.....	15
II.3.1. <i>Fonction de paire</i>	15
II.3.2. <i>Fonction de densité électronique</i>	16
II.3.3. <i>Fonction d'entourage</i>	16
II.4. VALIDATION DU POTENTIEL DE FER α	17
II.4.1. <i>Vérification des paramètres d'ajustements</i>	17
II.4.2. <i>Autres propriétés du fer pur</i>	26
III. POTENTIEL D'INTERACTION POUR LA SIMULATION DU FER-CUIVRE.....	33
III.1. CONSTRUCTION DU POTENTIEL CROISÉ FE-CU	35
III.2. AJOUT D'UNE CONTRIBUTION AUX FAIBLES DISTANCES.....	38
III.3. VALIDATION DU POTENTIEL FER-CUIVRE	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4	47

- CHAPITRE 5 -

SIMULATION NUMERIQUE DANS LE FER PUR

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	3
II. RESULTATS.....	4
II.1. LES DÉFAUTS PONCTUELS	4
II.1.1. <i>Les lacunes résiduelles</i>	7
II.1.2. <i>Les interstitiels résiduels</i>	10
II.2. LES ATOMES REMPLACÉS	14
II.3. INFORMATIONS PHYSIQUES LOCALES, DANS LE VOLUME DE LA CASCADE	20
II.3.1. <i>Evolution de la taille maximale de la cascade</i>	20
II.3.2. <i>La température au coeur de la cascade</i>	21
II.3.3. <i>Evolution de la microstructure</i>	25
II.3.4. <i>Densité atomique dans la cascade</i>	25
II.4. DISCUSSION	25
II.4.1. <i>Comparaison au modèle NRT</i>	25
II.4.2. <i>Fusion locale due à la cascade</i>	25
II.4.3. <i>Compléments à la description du dommage</i>	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5	25

- CHAPITRE 6 -**SIMULATION NUMERIQUE DANS LE FER-CUIVRE**

I	CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	3
I.1.	SIMULATIONS PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....	3
I.2.	SIMULATIONS PAR MONTE CARLO.....	4
II	RÉSULTATS.....	5
II.1.	ETUDES DES DÉFAUTS EN FIN DE CASCADES DE DÉPLACEMENTS.....	5
II.1.1.	<i>Les défauts ponctuels.....</i>	6
II.1.2.	<i>Les amas d'atomes de cuivre.....</i>	11
II.1.3.	<i>Les complexes cuivre-lacune(s).....</i>	17
II.2.	ETUDE DE QUELQUES PHÉNOMÈNES COMPLÉMENTAIRES.....	18
II.2.1.	<i>Précipitation du cuivre sous irradiation.....</i>	18
II.2.2.	<i>Recuit simulé.....</i>	20
III	CONCLUSION.....	22
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 6.....	25

- CHAPITRE 7 -

PARAMETRES INFLUENCANTS LES RESULTATS DE SIMULATION

I. SUPPORT INFORMATIQUE	3
II. LE CODE DE CALCUL	3
III. LE POTENTIEL	4
IV. LA MÉTHODE DE DÉTECTION DES DÉFAUTS.....	4
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 7	7

L'irradiation d'un matériau par des particules énergétiques crée un endommagement. Cet endommagement résulte d'un transfert d'énergie du projectile vers la cible. Il existe deux types d'interaction projectile-matière :

1. projectile - électrons de la cible ;
2. projectile - atome de la cible.

On ne traitera dans le cadre de notre étude que ce dernier cas, et en particulier celui où l'atome cible peut être déplacé de son site originel. Quand le projectile est un neutron, un ion ou un proton, cet atome, appelé le PKA, peut avoir une énergie suffisante pour déclencher une avalanche de collisions atomiques, appelée cascade de déplacements. Quand le projectile est un électron (tout au moins avec une énergie inférieure à 3 MeV), l'énergie transférée au PKA est insuffisante pour permettre à ce dernier d'induire d'autres déplacements atomiques.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la vision actuelle des phénomènes mis en jeu dans les cascades de déplacements.

I. LA CASCADE DE DEPLACEMENTS

I.1. Collisions atomiques

La structure cristalline du matériau est à l'origine d'un transfert efficace de l'énergie le long des directions denses. On peut visualiser ce mécanisme sur la Figure 1-1, sur laquelle sont représentées une rangée de sphères dures, en collision les unes avec les autres.

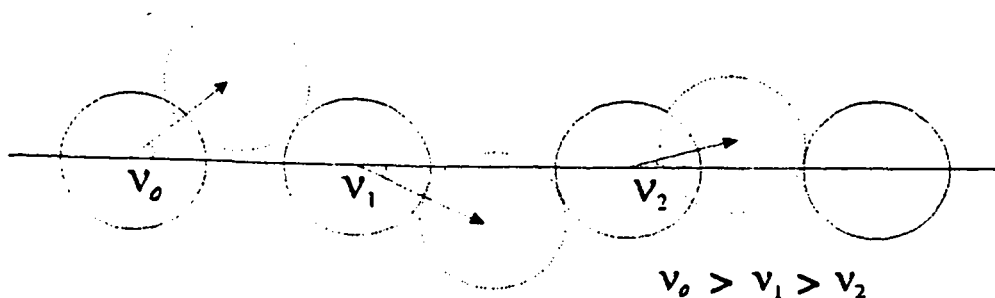


Figure 1-1 : Schéma d'une séquences de collisions focalisantes entre des sphères dures.

A la suite d'une collision particule-atome, l'atome de la cible (le PKA, « *Primary Knock-on Atom* » ou « *le primaire* ») acquiert une certaine quantité d'énergie. Si cette énergie est suffisante pour que l'atome quitte son site atomique définitivement, il peut entrer en collision avec des atomes de son voisinage (Figure 1-2). Ces nouveaux atomes ainsi heurtés peuvent eux aussi se déplacer et posséder suffisamment d'énergie pour déplacer d'autres atomes, et ainsi de suite : le PKA lors de ses collisions successives crée des SKAs (Secondary Knock-on Atoms), qui créent à leur tour des TKAs (Ternary Knock-on Atoms) etc.. On assiste alors à une avalanche de collisions atomiques, appelée cascade de déplacements. On hiérarchise les cascades de déplacements à l'aide de l'énergie du PKA :

- Les cascades sont dites énergétiques lorsque l'énergie du PKA est de l'ordre de la dizaine de keV
- Les cascades sont dites de faibles énergies lorsque le PKA est inférieure à 100 eV.

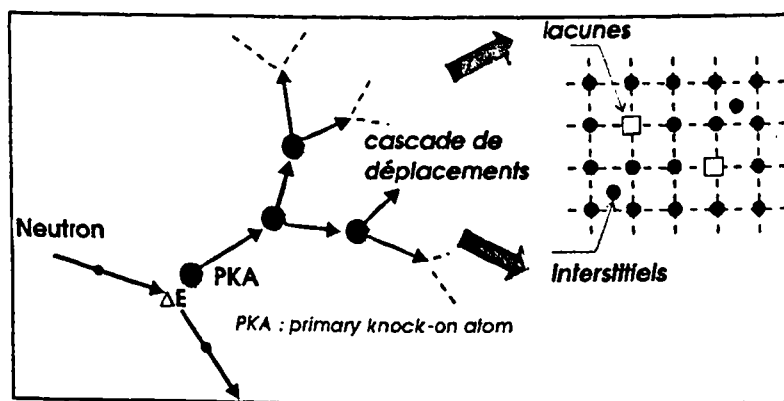


Figure 1-2 : Illustration des premiers chocs atomiques lors d'une cascade de déplacements.

Tant que les énergies mises en jeu ne sont pas trop élevées, les différentes collisions entre les atomes de la cible peuvent être considérées comme étant élastiques, ce qui veut dire que l'énergie cinétique totale est conservée pendant le processus. Des pertes inélastiques ont toutefois lieu sous forme d'excitation ou d'ionisation des électrons des atomes impliqués dans les collisions.

I.2. A quoi ressemble une cascade de déplacements ?

Le concept de cascade de déplacements fut proposé pour la première fois par Brinkman en 1954¹ et Seeger en 1958². Les mécanismes envisagés sont présentés Figure

1-3. Seeger proposa que la cascade crée une région centrale chaude très fortement désordonnée et riche en lacunes ; les atomes déplacés étant situés en périphérie de cette zone.

La première observation expérimentale d'une telle zone a été réalisée par Beavan et al.³. A partir d'examens par microscopie ionique, ces auteurs ont pu reconstruire en trois dimensions la distribution de défauts ponctuels après une cascade dans un échantillon de tungstène irradié aux ions W^+ à 18K. Ils confirmèrent qu'il se forme au cours de la cascade une zone dépeuplée, c'est à dire riche en lacunes au centre, autour de laquelle on trouve des atomes en position interstitielle.

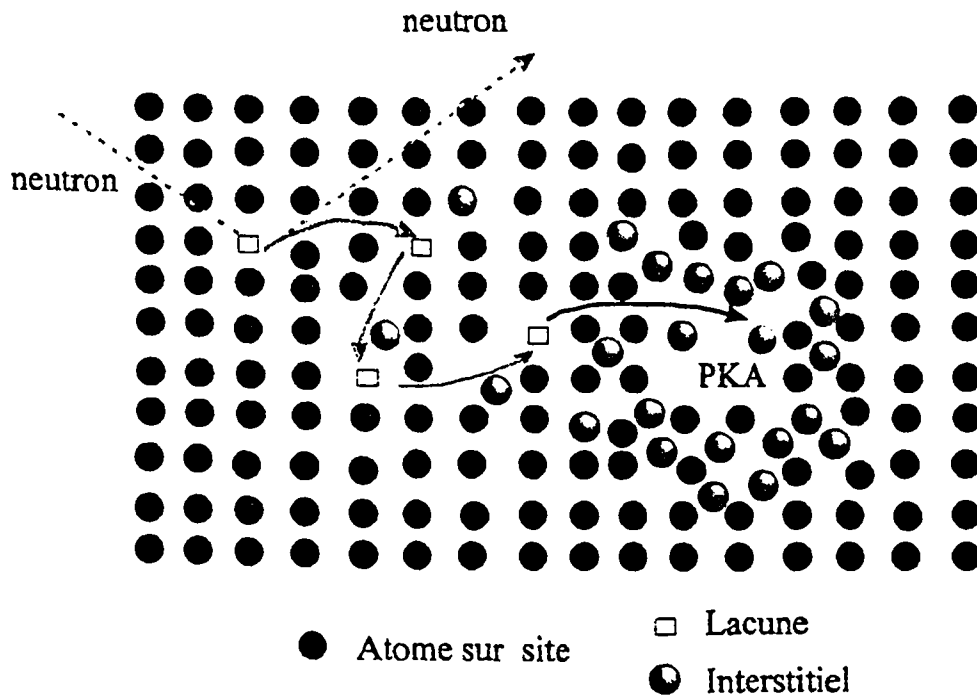


Figure 1-3 : Représentation schématique de la cascade de déplacements, illustrant la possibilité de transport d'énergie et de masse le long des directions denses. On note la présence d'une région riche en lacunes au centre (D'après Brinkman).

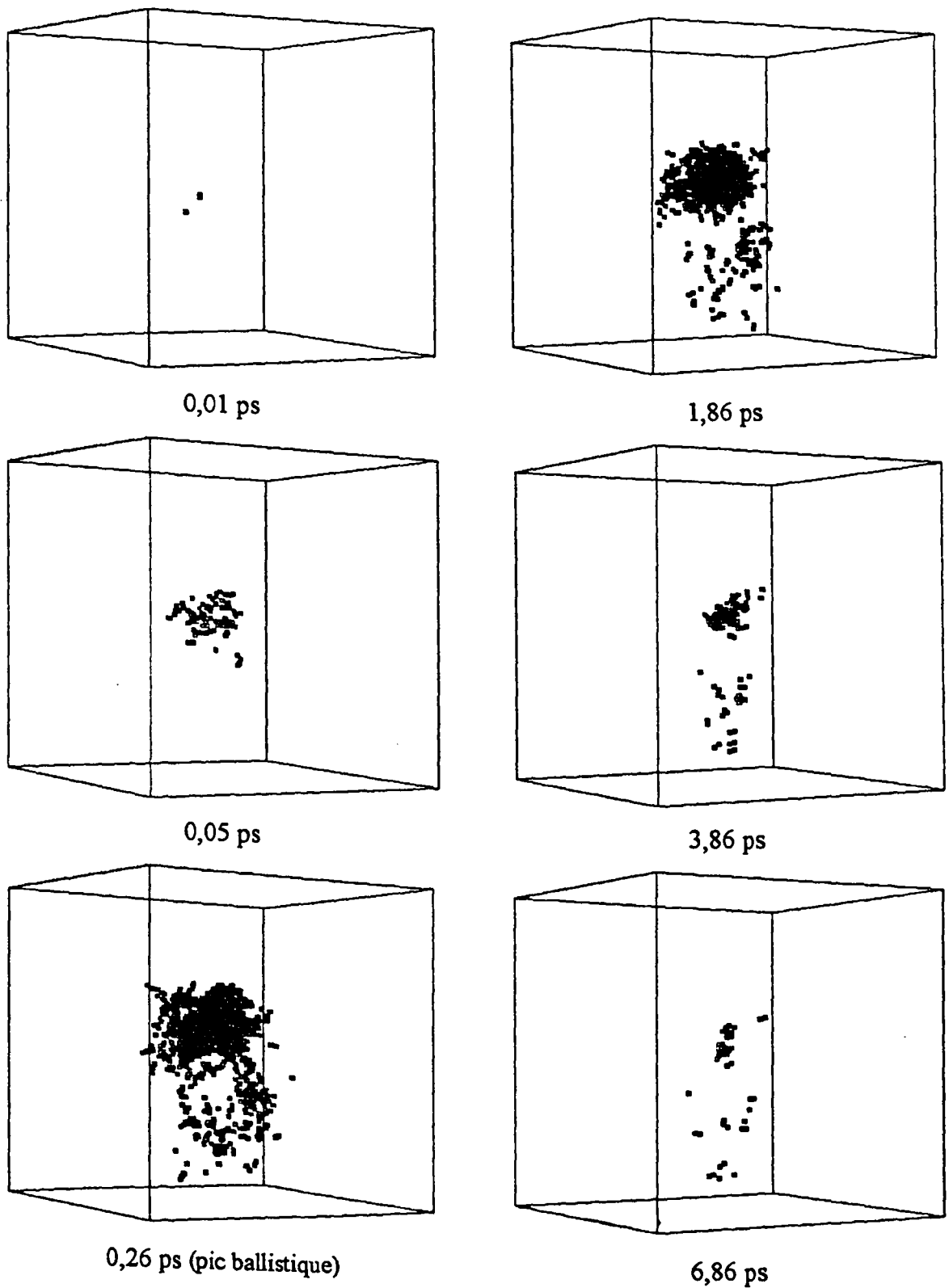
Néanmoins, la description complète d'une cascade de déplacements (nombre de paires de Frenkel créées, distribution des amas de défauts ...) vient essentiellement de l'apport de la simulation numérique par Dynamique Moléculaire. Cette technique a notamment permis de mettre en évidence les différents stades cinétiques du processus :

- Pendant la *phase de collision*, l'énergie du PKA est distribuée au cours d'une succession de collisions atomiques. La durée de la phase de collision est extrêmement courte, quelques dixièmes de picosecondes.

- L'étape suivante, appelée *phase de recombinaison* dure quelques picosecondes. Au cours de celle-ci, la plupart des atomes déplacés lors de la phase de collision se recombinent avec un site vacant du réseau (Figure 1-4). On peut encore ici distinguer deux sous-étapes : durant la première on observe la recombinaison instantanée des paires de Frenkel et pendant la seconde une recombinaison par diffusion des défauts ponctuels.

On passe d'une phase à l'autre, par le « *pic balistique* » c'est à dire le moment où le nombre de paires de Frenkel est maximum.

La taille de la cascade augmente en fonction de l'énergie du PKA, ceci jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle il y a formation de sous-cascades. Pour le cuivre cubique faces centrées, des sous-cascades bien distinctes se forment dès 20 keV ^{4,5}. Dans le fer cubique centré cette valeur n'est pas encore connue précisément.



bleu : auto-interstitiels - rouge : dumbbell - orange : lacune

Figure 1-4 : Illustration d'une cascade de déplacements isolée (4 keV ; 600 K). Visualisation des défauts créés.

II. LA NOTION DE DPA

II.1. Cas général

Le DPA (Déplacement Par Atome) et le taux de DPA (Déplacement Par Atome par seconde) sont à l'heure actuelle les unités utilisées pour caractériser l'endommagement du matériau sous flux de particules : électrons, neutrons, ions ...

L'irradiation induit la formation de paires de Frenkel. Le calcul du nombre de ces défauts nécessite en particulier d'utiliser les sections efficaces de déplacements qui donnent une mesure de la probabilité de déplacer un atome.

Pour un matériau contenant N atomes par unité de volume, le taux de formation de paires de Frenkel ou taux de déplacements atomiques sous l'effet d'un flux de particules incidentes s'écrit :

$$R_d = N \int_{E_D/\lambda}^{\infty} \sigma_d(E_i) \Phi(E_i) dE_i \quad \text{eq. 1-1}$$

où :

- $\sigma_d(E_i)$ est la section efficace totale de déplacements pour une énergie E_i de la particule incidente. Elle s'exprime en fonction de la section efficace différentielle $\frac{d\sigma_p(E_i, E_{PKA})}{dE_{PKA}}$ qui décrit la production d'atomes primaires ayant une énergie comprise entre E_{PKA} et $E_{PKA} + dE_{PKA}$ par une particule d'énergie E_i :

$$\sigma_d(E_i) = \int_{E_D}^{\lambda E_i} \frac{d\sigma_p(E_i, E_{PKA})}{E_{PKA}} N_{FP}(E_{PKA}) dE_{PKA} \quad \text{eq. 1-2}$$

- $\Phi(E_i)$ est le spectre en énergie du flux de particules incidentes.
- E_D est l'énergie minimale nécessaire pour déplacer un atome ; dans le fer E_D est de l'ordre de 30 à 40 eV.

- λ correspond au rapport de l'énergie maximale transmise par l'énergie de la particule incidente : $\lambda = \frac{E_{max}^p}{E_i}$ (eq. 1-2), le rapport $\frac{E_D}{\lambda}$ représente alors l'énergie minimale

requis par cette particule pour obtenir un PKA. Si on divise R_d par N , on obtient alors le taux de DPA (chaque atome de la cible irradiée est déplacé d'un site réticulaire toutes les $\frac{1}{DPA/s}$ secondes).

• $N_{FP}(E_{PKA})$ est le nombre de paires de Frenkel (= nombre d'atomes déplacés) produit par un PKA d'énergie E_{PKA} . Une tentative de prédiction du nombre de paires de Frenkel créées durant une irradiation fut faite par Kinchin et Pease⁶ et Single et Neufeld⁷. Une version modifiée, connue sous le nom du modèle NRT^{8,9}, est actuellement utilisée comme standard pour la quantification des déplacements atomiques dans les matériaux irradiés. Ce modèle repose sur l'hypothèse de collisions binaires, et le nombre de paires de Frenkel (N_{FP}^{NRT}) générées par un PKA d'énergie E_{PKA} , est donné par :

$$N_{FP}^{NRT} = \frac{\kappa(E_{PKA} - S_e)}{2E_D} = \frac{\kappa S_D}{2E_D}, \quad S_D > \frac{2E_D}{\kappa} \quad \text{eq. 1-3}$$

Où κ est appelé le coefficient d'efficacité de déplacement, S_e est la quantité d'énergie perdue par la particule incidente lors de l'interaction avec le nuage électronique de l'atome cible, énergie perdue sous forme d'excitation électronique et E_D , l'énergie de seuil de déplacement. D'après le modèle NRT, le coefficient d'efficacité est constant, $\kappa \approx 0.8$ pour des énergies comprises entre $2E_D$ et 100 keV.

II.2. Cas des neutrons

Dans le cas particulier d'un réacteur nucléaire, les matériaux sont soumis à un flux de neutrons dont l'énergie est en général comprise entre 25 meV et environ 15 MeV. On distingue alors trois sortes de neutrons :

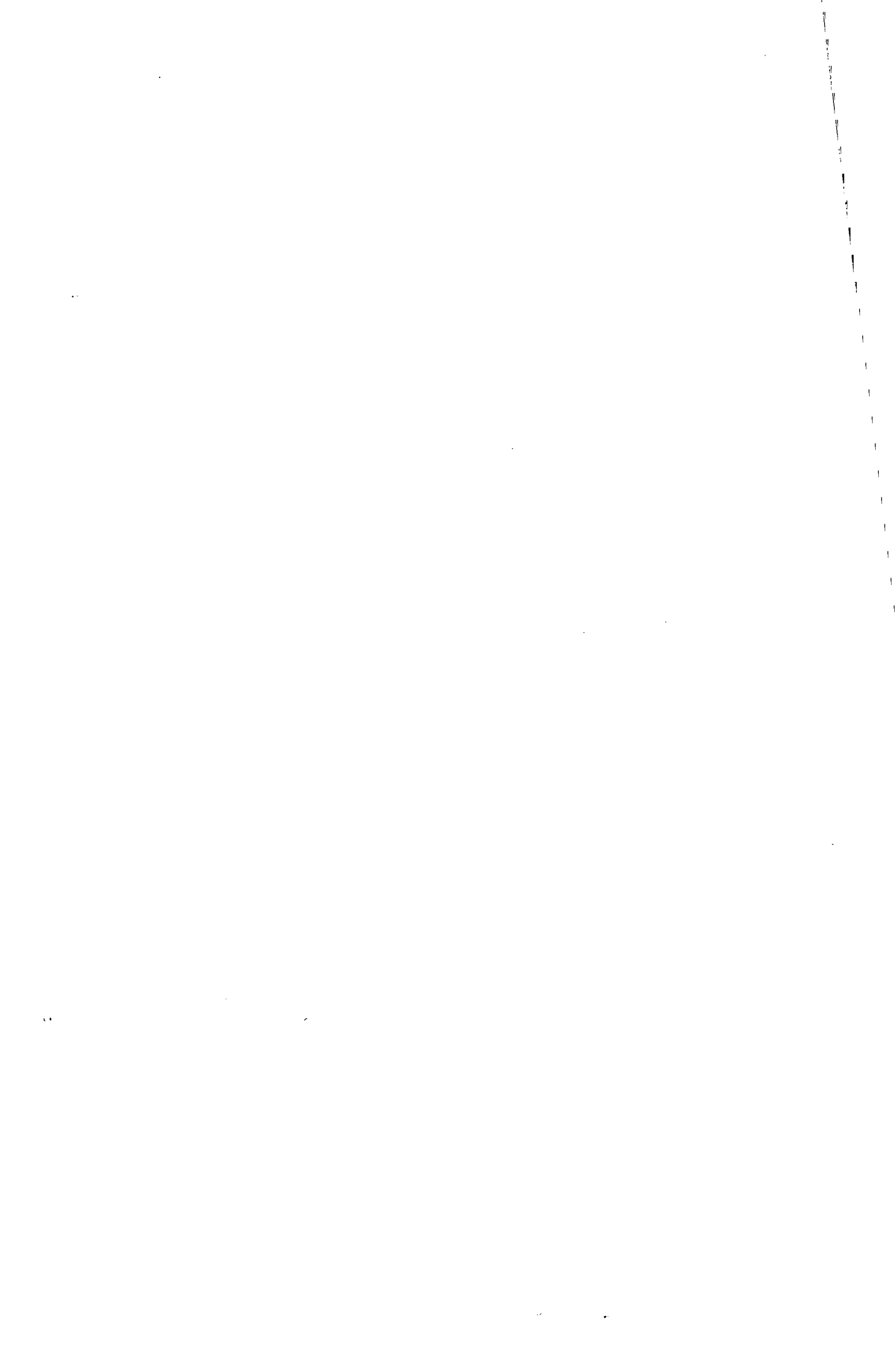
- Les neutrons rapides ($0,1 \text{ MeV} < E_i < 15 \text{ MeV}$) sont les neutrons les plus énergétiques, et sont produits directement par les réactions de fission. Leur spectre présente souvent un maximum pour une énergie de 1 MeV, et est largement modifié par les interactions avec les éléments du cœur du réacteur (combustible, gaines, modérateur, fluide caloporteur, matériaux de structure ...).

- Les neutrons intermédiaires, ou épithermiques ($10 \text{ eV} < E_i < 0,1 \text{ MeV}$).

• Les neutrons thermiques avec une énergie très inférieure à 10 eV (énergie moyenne égale à $\left\langle \frac{3}{2} k_B T \right\rangle$).

En pratique, dans le cas des REP, pour calculer le taux de déplacements atomiques, on ne considère que les neutrons rapides. Le taux de déplacements atomiques par atome est alors donné par l'expression :

$$\frac{R_d}{N} = \sigma_d(E > 1 \text{ MeV}) \Phi(E > 1 \text{ MeV}) \quad \text{eq. 1-4}$$



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1

-
- ¹ Brinkman, J.A. (1954) *J. Appl. Phys.* **25**, 961
 - ² Seeger, A. (1958) *Proc. 2nd. U.N. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, IAEA, Vienna*, p.250.
 - ³ Beavan L.A., Scanlam R. M., Seidman D.N. and Heindricks Jr. Ch. D., *Acta Met.*, 19(1971) 1339.
 - ⁴ H.C. Heinisch and B.N Singh, *Philos. Mag. A*(1992) - in press.
 - ⁵ T. Diaz de la Rubbia and M.W Guinan, *Mater. Sci. Forum* 97-99 (1992) 23
 - ⁶ G.H. Kinchin and R.S. Pease, *Rep. Prog. Phys.* **18** (6995) 1
 - ⁷ W.S. Snyder and J. Neufeld, *Phys. Rev*, **97**, (1955) 1936
 - ⁸ M.J Norgett, M.T. Robinson and I.M Torrens, *Nucl. Eng. Des.* **33** (1975) 50
 - ⁹ M.T Robinson and I.M Torrens, *Phys. rev.* **B9** (1974) 5008

I. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES FER-CUIVRE

I.1. Diagramme d'équilibre de Fe-Cu et limite de solubilité

On donne sur la Figure 2-1 le diagramme d'équilibre du système fer-cuivre¹. On observe un point eutectoïde vers 850 °C. Au-dessous de 600°C, les limites de solubilité du cuivre et du fer sont très faibles, et on observe la coexistence de deux phases presque pures : du fer cubique centré (phase α) et du cuivre cubique faces centrées (phase ϵ). Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons qu'aux alliages ayant une faible teneur en cuivre (< 5%).

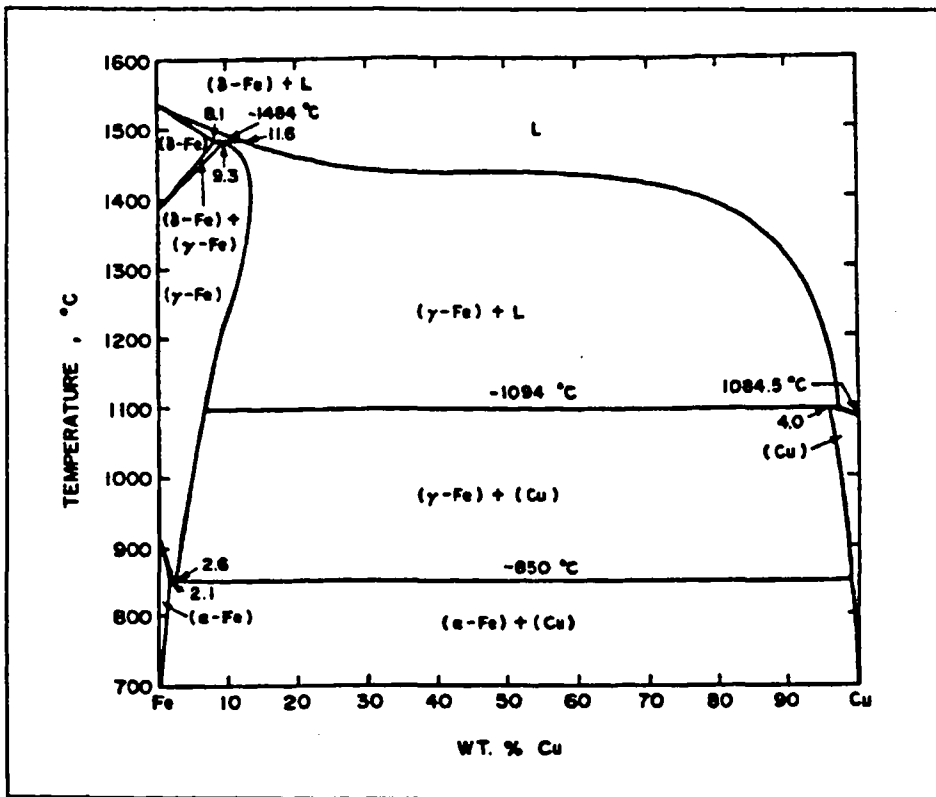


Figure 2-1 : Diagramme de phase d'équilibre du système Fe-Cu.

Pour une solution régulière de deux éléments, l'énergie libre de mélange ΔG_m , s'écrit :

$$\Delta G_m = \Omega c(1 - c) + Nk_B T [c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)] + T\Delta S_v c(1 - c) \quad \text{eq. 2-1}$$

où c est la concentration en soluté à la température T , et Ω l'énergie d'ordre ou énergie de mélange. Le terme préexponentiel traduit une variation d'entropie non configurationnelle que l'on interprète souvent par une variation de l'entropie de vibration ΔS_v ².

Les concentrations d'équilibre ou limite de solubilité (C_l) sont obtenues par minimisation de l'énergie libre du système $\left(\frac{\partial G_m}{\partial c} = 0\right)$. Pour une solution très diluée

($c \ll 1 \Rightarrow \ln(1-c) \approx 0$ et $(1-c) \approx 1$), on obtient :

$$C_l = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Omega}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 2-2}$$

Les limites de solubilité du cuivre dans le fer, ont été mesurées expérimentalement par différents auteurs :

- Salje et Feller-Kniepmeier³ ajustent leurs points expérimentaux à l'aide de la formule suivante, pour une température comprise entre 690°C à 1050°C.

$$C_l = 10,3501 \exp\left(-\frac{10654}{T}\right) \quad \text{eq. 2-3}$$

- L'IRSID⁴ publie dans l'un de ses rapports une formule très proche de celle de Salje et Feller-Kniepmeier, et propose pour le même domaine de température :

$$C_l = 9,9932 \exp\left(-\frac{10362}{T}\right) \quad \text{eq. 2-4}$$

- Kenway-Jackson et al., après avoir fait vieillir des alliages modèles pendant 10 000 heures ont mesuré la concentration en cuivre dans la matrice. Ils obtiennent des valeurs de C_l supérieures à celles prévues par l'extrapolation des équations de Salje et al. Ces observations expérimentales sont confirmées par Pareige⁵.

- De récents travaux, menés par Miloudi⁶ fournissent des valeurs de C_l à basse température.

Il propose pour des températures inférieures à 575°C, la formule suivante :

$$C_l = 1,2020 \exp\left(-\frac{5560}{T}\right) \quad \text{eq. 2-5}$$

Une extrapolation des expressions données dans ce paragraphe ainsi que les mesures expérimentales citées, sont représentées sur la Figure 2-2.

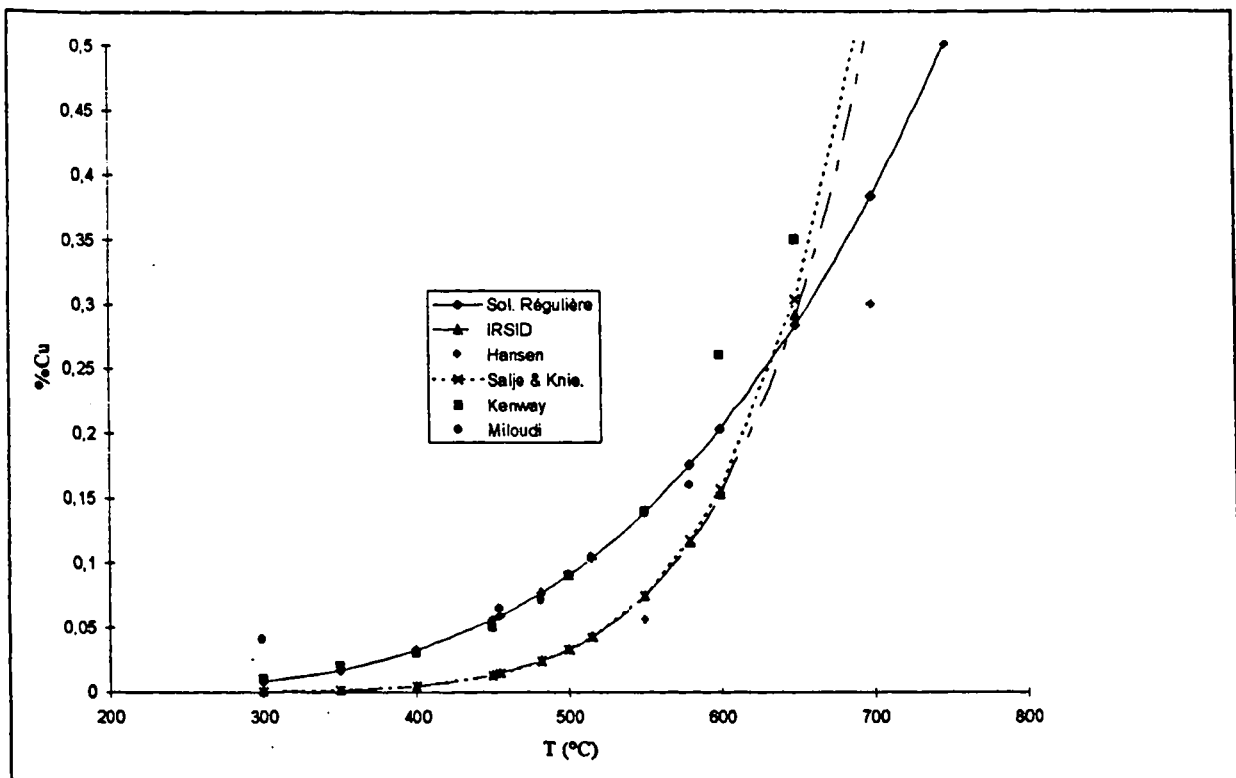


Figure 2-2 : Evolution de la limite de solubilité du cuivre dans le fer, à différentes températures. Extrapolations des formules à basses températures.

I.2. Diffusion du cuivre dans le fer

La diffusion du cuivre dans le fer qui entraîne sa précipitation, est due à un mécanisme lacunaire. Ceci reste vrai pour des teneurs en cuivre élevées (> 0,1%), et on verra par la suite que sous irradiation, un mécanisme supplémentaire, lié aux cascades de déplacements, peut également favoriser l'agglomération des atomes de cuivre.

Le coefficient de diffusion chimique du cuivre dans le fer est donné par l'équation d'Arrhénius :

$$D \propto \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{eq. 2-6}$$

où Q est l'énergie d'activation, égale à la somme de l'énergie de migration et de l'énergie de formation de la lacune. Salje et al³, donnent deux valeurs de D , pour la phase γ et α du fer :

$$D' = 0,19 \cdot \exp\left(-\frac{65100}{RT}\right) \quad \text{eq. 2-7}$$

$$D^a = 300 \cdot \exp\left(-\frac{-67800}{RT}\right) \quad \text{eq. 2-8}$$

II. ENDOMMAGEMENT SOUS IRRADIATION DANS LE FER PUR

Le Tableau 2-1 donne des valeurs de la variation de la dureté dans deux échantillons de fer purs irradiés aux électrons et aux neutrons. On observe, aux électrons aucune variation significative de la dureté alors qu'aux neutrons, on note une augmentation de 20 Hv. L'irradiation neutronique entraîne un durcissement du fer pur, contrairement à l'irradiation électronique¹⁶. L'origine de ce durcissement est certainement liée à la présence d'amas de défauts ponctuels. La nature de ces défauts reste encore à découvrir expérimentalement dans ce matériau. Dans les métaux tels que le cuivre⁷, le nickel⁸ ou encore le molybdène⁹ des boucles lacunaires ont été observées, au MET, après irradiations aux ions. Dans le fer pur, de telles boucles ne sont pas observées. De plus, les amas de défauts de type interstitiel qui sont détectés, sont en quantité insuffisante pour expliquer l'origine du durcissement^{10,11}. Il existe donc d'autres objets susceptibles de bloquer le glissement des dislocations. Une hypothèse consiste à attribuer aux amas de lacunes ce changement des propriétés mécaniques^{12,13}.

	Irradiation aux électrons	Irradiation aux neutrons
dureté (HV-HV0)(4,9 N)	~ 2	20

Tableau 2-1 : Valeurs de la variation de la dureté dans deux échantillons de fer purs irradiés aux électrons et aux neutrons.

Un grand nombre d'irradiations expérimentales, de natures différentes, ont été réalisées dans les métaux (i.e. électronique, ionique et neutronique). Nous présentons dans ce paragraphe les principaux résultats obtenus suivant la nature du dommage induit par le rayonnement incident.

II.1. Irradiation électronique

Dans le fer, l'irradiation électronique induit la formation de paires de Frenkel isolées. L'étude du comportement des lacunes (énergie de formation, énergie de

migration, concentration d'équilibre ...) ainsi créées a donné lieu à de nombreux résultats expérimentaux^{14,15,16,17,18,19,20,21}.

• En 1979, Hautojärvi et al. ont irradié un fer de très haute pureté à 20K, à l'aide d'électrons de 3 MeV. Les concentrations de lacunes ainsi formées sont de 170 ppm et de 70 ppm (2 fluences différentes). Ils ont ensuite effectué des recuits et ont étudié l'évolution de ces lacunes par l'annihilation des positons. Les mesures ont été réalisées à 77K. Les auteurs mirent en évidence l'effet de la température de recuit et l'effet de la dose sur le comportement des mono-lacunes (Figure 2-3):

⇒ Effet de la température de recuit

Pour les recuits entre 77K et 120K, l'intensité I_2 vaut 100%, indiquant ainsi que tous les positons sont capturés. Le temps de vie τ_2 vaut 170 ps, caractéristique de la présence de mono-lacunes.

A faible fluence, au cours du recuit, I_2 décroît à partir de 140K, pour atteindre 75%, alors que τ_2 reste constant : la concentration en mono-lacunes diminue donc.

Entre 140K et 205K, I_2 et τ_2 restent constants.

A partir de 230K, un changement brutal a lieu : les positons sont piégés par des défauts qui présentent un temps de vie bien supérieur à celui des mono-lacunes : apparition des microcavités. Entre 235 K et 325 K, la taille de ces microcavités augmentent.

⇒ Effet de la dose

Quand la fluence augmente ces auteurs notent au cours des recuits une croissance plus rapide des amas de lacunes ainsi qu'une concentration plus élevée de ces amas.

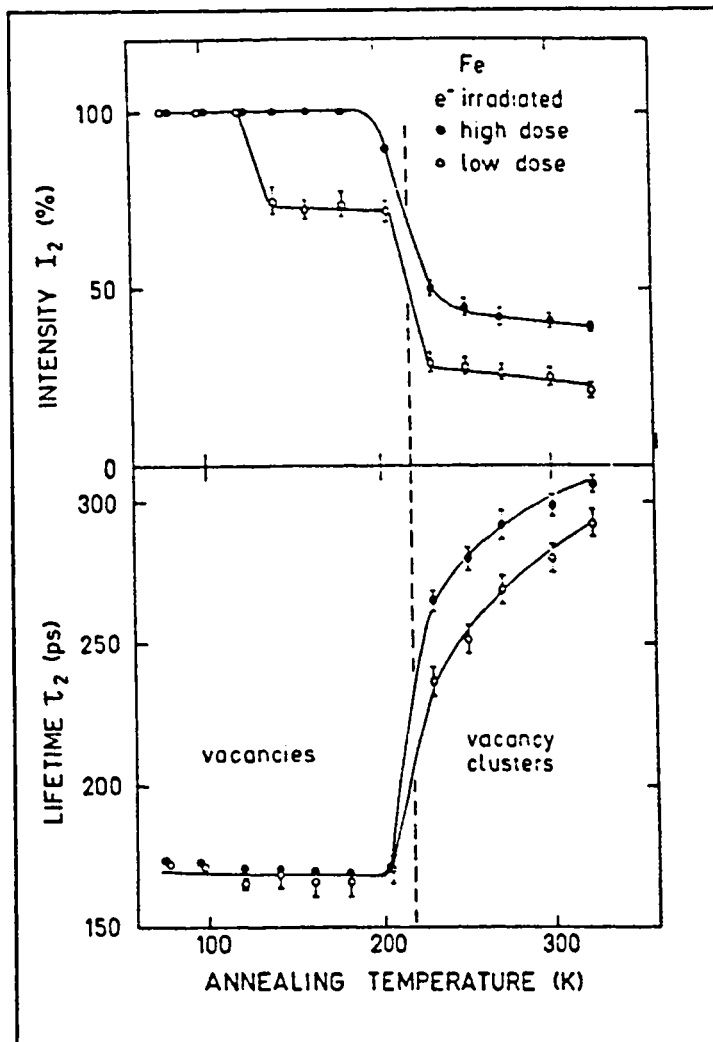


Figure 2-3 : Evolution des paramètres des positons dans le fer pur irradié à 20K, par des électrons de 3 MeV.

- En 1982, Vehanen et al. complètent les observations de Hautojärvi et al. en irradiant à plus haute dose. Au cours des recuits, ils observent la migration des lacunes à 220K et leur forte tendance à s'agglomérer en amas 3D. Ces amas disparaissent ensuite entre 500K et 600K.

- Dai et al.¹⁷ après une irradiation à 300K avec une dose de $7.10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ observent que le temps de vie des positons atteint une valeur de 173,4 ps. Deux constantes de temps sont également discernables attestant de l'annihilation de positons dans des lacunes isolées ($\tau_1=120 \text{ ps}$) et dans des petits agglomérats lacunaires d'un volume de 6 à 10 volumes atomiques ($\tau_2=320 \text{ ps}$). Au cours de recuits, l'étude par annihilation des positons montrent également que jusqu'à $T=500\text{K}$, la taille des agglomérats lacunaires augmentent et que leur

concentration diminue. Pour des températures supérieures, on note l'évaporation de tous les défauts.

- En 1996, Kuramoto et al., ont utilisé quant à eux des électrons de très fortes énergies (28 MeV) au cours d'une irradiation à 77K avec une fluence de 10^{18} e⁻/cm². Ils n'observent pas de différences par rapport aux résultats des auteurs précédents. Ils notent cependant la présence de microcavités de taille au moins égale à 15 lacunes pour des températures comprises entre 500 et 600K.

- La même année Li¹⁴ utilise une dose de 4.10^{19} e⁻/cm², et irradie pendant 72 heures à 423K. L'utilisation de la technique des positons ne révèle aucune augmentation du temps de vie : celui-ci reste constant pendant le traitement de recuit et égal à 122 ps. L'expérience montre que l'irradiation électronique ne crée pratiquement aucun défaut de type lacunaire dans le fer hyper pur à cette température.

II.2. Irradiation aux neutrons, aux ions et aux protons

L'étude des dégâts causés par irradiation aux neutrons²² a fait l'objet de divers travaux expérimentaux. Au-delà du rayonnement neutronique, les efforts convergent principalement vers l'étude des cascades de déplacements. Afin de faciliter les travaux d'autres projectiles sont aussi utilisés et on distingue les ions¹³ et les protons³⁶.

II.2.1. Aux neutrons

Remarque : les premières observations d'endommagement aux neutrons ont été faites à l'aide d'observations directs par MET dans des métaux cfc^{23,24}. De manière générale, les études expérimentales montrent que les matériaux cubiques centrés, en particulier le fer, requièrent un endommagement plus important que les métaux cubiques faces centrées, pour obtenir un dégât visible au MET. Rappelons néanmoins que Kirk et al.²⁵ mesurent une efficacité d'endommagement initial dans le fer α ($\zeta=0,48$), comparable à celle d'autres métaux cc ($\zeta_{Mo}=0,45$) mais supérieure à celle des métaux cfc en général ($\zeta_{Cr}=0,27$). Ceci prouve que si

l'endommagement est peu visible dans le fer, on ne peut cependant pas conclure qu'il soit absent.

- En 1962, Mogford²⁶ et Eyre²⁷ irradient des lames minces de fer à une température de 333K, ceci à trois fluences différentes : $5 \cdot 10^{17}$ n/cm², $5 \cdot 10^{18}$ n/cm² et 10^{19} n/cm². Ils n'observent aucun changement de structure pour les deux premières fluences et notent la présence de petites taches noires pour la dernière. Celles-ci ont des tailles variant de 50 à 75 Å et sont attribuées à la présence d'amas de défauts ponctuels.

- Eyre et al.²⁸, puis Bryner²⁹ complètent ces observations, en confirmant que dans du fer α irradié aux neutrons (pour une fluence suffisamment importante) des amas de défauts ponctuels visibles au MET sont formés.

- Un aspect intéressant de l'irradiation sur du fer est l'influence de sa pureté sur le dommage d'irradiation neutronique. Ce point a été abordé par Robertson et al.³⁰ qui ont irradié des échantillons de fer de différentes puretés à 350K, avec des fluences inférieures à $4 \cdot 10^{19}$ n/cm². Après irradiation, ils n'observent de dommage que dans le matériau le plus pur. Après un recuit à 573K, le dommage n'est cependant visible que dans les matériaux les moins purs. D'après ces auteurs, les impuretés agiraient comme des sites de germination pour des amas de défauts ponctuels.

- Hautojärvi et al.³¹, en 1983, ont effectué des irradiations aux neutrons rapides à 77K ($E > 0,1$ MeV) avec une fluence de $4 \cdot 10^{16}$ n/cm² sur différents échantillons de fer purs dopés au carbone. Leurs travaux démontrent qu'une fraction de lacunes produites par les cascades de déplacements se trouve sous forme de petits amas, même si l'expérience est menée une température inférieure à celle de migration de la lacune. Les mesures réalisées par annihilation des positons indiquent la présence de bi ou tri-lacunes. Les auteurs rappellent alors qu'en 1966, les calculs de Beeler³² suggéraient que seules 35 % des lacunes induites sous irradiation étaient sous forme de mono-lacunes, le reste formant de petits agglomérats de 2 à 6 lacunes.

• Beaven et al.¹³ ont étudié en 1986 la nature et la distribution du dommage d'irradiation dans différents alliages et notamment dans du fer pur. L'irradiation neutronique a été effectuée avec deux fluences : $2 \cdot 10^{23}$ n/m² et $5 \cdot 10^{23}$ n/m² à 563K. Des observations par microscopie électronique ont révélé l'existence de boucles d'interstitiels mais celles-ci ne peuvent expliquer le signal de DNPA observé ; Beaven et al. l'attribuent aux microcavités dont ils mesurent la densité numérique, le diamètre moyen et et la fraction volumique (Tableau 2-2). La confirmation de la présence de microcavités a pu être faite aussi à l'aide du MET dans des échantillons irradiés à plus forte fluence, précisant ainsi à l'aide de la DNPA que la taille des microcavités augmente avec la fluence.

Tableau 2-2 : Densité numérique des microcavités (N_v), diamètre moyen (D_v), et fraction volumique (f_v), dans du fer pur irradié aux neutrons, d'après Beaven et al.¹³

Fluence (n/m ²)	Données de diffusion	N_v m ⁻³ · 10 ⁻²²	D_v (nm)	f_v (%)
$2 \cdot 10^{23}$	nucléaire	5,1	1,5	0,008
	magnétique	5,1	1,8	0,016
$5 \cdot 10^{23}$	nucléaire	4,8	1,8	0,015
	magnétique	5,3	2,0	0,023

• En 1990, la formation de défauts visibles à forte dose dans les cubiques centrés tels que le Fe, le Ni et l'Al est attribué par Shimura et al.³³, à un recouvrement direct de cascades de déplacements, augmentant ainsi la formation d'amas de défauts ponctuels.

• En 1997, l'utilisation de la technique de l'annihilation des positons par Hasegawa et al.²² a permis de montrer que des amas de défauts ponctuels de type lacunaire étaient formés à la suite d'une irradiation aux neutrons. Ils irradièrent du fer pur à $8 \cdot 10^{18}$ n/cm² et à 423K. La mesure a été quant à elle effectuée à température ambiante et ils notent un temps de vie τ_2 de 416,6 ps et une intensité I_2 de 70,5% caractéristiques de la présence d'amas de lacunes de tailles supérieures ou égales à 15 lacunes.

II.2.2. Aux protons

• En 1996, Shibamoto et al.³⁶ irradient du fer pur à une fluence de $3 \cdot 10^{17}$ H⁺/cm² à 353K, à l'aide de protons de 1 MeV. Des mesures d'annihilation sont alors

effectuées et ils notent un temps de vie de 310 à 360 ps, caractéristiques de la présence de microcavités contenant une dizaine de lacunes.

II.2.3. Aux ions

• Jenkins et al.³⁴ font une revue des précédents travaux d'irradiations aux ions et irradient eux-mêmes des échantillons de fer purs. Leurs observations par microscopie électronique sont les suivantes :

- Lorsque les échantillons sont auto-irradiés à l'aide d'ions Fe^+ aucun dommage n'est observé, à l'opposé d'autres métaux cfc et cc de masse atomique équivalente (Cu, Ni, Cr).
- Lorsque les échantillons sont irradiés avec des ions plus lourds (Kr^+ , Ge^+ , Xe^+ , W^+), l'endommagement est cette fois visible. Il s'agit de boucles de dislocations, toutes de type lacunaire.

Les résultats expérimentaux montrent qu'à la différence de l'irradiation électronique, le fer est significativement durcit d'environ 20 HV^{35,36}, après irradiation neutronique. Le durcissement observé est lié à la présence de défauts ponctuels mais leur nature exacte ainsi que leur tendance à s'agglomérer n'est pas encore connu.

II.3. Simulations numériques

En complément aux observations expérimentales, la simulation numérique s'avère devenir un outil efficace pour comprendre le dommage d'irradiation, en particulier les cascades de déplacements. Sans détailler les différentes techniques (voir chapitre 3), nous présentons ici de manière non exhaustive l'état des connaissances en la matière.

• Calder et al.³⁷, en 1993, ont, par Dynamique Moléculaire*, étudié la production de défauts dans du fer pur†. Ils utilisèrent des énergies de PKA allant jusqu'à 5

* voir partie B « METHODES » paragraphe B.I.2

† A noter que par simulation, il s'agit bien du fer pur à 100% sans impureté et sans défaut cristallin.

keV dans des monocristaux portés à des températures de 100K et 600K. Leurs observations sont les suivantes :

- La température initiale favorise les recombinaisons lacune - interstitiel, diminuant ainsi le nombre de paires de Frenkel résiduelles.
- La morphologie des cascades change à partir d'une énergie de PKA de 2 keV, au-dessus de laquelle ils observent un mouvement collectif des atomes. Au-dessous seules quelques collisions atomiques isolées sous forme de séquences de remplacements prédominent.
- L'identification d'une « vraie » région fondue au centre de la cascade de déplacements n'est pas observée, à l'inverse de ce qui a pu être calculé dans le cuivre.
- Les défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) semblent moins s'agglomérer que dans le cuivre, et l'effet de la température sur la création d'amas n'est pas évidente. Les lacunes en particulier semblent rester isolées pour la plupart et ne participent que très rarement à la formation d'amas de type lacunaire.

• Bacon³⁸ dans sa revue bibliographique sur l'étude par simulation numérique des cascades de déplacements dans les métaux (purs et certains alliages) fait les conclusions suivantes. Ils notent dans tous les cas, que la production de paires de Frenkel résiduelles est bien inférieure à l'estimation théorique jusqu'alors employée. Il propose alors une nouvelle formule prédictive en loi puissance :

$$N_{FP} = A(E_{PKA})^m \quad \text{eq. A-II-9}$$

où A et m dépendent du matériau.

L'agglomération des amas de défauts est dépendante elle aussi du matériau, et en particulier il note que pour le fer, les amas semblent être de taille inférieure et moins nombreux, comparés à ceux observés dans du cuivre, confirmant ainsi les remarques de Calder et al.³⁸

• Stoller³⁹ a, quant à lui, simulé des cascades de déplacements de 10 et 20 keV à 100K et 900K. Certaines d'entre-elles ont été prolongées jusqu'à 200 ps, ses conclusions sont les suivantes :

- Pour les cascades de 10 keV, il y a peu de recombinaisons lacune - interstitiel et pas d'effondrement d'amas d'interstitiels 3D en boucle (défaut planaire), entre 10 et 100 ps. Il a prolongé de même une simulation de 20 keV jusqu'à 200 ps et observe que les crowdions $\langle 111 \rangle$ sont les plus mobiles par rapport aux autres défauts.

- Les résultats des calculs effectués à 900K sont cohérents avec l'extrapolation des observations à plus basse température.
- A 20 keV il note l'apparition de sous-cascades bien distinctes.
- Le nombre de paires de Frenkel résiduelles à 10 keV et 20 keV correspond exactement à celui prévue théoriquement par la loi puissance de Bacon. Ceci n'est toutefois pas surprenant dans la mesure où le modèle de calcul (potentiel d'interaction et code) est identique.

• Gao et al.⁴⁰, ont étudié l'effet du recouvrement des cascades sur la production des défauts ponctuels. Ils ont pour cela simulé dans un même monocristal deux cascades (l'une après l'autre) en faisant varier leur énergie et la distance les séparant :

- Le nombre de défauts créés par deux cascades très éloignées (sans recouvrement) est légèrement supérieur au cas où il y a recouvrement.
- Lorsque les cascades ont des énergies très différentes (5 keV et 400 eV), les défauts produits par la plus petite sont totalement perdus lorsqu'il y a recouvrement total. Les auteurs ont aussi observé ce phénomène pour deux cascades d'énergie identique de 2 keV. Néanmoins, pour deux cascades de 5 keV, ils notent que le taux de perte atteint cette fois 25 %*.

• Vascon⁴¹ confirme une partie des résultats de simulation des précédents auteurs et met l'accent en particulier sur un certain nombre de points que nous résumons :

- Le rapport entre le nombre de remplacements et le nombre de paires de Frenkel est égal à 10 dans le fer α , comparé à la valeur de 100 dans le cuivre ou le nickel. Il souligne de plus que ce nombre de remplacements d'atomes présente un intérêt dans l'étude du comportement des alliages sous irradiation.
- Des amas lacunaires de petite taille (≤ 10 lacunes) sont pour la première fois observés.
- L'influence de la différence de masse entre constituants a aussi été abordé. Il note que lorsque les masses sont très différentes (masse deux fois plus ou moins élevée que celle des atomes de la matrice de fer), le nombre de remplacement est beaucoup plus élevé avec une très légère diminution du nombre de lacunes résiduelles.

* 100 % de taux de perte équivaut à aucune influence de l'une des deux cascades sur la production de défauts ponctuels résiduels.

- Un autre point soulevé par cet auteur est l'influence du potentiel d'interaction sur la production de défauts résiduels. En effet, il remarque qu'avec son modèle leur nombre peut être deux fois plus élevé pour des cascades à énergie élevée.

Les résultats de simulations indiquent que le nombre de paires de défauts résiduels semble être inférieur à celui prédit théoriquement. Il n'est pas observé, en général, d'amas de lacunes de taille importante.

III. ENDOMMAGEMENT SOUS IRRADIATION D'ALLIAGES FER-CUIVRE

L'identification du rôle du cuivre comme élément fragilisant a conduit à une série d'études expérimentales sur les alliages binaires fer-cuivre. Ces études, basées sur des traitements thermiques et des irradiations sous rayonnements divers, ont permis de montrer que le dommage se traduit principalement par un changement de la microstructure.

III.1. Irradiation électronique

Dès que le rôle du cuivre fut mis en évidence, les chercheurs se penchèrent sur des travaux classiques⁴² relatifs à la précipitation du cuivre dans le fer α , lors de vieillissements thermiques autour de 773K et pour des teneurs très supérieures ($\sim 1\%Cu$) à celles des aciers de cuves françaises ($\sim 0,1\%Cu$). La solubilité du cuivre dans le fer α étant très faible, les alliages contenant 0,1% de cuivre sont encore en sursaturation⁴³ à la température de fonctionnement du réacteur (563K), et on pensait qu'un phénomène analogue à la précipitation pouvait être mis en jeu sous irradiation. Dans la mesure où le coefficient de diffusion du soluté dépend des concentrations en défauts ponctuels, lesquelles augmentent sous irradiation, on s'attendait à ce que des précipités de cuivre purs se forment sous irradiation. Barbu et al.⁴⁴ eurent alors l'idée de mettre en oeuvre en 1992 des irradiations électroniques afin d'étudier la précipitation du cuivre sous irradiation. Ce type d'irradiation présente l'avantage de créer un dommage plus simple, sous forme de paires de Frenkel isolées, que celui occasionné par les neutrons (cascades de déplacements). Nous passons en revue dans ce paragraphe, un résumé des résultats expérimentaux disponibles, sur l'évolution

de la microstructure d'alliages Fe-Cu irradiés aux électrons. On distinguera les alliages fortement ($> 0,1\%$) et faiblement ($< 0,1\%$) sursaturés en cuivre.

III.1.1. Alliages fortement sursaturés en cuivre

a) Résultats expérimentaux

- Akamatsu et al.³⁵ irradièrent en 1995 des alliages fer-cuivre contenant 0,7 % de cuivre à l'aide d'électrons de 3 MeV à 563K. Ils observèrent alors à l'aide de la DNPA la formation de précipités riches en cuivre de 6 nm de diamètre. En parallèle, des mesures de dureté ont été effectuées et ces auteurs indiquent que celle-ci augmentent avec la fluence, pour atteindre une valeur asymptotique de 90 Hv vers $2 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$.

- Pareige⁵, en 1996, a irradié des alliages contenant 1,5 % pds de cuivre à 563K, à une fluence de $9 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ avec des électrons de 2,5 MeV. Sous l'effet de l'irradiation il observe une précipitation du cuivre sous la forme de particules sphériques. Le diamètre de ces particules est de 2 nm. La teneur en cuivre au cœur du précipité est de $95 \pm 5 \text{ at}\%$. La Figure 2-4 montre un exemple de précipitation de cuivre dans un fer-cuivre contenant 1,5 % Cu en poids après une irradiation électronique.

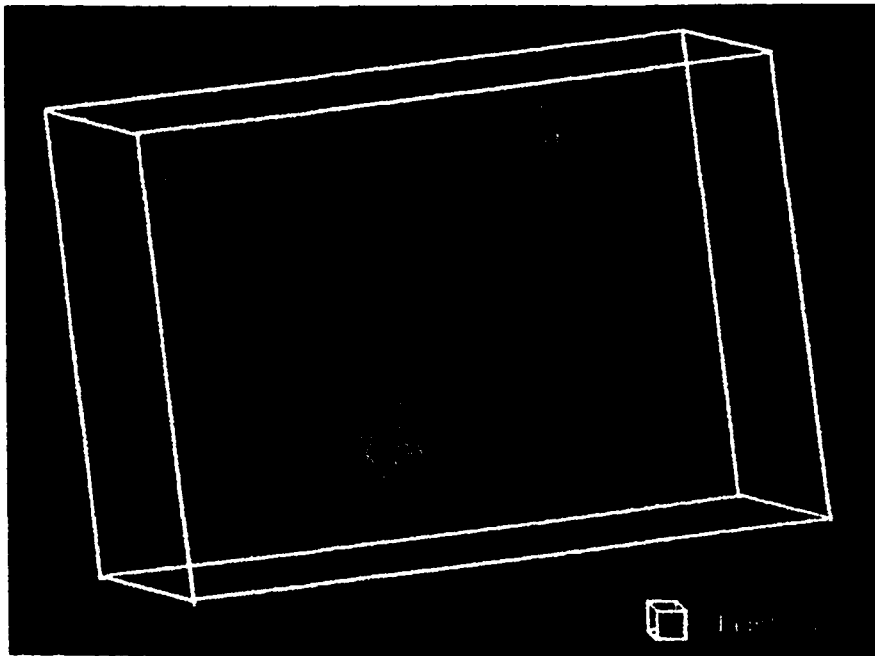


Figure 2-4: Visualisation d'un précipité riche en cuivre après une irradiation électronique dans un alliage Fe-1,5%Cu. Les atomes de cuivre sont représentés en rouge. Résultat obtenu à l'aide de la Sonde Atomique Tomographique (Université de Rouen).

- Mathon et al.⁴⁵, ont irradié des échantillons de fer-cuivre contenant 0,30 et 1,34 at % Cu entre 448K et 633K avec des électrons de 2,5 MeV, pour une dose de $3,1 \cdot 10^{19}$ e/cm². Les techniques utilisées sont la résistivité électrique in-situ et la DNPA. Les auteurs notent trois points :

- 1) Le mécanisme de précipitation du cuivre est identique à celui d'un vieillissement thermique, sans observation de temps d'incubation.
- 2) La cinétique de précipitation augmente avec la température (approximativement en racine carrée du flux), et décroît avec la densité de dislocation.
- 3) La limite de solubilité du cuivre dans le fer à 573K est de 0,09 at. % Cu.

b) Résultat de simulation

- Soisson et al.⁴⁶, ont étudié par simulation numérique la précipitation du cuivre dans du fer. Ils ont pour cela construit un alliage Fe-1,34%at. Cu contenant une seule lacune, qui est seule à migrer. La démixtion de la solution solide est observée (Figure 2-5) et ils notent que le degré d'avancement de la précipitation est bien ajustée par une loi de type Johnson Mehl Avrani (JMA)⁴⁷.

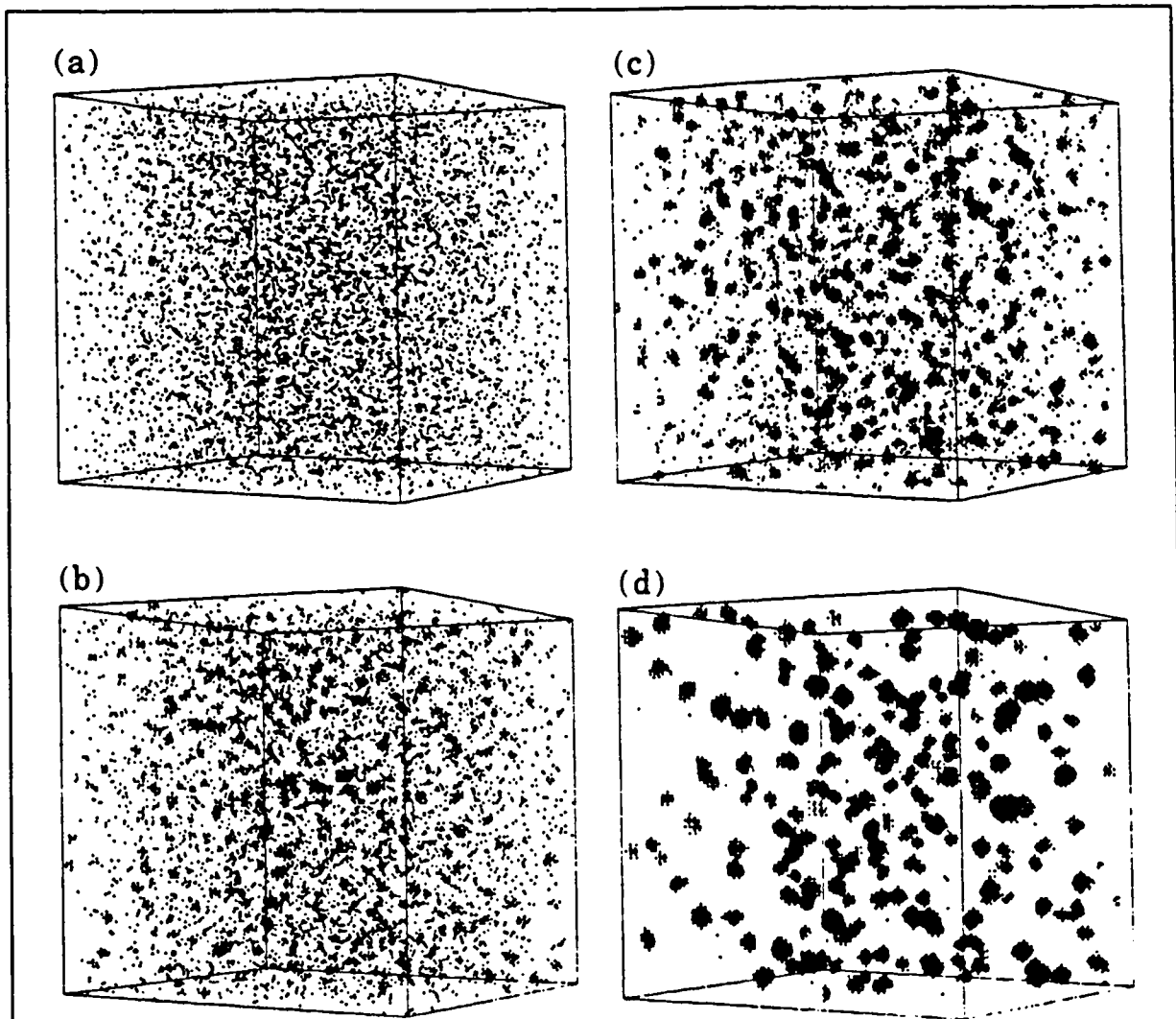


Figure 2-5 : Mise en évidence de la précipitation du cuivre par diffusion lacunaire dans un alliage Fe-1,34%at. Cu à l'aide de la simulation numérique, d'après Soisson et al.

L'irradiation aux électrons permet d'injecter dans le matériau des défauts ponctuels isolés. Lorsque le milieu est fortement sursaturé en cuivre, on observe la formation de particules sphériques très riches en cuivre ^{48,49,50}.

III.1.2. Alliages faiblement sursaturés en cuivre

a) Résultats expérimentaux

• Akamatsu et al. et Mathon et al. ont irradié des échantillons contenant environ 0,1%Cu. Ces auteurs n'observent aucun changement microstructural lié à la précipitation du cuivre.

- Miloudi⁶ a irradié de même un échantillon Fe-0,1%Cu à une fluence de $5 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Une étude menée à la sonde atomique ne révèle aucune précipitation du cuivre : la teneur initiale en soluté est conservée.

- Li et al. ont observé (par Annihilation des Positons) un défaut stable qui n'apparaît pas dans le fer pur : un complexe cuivre - lacunes (de 4 à 6 lacunes).

Pour des teneurs en cuivre de l'ordre de celles des cuves françaises (~0,1%Cu), il a été observé que les irradiations électroniques ne permettaient pas de faire précipiter le cuivre. Tous les atomes de cuivre restent en solution solide homogène. Par contre, on observe l'apparition d'un défaut particulier dû à la présence du cuivre⁴⁴ : le complexe cuivre-lacune(s). La simulation numérique n'apporte aucune information supplémentaire.

III.2. Irradiation aux neutrons, aux protons et aux ions

Les neutrons, les protons et les ions peuvent créer des bouleversements plus importants que les électrons, sous forme de cascades de déplacements. L'étude expérimentale d'alliage fer-cuivre ainsi irradiés a permis de rendre compte de l'influence des cascades de déplacements sur la précipitation du cuivre.

III.2.1. Alliages fortement sursaturés en cuivre

a) Résultats expérimentaux

- Beaven et al.¹³ irradièrent aux neutrons plusieurs alliages fer-cuivre de différentes teneurs : 0,86 - 0,64 - 0,21 et 0,16 %at. Cu. Ces échantillons furent analysés par DNPA et ils observèrent que pour les fluences les plus basses ($1,7-1,8 \cdot 10^{23} \text{ n/m}^2$), la précipitation du cuivre est largement achevée dans tous les alliages, avec une densité numérique ($\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$) indépendante de la concentration initiale du cuivre. Le diamètre des particules est quant à lui fortement dépendant de la teneur en cuivre.

• Akamatsu, après avoir irradié aux neutrons, des alliages de différentes teneurs Fe-Cu(0,4-0,7-1,4 %Cu), note qu'il se forme des défauts d'autant plus gros que la teneur en cuivre initiale est élevée, confirmant ainsi l'observation de Beaven et al. Elle ajoute de plus que ces objets ne sont pas constitués de cuivre pur, mais de cuivre, de fer et de lacunes. La teneur en cuivre dans ces précipités étant d'autant plus importante que la teneur en cuivre de l'alliage est élevée. Quant à leur taille, elle n'évolue pas en fonction de leur fluence.

• Pareige, dans sa thèse⁵, a irradié aux neutrons un alliage modèle contenant 1,4%pds Cu. Il observe la présence de très petites particules riches en cuivre qui diffèrent de celles observées après irradiation électronique. Il note dans un premier temps une différence sur leur morphologie, observant en effet que ces particules ne sont pas sphériques, se rapprochant plutôt à des 'lentilles' ou bien encore à des 'ballons de rugby'. Leur dimension varie quant à elle de 1 à 4 nm. Puis, l'étude des profils de composition révèle qu'une partie (55%) des précipités de cuivre sont riches en cuivre au cœur (~80%at), et qu'il existe 40% de particules dont la teneur n'excède pas 65%at. On illustre par un exemple ses observations sur la Figure 2-6.

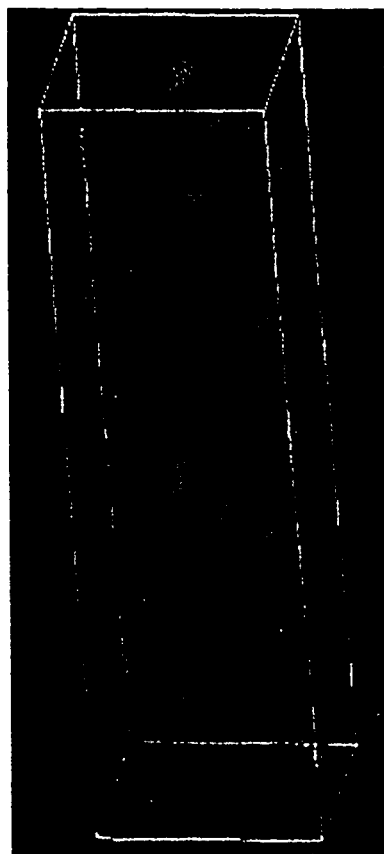


Figure 2-6 : Image d'un alliage Fe 1,4%pds Cu (en rouge) irradié aux neutrons, d'après Pareige. Investigation à la sonde atomique tomographique.

• Hasegawa ⁵¹ a rapporté également que la teneur en cuivre du matériau jouait un rôle sur la formation des microcavités ou boucles de dislocations de type lacunaire. Ces auteurs montrent en effet à l'aide de la technique d'Annihilation des Positons (AP, voir annexe A) que plus la concentration en cuivre augmente, plus la taille des amas de lacunes diminue (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Evolution du temps de vie des positons en fonction de la teneur en cuivre après irradiation aux neutrons d'après Hasegawa et al⁴⁷

Alliage	Temps de vie (ps)
Fer pur	417
Fe-0,3%Cu	281
Fe-1%Cu	259

b) Résultats de simulation

Calder et al.⁵², ont simulé des cascades de déplacements dans du Fe-1%at Cu avec des PKA de 5 keV. Ils n'observent pas une réelle précipitation du cuivre même si deux atomes de cuivre se sont rapprochés dans leur simulation. Ils observent par contre la présence d'un certain nombre de complexes cuivre - lacune(s), formés par un cuivre en substitution lié à une ou deux lacunes (Figure 2-7).

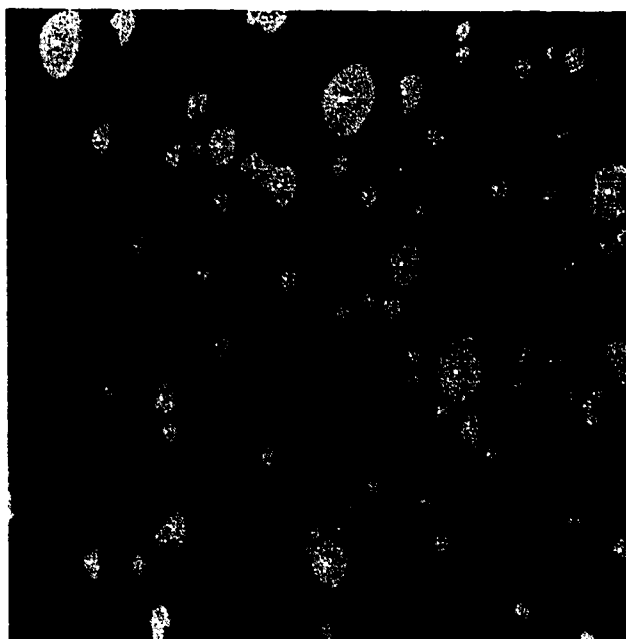


Figure 2-7 : Etat final (à $t=14$ ps) d'une cascade de 5 keV à 100 K, dans une solution de Fe-1%at. Cu, d'après Calder et al.⁵² Image récupérée sur ⁵³. Orange : atome de cuivre ; bleu : lacune de cuivre ; rouge : lacune de fer ; vert : atome de fer déplacé.

Tout comme pour l'irradiation électronique, on observe par irradiation neutronique, une démixtion de la solution solide, ceci sous forme de précipités riches en cuivre. Par contre leur teneur en cuivre est moins élevée. La taille de ces précipités augmente avec la teneur initiale en cuivre du matériau mais n'évolue pas avec la fluence. Toujours en comparaison avec l'irradiation aux électrons, il est noté une morphologie des particules différente, celles-ci présentant une forme ellipsoïdale. La simulation numérique n'apporte pour l'heure que peu d'informations.

III.2.2. Alliages faiblement sursaturés en cuivre

- Akamatsu et al.³⁵ ont irradié deux alliages fer-cuivre contenant 0,1 et 0,7 %Cu à une fluence de $5,5 \cdot 10^{19}$ n.cm⁻². Ils observent par DNPA, que des amas riches en cuivre apparaissent à l'issue de l'irradiation. Sur le Tableau 2-4 on peut voir que leur diamètre ne semble pas varier de manière importante entre les deux concentrations. La teneur en cuivre de ces objets est quant à elle assez faible par rapport à celle observée après irradiation électronique. Ces auteurs remarquent que pour la faible teneur en cuivre (0,1%) l'irradiation neutronique permet de faire précipiter le cuivre alors que l'irradiation électronique ne le peut pas.

Tableau 2-4 : Principales caractéristiques d'amas d'atomes formés après une irradiation électronique et neutronique, d'après Akamatsu et al.³⁵.

	Irradiation à 290°C	Amas riches en cuivre	Diamètre (nm)	Teneur en cuivre dans les amas (at%)
Fe-0,1%Cu	électron	non	-	-
	neutron	oui	2-3	35
Fe-0,7%Cu	électron	oui	6	20-60
	neutron	oui	3	15-30

- Pareige confirme la teneur en cuivre observée dans l'alliage Fe-0,1%at. Cu par Akamatsu et al. et apporte une précision supplémentaire en utilisant la sonde atomique en visualisant l'ensemble des atomes de cuivres contenus dans un petit élément de

volume ($3 \times 2,5 \times 5 \text{ nm}^3$). Cette nouvelle observation permet ainsi de d'identifier l'objet en 'atmosphère diffuse' d'atomes de cuivre. De plus cette technique permet de mesurer la teneur résiduelle en cuivre dans la matrice : $0,03 \pm 0,01 \text{ \%at}$ mais ne peut pas donner d'information sur les lacunes. la Figure 2-8 montre ce regroupement d'atomes de cuivre qui a pour dimension 2 à 3 nm.

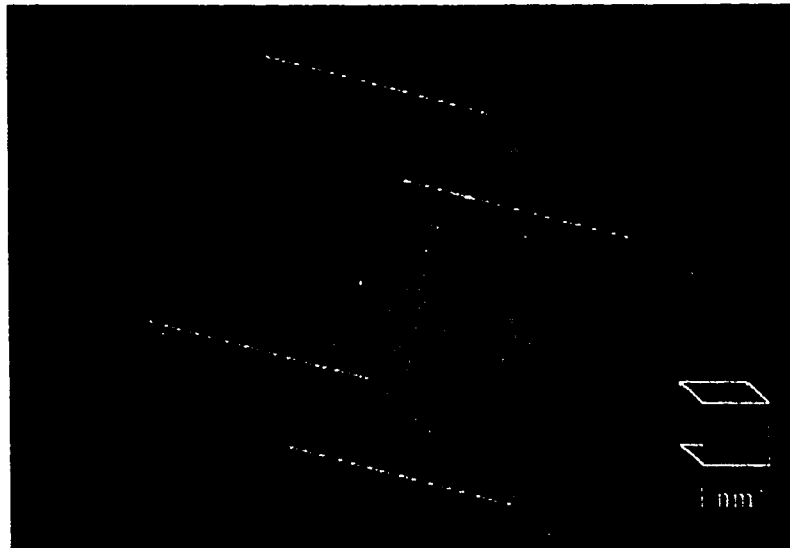


Figure 2-8 : Analyse à la Sonde Atomique Tomographique d'un échantillon de Fer-Cuivre 0,1%. Seuls sont représentés en rouge les atomes de cuivre (Université de Rouen).

- Welzel et al. ⁵⁴ ont aussi observé cette atmosphère après un bombardement aux ions Fe^+ de 300 keV d'un échantillon de Fe-0,1%Cu. En effet en utilisant toujours la sonde atomique, ils observent une atmosphère riche en cuivre, de taille plus petite (8 à 16 atomes de cuivre). Les conditions d'irradiation dans ce cas précis ont été choisies afin que l'aspect diffusionnel ne rentre pas en ligne de compte sur la formation des amas de cuivre (irradiation à 300K pendant 10 s). L'irradiation électronique ne formant pas d'atmosphère riche en cuivre pour ces teneurs, il est maintenant clair, d'un point de vue expérimental, que la cascade de déplacements joue un rôle bien spécifique sur la formation de ces objets.

- Miloudi et al. font l'hypothèse que ces amas diffus sont formés au sein même des cascades, et que de plus ils contiennent une proportion non négligeable de lacunes. Leur présence est vraisemblablement à l'origine de la fragilisation observée.

Contrairement à l'irradiation électronique, on observe une démixtion de la solution solide dans les alliages faiblement sursaturés, avec apparition d'atmosphères riches en cuivre. Ces amas, loin de ressembler à un précipité de cuivre pur, se caractérisent par un aspect diffus.

III.3. Les recuits de restauration

Le recuit d'un matériau irradié a pour principal objectif de redonner à ce dernier les propriétés mécaniques pour lesquelles il a été élaboré. De nombreuses études^{55,56} ont été menées dans ce sens dans des échantillons de compositions proches de celles des aciers de cuve. Dans les matériaux modèles tels que les alliages fer-cuivre il n'existe pour l'heure que peu d'information :

- **Irradiation électronique dans du Fe-Cu 0,2%⁵⁵ :**

Des mesures de dureté ont été effectuées au cours d'un recuit de restauration isotherme. On note que la dureté évolue peu. De plus la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles montre la coalescence des précipités d'atomes de cuivre. La restauration des propriétés mécaniques n'intervient qu'au delà de 853K, il s'agirait d'une restauration par dissolution des précipités.

- **Irradiation aux protons dans des alliages Fe-(0 ; 0,3%)Cu⁵⁷⁻⁵⁸ :**

Dans le cas du fer pur les mesures d'Annihilation de Positons montrent que les amas de lacunes formés après les cascades de déplacements grossissent jusqu'à une température de 673K. Dans le cas d'alliages Fe-0,3%Cu, les auteurs observent une augmentation du temps de vie jusqu'à environ 523K, une décroissance entre 573K et 623K puis une nouvelle augmentation. En parallèle les mesures de dureté indiquent un pic uniquement à 623K. Ces différentes évolutions sont données sur les Figure 2-9 et Figure 2-10.

Les amas de lacunes formés dans l'alliage Fe-0,3%Cu sont toujours plus petits que ceux qui apparaissent dans le fer pur. On note dans le cas du fer pur un durcissement maximum pour des amas de 10 à 12 lacunes environ. Durant le recuit la taille de ces amas augmente et on constate en parallèle la dureté qui diminue. Pour l'alliage Fe-0,3%Cu, la taille moyenne des amas de lacunes augmente alors que la dureté reste constante,

entre 300K et 550K. Une chute brutale de la taille des amas entraîne une augmentation de la dureté.

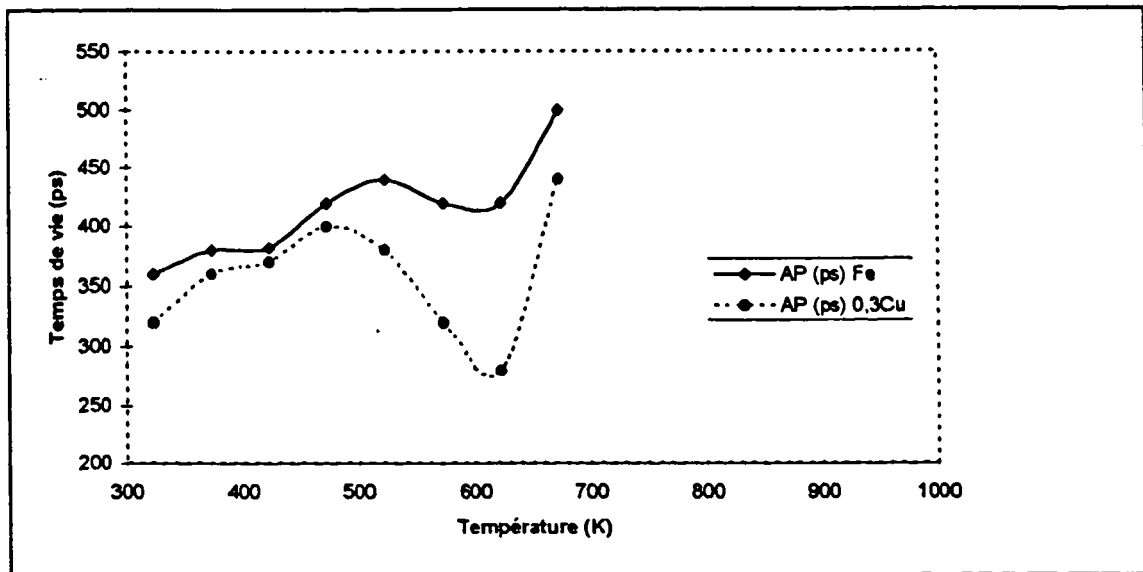


Figure 2-9: Mesures du temps de vie des positons pendant un recuit isochrone pour le fer pur et l'alliage Fe-0,3%Cu.

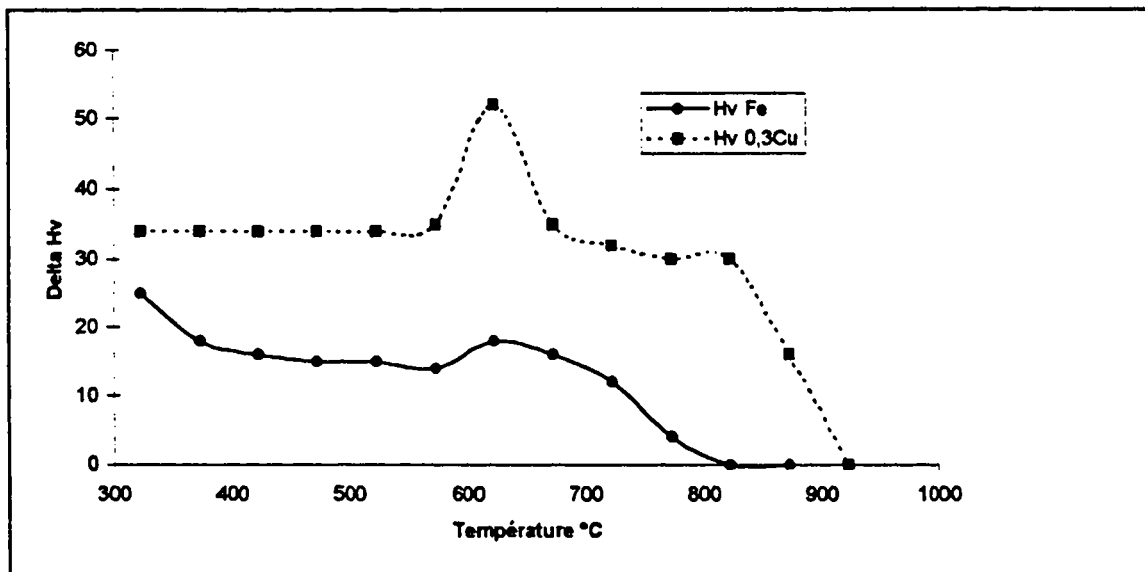


Figure 2-10 : Mesures de dureté pendant un recuit isochrone pour le fer pur et l'alliage Fe-0,3%Cu.

Il est difficile de donner une interprétation unique sur l'origine ou la disparition du durcissement d'après ces résultats. En effet il existe différentes composantes de durcissement : celle liée aux amas de défauts ponctuels, celle liée aux atomes de cuivre (en solution ou en amas) ... Toutefois il en ressort que le cuivre est d'une part une barrière à la formation de grosses microcavités et d'autre part un élément fortement durcissant jusqu'à des

températures pouvant atteindre 873K. Dès 923K, on observe une totale restauration quel que soit le matériau (fer ou fer-cuivre). A cette température, on suppose⁵⁵ qu'il y a redissolution des précipités.

III.4. Bilan et synthèse

III.4.1. Irradiation aux électrons

L'ensemble des résultats expérimentaux disponibles montre que sous irradiation électronique la précipitation du cuivre est accélérée. Cependant, lorsque la teneur en cuivre est de l'ordre de 0,1%, il n'a pas été possible d'observer la démixtion de la solution solide. Il est constaté toutefois un durcissement de la matrice. Aucune présence de précipité de cuivre n'ayant été observée, on suppose alors qu'un autre type de défaut est apparu, probablement un complexe cuivre-lacunes.

III.4.2. Irradiations aux neutrons et aux ions

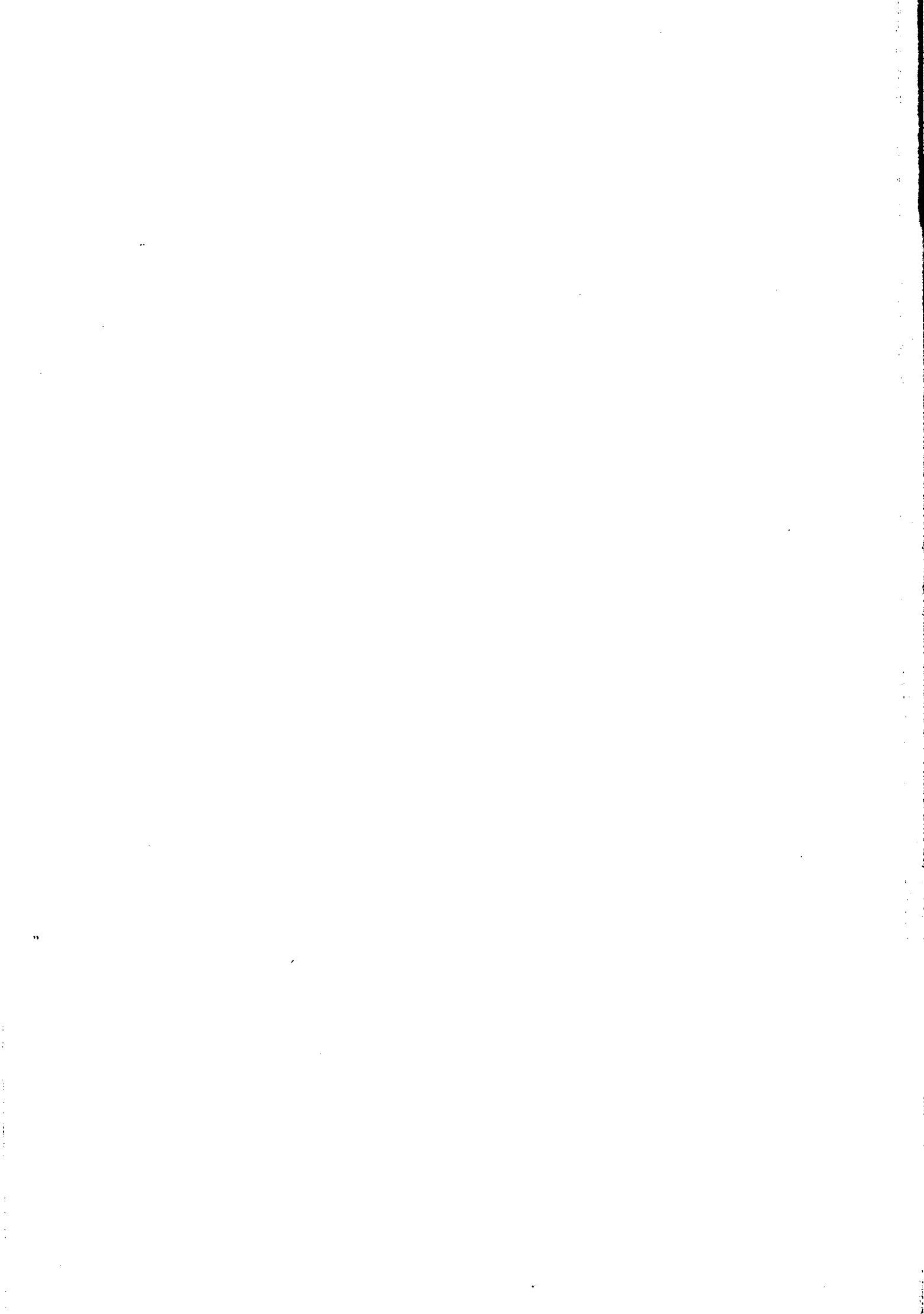
L'irradiation aux neutrons et aux ions caractérisée par la formation de cascades de déplacements qu'elle provoque dans le matériau, permet une démixtion de la solution solide même aux faibles teneurs en cuivre (0,1%), contrairement à l'irradiation électronique. Nous retirons de la littérature les informations suivantes :

⇒ lorsque la teneur en cuivre est supérieure à 0,1% des précipités riches en cuivre se forment.

⇒ lorsque la teneur en cuivre est inférieure à 0,1% des objets riches en cuivre sont observés.

Il s'agit d'un regroupement d'atomes de cuivres, qui est loin de ressembler à un précipité de cuivre pur.

Le mécanisme de formation de ces atmosphères qui apparaissent sous irradiation aux neutrons ou aux ions semble être totalement différent du mécanisme classique de précipitation que l'on observe sous irradiation électronique.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2

- ¹ METALS, reference book, Colin J. Smithells, London Bitterworths (1967).
- ² Swalin R.A., « Thermodynamics of solids », John Wiley Publishers, New York (1962).
- ³ Salje G., Feller-Kniepmeier, J. Appl. Phys., **48**, p1833 (1977).
- ⁴ Rapport IRSID
- ⁵ P. Pareige, Thèse de Doctorat « Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques FeCu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires », Université de Rouen (1994).
- ⁶ Miloudi S., Thèse de doctorat (1997).
- ⁷ A.F. Calder, D.J. Bacon, W.J. Phytian and C.A. English, Mat. Science. Forum, **97-99**, (1992), 183
- ⁸ I.M. Robertson, J.S. Vetrano, M.A. Kink and M.L. Jenkins, Phil. Mag. **A63** (1991) 299.
- ⁹ C.A. English, Rad. Eff. Def. Solids **113** (1990) 15.
- ¹⁰ M.A. Kink, I.M. Robertson, M.L. Jenkins, C.A. English, T.J. Black and J.S. Vetrano, JNM **149** (1987) 21
- ¹¹ J.S. Vetrano, M.W. Bench, I.M. Robertson and M.A. Kink, Metall. Trans. **20A**(1989) 2673
- ¹² H. Matsui, O. Yoshinari, JNM, **141-143**(1986) 851-854
- ¹³ P.A. Beaven, F. Frisius, R. Kampmann, R. Wagner, p400, **111**, 1986,.
- ¹⁴ Thèse Li
- ¹⁵ Thèse M. Akamatsu-Jousset, Orsay No d'ordre : 3028
- ¹⁶ M. Akamatsu, X. Li, P. Moser and J.C. Van Duysen, Ann. Chim. France, **18**, 287 (1993)
- ¹⁷ G.H. Dai, X.H. Li, P. Moser, G. Moya and J.C. Van Duysen, « ACTA Physica Polonica A, Vol. **83**, 3(1993) 277.
- ¹⁸ H.E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger and J. Diehl, « Vacancy formation in iron investigation by positron annihilation in thermal equilibrium », Scripta METALLURGICA Vol. **11**, pp. 803-809, 1977.
- ¹⁹ P. Hautojärvi, T. Judin, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, « Annealing of vacancies in electron-irradiated α -Iron », Solid State Communications, Vol. **29**, pp. 855-858., Pergamon Press Ltd. 1979.
- ²⁰ A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johanson, and J. Yli-Kaupilla, P. Moser, « Vacancies and Carbon impurities in α -iron : Electron irradiation », Phys. Rev. B, Vol **25**, Nb 2, 15 January 1982.

- ²¹ Eiichi Kuramoto, Hironobu Abe, Minoru Takenaka, Fuminobu Hori, Yasushi Kamimura, Manabu Kimura, Koichiro Ueno, « Positron annihilation lifetime study of irradiated and deformed Fe and Ni », JNM, 239, (1996) 54-60.
- ²² Masayuki Hasegawa, Tabata Makoto and Sadae Yamayuchi, ASTM 1996.
- ²³ J. Silcox, P.B. Hirsch, Phil. Mag. 4(1959) 1356.
- ²⁴ M.J. Makin, A.J. Whapham, A.J. et F.J. Minter, Phil. Mag. 7(1962) 285.
- ²⁵ M.A. Kirk, L.R. Greenwood, J. Nucl. Mater. 80 (1979) 159.
- ²⁶ I.L. Mogford, Atomic Energy Res. Est. R 4171 (1962)
- ²⁷ B.L. Eyre, Phil. Mag. 7(1962), 1609-1613, 2107-2113.
- ²⁸ B.L. Eyre, A.F. Barlett, Phil. Mag. 12(1965) 261.
- ²⁹ J.S. Bryner, Acta metall. 14(1966) 323.
- ³⁰ J.M. Robertson, M.L Jenkins, C.A. English, J. Nucl. Mat. 108-109 (1982).
- ³¹ P. Hautojärvi, L. Pöllänen, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, J. Nucl. Material. 114 (1983) 250-259.
- ³² J.R. Beeler Jr, Phys. Rev. 150 (1966) 470.
- ³³ Y. Shimura, H. Fukushima, M.W. Guinan, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 625-632.
- ³⁴ M.L. Jenkins, C.A. English, B.L. Eyre, Phil. Mag. A vol 38 n° 1 (1978), 97-114.
- ³⁵ M. Akamatsu, J.C. Van Duysen, P. Pareige, P. Auger, « Expérimental evidence of several contributions to the radiation damage in ferritic alloys », Effects of Radiation on materials : 17th International Symposium, ASTM STP, American Society for Testing Materials, 1995.
- ³⁶ H. Shibamoto, K. Koyama, H. Yuya, M. Hasegawa, A. Kimura, H. Matsui, and S. Yamaguchi, « Effects of proton irradiation on positron annihilation and micro-vickers hardness of Fe-C-Cu Model alloys », Effects of Radiation on Materials: : 17th International Symposium, ASTM STP 1270, David S. Gelles, Randy K. Nanstad, Arvind S. Kumar, and Edward A. Little, Eds., American Society for Testing Materials, 1996.
- ³⁷ A.F. Calder and D.J. Bacon, « A molecular dynamics study of displacement cascades in α -iron », Jour. of Nuc. Mater. 207(1993) 25-45.
- ³⁸ Bacon, école d'été d'Oléron.
- ³⁹ R.E. Stoller, « Recent Results of Molecular Dynamics Cascade Simulations : Implications for Embrittlement Modeling », IGRDM, Prague, Czech Republic, 10-15 September 1995.
- ⁴⁰ F. Gao, D.J. Bacon, A.F. Calder, P.E.J. Flewitt, T.A. Lewis, « Computer Simulation study of cascade overlap effects in α -iron », JNM 230(1996) 47-56.

-
- ⁴¹ R. Vascon, Thèse de Doctorat « Cascades de déplacements atomiques dans le fer α , simulation par dynamique moléculaire ».
- ⁴² Hombogen E., Glenn R.C., « A metallographic study of precipitation of copper from alpha iron », Trans. met. Soc. AIME, Vol. 218, pp.1064-1070, 1960.
- ⁴³ Little E.A., « Factors controlling the irradiation embrittlement response of low alloy pressure vessel steels », Dimensional stability and mechanical behaviour of irradiated metals and alloys, pp. 141-150, British Nuclear Energy Society, Londres, 1984.
- ⁴⁴ Barbu A., LE T.N., Lorenzelli N., Maury F., De Novion C.H., « Electron irradiation effects on Cu precipitation in iron-based dilute alloys », Materials Science Forum Vol.97-99, pp.351-358, 1992.
- ⁴⁵ M.H Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, « Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys », JNM 245(1997) 224-237.
- ⁴⁶ F. Soisson, A. Barbu and G. Martin, « Monte Carlo simulations of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation », Acet Met, vol. 44, No. 9, pp 3789-3800 (1996).
- ⁴⁷ J.W. Christian, « The theory of Transformations in Metals and Alloys. » p.525. Pergamon Press. Oxford (1975).
- ⁴⁸ Thèse de Marie-Hélène Mathon, « Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans les alliages ferritiques dilués », 1995, DTA, Rapport CEA-R-5701
- ⁴⁹ Thèse de Marielle Akamatsu-Jousset, « Evolution de la microstructure d'alliages ferritiques sous irradiation », 1994, Univ. Orsay, N° d'ordre 3028.
- ⁵⁰ Thèse de Philippe Pareige, « Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques Fe-Cu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires », 1996, Rapport final du CERD RNE 232, HT-41/96/014/A
- ⁵¹ Hasegawa, communication privée.
- ⁵² A.F. Calder and D.J. Bacon « MD simulation of point defects produced by cascades in Fe-Cu », IGRDM, Prague, Czech Republic, 10-15 September 1995.
- ⁵³ Université de Liverpool, Radiation Damage Group : <http://rdg.mat.liv.ac.uk/cg/rand1.html>
- ⁵⁴ S. Welzel, P. Pareige, P. Auger, « Clustering effects under irradiation in Fe-0,1%Cu alloy : an atomic scale investigation with the tomographic atom probe », IGRDM (1997), Japon
- ⁵⁵ Thèse de Salem Miloudi, « Etudes des mécanismes de fragilisation des aciers de cuve REP sous irradiation et recuits de restauration », Note EDF HT-T41 à paraître
- ⁵⁶ R.G. Lott, T.R. Mager, R.P. Shogan, S.E. Yaniochka, « Annealing and reirradiation response of irradiated pressure vessels steels », ASTM-STP 909 (1986) p.242.

⁵⁷ E. Mader, G.E. Lucas, and R. Odette, « The effects of metallurgical and irradiation variables on the postirradiation annealing kinetics of pressure vessel steels », ASTM STP1125, Stoller R.E., Kumar A.S. and Gelles D.S., Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 131 (1992).

⁵⁸ H. Shibamoto et al., K. Koyama, H. Yuya, M. Hasegawa, A. Kimura, H. Matsui, and Sadae Yamaguchi, « Effects of proton irradiation on positron annihilation and micro-hardness of Fe-Cu model alloys », Effects of radiation on Materials : 17th International Symposium, ASTM STP 1270 (1996).

ETUDE PAR SIMULATION NUMERIQUE
DU DOMMAGE D'IRRADIATION DANS LES ALLIAGES FER-CUIVRE

I. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

I.1. Principe

La Dynamique Moléculaire est une méthode permet de simuler l'état d'un système en suivant au cours du temps le mouvement de chacun de ses atomes. A la base il s'agit de reproduire les vibration thermiques des atomes de manière classique à l'aide de l'équation de Newton. Les données d'entrées sont : un réseau d'atomes, des potentiels interatomiques et une distribution des vitesses. A l'instant t , on résout simultanément pour le système de N particules les équations classiques du mouvement $(\vec{f}_i = m_i \vec{\ddot{r}}_i)$, où $\vec{\ddot{r}}_i$ est la dérivée seconde par rapport au temps du vecteur position de la $i^{\text{ème}}$ particule, m_i sa masse, \vec{f}_i la force qui agit sur la particule. A partir de ces calculs l'ordinateur prédit pour toutes les particules leurs nouvelles positions à l'instant $t + \Delta t$, leurs nouvelles vitesses et les nouvelles forces. Δt est appelé le pas de temps ($\sim 10^{-17}$ - 10^{-15} s). La force ne dépend que de la position des atomes sur le réseau et est donnée par la dérivée d'espace de l'énergie potentielle : le mouvement des atomes est déterminé par les conditions initiales.

I.2. Les algorithmes prédicteur-correcteurs

En Dynamique Moléculaire, le suivi du mouvement de chaque atome (position, vitesse, accélération) est assujéti, à chaque pas de temps, à la résolution de l'équation de Newton $(\vec{f} = m\vec{\gamma})$ c'est à dire d'un ensemble d'équations différentielles du second ordre :

$$m\ddot{x}(t) = f(x) \qquad \text{eq. 3-1}$$

où $\ddot{x}(t)$ est la dérivée seconde de $x(t)$ par rapport au temps. Les méthodes d'intégration les plus utilisées en Dynamique Moléculaire sont les algorithmes de Verlet et les prédicteurs-correcteurs de type Gear qui sont ceux utilisés dans notre programme.

Le principe d'un algorithme prédicteur-correcteur consiste, connaissant $x(t)$, à prédire à l'instant $t + \delta t$, la valeur de $x(t + \delta t)$. Puis en utilisant la valeur de $f(x(t + \delta t))$, à corriger le $x(t + \delta t)$ prédit.

Utilisons la représentation de Nordsieck¹ de cet algorithme :

$$\bar{r}_i = \left\{ \bar{r}, \bar{r}' \delta t, \frac{1}{2} \bar{r}'' \delta t^2, \frac{1}{6} \bar{r}''' \delta t^3, \frac{1}{24} \bar{r}^{(4)} \delta t^4, \dots \right\} \quad \text{eq. 3-2}$$

A l'étape de prédiction on a la relation :

$$\bar{r}_i^p(t + \delta t) = [A] \bar{r}_i(t) \quad \text{eq. 3-3}$$

où $[A]$ est une matrice définie par les coefficients du développement de Taylor à l'ordre désiré de chacun des éléments de \bar{r}_i .

Ces valeurs sont utilisées pour calculer les forces $f(\bar{r}_i^p(t + \delta t))$.

La correction à apporter pour vérifier l'équation (eq. 1-3) est alors :

$$\phi = \frac{1}{2} \left[\frac{f(\bar{r}_i^p(t + \delta t))}{m} - \bar{r}_i^{p''}(t + \delta t) \right] \delta t^2 \quad \text{eq. 3-4}$$

Les valeurs corrigées des coordonnées et de leurs dérivées sont :

$$\bar{r}_i(t + \delta t) = \bar{r}_i^p(t + \delta t) + [B] \phi \quad \text{eq. 3-5}$$

où $[B]$ est une matrice permettant une bonne stabilité de l'algorithme sans dégradation de la précision pendant un grand nombre de pas d'intégration. Elle n'est pas unique, mais il faut nécessairement que le coefficient correctif appliqué à la dérivée seconde de \bar{r}_i soit 1 pour la mise à jour de cette dérivée.

Dans notre cas, nous utilisons un algorithme d'ordre 5 où $[A]$ et $[B]$ s'écrivent :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \frac{3}{16} \text{ ou } \frac{3}{20} \\ \frac{251}{360} \\ 1 \\ \frac{11}{18} \\ \frac{1}{6} \\ \frac{1}{60} \end{bmatrix} \quad \text{eq. 3-6}$$

I.3. Tirage aléatoire des vitesses

Au départ d'une simulation de Dynamique Moléculaire, on choisit des vitesses initiales qui satisfont trois critères :

- La distribution des vecteurs vitesses est une gaussienne de type Maxwell-Boltzman.

- La vitesse moyenne est nulle afin d'éviter toute dérive :

$$\sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0} \quad \text{eq. 3-7}$$

- L'énergie cinétique moyenne correspond à la température :

$$3 N k_B T = \sum_{i=1}^N m_i |\vec{v}_i|^2 \quad \text{eq. 3-8}$$

où N est le nombre de particules, k_B la constante de Boltzmann, m_i et \vec{v}_i la masse et la vitesse de la particule i . Cette expression est exacte dans le cadre de l'approximation harmonique, comme le prédit le théorème de l'équipartition de l'énergie².

I.4. Le calcul des forces

La force qui s'exerce sur l'atome i s'écrit en prenant le gradient de l'énergie potentielle E_p :

$$\vec{f}_p = -\frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}_i} = -\sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial E_p^i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial E_p^j}{\partial r_{ij}} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = \sum_{j \neq i}^N f_{ij} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad \text{eq. 3-9}$$

où r_{ij} est la distance séparant les atomes i et j , $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$.

Pour un potentiel à N-corps (comme ceux utilisés dans nos simulations cf § 2.2) l'énergie potentielle totale d'un système de N atomes s'écrit :

$$E_p = \sum_i^N (E_R^i + E_B^i) \quad \text{eq. 3-10}$$

$$\text{où } \begin{cases} E_R^i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \\ E_B^i = F[\rho_i] \text{ avec } \rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}) \end{cases} \quad \text{eq. 3-11}$$

" ϕ et f sont des fonctions de paires, ce qui n'est pas le cas de la fonction F .

Pour la partie *potentiel de paire*, sa contribution à la force s'écrit :

$$\vec{f}_i^R = -\sum_{j \neq i}^N \frac{\partial E_R^{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = -\phi'(r_{ij}) \quad \text{eq. 3-12}$$

Pour la partie à N-corps, f étant de paire,

$$\begin{cases} \frac{\partial E_B^i}{\partial r_{ij}} = F[\rho_i] \frac{\partial \rho_i}{\partial r_{ij}} = F[\rho_i] f'(r_{ij}) \\ \frac{\partial E_B^j}{\partial r_{ij}} = F[\rho_j] \frac{\partial \rho_j}{\partial r_{ij}} = F[\rho_j] f'(r_{ij}) \end{cases} \quad \text{eq. 3-13}$$

On en déduit alors la contribution à la force de la partie à N -corps,

$$\vec{f}_i^B = - \sum_{j \neq i}^N [F[\rho_i] + F[\rho_j]] f'(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad \text{eq. 3-14}$$

Pour finir, on écrit la force totale comme étant la somme entre les différentes contributions de la partie de paire et de la partie à N -corps :

$$\vec{f}_i = - \sum_{j \neq i}^N \left\{ \phi'(r_{ij}) + [F[\rho_i] + F[\rho_j]] f'(r_{ij}) \right\} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad \text{eq. 3-15}$$

I.5. Les conditions aux limites

Bien que la puissance des ordinateurs croissent continuellement, il n'est possible de simuler que quelques millions d'atomes. Afin d'étudier des propriétés de volume il est nécessaire de reproduire un milieu pseudo-infini. Pour ce faire il est courant d'utiliser des conditions aux limites périodiques³. Cela consiste à dupliquer la boîte de simulation comme le montre la Figure 3-1.

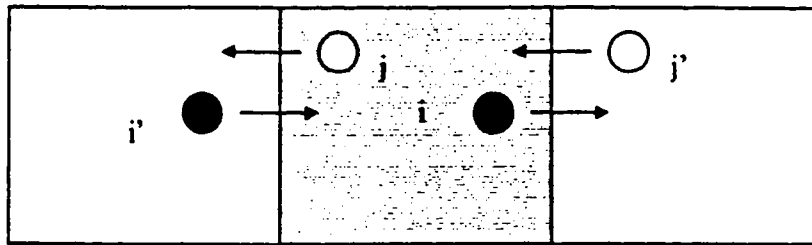


Figure 3-1 : Représentation en deux dimensions des Conditions Limites Périodiques. La partie grisée correspond à la boîte de simulation et les parties blanches ses images. Lorsque une particule i ou j sort de la boîte de simulation elle réapparaît du côté opposé.

II. LA METHODE DE MONTE CARLO

II.1. Principe

Contrairement aux modèles entièrement déterministes, c'est-à-dire où les mécanismes sont complètement explicités et ne laissent aucune place à l'intervention du hasard, la simulation de modèles stochastiques (du grec *stokhastikos* : conjectural) par la méthode de Monte Carlo règle l'apparition d'événements pour lesquels on ne fait pas intervenir l'ensemble des causes, mais seulement la probabilité de réalisation dans des conditions données.

La simulation de modèles stochastiques par la méthode de Monte-Carlo est devenue d'une grande utilité. Elle facilite en particulier l'utilisation de théories incomplètement formalisées, et rend possible l'élaboration de modèles hybrides. Cette méthode fournit une solution approchée de problèmes mathématiques difficiles à résoudre analytiquement (par exemple, l'évaluation d'une intégrale à plusieurs dimensions).

En ce qui concerne notre problème, la méthode de Monte Carlo utilisée pour prévoir les configurations atomiques d'un système soumis à différentes sollicitations telles que la température, la concentration en défauts ponctuels ...

II.2. L'algorithme de Métropolis

L'algorithme de Métropolis⁴ est utilisé fréquemment en science des matériaux pour générer une configuration atomique stable à une température donnée. L'algorithme procède de la manière suivante :

1. Calcul de l'énergie de la configuration I : $E(I)$
2. Changement de configuration atomique
3. Calcul de l'énergie de la configuration II : $E(II)$
4. Calcul de $\Delta E = E(II) - E(I)$
5. Si ΔE est négatif on garde la nouvelle configuration
6. Si ΔE est positif on calcule $Q = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$
7. On sélectionne un nombre au hasard $R \leq 1$
8. Si R est inférieur à Q alors on accepte la nouvelle configuration, sinon on la rejette.

Une nouvelle configuration atomique peut être créée par (i) permutation entre 2 particules i et j (MC de permutation) ou (ii) par translation d'une seule particule (MC de relaxation), proche de la position d'équilibre.

III. MINIMISATION DE L'ENERGIE

L'étude de certaines configurations atomiques demande une minimisation de l'énergie. Deux procédures, une première quasi-dynamique et la seconde basée sur la méthode de Monte Carlo sont utilisées dans le cadre de ce travail pour obtenir une configuration (énergie et position) relaxée.

- La procédure quasi-dynamique, appelée le « *quench* », consiste à calculer à chaque pas de calcul, pour chaque atome i , la valeur du produit scalaire de la force, \vec{f}_i et de la vitesse \vec{v}_i . Si cette valeur est négative, la vitesse de l'atome i est annulée. Une précision

supplémentaire est apportée à ce calcul, si ce dernier est effectuée sur les composantes respectives des deux vecteurs. Le système voit alors son énergie cinétique totale diminuer et atteint ainsi un minimum d'énergie potentielle. Cette procédure est peu coûteuse en temps de calcul mais présente une faiblesse : elle risque de figer le système dans un minimum local.

- La méthode de Monte Carlo est aussi utilisée pour minimiser l'énergie. Il s'agit du *Monte Carlo de relaxation* qui consiste à faire « voyager » dans l'espace des configurations (étape 2. du §II.2) chaque atome du réseau, non loin de sa position d'origine. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être utilisée à une température non nulle et celui de ne pas être piégé dans un minimum local. Elle est par contre très coûteuse en temps de calcul.

IV. LE CODE DE CALCULS DYMOKA

Le code de calculs que nous utilisons est issu d'une étroite collaboration entre EDF/EMA, EDF/MMN, l'Université de Lille, l'Université du Connecticut et le Centre Suisse de Calculs Scientifiques (CSCS). Ce code, appelé DYMOKA^{*}, peut être utilisé sur différentes plates-formes informatiques (séquentielles, vectorielles, parallèles⁵). C'est un logiciel à la fois très convivial et performant. Convivial, car il utilise des macro-procédures qui demandent peu de compétences informatiques⁶. Performant, car il est possible de simuler plusieurs millions d'atomes (21 millions est à ce jour le record).

IV.1. Méthodes de simulations numériques implémentées

DYMOKA est un logiciel qui permet de faire de la simulation d'alliage par Dynamique Moléculaire et Monte Carlo. Il utilise pour cela des potentiels d'interaction atomiques de type EAM. Les calculs peuvent être statiques : calcul d'énergie, de forces, de contraintes, et dynamiques : suivi des trajectoires en fonction du temps, minimisation d'énergie ...

* DYMOKA est maintenant sous licence EDF

IV.2. Ensembles thermodynamiques simulés

DYMOKA permet aussi de choisir l'ensemble thermodynamique dans lequel les calculs seront effectués. Il s'agit des ensembles, (i) microcanonique (N, V, E_T) , où le nombre de particules N , le volume V et l'énergie totale E_T du système sont conservés, (ii) canonique (N, V, T) où le nombre de particule N , le volume V et la température T sont conservés, et enfin (iii) l'ensemble isotherme-isobare (N, P, T) où le nombre de particules N , la pression P et la température T sont conservés.

V. METHODES D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Le *dépouillement* d'une simulation tout comme celui d'une expérience est un point essentiel du travail. Un logiciel, appelé PHÔ, a été développé pour être utilisé comme outil d'interprétation. On se propose ici de donner les principales définitions des grandeurs utilisées pour décrire le résultat d'un calcul.

La simulation numérique engendre en effet énormément de données de sortie, appelées communément *l'output*.

Le logiciel PHÔ regroupe un certain nombre de fonctionnalités, qui individuellement, fournissent des renseignements sur :

- Le dénombrement et la visualisation des défauts ponctuels
- La température (distribution et visualisation)
- Les fonctions de corrélation de paires et de distribution radiale
- La recherche d'amas de tout type (atome et/ou défauts)

...

La visualisation permet de résoudre certains problèmes. Outre, son caractère pédagogique que l'on imagine aisément, cette dernière joue aussi un rôle intuitif et prédictif dans la compréhension des phénomènes physiques. C'est ainsi qu'un logiciel de visualisation du domaine public, XMol, a été installé sur les stations du groupe Métallurgie*.

* DER/EMA/T41

V.1. Les défauts cristallins

V.1.1. Définition

Un solide est un empilement d'atomes ou de molécules plus ou moins bien organisés à longue distance. Dans les solides bien ordonnés (cristallins) la notion de défaut ponctuel est facile à définir, ce qui n'est pas évidemment le cas dans les solides mal organisés (amorphes). Les défauts ponctuels les plus simples sont la lacune, c'est-à-dire l'absence d'un atome ou d'un ion de son site normal et l'interstitiel, atome ou ion qui ayant quitté son site cristallographique, occupe un site particulier (dit « interstitiel ») situé en dehors des noeuds du réseau. L'interstitiel peut se trouver sous deux formes stables, l'auto-interstitiel et l'interstitiel dissocié dans lequel deux atomes sont situés de part et d'autre d'une position normale. Il existe différentes configurations possibles pour les interstitiels, elle seront décrites plus en détail dans la Figure 4-17. L'association lacune-interstitiel est appelée une paire de Frenkel.

Le déplacement des atomes voisins du défaut est, en général, de quelques pour-cent seulement pour une lacune mais peut atteindre 20% pour un interstitiel. On distingue aussi l'atome remplacé, un atome qui a quitté son site pour en occuper un autre.

V.1.2. Protocole de détection des défauts ponctuels utilisé à EDF*

On définit les différents défauts suivant la procédure décrite Figure 3-2. Pour un cristal de structure cubique centré, de paramètre de maille a , la distance premiers voisins est $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$. On définit deux cercles concentriques R_1 et R_2 de rayon respectif $r_1 = \frac{d}{2}$ et $r_2 = \frac{r_1}{2}$. Cela équivaut donc à écrire pour le fer α :

* Protocole imaginé par le CEA/SRMP

$$\begin{cases} a = 2,87 \text{ \AA} \\ r_1 = 1,243 \text{ \AA} \\ r_2 = 0,623 \text{ \AA} \end{cases} \quad \text{eq. 3-16}$$

On distinguera :

- une lacune lorsque le cercle R_1 est vide,
- un atome remplacé, un atome qui aura quitté son site cristallin pour en occuper un autre.
- une paire proche, un atome appartenant uniquement au cercle R_1 ,
- un dumbbell, deux atomes qui appartiennent au même cercle R_1 ,
- un auto-interstitiel, un atome se situant dans l'espace entre les différentes sphères,

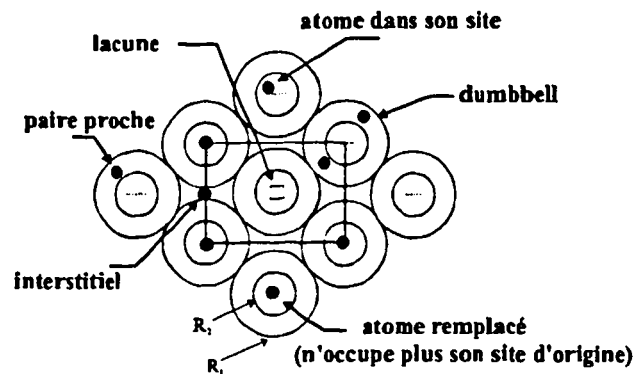


Figure 3-2 : Protocole de détection des défauts ponctuels utilisé par EDF.

V.1.3. Autre protocole.

Il existe dans la littérature un autre protocole de détection des défauts ponctuels⁷. Il est basé sur la description de l'interstitiel dissocié $\langle 110 \rangle$: deux atomes partageant le même site atomique et séparés d'une distance égale à $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, où a est le paramètre de maille. On définit cette fois un seul cercle de rayon $r_1 = 0.3 \cdot a$ et on distingue (voir Figure 3-3) :

une lacune lorsque le cercle de rayon r_1 est vide

un interstitiel (appelé atome déplacé par les groupes utilisant cette méthode), un atome qui se trouve à l'extérieur du cercle de rayon r_1 .

Pour le fer α :

$$\begin{cases} a = 2.87 \text{ \AA} \\ r_1 = 0.861 \text{ \AA} \end{cases}$$

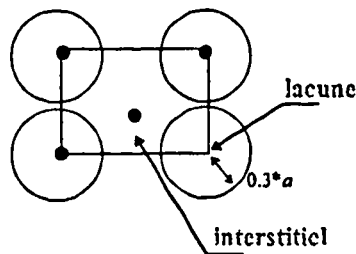


Figure 3-3 : Autre protocole de détection des défauts ponctuels.

Le défaut caractéristique d'une irradiation est la paire de Frenkel. Pour pouvoir les dénombrer, il suffit de compter le nombre de lacunes présentes dans le matériau. Suivant le protocole de détection utilisé, il apparaît une ambiguïté :

La description du dumbbell à l'aide de la première méthode (CEA-EDF) donne uniquement deux atomes partageant le même site cristallin alors que la seconde décrit le dumbbell comme deux atomes séparés par une lacune (Figure 3-4). Dans les deux cas, « l'atome supplémentaire » (celui qui est venu former le dumbbell) a laissé un site vacant dans le réseau (le nombre d'atome est constant dans nos simulations). La première méthode donne donc directement le nombre de paires de Frenkel, via le nombre de lacunes. La seconde, ne permet pas une acquisition directe de cette information. Nous rappelons que la définition d'un dumbbell est très précise : il s'agit de deux atomes qui partagent le même site atomique⁸, sans lacune au centre.

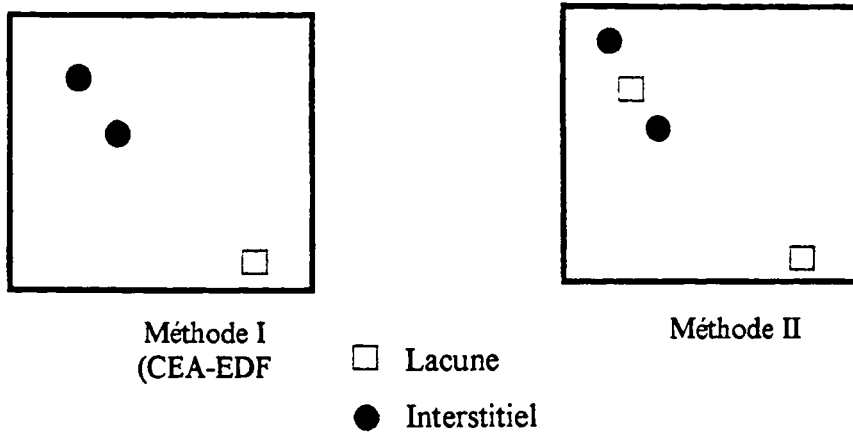


Figure 3-4 : Description d'un interstitiel dissocié à l'aide des deux méthodes de détection de défauts.

V.1.4. Détection des amas de défauts ponctuels

Un amas de défauts ponctuels est défini comme un rassemblement d'interstitiels ou de lacunes séparés par une distance inférieure au paramètre de maille à la température considérée. La taille d'un amas est donnée par le nombre de constituants.

V.2. Grandeurs thermodynamiques

V.2.1. Energie de cohésion et liaison cristalline

Pour définir la cohésion, il faut comparer l'énergie totale du solide (énergie cinétique + potentielle), à l'énergie d'un nombre égal d'atomes neutres libres, infiniment éloignés les uns des autres. Un cristal est stable si son énergie totale est inférieure à l'énergie totale des atomes ou molécules libres. La différence (énergie de l'atome libre) - (énergie cristalline) est appelée énergie de cohésion.

Les métaux sont caractérisés par une forte conductivité électrique ; dans un métal un grand nombre d'électrons doivent être libres de se déplacer (de un à deux par atome). Les électrons, libres de se déplacer sont appelés les électrons de conduction. Dans certains métaux, l'interaction entre les atomes ionisés et les électrons de conduction fournit une grande part de l'énergie de liaison ; mais par rapport à l'atome libre, la caractéristique

essentielle de la liaison métallique est de réduire l'énergie des électrons de valence dans le métal. On peut imaginer un cristal métallique comme un réseau d'ions positifs plongés dans un continuum quasi-uniforme de charges négatives. Dans les métaux de transition, il peut y avoir des effets additionnels dus aux interactions entre les couches électroniques internes. Les éléments de transition et les métaux qui les suivent immédiatement dans la classification périodique ont des couches *d* incomplètes et sont caractérisés par de fortes énergies de liaison.

V.2.2. Calcul de la température locale

La « température » locale T_{loc} dans un volume donné, est calculée à l'aide de l'équation de Boltzman (eq. 3-8). En plus de la température du cristal, nous pourrions calculer la température au cœur des cascades de déplacements.

On peut aussi visualiser l'évolution thermique du système en calculant l'énergie cinétique moyenne d'un ensemble d'atomes (≥ 16 atomes) confinés dans de petites régions. Cette représentation est appelée *hot spot*.

V.2.3. Calcul de la pression interne

La pression interne du cristal est calculée à l'aide de l'équation du Viriel.

$$P = \rho k_B T - \left\langle \frac{\rho}{6N} \sum_{i < j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle + P_c \quad \text{eq. 3-17}$$

où N est le nombre d'atomes, ρ est la densité ($\rho = \frac{N}{V}$) et P_c est une correction à long terme qui est supposé petit si le potentiel d'interaction est à courte portée.

V.3. Fonctions de distributions de paires

Le calcul des fonctions de distribution de paires permet de décrire la microstructure du milieu simulé.

V.3.1. Fonction d'auto-corrélation de paires

La fonction d'autocorrélation $C(r)$ décrit la probabilité que deux atomes soient distants de r . Pour un cristal à l'équilibre, on observe des pics qui correspondent aux distances séparant les premiers voisins, les seconds voisins ..., la hauteur relative de ces pics donnant le nombre de voisins.

V.3.2. Fonction de distribution radiale

La fonction de corrélation de paires est une fonction qui donne la probabilité de trouver une paire d'atomes distants de r , rapportée à cette même probabilité dans le cas d'une distribution homogène d'atomes de même densité. Cette fonction est représentative des fluctuations de densité atomiques et est surtout utilisée pour les liquides⁹.

$$g(r) = \frac{\langle n(r, r + \Delta r) \Omega \rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \quad \text{eq. 3-18}$$

où $n(r, r + \Delta r)$ est le nombre d'atomes compris dans une calotte sphérique d'épaisseur Δr .

Ω est le volume par atome : $\Omega = \frac{a^3}{2}$ pour une structure cubique centrée.

V.4. Caractérisation de la cascade

V.4.1. Centre de la cascade

Le centre de la cascade est ici caractérisé par son « centre énergétique » : premier moment de la position par rapport à l'énergie.

$$\bar{r}_E(t) = \frac{\sum_{i=1}^N E_i(t) \bar{r}_i(t)}{\sum_{i=1}^N E_i(t)} \quad \text{eq. 3-19}$$

où $E_i(t)$ et $\vec{r}_i(t)$ sont l'énergie cinétique et la position de l'atome i au temps t .

V.4.2. Rayon de giration

Le rayon de giration r_G^2 d'un ensemble N d'atomes est :

$$r_G^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{z}(t) - z_i(t))^2 \quad \text{eq. 3-20}$$

où \bar{z} est le barycentre de la distribution de la population étudiée (dans notre cas, atomes remplacés et lacunes) et z_i la distance de l'élément i au centre de gravité.

V.4.3. Cas d'un alliage binaire dilué

L'évolution de la concentration en atomes de soluté au coeur de la cascade de déplacements est une information intéressante. Nous pouvons l'obtenir dans différents volume qui sont :

1. Une sphère de rayon r_G , calculé sur l'ensemble des lacunes créées et centrée sur leur centre de gravité.
2. Des sphères de rayons quelconques choisis par l'utilisateur, toujours centrées sur le centre de gravités des lacunes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3

-
- ¹ Berendsen H.J.C. and Gurendsen W.F, in Molecular Dynamics Simulation of statistical Mechanical Systems ed Ciccotti G. and Hoover W.G. (North Holland, Amsterdam) (1986)
- ² M.P Allen Tildesley, Computer simulations of liquid, Clarendon Press, Oxford (1987)
- ³ Born M., and Von Karman, TH, Physk. 2 13 p297 (1912)
- ⁴ N. Metroplis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbuth, A. H. Teller, and E., Teller, J. Chem. Phys., 21,1087 (1953)
- ⁵ C.S. Becquart, K.M. Decker, C.Domain, J.Ruste, Y. Souffez, J.C. Turbatte, J.C. Van Duysen, Proceeding of COSIRES 1996, accepted for publication in Irradiation Effects and Defects in Solids.
- ⁶ Notice DYMOKA
- ⁷ A.F. Calder and D.J. Bacon, « A molecular dynamics study of displacement cascades in α -iron », Journal of Nuclear Materials 207 (1993) 25-45.
- ⁸ A. Barbu and G. Martin, Solid State Phenomena, Vol 30 and 31 (6993) pp.179-228.
- ⁹ M.P Allen Tildesley, Computer simulations of liquid, Clarendon Press, Oxford (1987)

La simulation numérique des matériaux a pour objet de prédire le comportement de ces matériaux sous différentes conditions d'utilisation ainsi que de regarder leur évolution au cours du temps. Le problème fondamental dans le cadre d'une simulation à l'échelle atomique, est de disposer d'un modèle d'interaction entre atomes qui lui soit adapté. Ces dernières années, de très gros progrès ont été réalisés pour le développement de potentiels interatomiques reproduisant de manière satisfaisante certains éléments, comme les métaux, et en particulier les métaux de transitions.

I. LES POTENTIELS INTERATOMIQUES EN PHYSIQUE DU SOLIDE

I.1. Les calculs « *ab-initio* »

La méthode la plus rigoureuse consiste à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour l'ensemble des électrons et des noyaux :

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{d}{dt} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}, t)\rangle = H(\vec{r}, \vec{r}, t) |\Psi(\vec{r}, \vec{r}, t)\rangle \quad \text{eq. 4-1}$$

En général, la diagonalisation de cette équation n'est possible que dans certains cas simples et il donc nécessaires de faire des approximations, en considérant par exemple que les électrons se déplacent bien plus vite que les ions (approximation de Born-Oppenheimer). Cette méthode peut cependant servir de base à des méthodes plus empiriques en fournissant des données physiques nécessaires au paramétrage mais difficiles à obtenir expérimentalement.

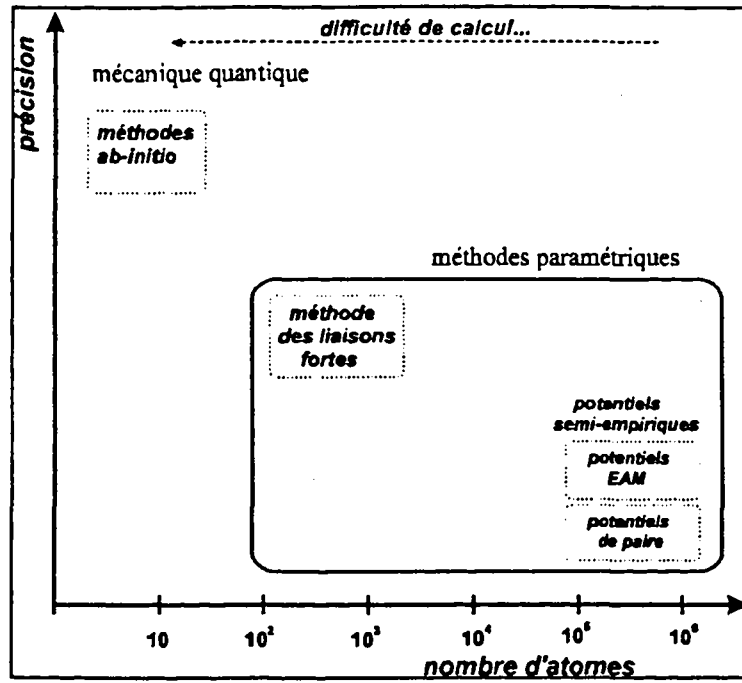


Figure 4-1 : Comparaison des différentes méthodes de détermination des potentiels d'interaction atomiques et domaine d'application.

I.2. Les potentiels à 2-corps

Il s'agit cette fois, de la méthode la plus simple pour exprimer l'énergie potentielle d'un système, ceci en négligeant les modifications de la structure électronique des atomes. La force exercée entre deux atomes ne dépend que de la distance qui les sépare. Dans ce cas l'énergie est calculée comme une somme d'interactions à deux corps et on peut l'exprimer de la manière suivante :

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\underbrace{\sum_k A_k \exp[-B_k r_{ij}]}_{\text{courte portée } e} - \underbrace{\sum_n \frac{C_{2n}}{r_{ij}^{2n}} + \frac{\Phi(Z_i, Z_j, r_{ij})}{r_{ij}}}_{\text{longue portée } e} \right) \quad \text{eq. 4-2}$$

Les termes représentant les interactions à courtes portées sont généralement décrits par des fonctions exponentielles. Ces derniers peuvent néanmoins être complétés par une somme de termes en puissances inverses, exprimant ainsi certains effets liés aux électrons (induction, dispersion ...). La troisième partie décrit les interactions à longues portées qui sont de type

coulombien. On peut lui rajouter une fonction d'écrantage* $\Phi(Z_i, Z_j, r_{ij})$, pour introduire les effets des électrons.

Dans la pratique, ces potentiels sont ajustés à partir de données expérimentales ou de calculs *ab-initio* et sont peu coûteux en temps de calculs. Par construction, la précision et la fiabilité des calculs sont donc liés à la qualité des paramètres d'ajustements. Le potentiel le plus connus est certainement celui de Lennard-Jones¹ (Figure 4-2):

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad \text{eq. 4-3}$$

D'un point de vue historique, c'est le premier potentiel utilisé dans des simulations de Dynamique Moléculaire². Même s'il reproduit de manière remarquable certaines propriétés des gaz rares tels que l'argon,³ les limites de ce potentiel, ainsi que celles de l'ensemble des potentiels de paires ont vite été mises en évidence⁴. On s'est aperçu, entre autres, que dans le cas des métaux, l'utilisation d'un potentiel à deux corps entraîne l'égalité des constantes élastiques C_{12} et C_{44} pour un système cubique, ce qui n'est pas correct par exemple, pour le fer ($\frac{C_{44}}{C_{12}} = 0,883$).

D'autres modèles de potentiels de paires ont alors été construits, développant ainsi l'idée de rajouter aux termes de paires une contribution volumique. Ces potentiels sont construits à partir d'un terme répulsif de type Born-Mayer⁵ (Figure 4-2), et d'un terme volumique assurant une bonne stabilité. La force ainsi ajoutée ne dépend que du volume total et ne tient pas compte des éventuelles hétérogénéités (lacune, interstitiel, ...). L'énergie potentielle totale s'écrit cette fois :

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A \exp(-Br_{ij}) + CV^n \quad \text{eq.4-4}$$

Ce type de modèle a été utilisé avec succès à la fin des années 50 et au début des années 60^{6,7,8,9}, pour la simulation de séquences de collisions atomiques (dommage d'irradiation), mais par contre c'est révélée peu fructueuse pour des calculs de stabilité.

* La notion d'écrantage de potentiels sera introduite en annexe A

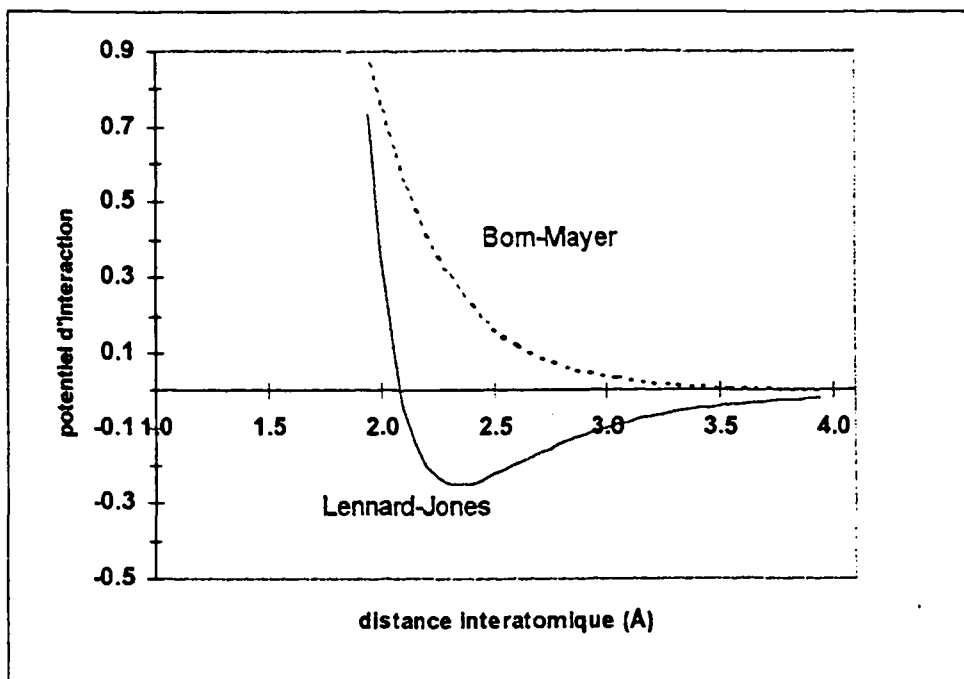


Figure 4-2 : Potentiels d'interaction atomique de paire de type Born-Mayer et Lennard-Jones.

I.3. Les potentiels à N-corps

Depuis les années 80 des potentiels à N-corps, plus réalistes que les potentiels à 2 corps, ont été développés. Elle prennent en compte la nature des interactions à N-corps entre les atomes et ne se limitent donc pas à la « paire » comme précédemment. Cette fois, l'interaction d'un atome avec l'un de ses voisins dépend de son environnement. Ces potentiels sont toujours ajustés sur des propriétés physiques du matériau que l'on désire simuler. Ces méthodes déclinent l'énergie potentielle totale sous la forme :

$$E_p = \sum_i E_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + F_i(\zeta) \right] \quad \text{eq. 4-5}$$

On note dans l'équation 19, un terme supplémentaire à celui de l'interaction de paires, $F_i(\zeta)$, qui tient compte de l'environnement local autour d'une position cristallographique donnée. La nature de $F_i(\zeta)$ dépend de la méthode ou approximation utilisée, et peut représenter par exemple :

- une énergie de bande électronique, ceci dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes au second moment,

- une fonctionnelle de la densité électronique, ceci dans le cadre de la méthode de l'atome entouré.

L3.1. La méthode des liaisons fortes

Cette méthode se situe entre les méthodes rigoureuses *ab-initio* et les méthodes semi-empiriques. On considère que l'énergie de cohésion de l'atome i est la somme d'une énergie répulsive E_{rep} et d'une énergie de bande électronique E_b . Dans le cas de matériaux ferromagnétiques, on peut y ajouter une contribution magnétique E_{mag} (cas du fer α).

$$E_{coh}^i = E_b^i + E_{rep}^i + E_{mag}^i \quad \text{eq. 4-6}$$

Le modèle est paramétré à partir de calculs *ab-initio* et de données expérimentales. Les résultats obtenus, en particulier dans le cas des métaux de transition où l'influence des électrons d est prépondérante, sont excellents et comparables à ceux obtenus par les méthodes *ab-initio*. Bien que réduits, les calculs restent encore considérables et ne permettent pas de traiter plus que quelques dizaines de milliers d'atomes. Ceci est donc insuffisant pour simuler des cascades de déplacements à très haute énergie de PKA (plus de 10 keV) et qui nécessitent plusieurs centaines de milliers ou plusieurs millions d'atomes.

L3.2. Les potentiels de type EAM

• Potentiels EAM pour les corps purs.

L'expression d'ordre n , de l'énergie potentielle totale E_p d'un système contenant N atomes est la suivante :

$$E_p = \sum_i^N E_i \quad \text{eq. 4-7}$$

où E_i est l'énergie potentielle de l'atome i . Dans le cadre de l'EAM proposé par Daw et Baskes¹⁰, E_i s'écrit :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + F(\rho_i) \quad \text{eq. 4-8}$$

avec

$$\rho_i = \sum_{j \neq i=1}^N f(r_{ij}) \quad \text{eq. 4-9}$$

r_{ij} est la distance qui sépare l'atome i de l'atome j , ϕ , l'interaction de paires entre ces atomes, f , une autre interaction de paire liée au terme de densité électronique ρ , et enfin F , une fonction dite 'd'entourage' ou 'd'immersion'. La sommation est faite sur un nombre de voisin fini, dépendant du rayon de coupure de chaque fonction ϕ et f (en général 1 à 4 fois le paramètre de maille).

La procédure utilisée pour évaluer l'énergie est similaire à celle des potentiels de paires. Pour l'atome i , $\phi(r_{ij})$ et $f(r_{ij})$ sont calculées en même temps sur l'ensemble des voisins j , et le calcul de $F(\rho)$ se fait ensuite. Par contre le calcul de la dérivée de l'énergie potentielle ainsi calculée (nécessaire pour le calcul des forces en DM) est un peu plus compliquée. L'intérêt d'une telle technique qu'elle soit entre autre, d'ordre n . Cette caractéristique, que l'on retrouve chez les potentiels de paires, vient essentiellement du fait de l'existence du rayon de coupure.

L'interprétation physique du potentiel EAM est discuté en détail au paragraphe suivant, mais nous pouvons néanmoins faire d'ores et déjà quelques observations sur l'allure générale. Il est raisonnable de décrire ρ_i comme une mesure de la densité atomique dans le voisinage de l'atome i , qui en fait est une fonctionnelle de $f(r_{ij})$, fonction décroissante et monotone de r_{ij} . L'EAM est donc une généralisation des potentiels de paires auxquels il était rajouté un terme qui assurait la stabilité du système. Ceci à la différence que le « volume » est dorénavant définit pour chaque atome au lieu de l'être pour le système entier.

Un autre point essentiel de l'EAM est la non linéarité de la fonction $F(\rho)$. Si celle-ci était linéaire, l'équation 22 serai réduite à une somme de fonction de paires. C'est cette non linéarité qui permet d'inclure une contribution à N-corps au calcul de l'énergie potentielle. Remarquons de plus qu'il n'y a pas de dépendance angulaire dans $F(\rho)$. Cette symétrie sphérique permet par exemple de donner une bonne valeur de l'énergie de formation de la lacune alors que les potentiels de paires donnent systématiquement la valeur de l'énergie

de cohésion atomique. Elle permet aussi d'obtenir une pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) non nulle pour les métaux de transitions.

• **Interprétation physique de l'EAM**

La méthode de l'atome entouré a pour origine la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) ¹¹ : l'énergie d'un système contenant N atomes est donnée exactement par une fonctionnelle de sa densité électronique¹². L'EAM est une méthode semi-empirique basée sur une approximation de la densité locale de la DFT. Chaque atome est considéré comme une « impureté » immergée parmi tous les autres atomes. L'évaluation de cette énergie d'immersion a été l'objet d'un certain nombre d'approximations et d'hypothèse qui ont finalement aboutit à l'équation III.8 :

- Stott et Zaremba¹³ définissent en 1980 cette énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'hôte non perturbé (sans impureté). Elle est universelle et indépendante de l'hôte.

$$E_p = F_{Z,R}(\rho_h) \quad \text{eq. 4-10}$$

où ρ_h est la densité électronique de l'hôte non perturbé, Z et R respectivement le type et la position de l'impureté. Cette fonctionnelle n'a pas de solution analytique.

- Norskov et al.¹⁴ ont imaginé que l'énergie dépendait seulement de l'environnement proche de l'atome immergé. De fait, ils déclinent l'énergie potentielle comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'hôte à une position donnée ($\rho_{h,i}(R_i)$), sans impureté :

$$E_p = F_i(\rho_{h,i}(R_i)) \quad \text{eq. 4-11}$$

II. POTENTIEL D'INTERACTION POUR LA SIMULATION DU FER

La mise au point du potentiel a été effectuée à partir d'un potentiel développé par F.C. Voter¹⁵ pour modéliser les joints de grains dans le fer α . Ce potentiel a été retenu car il reproduit correctement un certain nombre de propriétés mesurée expérimentalement.

II.1. Construction du potentiel de fer α

Les différentes fonctions mathématiques utilisées pour la construction du potentiel EAM de Voter¹⁶ (potentiel de paire, densité électronique et fonction d'entourage) nous ont été fournis par ce dernier. Ce potentiel a été ajusté sur un certain nombre de paramètres expérimentaux qui sont : le paramètre de maille, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques et l'énergie de formation de la lacune. Nous verrons par la suite, que nous avons dû rajouter un paramètre d'ajustement qui est l'énergie de seuil de déplacement anisotrope, pour la simulation des cascades de déplacements. Nous présentons ici l'ensemble des caractéristiques mathématiques nécessaires à la construction du potentiel de fer :

- La partie 'potentiel de paire' est un potentiel de Morse qui s'exprime comme suit :

$$\phi_{ij}^v = v_1 \left\{ 1 - \exp[-v_3 (r_{ij} - v_2)] \right\}^2 - v_1 \quad \text{eq. 4-12}$$

- La densité de charge électronique est obtenue par une superposition linéaire des fonctions de densité de charge 4s de Slater :

$$\rho(r_{ij}) = r_{ij}^6 [\exp(-v_4 r_{ij}) + 512. \exp(-2v_4 r_{ij})] \quad \text{eq. 4-13}$$

- La fonction d'entourage est déterminée par un ajustement de l'énergie de cohésion du fer α en fonction de la distance interatomique, à la fonction d'énergie de cohésion universelle de Rose¹⁷.

Le rayon de coupure, au-delà duquel l'énergie potentielle calculée est nulle, est représentée par v_3 .

Les paramètres v_1 à v_5 ainsi déterminés sont donnés dans le Tableau 4-1 :

Tableau 4-1 : Constantes du potentiel de paire de type Morse, pour la construction d'un potentiel EAM pour la simulation du fer α .

v_1	(10^{-2} Hartrees)	2,849
v_2	(Å)	2,721
v_3	(Å ⁻¹)	0,746
v_4	(Å ⁻¹)	8,508
v_5	(cutoff, Å)	4,5096

Pour le potentiel de paire, on a constaté que l'introduction de ces paramètres dans l'équation III.12 ne permettait pas de retrouver les valeurs numériques tabulées, ni même la forme générale de la courbe $\phi = f(r)$. Nous déterminons dans ce cas les vraies valeurs :

- les valeurs de r , pour lesquelles la fonction ϕ et sa dérivée sont nulles sont caractéristiques et déterminent directement les valeurs des paramètres v_2 et v_3 .
 - Le minimum de la fonction ϕ est obtenu en annulant sa dérivée, qui ne dépend alors que de v_2 . On retrouve bien le paramètre de 2,721 Å indiqué par Voter.
 - Le potentiel est nul pour $r_0 = 2,0169$ Å. Or, il existe une condition entre v_2 , v_3 et r_0 pour que la fonction ϕ soit nulle :

$$v_3 = \frac{\ln 2}{v_2 - r_0} \quad \text{eq. 4-14}$$

Ce qui implique, compte tenu des valeurs de v_2 et r_0 , que v_3 soit égal à 0,9845 (et non à 0,746).

Même avec ces nouveaux paramètres, l'ajustement de v_1 ne permet pas de retrouver les valeurs numériques et en particulier aux grandes distances. Il est nécessaire d'introduire un polynôme multiplicatif supplémentaire :

$$\phi_{ij} = \phi_{ij}^V (a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3) \quad \text{eq. 4-15}$$

avec :

Tableau 4-2 : Valeurs des constantes a_i du polynôme multiplicatif.

a_0	0,9239
a_1	-0,3143
a_2	0,3888
a_3	-0,0825

et pour ϕ_{ij}^V :

Tableau 4-3 : Valeurs des constantes v_i .

v_1	0,28868 eV
v_2	2,7209 Å
v_3	0,9845 Å ⁻¹

- En ce qui concerne la densité électronique, le calcul de l'équation ? avec $v_1=8,508 \text{ \AA}^{-1}$ permet de retrouver les valeurs numériques avec une précision d'environ 10^{-7} entre 1 et 3,7 Å. Au-delà de 3,7 Å, l'équation ? doit être multipliée par un polynôme de degré 3 de la forme :

$$-1,9484r^3 + 21,423r^2 - 78,391r + 96,443 \quad \text{eq. 4-16}$$

Les graphes de la fonction de paire $\phi(r_{ij})$, de la fonction de densité électronique $\rho(r_{ij})$ et de la fonction d'encastrement $F(\rho_i)$ du potentiel de Voter sont présentés sur les Figure 4-3, Figure 4-4 et Figure 4-5.

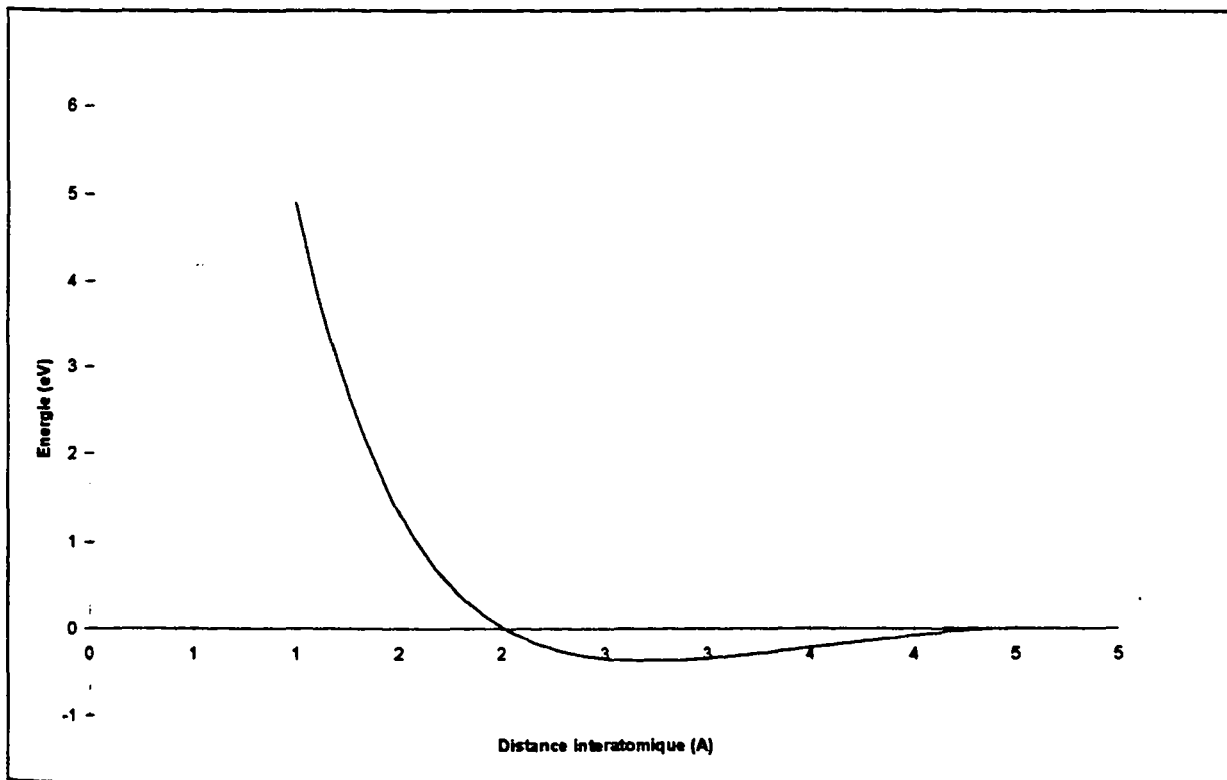


Figure 4-3 : Potentiel de paire, $\phi(r_{ij})$ de Voter.

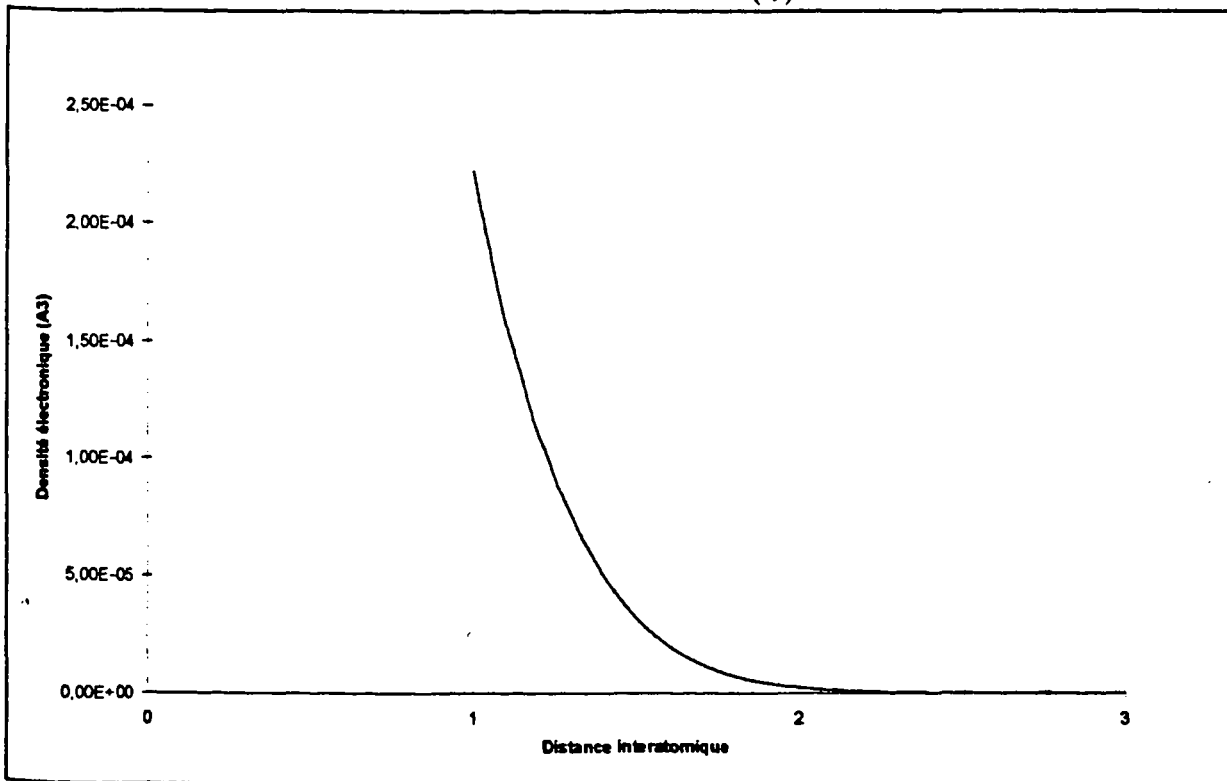


Figure 4-4 : Densité électronique, $\rho(r_{ij})$ de Voter.

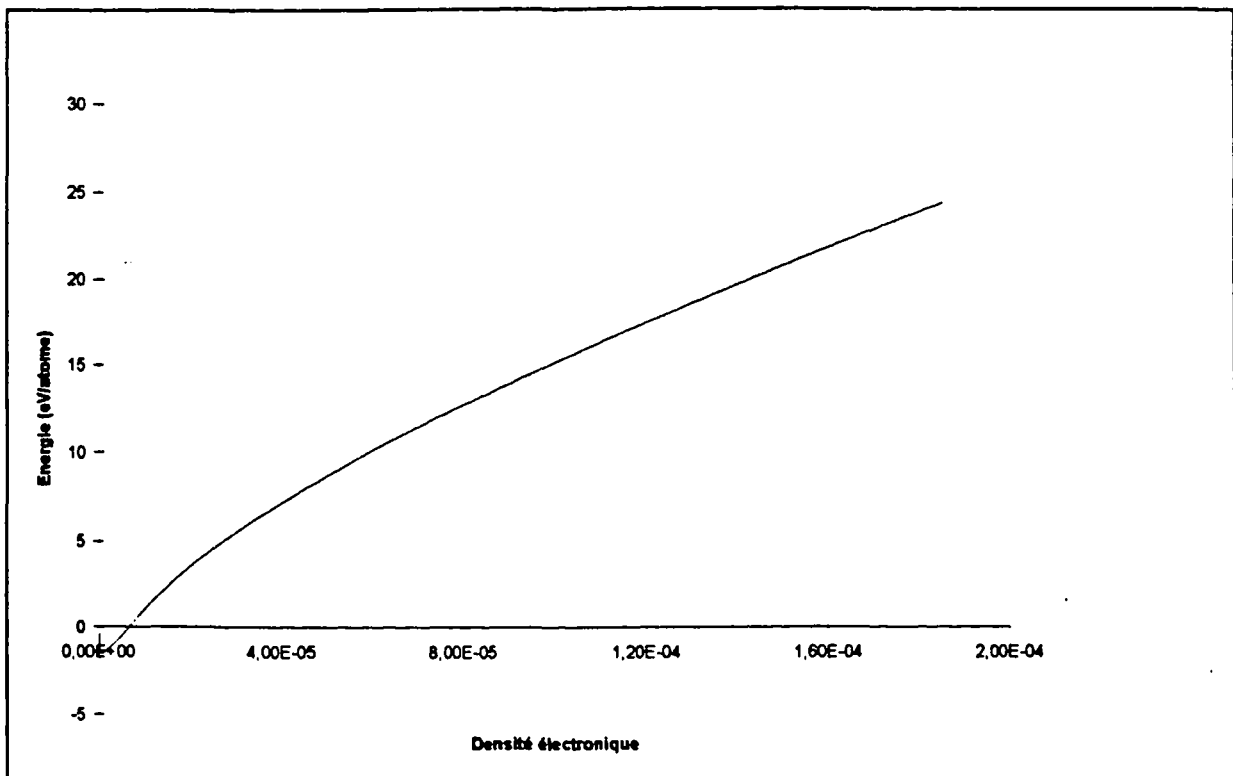


Figure 4-5 : Fonction d'entourage, $F(\rho_i)$ de Voter.

Les fonctions $\phi(r_{ij})$ et $\rho(r_{ij})$ n'ont été définies que pour des valeurs de r_{ij} supérieures à 0,1 nm. Le potentiel de Voter ne peut donc être utilisé pour simuler des situations de chocs entre atomes que l'on rencontre lors des cascades de déplacements. Afin de pouvoir traiter de telles situations, nous avons modifié ce potentiel en prolongeant les fonctions $\phi(r_{ij})$ et $\rho(r_{ij})$ pour les valeurs de r_{ij} inférieures à 0,1 nm.

II.2. Ajout d'une contribution pour les faibles distances

D'après Biersack et Ziegler¹⁸, les interactions à courte distance entre atomes sont très bien décrites par une fonction de densité électronique de type Thomas-Fermi et par une fonction de paire de type Thomas-Fermi modifiée par la fonction d'écrantage de Molière. Nous nous basons ici sur la théorie des collisions élastiques, pour le cas des ions, traitée dans l'annexe A:

Dans le modèle de Thomas Fermi, le potentiel d'interaction atomique est de type Coulombien écranté :

$$\Phi(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi_{TF}(x) \quad \text{eq. 4-17}$$

où $\phi_{TF}(x)$ est la fonction d'écrantage et x la distance réduite par rapport à la longueur d'écrantage de Thomas-Fermi a_{TF} , modifiée par Bohr pour tenir compte de la présence de deux atomes de nature différente :

$$x = \frac{r}{a_{TF}} \quad \text{eq. 4-18}$$

avec :

$$a_{TF} = \frac{0,8853 a_0}{[\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}]^{2/3}} \quad (\text{soit } 0,099672 \text{ \AA} \text{ pour le fer}) \quad \text{eq.19}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad (\text{rayon de Bohr}) \quad \text{eq.20}$$

La fonction d'écrantage est de type Molière :

$$\phi_{TF} = \phi_1(x) - Z^{-2/3} \phi_2(x) \quad \text{eq. 4-21}$$

avec :

$$\phi_1 = 0,09 e^{-0,19x} + 0,61 e^{-0,57x} + 0,3 e^{-2x} \quad \text{eq. 4-22}$$

$$\phi_2 = 0,07 \exp\left[-\left(\frac{1}{7R}\right)^2 - \frac{R}{4} - \left(\frac{R}{7}\right)^2\right] \quad \text{où } R = (Z^{1/3} r) = 0,295 x \quad \text{eq. 4-23}$$

Numériquement pour le fer pur ($e = 4,8029 \cdot 10^{-10}$ cgs-ues):

$$\Phi(r)_{eV} = \left(6,24 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1,559 \cdot 10^{-8}}{r_{(A)}} \phi_{TF}(x)\right) = 9,7282 \cdot 10^3 \cdot \frac{\phi_{TF}(x)}{r} \quad \text{eq. 4-24}$$

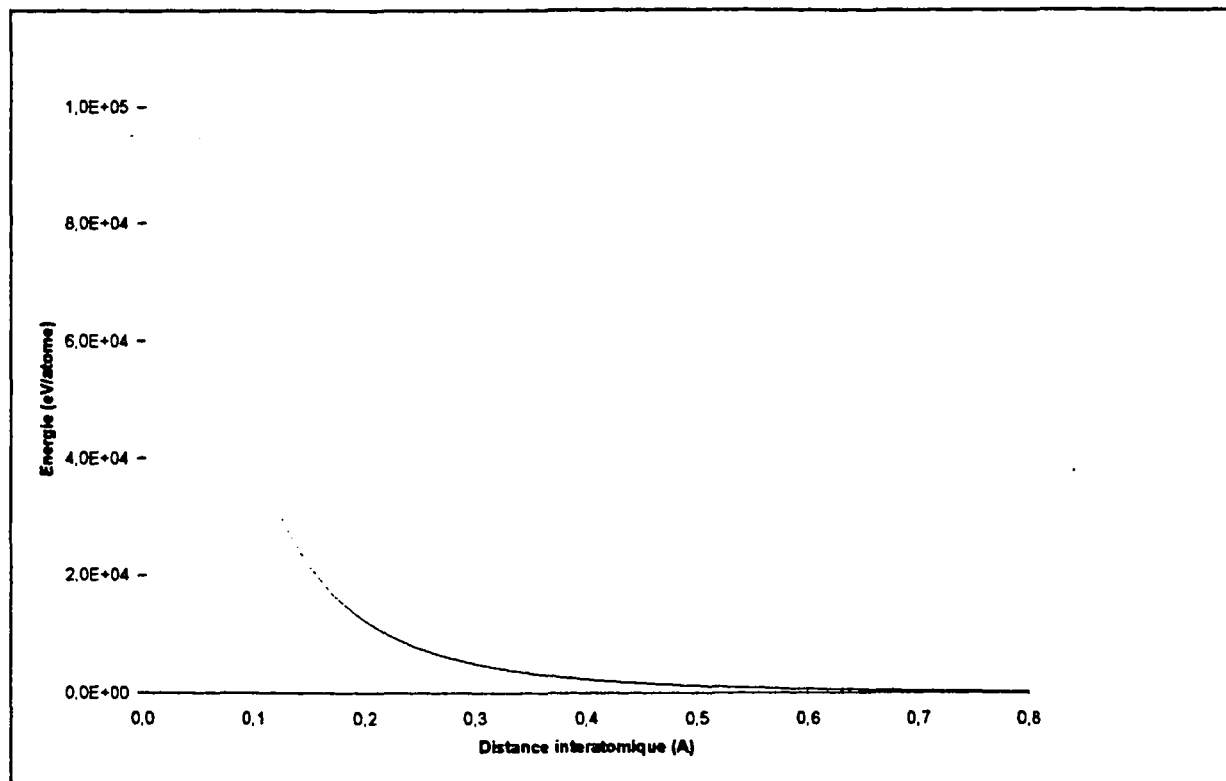
Pour corriger des effets à longue distance, il est nécessaire de multiplier $\Phi(r)$ par une fonction $f_c(r)$:

$$f_c(r) = 1,755 - 0,0016 r^{-1,0268} \quad \text{eq. 4-25}$$

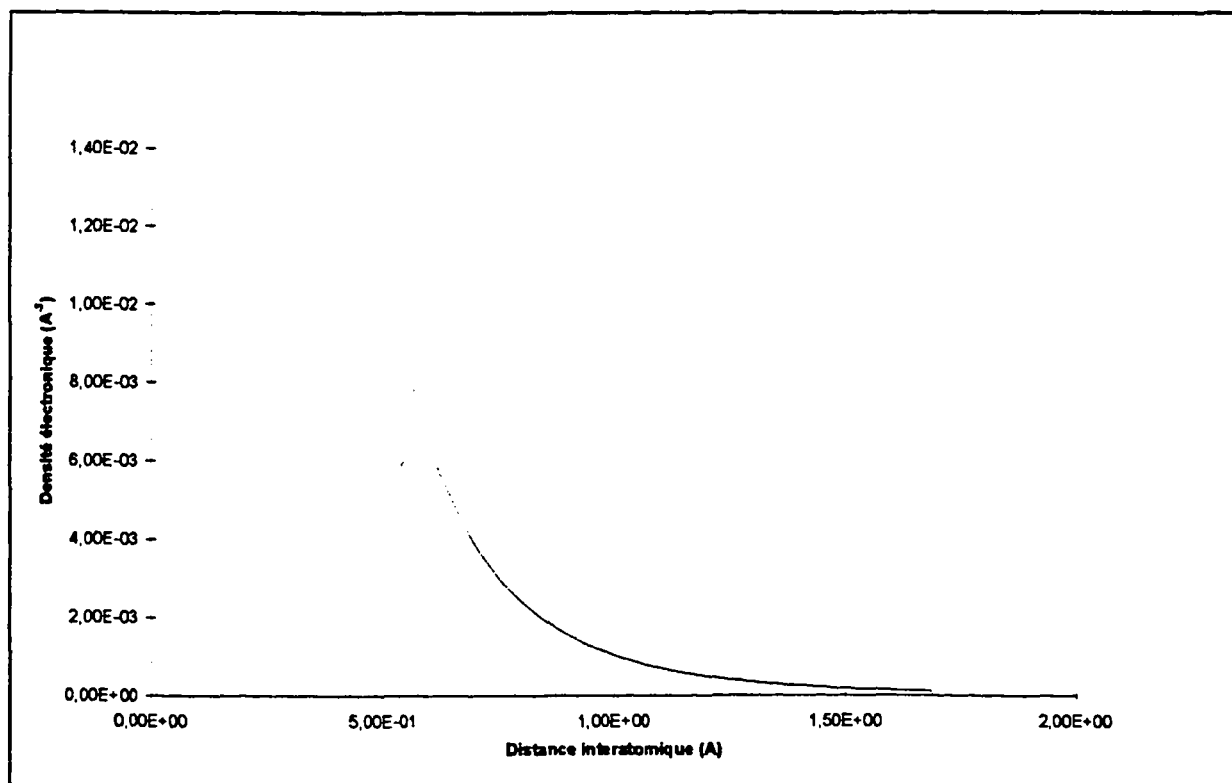
La densité électronique est obtenue à partir du Laplacien de la fonction ϕ_{TF} :

$$\rho = \frac{1}{4\pi r} \frac{d^2 \phi_{TF}}{dr^2} \quad \text{eq. 4-26}$$

Ces fonctions ont donc été utilisées pour prolonger les fonctions de paire et de densité électronique proposées par Voter ; leurs graphes sont donnés sur la Figure 4-6.



-a- potentiel de paire de type Thomas-Fermi modifiée par la fonction d'écrantage de Molière



-b - densité électronique de type Thomas Fermi

Figure 4-6 : Potentiel de paire et densité électronique proposés par Biersack et Ziegler pour simuler les interactions entre atomes à faible distance.

Fonction potentiel de paire : Pour assurer la jonction entre les fonctions de paire proposées par Voter et par Biersack-Ziegler, nous avons utilisé une fonction polynomiale. Il s'agit de l'exponentielle d'un polynôme du 3ème degré :

$$\exp(a_0 + a_1 r_{ij} + a_2 r_{ij}^2 + a_3 r_{ij}^3) \quad \text{eq. 4-27}$$

qui intercepte la fonction de paire proposée par Biersack et Ziegler en $r_{ij} = r_1$ et celle de Voter en $r_{ij} = r_2$ (les points r_1 et r_2 étant situés de part et d'autre de la limite de validité du potentiel de Voter, soit 0,1 nm).

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_3 doivent être déterminés de façon à ce qu'aux points de raccord les fonctions aient la même dérivée. Cette condition permet d'obtenir une fonction de paire totale (Voter + fonction polynomiale + Biersack-Ziegler) qui varie de façon monotone et continue.

Fonction de densité électronique : La démarche suivie pour assurer la jonction entre les fonctions de densité électronique proposées par Voter et par Biersack-Ziegler est similaire à celle suivie pour les fonctions de paire.

Fonction d'encastrement : Biersack et Ziegler ne proposent pas de fonction d'encastrement pour traduire les interactions à courtes distances. Nous avons donc conservé pour cette étude la fonction d'encastrement utilisée par Voter.

En résumé : La démarche suivie conduit à un potentiel Φ_{total} qui peut être décrit de la façon suivante (Figure 4-7) :

$$\left| \begin{array}{ll} r_{ij} < r_1 & \Phi_{total} = \Phi_{Biersack-Ziegler} \text{ (avec la fonction d'encastrement de Voter)} \\ r_1 < r_{ij} < r_2 & \Phi_{total} = \text{potentiel de raccord établi à partir de fonction polynomiale} \\ r_2 < r_{ij} & \Phi_{total} = \Phi_{Voter} \end{array} \right.$$

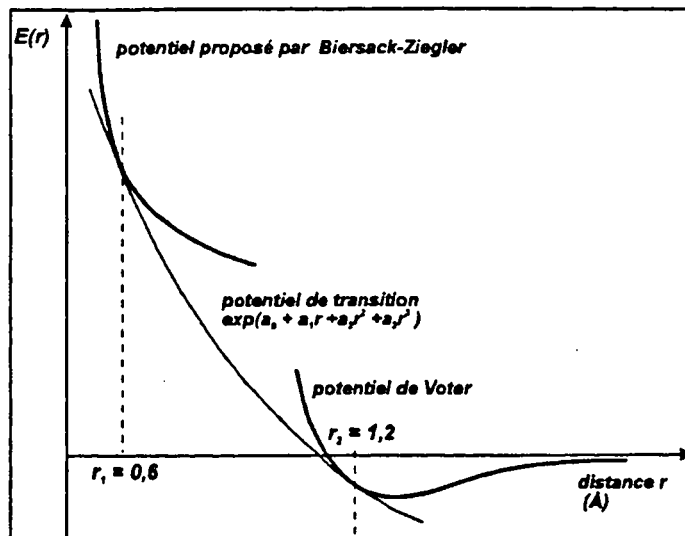


Figure 4-7 : Schéma de principe du raccordement des fonctions « potentiel » et « densité » par une fonction polynomiale.

II.3. Construction du potentiel composite

Les deux bornes r_1 et r_2 sont des paramètres qui ont été ajustés de façon à ce que la fonction polynomiale ne présente pas de point singulier. Cet ajustement a été effectué selon la méthode itérative suivante : choix de r_1 et r_2 , calcul de a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , tracé de la fonction polynomiale, puis choix de nouvelles valeurs de r_1 et r_2 , etc....

- pour la fonction de paire : $r_1=0,6 \text{ \AA}$ et $r_2=1,25 \text{ \AA}$,
- pour la densité électronique : $r_1=0,6 \text{ \AA}$ et $r_2=1,20 \text{ \AA}$.

II.3.1. Fonction de paire

La détermination des quatre paramètres a_0 , a_1 , a_2 et a_3 de la fonction polynomiale permettant d'assurer la jonction entre les fonctions de paire proposées par Voter et par Biersack-Ziegler nécessite de résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
 \ln[\Phi_{\text{Biersack-Ziegler}}(r_1)] &= a_0 + a_1 \cdot r_1 + a_2 \cdot r_1^2 + a_3 \cdot r_1^3 \\
 \frac{d\Phi_{\text{Biersack-Ziegler}}(r_1) / dr}{\Phi_{\text{Biersack-Ziegler}}(r_1)} &= a_1 + 2a_2 \cdot r_1 + 3a_3 \cdot r_1^2 \\
 \ln[\Phi_{\text{Voter}}(r_2)] &= a_0 + a_1 \cdot r_2 + a_2 \cdot r_2^2 + a_3 \cdot r_2^3 \\
 \frac{d\Phi_{\text{Voter}}(r_2) / dr}{\Phi_{\text{Voter}}(r_2)} &= a_1 + 2a_2 \cdot r_2 + 3a_3 \cdot r_2^2
 \end{aligned}
 \tag{eq. 4-28}$$

Ce système traduit le fait qu'aux points de raccordement, le fonction polynomiale et les fonctions de paire ont la même valeur et la même dérivée. La résolution du système d'équation menée avec $r_1=0,6 \text{ \AA}$ et $r_2=1,25 \text{ \AA}$ conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -4,15013307 \\
 a_1 &= 86,9267694 \\
 a_2 &= -112,331297 \\
 a_3 &= 41,7143647
 \end{aligned}$$

La Figure 4-8 montre l'ajustement de la fonction polynomiale avec les fonctions de paire proposées par Voter et Bierzack-Ziegler.

Figure 4-8 : Ajustement polynomial du potentiel de paire, entre les bornes 0,6 et 1,25 Å. De façon à ce que le raccord puisse être visible pour les deux bornes sur la même figure, le potentiel a été reporté selon une échelle logarithmique.

II.3.2. Fonction de densité électronique

La détermination des quatre paramètres a_0 , a_1 , a_2 et a_3 de la fonction polynomiale permettant d'assurer la jonction entre les fonctions de densité électronique proposées par Voter et par Biersack-Ziegler nécessite de résoudre un système d'équations similaires au système III.28. La résolution de ce système d'équation menée avec $r_1=0,6 \text{ \AA}$ et $r_2=1,2 \text{ \AA}$ conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -7,55913865 \\
 a_1 &= 18,3548206 \\
 a_2 &= -30,7339157 \\
 a_3 &= 11,9775689
 \end{aligned}$$

La Figure 4-9 montre l'ajustement de la fonction polynomiale avec les fonctions de densités électroniques proposées par Voter et Biersack-Ziegler.

Figure 4-9 : Ajustement polynomial de la densité électronique, entre les bornes 0,6 et 1,2 Å. De façon à ce que le raccord puisse être visible pour les deux bornes sur la même figure, la densité a été reportée selon une échelle logarithmique.

II.3.3. Fonction d'entourage

Pour la fonction d'entourage $F(\rho_i)$, nous avons décidé d'utiliser la fonction proposée par Voter (Figure 4-5). Cependant, pour les valeurs élevées de ρ_i rencontrées au cours des chocs atomiques, cette fonction conduit à des valeurs d'énergie d'interaction beaucoup trop importantes. On peut cependant obtenir des valeurs réalistes en supposant qu'au-delà d'une densité électronique critique ρ_i^c la fonction $F(\rho_i)$ devient constante (Figure 4-10). La valeur de cette dernière ainsi que celle de ρ_i^c ont été déterminées selon une procédure itérative analogue à celle décrite page ? pour choisir les valeurs de r_1 et r_2 . Les résultats obtenus sont les suivants : $\rho_i^c = 1,664 \cdot 10^5 \text{ e}/\text{Å}^3$ et $F(\rho_i) = 2,7429 \text{ eV} (3,183 \cdot 10^4 \text{ K/at})$ quand $\rho_i \geq \rho_i^c$.

La fonction d'encastrement retenue est donc la suivante :

$$F(\rho_i) = F(\rho_i)_{\text{Voter}} \text{ quand } \rho_i \leq 1,664 \cdot 10^5 \text{ e}/\text{Å}^3 \quad \text{eq. 4-29}$$

$$F(\rho_i) = 2,7429 \text{ eV} (3,183 \cdot 10^4 \text{ K/at}) \text{ quand } \rho_i > 1,664 \cdot 10^5 \text{ e}/\text{Å}^3 \quad \text{eq. 4-30}$$

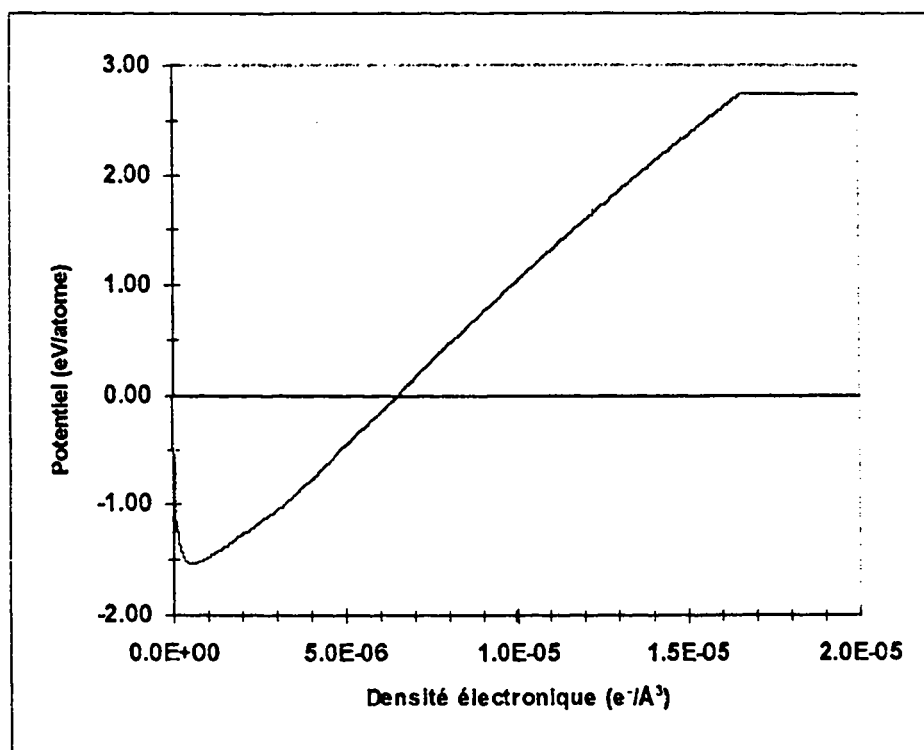


Figure 4-10 : Fonction d'encastrement du potentiel EAM total.

II.4. Validation du potentiel de fer α

Les modifications apportées au potentiel de Voter dans le cadre de cette étude sont importantes et peuvent éventuellement altérer les propriétés que ce potentiel représentaient alors fidèlement. Il a donc été nécessaire de vérifier dans un premier temps que les valeurs des paramètres d'ajustements n'ont pas été modifiées et d'étendre dans un second temps cette étude aux calculs d'autres propriétés, permettant ainsi la validation de notre potentiel.

II.4.1. Vérification des paramètres d'ajustements

- **Energie de cohésion du cristal**

L'énergie de cohésion E_{coh} d'un cristal de fer pur cc est calculée à l'aide du code de calcul DYMOKA. On obtient une valeur de l'énergie de cohésion à 0K de 4,281 eV/atome (4,968 10^4 K/atome) et de 4,242 eV/atome (4,922 10^4 K/atome) à la température ambiante. Comme pour le potentiel de Voter initial, cette dernière valeur est identique à celle mesurée expérimentalement.

- Paramètre de maille

Pour déterminer la structure cristallographique et le paramètre de maille d'un matériau " numérique ", il faut suivre la démarche suivante :

- 1) on impose au matériau les différentes structures possibles (structures cubique centrée, cubique faces centrées,...) et pour chacune d'elles, on fait varier le paramètre de maille*,
- 2) pour chaque valeur de paramètre, on calcule l'énergie de cohésion du matériau. La structure et la valeur du paramètre à l'équilibre correspondent à la valeur minimale de cette énergie.

Pour le fer développé dans cette étude, nous avons calculé l'évolution de l'énergie de cohésion à 0 K en fonction du paramètre de réseau (Figure 4-11). Le calcul a été effectué pour les structures cristallographiques cubique centrée et cubique à faces centrées. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-11 ; il apparaît que la structure cubique centrée est plus stable que la structure cubique faces centrées. La différence d'énergie calculée entre les deux structures (0,0565 eV) étant du même ordre de grandeur que celle donnée par Osetsky (0,056 eV)²².

Pour le paramètre de la maille cubique centrée du fer α on obtient la valeur de 2,87 Å à 0 K[†] et de 2,88 Å à la température ambiante. Cette dernière valeur est légèrement supérieure à la valeur expérimentale (2,867 Å).

* Les déformations doivent être suffisamment faibles pour rester dans le domaine élastique.

† Cette valeur est l'un des paramètres qui a servi à Voter pour l'ajustement de son potentiel (Cf. Annexe B).

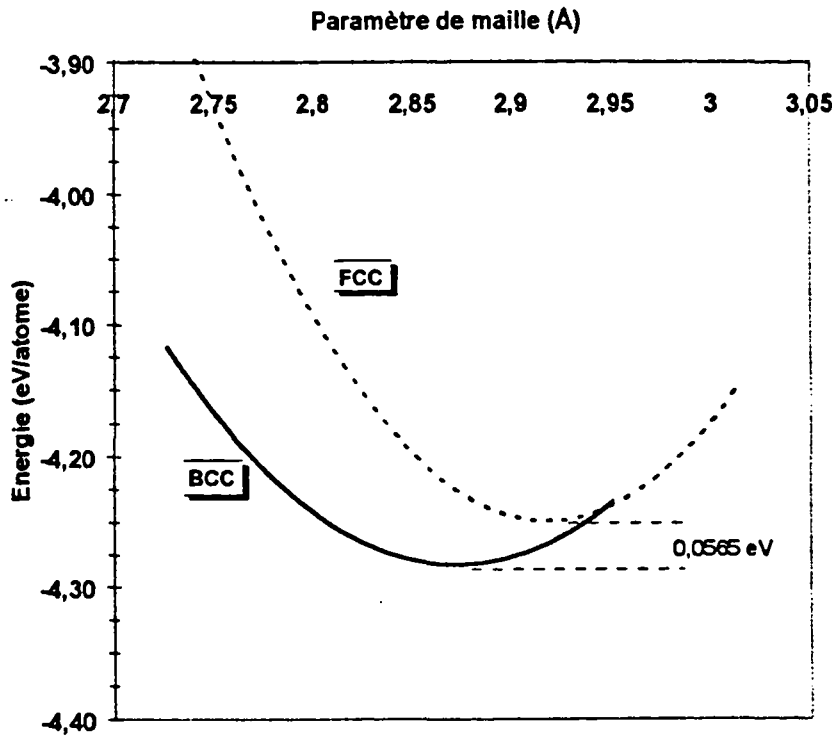


Figure 4-11 : Courbes donnant l'énergie à T=0K du système en fonction du paramètre de maille pour deux structures cristallographiques, cubique centrée (bcc) et cubique à faces centrées (fcc).

- Constantes de rigidité

Pour un matériau soumis à des déformations élastiques, la loi de Hooke relie le

tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ au tenseur des déformations $\bar{\epsilon}$ par le tenseur des complaisances \bar{C} :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} : \bar{\epsilon}$$

eq. 4-31

Le tenseur des complaisances est en principe constitué de 81 termes, appelés constantes de rigidité. Certaines de ces constantes peuvent cependant être nulles si le cristal possède des éléments de symétrie. Dans le cas important des cristaux cubiques, la symétrie de la maille fait qu'il n'y a que trois constantes de rigidité non nulles. Le tenseur des complaisances se réduit donc à l'expression suivante (notation de Voigt) :

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{eq. 4-32}$$

Pour des déformations élastiques $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ appliquées perpendiculairement aux faces de la maille cubique, l'énergie élastique emmagasinée dans la maille peut être calculée à partir de ce tenseur. Le calcul conduit à l'expression suivante:

$$E_{\text{élastique}} = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1) + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2) \quad \text{eq. 4-33}$$

On sait par ailleurs que l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau peut également être calculée en soustrayant l'énergie de cohésion du matériau non déformé à celle du matériau déformé :

$$E_{\text{élastique}} = E(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) - E(0, 0, 0) \quad \text{eq. 4-34}$$

A partir des équations 4-33 et 4-34, il est possible de déterminer les constantes de rigidité d'un matériau ayant une structure cubique. Afin de rester dans le domaine élastique, les constantes sont calculées en limitant les déformations maximales à de faibles valeurs :

$$-0,5\% < \varepsilon < +0,5\% \quad \text{eq.35}$$

Calcul de C_{11}

En appliquant à la maille les déformations : $\varepsilon_1 = \varepsilon$ et $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$, l'équation III-33 se réduit à :

$$E_{\text{élastique}} = \frac{1}{2} C_{11} \varepsilon^2 \quad \text{eq.36}$$

On en déduit que la constante C_{11} est égale à la dérivée seconde par rapport à ε de la fonction $E_{\text{élastique}} = f(\varepsilon^2)$.

La procédure à suivre pour déterminer C_{11} consiste alors à calculer l'énergie cohésion $E(\varepsilon)$ du matériau pour différentes déformations ε dans la direction [100] et à effectuer une régression de la courbe $E_{\text{élastique}} = E(\varepsilon) - E(0) = f(\varepsilon^2)$ à l'aide d'un polynôme du second degré en ε . C_{11} est alors la dérivée seconde de ce polynôme.

L'évolution de $E(\varepsilon) - E(0)$ en fonction de ε^2 est présentée sur la Figure 4-12. La régression conduit à l'expression*

$$E - E_0 = 106 \varepsilon^2 + 0,0381 \varepsilon + 1,11 \cdot 10^{-5} \quad (R^2 = 0,999).$$

D'où $C_{11} = 212 \text{ GPa}$.

* Par rapport à l'expression théorique en ε^2 , cette expression contient un terme en ε et un terme constant. Ces derniers (dus vraisemblablement aux erreurs d'arrondis des calculs) sont cependant très faibles par rapport au coefficient de ε^2 et peuvent être négligés (ils ne changent en rien la valeur des constantes de rigidité calculées).

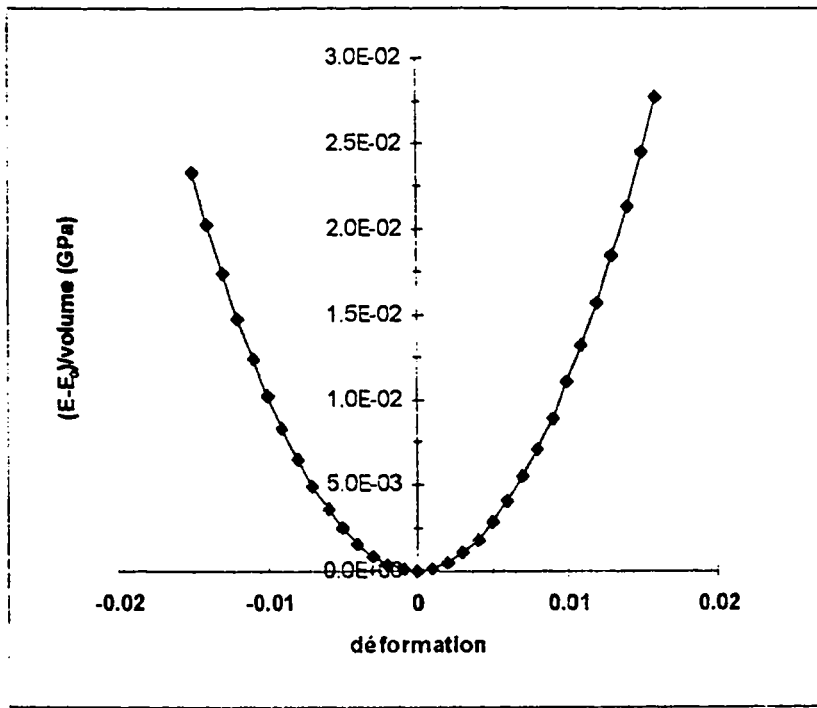


Figure 4-12 : Calcul de C_{11} , régression polynomiale de $E(\varepsilon)-E(0)=f(\varepsilon^2)$

Calcul de C_{12}

En appliquant à la maille les déformations suivantes : $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = \varepsilon$ et $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$, l'équation III-33 se réduit à :

$$E_{\text{élastique}} = (C_{11} - C_{12}) \varepsilon^2 \tag{eq. 4-37}$$

La procédure à suivre pour déterminer C_{12} est alors similaire à celle suivie pour C_{11} . Elle consiste à calculer l'énergie potentielle $E(\varepsilon)$ du matériau pour différentes déformations ε (compression dans la direction [100] et dilatation dans la direction [010], puis inversement). Il est alors possible d'effectuer une régression polynomiale de la courbe $E_{\text{élastique}} = E(\varepsilon) - E(0) = f(\varepsilon^2)$ à l'aide d'un polynôme du second degré en ε

$$E(\varepsilon)-E(0) = E_{\text{élastique}} = f(\varepsilon^2)$$

$C_{11} - C_{12}$ est alors la dérivée seconde de $f(\varepsilon^2)$, la valeur de C_{12} est alors déduite par soustraction de la valeur de C_{11} à cette dérivée.

L'évolution de $E(\varepsilon)-E(0)$ en fonction de ε^2 est présentée sur la Figure 4-13. La régression polynomiale conduit à l'expression*

$$E-E_0=59,3.\varepsilon^2 - 0,105\varepsilon + 2,23 \cdot 10^{-5} \quad (R^2 = 1).$$

D'où $C_{11}-C_{12}=59,3$ GPa,

et $C_{12}=152,7$ GPa

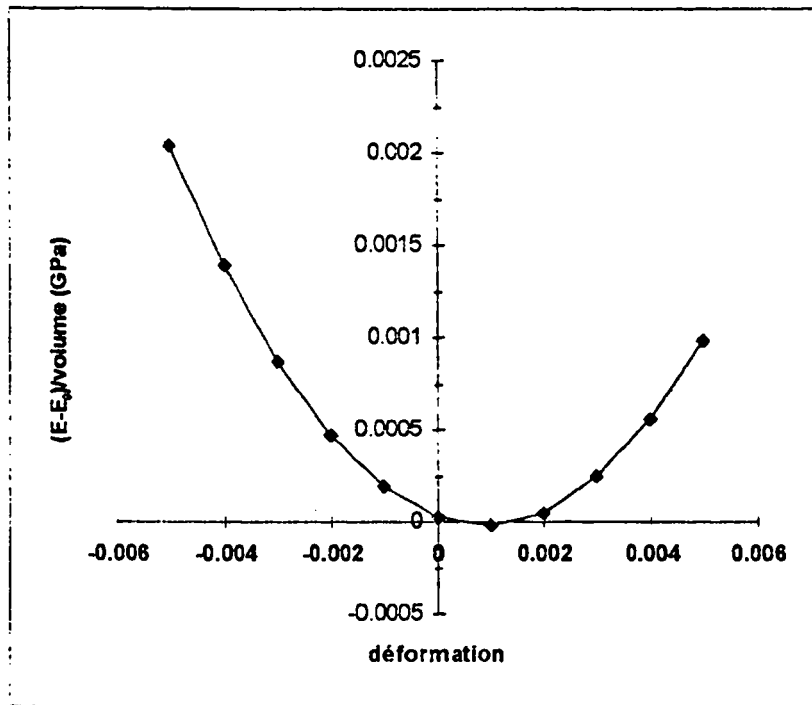


Figure 4-13 : Calcul de C_{12} , régression polynomiale de $E(\varepsilon)-E(0)=f(\varepsilon^2)$

* Par rapport à l'expression théorique en ε^2 , cette expression contient un terme en ε et un terme constant. Ces derniers (dus vraisemblablement aux erreurs d'arrondis des calculs) sont cependant très faibles par rapport au coefficient de ε^2 et peuvent être négligés (ils ne changent en rien la valeur des constantes de rigidité calculées).

Calcul de C_{44}

En appliquant à la maille les déformations *suivantes* : $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_6 = 0$ et $\varepsilon_4 = -\varepsilon_5 = \varepsilon$, l'équation III-33 se réduit à :

$$E_{\text{élastique}} = C_{44} \varepsilon^2 \quad \text{eq. 4-38}$$

Pour pouvoir appliquer cette déformation, il est nécessaire de quitter la maille cubique centrée pour une maille quadratique à faces centrées, reposant sur les directions suivantes (Figure 4-14) :

$$\langle 110 \rangle, \langle 1\bar{1}0 \rangle, \langle 001 \rangle$$

Dans la nouvelle maille, la procédure à suivre pour calculer C_{44} est similaire à celles suivies pour C_{11} et C_{12} . (Figure 4-15). Elle consiste à calculer l'énergie potentielle $E(\varepsilon)$ du matériau pour différentes déformations ε (compression dans la direction [4] et dilatation dans la direction [5], puis inversement). Il est alors possible d'effectuer une régression polynomiale de la courbe $E_{\text{élastique}} = E(\varepsilon) - E(0) = f(\varepsilon^2)$ à l'aide d'un polynôme du second degré en ε .

$$E(\varepsilon) - E(0) = E_{\text{élastique}} = f(\varepsilon^2)$$

L'évolution de $E(\varepsilon) - E(0)$ en fonction de ε^2 est présentée sur la Figure 4-16. La régression polynomiale conduit à l'expression* :

$$E - E_0 = 232. \varepsilon^2 + 0,262. \varepsilon + 5,37 \cdot 10^{-4} \quad (R^2=0,999)$$

La maille étant quadratique faces centrées et non plus cubique centrée, la régression polynomiale nous donne le double de la valeur de C_{44} .

$$\text{d'où } C_{44} = 116 \text{ Gpa}$$

* Par rapport à l'expression théorique en ε^2 , cette expression contient un terme en ε et un terme constant. Ces derniers (dus vraisemblablement aux erreurs d'arrondis des calculs) sont cependant très faibles par rapport au coefficient de ε^2 et peuvent être négligés (ils ne changent en rien la valeur des constantes de rigidité calculées).

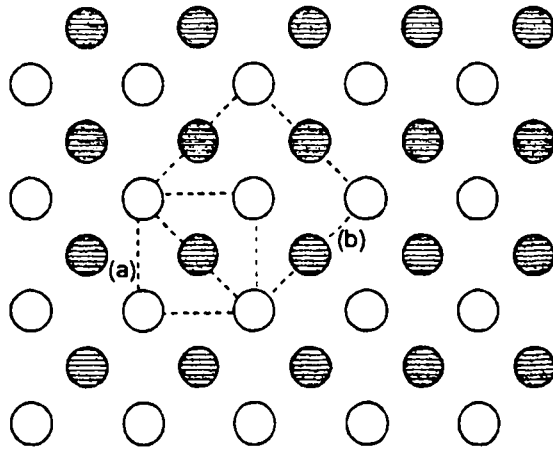


Figure 4-14 : Nouvelle orientation du réseau pour le calcul de C_{44}

- a : réseau cubique centré
- b : réseau quadratique à faces centrées
- plan (100) ● plan supérieur (200)

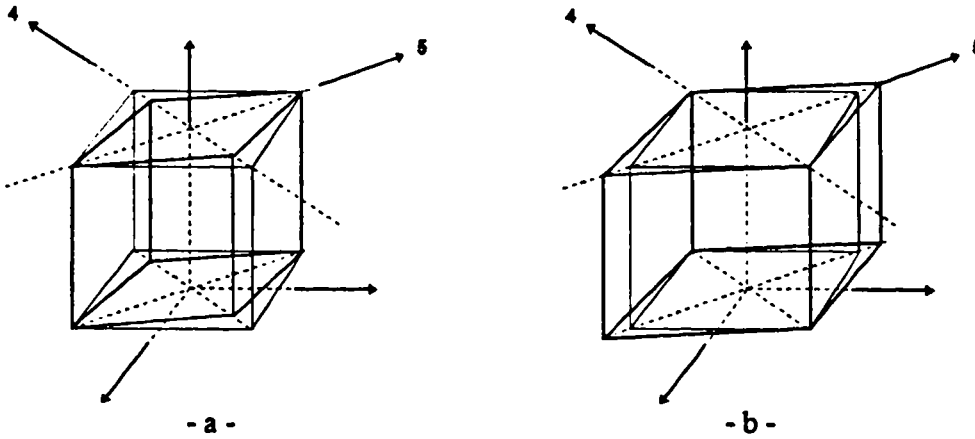


Figure 4-15 : Déformations appliquées au cristal pour le calcul de C_{44}

- a - première déformation
- b - dernière déformation

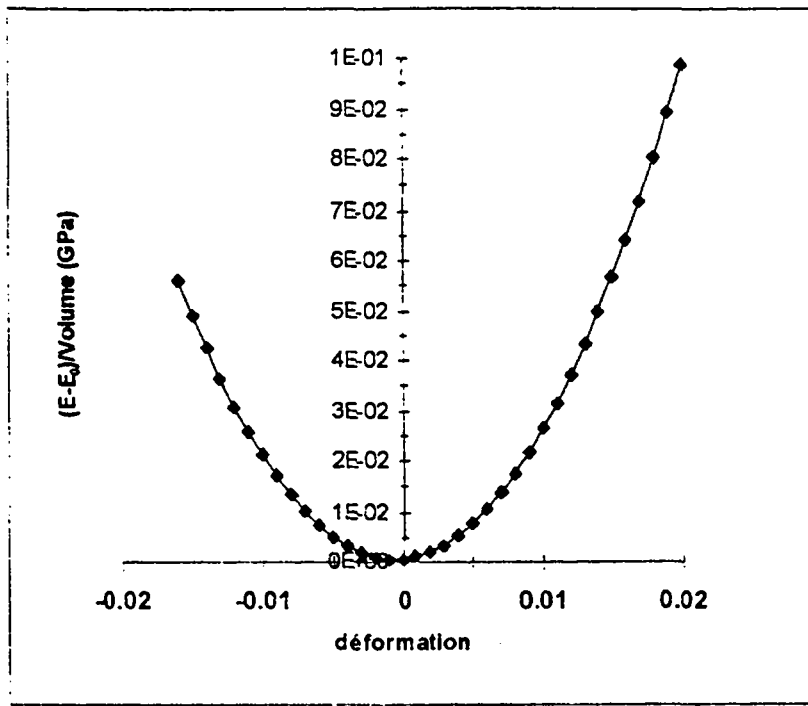


Figure 4-16 : Calcul de C_{44} , régression polynomiale de $E(\varepsilon)-E(0)=f(\varepsilon^2)$

Comparaison aux valeurs expérimentales :

Les valeurs des constantes de rigidité déterminées pour le fer " numérique " développé dans le cadre de cette étude, ainsi que celle du module de compressibilité B correspondant* sont comparées aux valeurs expérimentales dans le Tableau 4-4. On constate un bon accord entre les deux types de résultats.

Tableau 4-4 : Valeurs des constantes de rigidité et du module de compressibilité

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
Valeurs expérimentales [16]	237	141	116	173
Valeurs calculées	212	152,7	116	172,5

- **Energie de formation de défauts**

D'une manière générale, l'énergie de formation d'un défaut E_{def}^f (lacune, interstitiel ...) peut être calculée pour un corps pur par la relation suivante :

* $B=0,33 (C_{11}+2 C_{12})$

$$E_{\text{dét}}^f = N\varepsilon' - N\varepsilon$$

eq. 4-39

- N est le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation après introduction du défaut considéré

- pour une lacune : $N = N_0 - 1$

- pour un interstitiel : $N = N_0 + 1$

où N_0 est le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation avant l'introduction du défaut,
 - ε est l'énergie de cohésion (E_{coh}) du cristal parfait, divisée par le nombre d'atomes N_0 ,
 - ε' est l'énergie de cohésion du cristal après introduction du défaut, divisée par le nombre d'atomes N.

En résumé, les énergies de formation de défauts sont données par les expressions suivantes :

- lacune : $E_{\text{lacune}}^f = (N_0 - 1)\varepsilon' - (N_0 - 1)E_{\text{coh}} = (N_0 - 1)(\varepsilon' - E_{\text{coh}})$ eq. 4-40

- interstitiel : $E_{\text{int interstitiel}}^f = (N_0 + 1)\varepsilon' - (N_0 + 1)E_{\text{coh}} = (N_0 + 1)(\varepsilon' - E_{\text{coh}})$ eq. 4-41

Les valeurs des énergies de formation des principaux défauts déterminées avec le code DYMOKA pour le potentiel de Voter modifié sont données dans le Tableau 4-5 où elles sont comparées à des données expérimentales ou des résultats de calculs de simulation effectués dans d'autres laboratoires. Les défauts de type interstitiel sont définis dans la Figure 4-17. Les calculs ont été effectués à 0 K, après avoir laissé le système se relaxer jusqu'à stabilisation des défauts. Il est à noter qu'à 0 K les différents défauts interstitiels sont stables, ce qui n'est pas le cas à plus haute température où seul le dumbbell <111> reste stable*.

L'énergie calculée pour la formation d'une lacune est légèrement supérieure aux valeurs disponibles (expérimentales ou issues de simulation) ; ces valeurs sont elles-mêmes relativement dispersées.

* Expérimentalement, il semble que ça soit le dumbbell <110> qui soit stable. En simulation numérique, selon la valeur du cut-off employée, la nature du dumbbell stable change (<110> pour un cut-off élevé et <111> pour un cut-off plus faible)[5].

En ce qui concerne l'énergie de formation des interstitiels, on note un écart très important entre nos valeurs et celles calculées par ailleurs à plus haute température pour les sites octaédrique et tétraédrique, ainsi que pour le crowdion et le dumbbell $\langle 100 \rangle$. Tous ces résultats de simulation ne peuvent malheureusement pas être comparés à des résultats expérimentaux.

Tableau 4-5 : Valeurs des énergies de formation d'une lacune et des différents défauts interstitiels à 0 K (voir Figure 4-17)

Energie de formation du défaut (eV)	Simulation numérique EMA (eV)	Valeurs expérimentales (eV)	Autres simulations numériques (eV)
Lacune	2,156	1,6 à 2 [7] 1,26 à 1,6 [5]	1,57 à 2,05 [7] 1,41 - 1,55 [5]
Site octaédrique			5,02 [5]
Site tétraédrique			4,54 [5]
« Crowdion »			3,66 - 4,69 [5]
Dumbbell $\langle 100 \rangle$			4,64 [5]
Dumbbell $\langle 110 \rangle$			3,93 à 4,87 [7] 4,0 - 4,56 [5]
Dumbbell $\langle 111 \rangle$			3,92 à 5 [7] 3,76 - 4,73 [5]

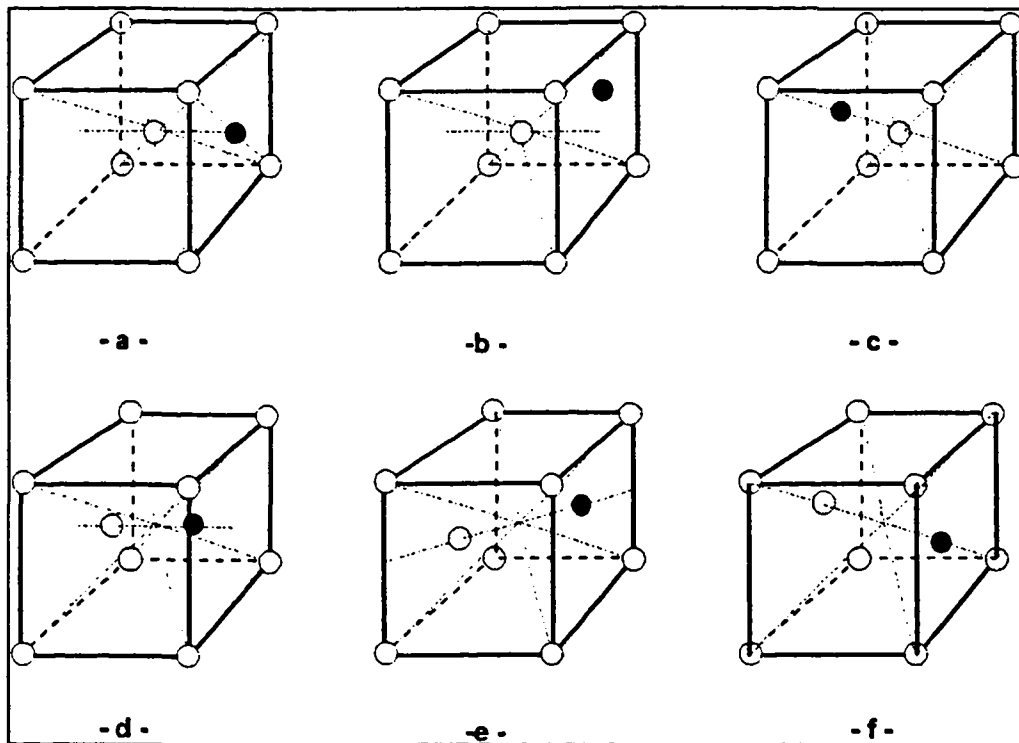


Figure 4-17 : Définition des différents défauts de type interstitiel dans un réseau cubique centré

- | | | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|
| a - site octaédrique | b - site tétraédrique | c - « crowdion » |
| d - dumbbell <100> | e - dumbbell <110> | f - dumbbell <111> |

II.4.2. Autres propriétés du fer pur.

- Volume de formation d'une lacune

Le volume de formation d'une lacune V_L^f correspond à la variation du volume du cristal après création de la lacune.

$$V_L^f = \Delta V_L + v_{at} \quad \text{eq. 4-42}$$

où ΔV_L correspond à la variation de volume autour de la lacune et v_{at} l'accroissement de volume du cristal dû à l'atome déplacé par la création de la lacune (v_{at} étant le volume atomique).

$$\Delta V_L = 3\gamma \cdot \frac{b-a}{a} v_{at} \quad \text{eq. 4-43}$$

avec : - a le rayon initial de la cavité,

- b le rayon d'équilibre après création de la lacune,
- γ le coefficient d'Eshelby

$$\gamma = 3 \frac{1-\nu}{1+\gamma} \approx 1,5 \text{ (}\nu \text{ coefficient de Poisson)}$$

a et b sont calculés à partir des distances entre premiers voisins.

$$V_L^f = (1 + 3\gamma \cdot \frac{b-a}{a}) v_{at} \quad \text{eq. 4-44}$$

Dans le cas du fer, on obtient un volume de formation de la lacune de $0,71v_{at}$ (Tableau 4-6), ce qui traduit une réduction du volume de la maille élémentaire d'environ 10% $\left(\frac{\Delta a_0}{a_0} = \frac{\gamma(b-a)}{a} \right)$. Ce résultat est conforme aux valeurs obtenues par d'autres simulations numériques. Expérimentalement, on observe une très grande dispersion des mesures, qui vont d'une contraction de 13% à une dilatation de 10% ! Mais la tendance actuelle semble valider la contraction vers la lacune.

Outre le rapprochement des premiers voisins, nous avons également un rapprochement des troisièmes voisins et un éloignement des seconds voisins. Ce comportement a aussi été observé par simulation numérique par Erginsoy et al.¹⁹.

Tableau 4-6 : Valeurs du volume de formation d'une lacune

	Simulation numérique EMA	Valeurs expérimentales	Autres simulations numériques
Volume de formation d'une lacune (Ω)	0,71	0,6 à 1,3 ²⁰	0,78 - 0,85 ²¹ 0,71 ²² 0,79 à 0,89 ²⁰

• **Energie de migration de la lacune**

On calcule l'énergie de migration de la lacune dans la direction de plus grande densité, soit [111] pour le fer cubique centré. Pour calculer cette énergie, on déplace vers une lacune un atome qui est l'un de ses premiers voisins. Ce déplacement s'effectue de manière discrète avec des pas suffisamment petits, le long de la direction [111]. On calcule à chaque

pas l'énergie du système après avoir laissé l'atome se relaxer dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation, c'est à dire dans le plan (111). Pour passer de sa position initiale à celle de la lacune, l'atome doit franchir une barrière énergétique ("énergie de col"). L'énergie de migration de la lacune correspond à la différence entre cette énergie de col et l'énergie du réseau « N-1 relaxé » (réseau avec une lacune).

Pour le potentiel de Voter modifié, la valeur ainsi calculée est de 0,11 eV. A titre de comparaison, le Tableau 4-7 donne des valeurs d'énergie de migration déterminées par simulations numériques ou expérimentales. Ces valeurs issues de travaux de simulation (0,4 à 0,8 eV) ou mesurés expérimentalement sont plus élevées que celle que nous avons calculée. Les valeurs expérimentales présentent cependant une grande dispersion (de 0,55 à 1,28 eV) selon le modèle choisi pour définir la migration.

Tableau 4-7 : Valeurs de l'énergie de migration d'une lacune obtenues par simulation numérique et expérimentalement.

	Simulation numérique EMA	Valeurs expérimentales	Autres simulations numériques
Energie de migration d'une lacune (eV)	0,11	0,55 à 1,28 ²¹	0,44 à 0,7 ²¹ 0,78 à 0,81 ²⁰ 0,53 ²²

- **Energie de seuil de déplacement anisotrope**

L'énergie de seuil de déplacement est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome du réseau parfait pour créer une paire de Frenkel (une lacune + un interstitiel). Cette énergie dépend de la direction le long de laquelle l'atome quitte son site pour passer en position interstitielle.

Pour calculer l'énergie de seuil de déplacement dans d'une direction cristallographique donnée, on fait croître progressivement l'énergie cinétique que l'on fournit à un atome pour qu'il quitte son site le long de cette direction. On appelle énergie de seuil de déplacement, l'énergie à partir de laquelle il apparaît de manière définitive dans le système, une paire de Frenkel.

Les résultats obtenus à 0 K[†] pour le fer développé dans cette étude sont présentés dans le Tableau 4-8. A titre de comparaison, celui-ci donne également des valeurs expérimentales déterminées par Maury et al.²³ ainsi que des valeurs obtenues au cours de simulations numériques par Erginsoy¹⁹ et Calder-Bacon^{Erreur! Signet non défini.}

^{*} par pas de 0,1 (<100>) ou de 1eV (<110> et <111>).

[†] Pour éviter les effet de l'agitation thermique, les simulations sont effectuées à 0 K.

Les valeurs obtenues avec le potentiel de Voter modifié diffèrent peu de celles mesurées expérimentalement par Maury et al. Pour au moins une direction ($\langle 111 \rangle$), ce potentiel fournit une meilleure énergie que celles calculées dans le cadre des autres études de simulation.

	$E_d \langle 100 \rangle$ eV	$E_d \langle 110 \rangle$ eV	$E_d \langle 111 \rangle$ eV
Valeurs calculées*	$19,85 \pm 0,05$	$48,5 \pm 0,5$	$18,5 \pm 0,5$
Valeurs expérimentales ²³	17 ± 1	>30	$20 \pm 1,5$
Erginsoy ¹⁹	17	38	34
Bacon - Calder <small>Erreur! Signet non défini.</small>	18		45
* : " l'incertitude " indiquée correspond à la moitié du pas de variation de l'énergie de l'atome déplacé et non pas à la précision de la mesure.			

Tableau 4-8 : Valeurs des énergies de seuil de déplacement

• Déplacement quadratique moyen

En raison de l'agitation thermique, les atomes oscillent autour de leur position d'équilibre. Si $\xi(x)$ est la fonction de distribution des positions d'un atome autour de son site d'équilibre, on peut définir une position moyenne $\langle x \rangle$, une fluctuation quadratique moyenne $\langle x^2 \rangle$ et un déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$:

$$\langle x \rangle = \int x \xi(x) dx \quad \text{eq. 4-45}$$

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 \xi(x) dx \quad \text{eq. 4-46}$$

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\int (x - \langle x \rangle)^2 \xi(x) dx}{\int \xi(x) dx} \quad \text{eq. 4-47}$$

Le code DYMOKA possède une fonction qui permet de calculer le déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ d'un atome. Elle a été utilisée sur le fer développé dans le cadre de cette étude afin de déterminer l'influence de la température sur $\langle u^2 \rangle$.

La Figure 4-18 présente les résultats obtenus et les compare à des valeurs expérimentales^{24,25} ainsi qu'à des résultats de simulations effectuées dans d'autres laboratoires²¹. D'une façon générale, on constate un bon accord entre les valeurs déterminées par simulation et celles mesurées expérimentalement.

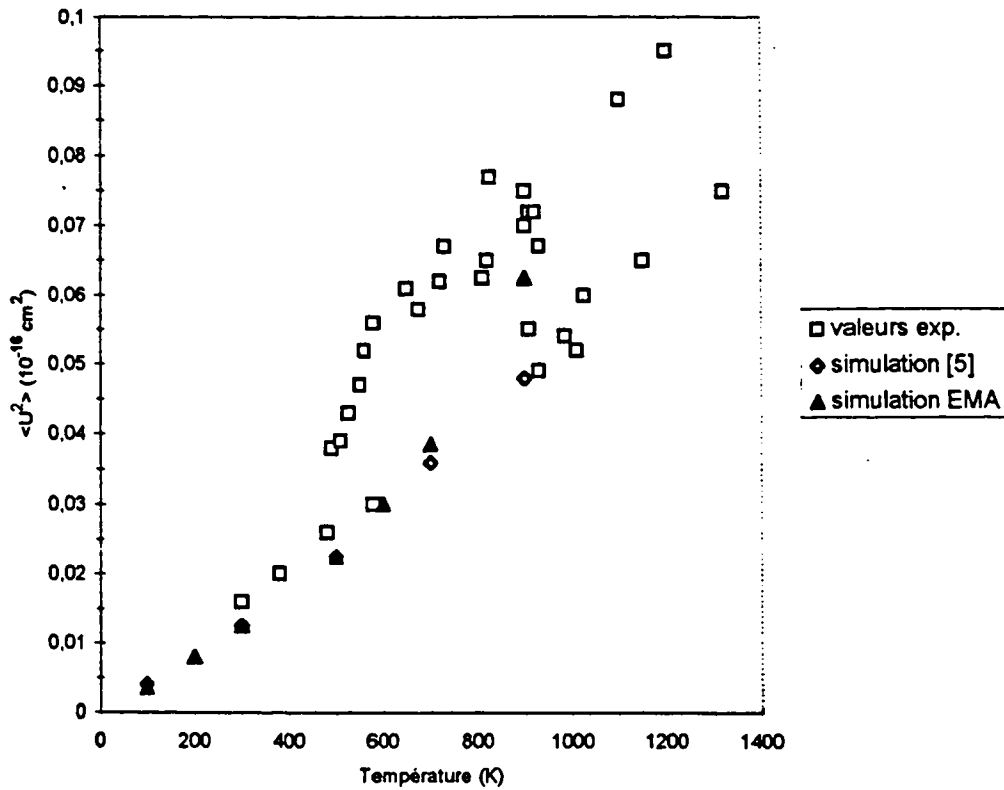


Figure 4-18 : Déplacement quadratique moyen en fonction de la température.

- **Variation du paramètre de maille avec la température**

Nous avons calculé le paramètre de maille d'équilibre du fer pur à différentes températures. La Figure 4-19 présente les résultats obtenus et les compare à des valeurs expérimentales. Il apparaît que le potentiel développé conduit à une légère surestimation de la valeur absolue du paramètre (0,4%) ainsi que de sa variation relative entre 0 et 300°C ($4,68 \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$ par simulation contre $3,46 \cdot 10^{-5}$ à $4,31 \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$ expérimentalement)^{21,26,27}.

Entre 0 et 300°C, le coefficient de dilatation $\alpha = \frac{a(T) - a_0}{a_0 T}$ obtenu est de

$16,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est aussi un peu supérieure à la valeur mesurée expérimentalement par Basinski²⁷ : $13,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

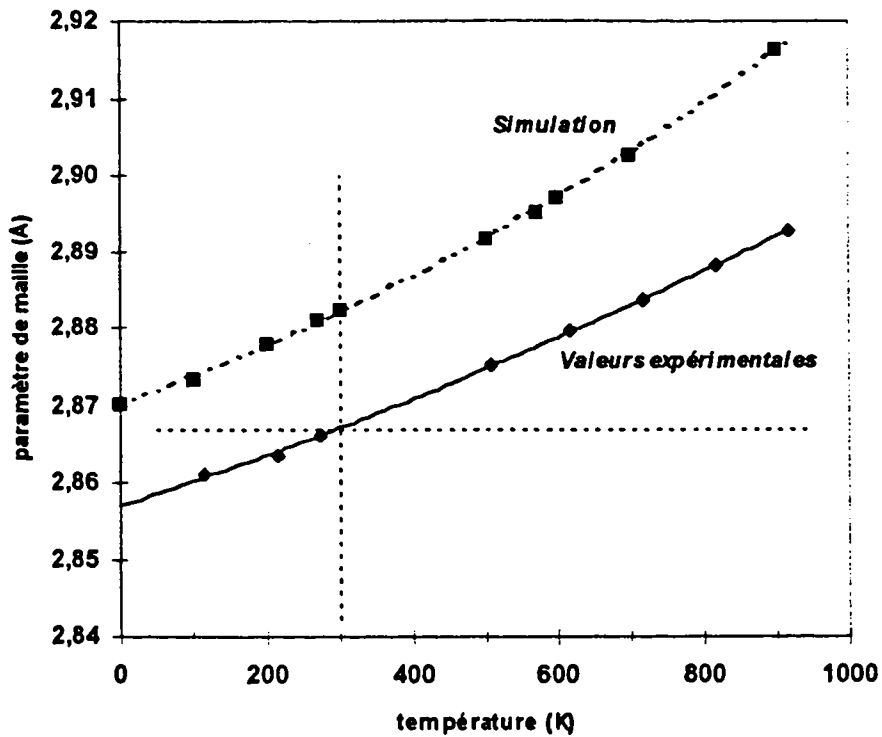


Figure 4-19 :Variation du paramètre de maille du fer α avec la température, calculée par simulation numérique et déterminée expérimentalement ^{26,27}.

• Calcul de l'énergie de liaison lacune-lacune.

L'énergie de liaison lacune-lacune, $E_b^{Lac-Lac}$, a été calculée à 0 K. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 4-9. On observe que la configuration la plus stable est celle où les deux défauts sont placés sur deux sites seconds voisins ($d=2,87 \text{ \AA}$), ceci en bon accord avec les observations de Massuda et al ^{Erreur! Signet non défini.}

Tableau 4-9: Energie de liaison lacune - lacune en fonction de la distance d_i (d_1 :1^{er} voisin, d_2 :2nd voisin)

Distance	Energie de liaison Lacune-Lacune (eV)
d_1	-0,03
d_2	0,48

• Evaluation de la température de fusion

Lors d'une irradiation, la température locale augmente considérablement. De ce fait, l'évolution chimique et microstructurale du matériau simulé dépend fortement de la valeur de sa température de fusion. Celle-ci peut être estimée par l'intermédiaire du calcul du déplacement quadratique moyen (voir référence) et du facteur de structure : lorsque le matériau fond, on observe une rupture de pente sur l'évolution de ces fonctions.

Chacune de ses méthodes permet d'obtenir une valeur approchée de la température de fusion, en particulier, la méthode du déplacement quadratique moyen la sous-estime de 30 %²⁸.

Le calcul du facteur de structure, S sur une population de N atomes s'écrit

29.

$$S = \frac{1}{N} \sum^N N * \exp(i * \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{eq. 4-48}$$

où \vec{k} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{r} , le vecteur position de l'atome. Le fer est cubique centré aux températures et pression qui nous concernent. Par conséquent nous choisissons un vecteur \vec{k} afin que S ne soit pas nul : $\vec{k} = 110$.

On donne respectivement sur les Figure 4-20 et Figure 4-21, les valeurs de S et de u^2 à différentes températures. On note un brusque changement de pente entre 1400 K et 1600 K. Ces fonctions semblent indiquer donc, que dans notre modèle, le fer fond aux environs de 1500 K + 30%.

Cette valeur peut être comparée à celles de la littérature : 2200 K \pm 200 K pour le groupe de Bacon et al.³⁰ ou encore \sim 3000 K pour le CEA³¹. La valeur expérimentale étant de 1800 K.

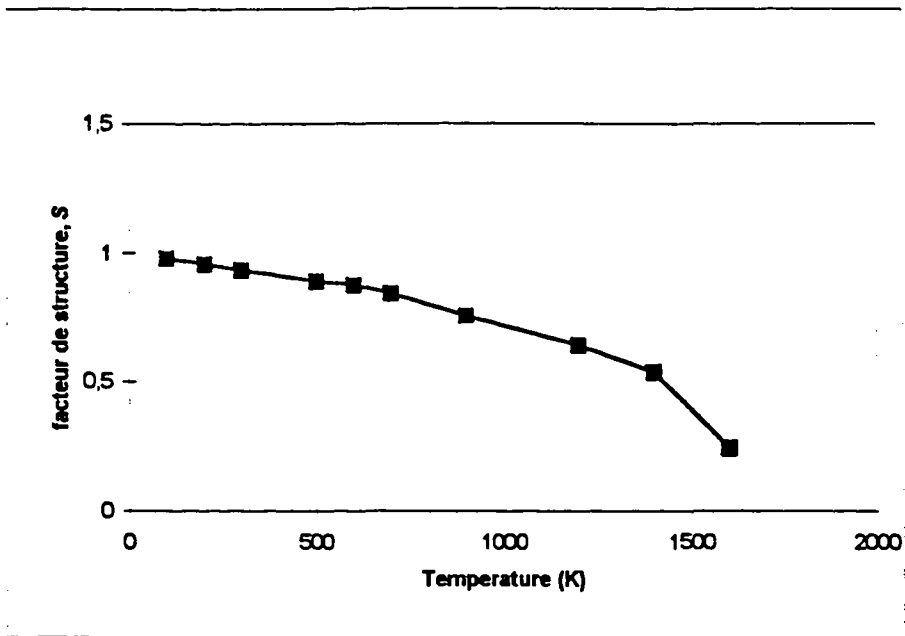


Figure 4-20: Evolution du facteur de structure S en fonction de la température.

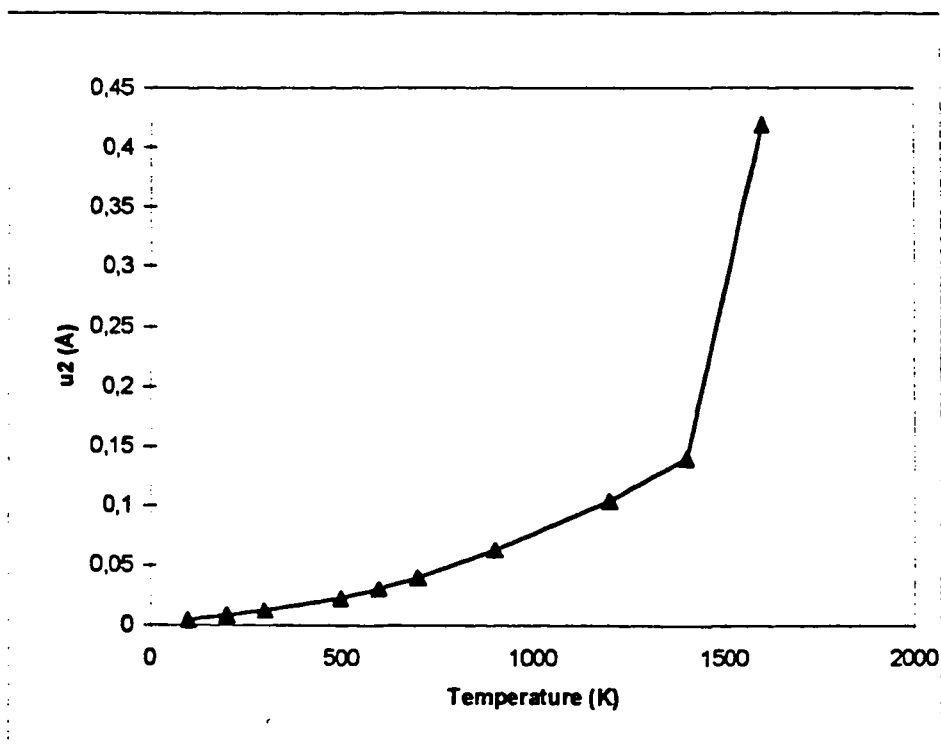


Figure 4-21 : Evolution du u^2 en fonction de la température.

• Calcul de l'énergie de surface

Le calcul de l'énergie de surface, E_{surf} se fait simplement en calculant l'énergie potentielle du cristal contenant N atomes, E_i et celle du même cristal à qui on a supprimé la périodicité dans l'une des trois directions (100), E_f :

$$E_{surf} = \frac{N(E_f - E_i)}{2 \cdot (p \cdot a)^2} \quad \text{eq. 4-49}$$

où a est le paramètre de maille et p le nombre de cellules. La valeur obtenue est comparée à celle de l'expérience dans le Tableau 4-10.

Tableau 4-10 : Valeurs de l'énergie de surface calculée et expérimentale.

E_{surf} EDF	2683 mJ/m ²
E_{surf} exp ³² .	1693 mJ/m ²

III. POTENTIEL D'INTERACTION POUR LA SIMULATION DU FER-CUIVRE

Afin de simuler des alliages binaires Fe-Cu, les équations B-III-8 et B-III-9 doivent être modifiées afin que les interactions prennent en compte la nature chimique des éléments. L'énergie potentielle correspondant à un alliage Fe-Cu à $c\%$ de cuivre s'écrit :

$$E_p^c = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi^{\alpha\beta}(r_{ij}) + \sum_i F^\alpha(\rho^\beta) \quad \text{eq. 4-50}$$

$$\rho^\beta = \sum_{j \neq i} f^\alpha(r_{ij}) \quad \text{eq. 4-51}$$

où α et β sont des paramètres liés à la nature chimique des éléments (Fe ou Cu):

- F^α est la fonction d'entourage pour le cuivre (F^{Cu}) ou le fer (F^{Fe}),
- $\phi^{\alpha\beta}$ l'interaction de paires entre deux atomes de cuivre (ϕ^{CuCu}), deux atomes de fer (ϕ^{FeFe}) ou entre un atome de fer et un atome de cuivre (interaction croisée ϕ^{FeCu}),

- f^α est la densité électronique que voit l'atome « entouré » due soit à un atome de cuivre (f^{Cu}) soit à un atome de fer (f^{Fe}).

Pour simuler un alliage binaire α, β , il suffit, au regard de l'équation 4-48, de rajouter une composante de paire croisée, $\phi^{\alpha\beta}$, ceci dans le cadre stricte de l'approximation de l'EAM. Nous devons de plus modifier les fonctions des éléments purs (fer et cuivre) pour qu'elles soient utilisables dans notre modèle : il s'agit de normaliser les potentiels de paires et la fonction d'entourage d'une part et de concilier les unités de leur densité électronique. Ceci étant, nous améliorons la qualité du modèle simulé.

• Normalisation des potentiels de paires

Les fonctions potentielles EAM peuvent subir les transformations suivantes sans modifications des propriétés initiales :

$$\phi^{norm}(r_{ij}) = \phi(r_{ij}) + 2\alpha f(r_{ij}) \quad \text{eq. 4-52}$$

et

$$F^{norm}(\rho) = F(\rho) - \alpha\rho \quad \text{eq. 4-53}$$

ici, α est une constante qui dépend de la nature chimique de l'élément. On distinguera alors α_{Fe} , pour le fer et α_{Cu} , pour le cuivre.

Le potentiel est dit normalisé³³, si pour un réseau parfait, α est choisi de telle sorte que $\alpha = F'(\rho_0)$, où ρ_0 est la densité électronique à l'équilibre. Le principal avantage de la normalisation réside dans le fait qu'il simplifie l'analyse des systèmes purs, car à l'équilibre $F'(\rho_0)$ étant nulle, les distorsions du réseau parfait qui donnent lieu à de petits changements de la densité électronique laisseront inchangées les valeurs de la fonction d'entourage, et la variation d'énergie sera alors supportée principalement par le potentiel de paires. Pour cette raison, le potentiel de paires issue de cette normalisation sera appelé le potentiel de paires effectif. Les valeurs de α_{Fe} et α_{Cu} sont données dans le Tableau 4-11.

• Homogénéisation des densités électroniques

Les densités électroniques sont exprimées en unités arbitraires dans le cadre de l'EAM. Pour les éléments purs, les fonctions de densité électronique (f_{Fe} et f_{Cu}) sont utilisées seulement au-travers de leur fonction d'entourage respective (F_{Fe} et F_{Cu}). Puisque, la densité locale autour d'un atome i est la somme des densités électroniques dues au proche voisinage, pour les alliages Fe-Cu, on tiendra compte de celles du fer et/ou du cuivre. Le calcul de cette valeur locale nécessite donc une homogénéisation des unités de $f_{Fe}(r)$ et $f_{Cu}(r)$. Ceci a été fait pour f_{Cu}^* et F_{Cu} à l'aide d'un paramètre appelé le 'poids de densité électronique' (abréviation : $w^†$) : la fonction de densité électronique $f_{Cu}(r)$ est remplacée par $w f_{Cu}(r)$, et la fonction d'entourage $F_{Cu}(\rho)$ par $F_{Cu}\left(\frac{\rho}{w}\right)$.

w est un paramètre d'ajustement qui se rajoute à ceux qui seront utilisés pour la construction du potentiel de paires Fe-Cu. Sa valeur est déterminée conjointement à ces paramètres.

III.1. Construction du potentiel croisé Fe-Cu

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la simulation de l'alliage binaire Fe-Cu à l'aide de l'EAM nécessite la construction d'un potentiel de paires qui décrit les interactions croisées entre les atomes de fer et de cuivre : ϕ^{FeCu} . Pour construire ce potentiel croisé à partir de relations thermodynamiques simples, nous avons supposé que le modèle suit les règles de la solution régulière et que la structure cristallographique du système reste cubique centrée quelle que soit la teneur en cuivre. Notons qu'expérimentalement, cette dernière approximation du modèle est vérifiée pour les teneurs que nous utiliserons dans nos simulations.

La construction du potentiel croisé débute tout d'abord par un choix, celui de la fonction mathématique ajustable qui représentera les interactions de paires entre les atomes de cuivre et de fer. Nous choisissons une fonction polynomiale de 4^{ème} degré, qui nous donnera un potentiel quartique :

* Il suffit de modifier l'une des deux densités et l'homogénéiser à l'autre densité électronique.

† En anglais : Electron Density Weight

$$\phi^{FeCu}(r_y) = D \left[\left(\frac{r_y - r_c}{r_0 - r_c} \right)^4 - 2 \left(\frac{r_y - r_c}{r_0 - r_c} \right)^2 \right] \quad \text{eq. 4-54}$$

où D , r_c et r_0 sont des paramètres ajustables. Cette fonction a l'avantage de donner :

- au rayon de coupure (à $r = r_c$) une énergie potentielle et une force nulles,
- une partie répulsive (pour $r < r_0$)
- un puits de potentiel (à $r = r_0$)

Une première démarche consiste à ajuster les paramètres D , r_c , r_0 afin que le modèle puisse reproduire l'équation d'état à 0 K, appelée courbe de Rose (eq. 54), qui peut être déterminée pour les métaux (aussi bien pour les éléments purs que pour les alliages). Il s'agit ici d'une structure cubique centrée : $Fe_{1-c}Cu_c$ (B2), avec $c = \frac{1}{2}$ (c représente ici le titre atomique du cuivre).

$$E_p^{1/2}(a) = N E_{coh}^{1/2} [1 + \alpha(a - a_0)] \exp[-\alpha(a - a_0)] \quad \text{eq. 4-55}$$

avec :

a le paramètre de maille,

a_0 le paramètre de maille d'équilibre à 0 K et à pression nulle,

N le nombre d'atomes,

$E_p^{1/2}(a)$ l'énergie potentielle du cristal $Fe_{1/2}Cu_{1/2}$,

$E_{coh}^{1/2}$ l'énergie de cohésion de cet alliage (c'est à dire : $\frac{E_p^{1/2}(a_0)}{N}$),

$$\alpha = \sqrt{\frac{9BV_0}{a_0^2 E_{coh}^{1/2}}}$$

où B est le module de compressibilité et V_0 le volume atomique à 0K et pression nulle.

Les valeurs de B , a_0 et E_{coh}^1 pour la structure B2 $Fe_{1-c}Cu_c$ ont été déterminées comme suit :

- **Le Module de compressibilité** B est calculé à l'aide d'une méthode ab-initio et vaut 265 Gpa. Les calculs ont été effectués à l'université de Connecticut par G. Fernando³⁴ en utilisant la méthode LASTO (*Linear Augmented-Slater-Type Orbital*). Cette méthode, basée sur l'approximation de densité locale de Hohenberg-Kohn-Sham, utilise une base d'orbitales atomiques de type Slater afin de résoudre l'équation de Schroedinger à un électron³⁵. Le moment magnétique du fer n'a pas été pris en compte dans les calculs. Ceci devrait influencer légèrement les résultats dans la mesure où le moment magnétique du fer dans l'alliage fer-cuivre à structure B2 semble être légèrement supérieur au moment magnétique du fer pur³⁶.

- **Le paramètre de maille** d'équilibre a été choisi à 2,89Å en accord avec l'expérience^{37,38,39}

- **L'énergie de cohésion** de l'alliage Fe-Cu, E_{coh}^c , est donnée par l'équation suivante :

$$E_{coh}^c = c E_{coh}^{Cu} + (1 - c) E_{coh}^{Fe} + \Delta E_m^c \quad \text{eq. 4-56}$$

où E_{coh}^{Cu} et E_{coh}^{Fe} sont respectivement les énergies de cohésion du fer pur et du cuivre pur cubiques centrés et ΔE_m^C l'énergie de mélange. Pour une solution régulière, ΔE_m^C est donnée par l'équation B-III-56, où Ω est un paramètre d'énergie (correspondant à l'énergie molaire partielle du cuivre à dilution infinie). Ce dernier est relié à la limite de solubilité (c_l) du cuivre dans le fer grâce à l'équation B-III-57, dans laquelle ΔS_v est l'entropie partielle d'excès de mélange par atome de cuivre :

$$\Delta E_m^c = \Omega c(1 - c) \quad \text{eq. 4-57}$$

$$c_l = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\Omega}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 4-58}$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Connaissant la limite de solubilité du cuivre dans le fer à différentes températures, et à partir des équations 4-57, 4-56 et 4-55, les valeurs de Ω , ΔS_v , ΔE_m^c et finalement E_{coh}^c peuvent être obtenues pour différents teneurs en cuivre.

L'objectif de ce travail étant de mieux comprendre le comportement d'alliages ferritiques pour des températures inférieures à 500°C, nous avons dans un premier temps repris les valeurs de Ω et ΔS_v calculées par M.H. Mathon⁵³. Dans le cadre de la théorie de la solution régulière : $\Omega = 0,59$ eV /atome. Si l'on introduit cette valeur dans les équations B-III-57 et B-III-56 avec $c = \frac{1}{2}$, on obtient : $E_{coh}^{\frac{1}{2}} = 4,02$ eV/at.

A partir des valeurs de B , a_0 et $E_{coh}^{\frac{1}{2}}$, nous déterminons les paramètres d'ajustement D , r_c et r_0 , à l'aide d'un programme qui les fait varier en ajustant au mieux la courbe universelle de Rose pour l'alliage $Fe\frac{1}{2}Cu\frac{1}{2}$. Il en résulte alors un potentiel d'interaction dont les propriétés furent examinées. La valeur de l'énergie de mélange étant très sensible à la valeur de l'énergie de cohésion de départ de l'alliage $Fe\frac{1}{2}Cu\frac{1}{2}$ ($E_{coh}^{\frac{1}{2}}$), nous avons ajusté la valeur de $E_{coh}^{\frac{1}{2}}$ afin de retrouver une valeur la plus proche possible de l'énergie de mélange. Nous obtenons finalement après ajustement une énergie de cohésion, $E_{coh}^{\frac{1}{2}}$, de 3,87 eV/at qui est comparable à celle obtenue par le calcul.

Les valeurs finales des paramètres d'ajustement D, r_c, r_0 sont données dans le Tableau 4-11.

Tableau 4-11 : Valeurs des constantes D, r_c, r_0 pour la construction du potentiel croisé Fe-Cu.

D (eV/at)	0,06724
r_c (nm)	0,31392
r_0 (nm)	0,26918
α_{Fe}	$-6,98288.10^9$
α_{Cu}	$8,29156.10^9$
w	$2,86157.10^{-4}$

On représente Figure4-22 les potentiels de paires pour les interactions Fe-Fe, Cu-Cu et Fe-Cu.

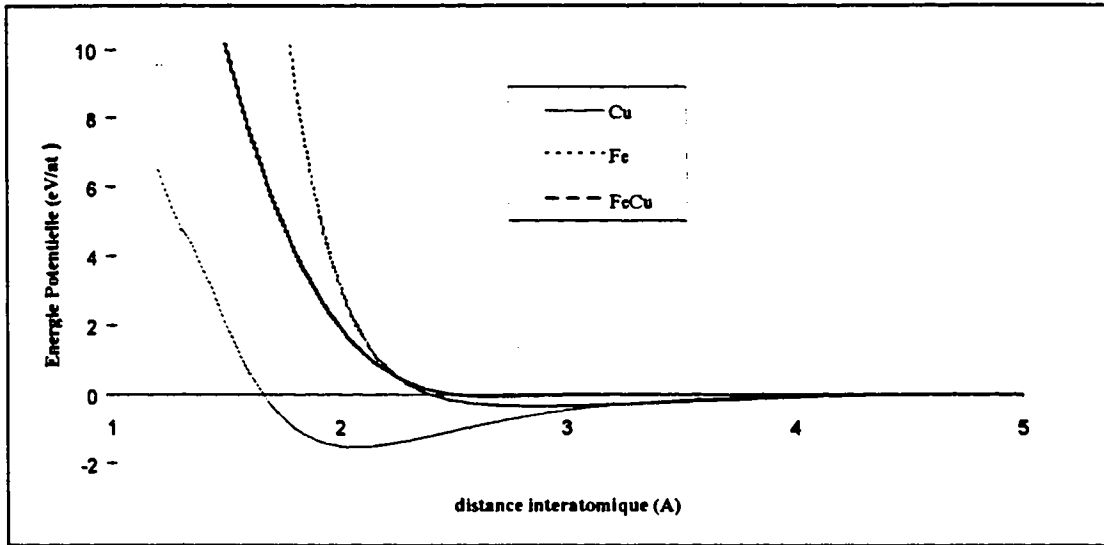


Figure4-22 : Représentation des fonctions « potentielle de paires » pour les interactions Fe-Fe, Cu-Cu et Fe-Cu.

III.2. Ajout d'une contribution aux faibles distances

De la même manière que pour le potentiel de fer α , nous avons rajouter à la partie de paire de l'EAM, le potentiel universel de Biersack et al., pour reproduire correctement les interactions à très faibles distances ($r < 1 \text{ \AA}$) dans le cas de collisions atomiques. Le potentiel composite (continu et monotone) est créé à l'aide des formules suivantes :

$$f(r) = c(r) \cdot f_1(r) + (1 - c(r)) \cdot f_2(r) \quad \text{eq. 4-59}$$

$$c(r) = \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - r_1}{r_2 - r_1}\right) \quad \text{eq. 4-60}$$

Les bornes d'ajustement r_1 et r_2 sont identiques à celles utilisées pour le durcissement du potentiel de fer : $r_1 = 0,6$ et $r_2 = 1,2 \text{ \AA}$.

III.3. Validation du potentiel fer-cuivre

Les différentes propriétés de l'alliage Fe-Cu, dans le cadre de notre modèle d'interaction, sont simulées à l'aide du code de calculs DYMOKA⁴⁰. Pour déterminer les différentes valeurs thermodynamiques, nous nous sommes placés dans l'approximation de la solution régulière, tout comme pour la construction du potentiel. Nous avons donc utilisé les relations et équations relatives à de telles solutions. Aussi souvent que possible toutes nos valeurs sont comparées à celle de l'expérience, et quand cela n'est pas, nous les comparons à des calculs ab-initio.

- **Stabilité de phase**

Le cuivre pur possède une structure cubique faces centrées (cfc), mais au début de sa précipitation dans le fer, le cuivre est cohérent avec la matrice et il est donc cubique centré (cc)^{41,42,43}. Le passage à une structure cfc se fait lorsque le rayon des précipités atteint une valeur qui dépend directement (et entre autres) de la différence d'énergie entre les deux phases cc-cfc. L'énergie de transition cc-cfc a été calculée, cette transition de phase des précipités de cuivre ayant en effet des conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau. Les premiers calculs effectués l'ont été par ab-initio^{44,45,46}. Les valeurs publiées sont données à 0K et sont comparées aux valeurs calculées avec notre potentiel EAM (Tableau 4-12). Bien que les résultats des calculs ab-initio soient légèrement différents d'un auteur à l'autre, nous remarquons cependant que notre valeur de 31 meV est du même ordre de grandeur.

Tableau 4-12: Valeurs d'énergies de transition cc-cfc pour le cuivre pur. Comparaison entre calculs ab-initio et nos valeurs calculées avec notre potentiel EAM. Calculs effectués à 0 K et pression nulle.

Calculs	Bacon et al. [19]	24 meV
	Kraft et al. [20]	7 meV
Ab-initio	Lu et al. [21]	49 meV
Valeur calculée par EAM		31 meV

- **Energie de cohésion - Energie de mélange**

Nous avons calculé l'énergie de cohésion de quelques alliages Fe-Cu avec notre modèle. Nous avons, pour cela, construit différents systèmes atomiques avec

différentes teneurs en cuivre, c . Pour chaque système, le paramètre de maille, a , a été déterminé (à 0 K et pression nulle) en comprimant uniformément le réseau. La valeur du paramètre de maille est alors obtenue lorsque l'énergie potentielle, E_p^c du cristal atteint son

minimum (i.e. $\frac{\partial E_p^c}{\partial a} = 0$).

En raison de la taille de notre système, les valeurs de E_p^c peuvent varier sensiblement selon la distribution aléatoire des atomes de cuivre sur le réseau. C'est la raison pour laquelle nous avons construit huit configurations différentes de solutions solides pour chaque concentration c . La valeur E_p^c que nous retenons est alors la moyenne de ces huit mesures. Nous représentons l'évolution de E_p^c sur la Figure 4-23 (la barre d'erreur sur chaque point correspond à la dispersion des huit mesures).

L'énergie de mélange a été déterminée en fonction de la teneur en cuivre à partir de l'équation 4-55 et de l'énergie de cohésion. Les résultats sont donnés sur la Figure 4-24 (les barres d'erreurs sur chaque point ont été déterminées à partir de l'erreur sur l'énergie de cohésion).

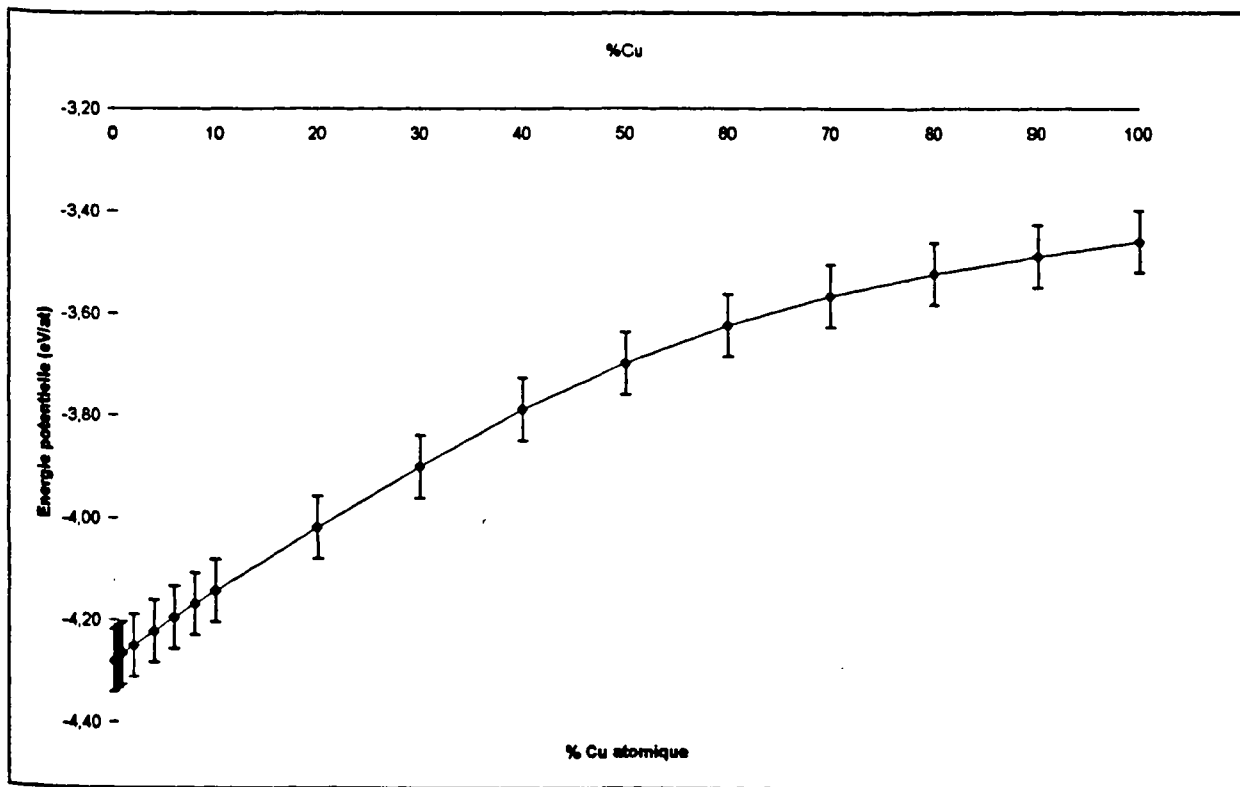


Figure 4-23 : Energie de cohésion du système fer-cuivre en fonction de la teneur en cuivre, à 0 K et pression nulle.

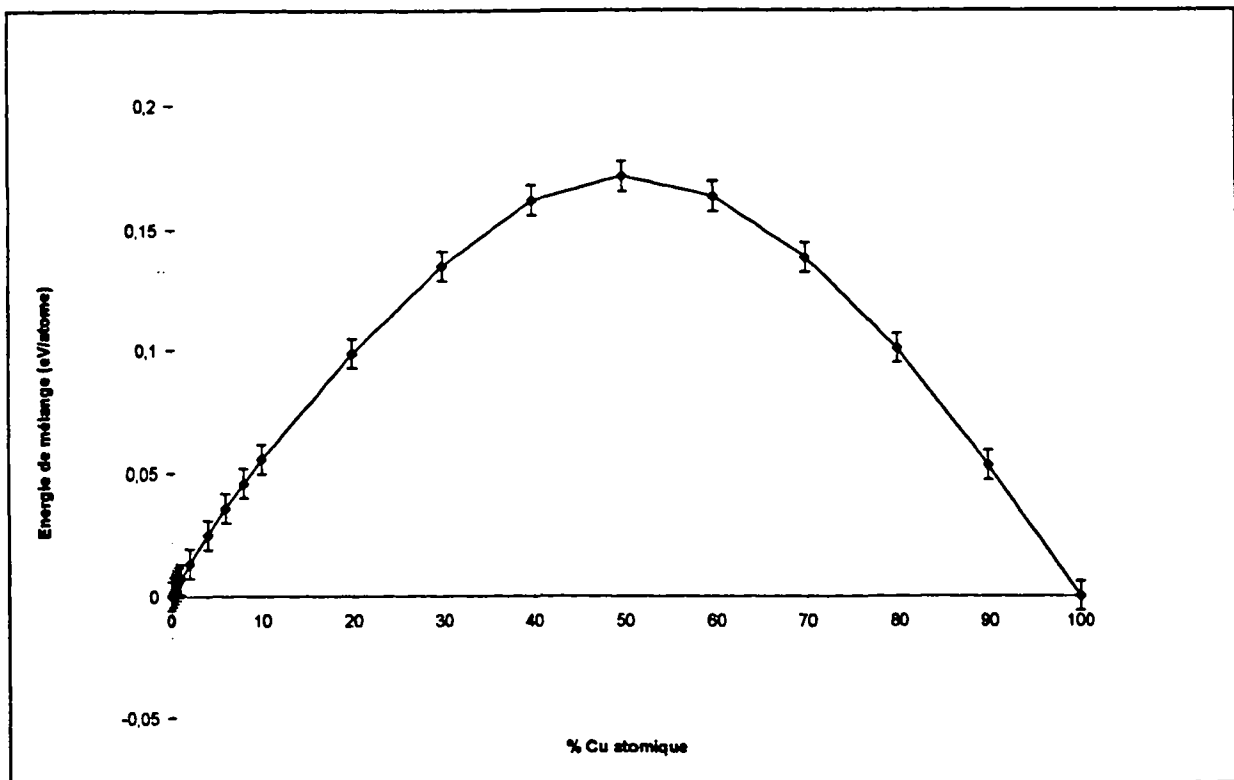


Figure 4-24 : Energie de mélange en fonction de la concentration en cuivre à 0 K.

A notre connaissance aucune autre valeur expérimentale ou ab-initio (à comparer avec les nôtres) n'existe pour l'énergie de mélange et l'énergie de cohésion de solutions solides désordonnées. En ce qui concerne l'énergie de cohésion d'alliages intermétalliques ordonnés, des calculs de type LMTO ont été effectués⁴⁴ pour deux structures $L1_2$: Fe_3Cu et Cu_3Fe . Ces valeurs, comparées à celles obtenues avec notre modèle sont présentées dans le Tableau 4-13.

Tableau 4-13 : Valeurs d'énergie de cohésion pour deux composés intermétalliques de type $L1_2$.

Fe/Cu	Energie de cohésion (eV/at) (Potentiel EAM)	Energie de cohésion (eV/at) (Calculs LMTO)
$L1_2$ Fe_3Cu	-4,02	-3,99
$L1_2$ Cu_3Fe	-3,74	-3,62

- **Energie de substitution**

L'énergie nécessaire pour remplacer un atome A par un atome B sur un réseau de A est appelée l'énergie de substitution E_{sub} . Nous avons ici calculé cette

énergie pour le cas où A=Fe et B=Cu. Pour un cristal contenant N atomes, nous l'obtenons à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{sub} = E_{coh}^{Cu} + (N-1)E_{coh}^{Fe} - NE_{coh}^{(N-1)Fe+1Cu} \quad \text{eq. 4-61}$$

où $E_{coh}^{(N-1)Fe+1Cu}$ est l'énergie de cohésion du cristal contenant un atome de cuivre et N-1 atomes de fer. $E_{coh}^{(N-1)Fe+1Cu}$ a été calculée à l'aide de DYMOKA pour un cristal contenant 2000 atomes : on obtient $E_{sub} = 0,63$ eV. Cette valeur est à comparer à celle obtenue en appliquant le modèle de la solution régulière qui est 0,59 eV.

- **Energie d'interface fer-cuivre**

On calcule l'énergie d'interface fer - cuivre, γ^{Fe-Cu} en simulant deux cristaux en contacts, l'un contenant du cuivre pur cubique centré et l'autre du fer- α . Le paramètre de maille choisi est celui du fer : $a=2,87$ Å. On utilise la formule suivante :

$$\gamma^{Fe-Cu} = \frac{N_2(E_{coh}^{Cu} + E_{coh}^{Fe} - 2E_{coh}^{Fe-Cu})}{2A} \quad \text{eq.4-62}$$

L'énergie interfaciale est un paramètre délicat à obtenir expérimentalement. Dans le cas des alliages fer-cuivre, quelques valeurs obtenues à partir de modèles théoriques sont disponibles dans la littérature :

Goodman⁴⁷ $\gamma^{Fe-Cu} = 0,20$ à $0,32$ J.m⁻² (selon Turnbull⁴⁸)

Kampmann⁴⁹ $\gamma^{Fe-Cu} = 0,27$ J.m⁻² (selon Becker⁵⁰)

Barbu⁵¹ $\gamma^{Fe-Cu} = 0,33$ J.m⁻² (selon Cahn⁵²).

Nous obtenons dans le cadre de notre modèle, une valeur de $0,26$ J.m⁻².

- **Solubilité du cuivre dans le fer**

L'équation B-III-57 montre qu'il faut utiliser dans le cadre de notre modèle les paramètres (Ω) et (ΔS_v) pour déterminer la limite solubilité du cuivre dans le fer.

Ces paramètres ont été déterminés de la façon suivante :

- Paramètre Ω

En tenant compte de l'équation 4-55, avec $c = \frac{1}{N}$,

$$E_{coh}^{(N-1)Fe+1Cu} = \frac{1}{N} E_{coh}^{Cu} + \left(\frac{N-1}{N}\right) E_{coh}^{Fe} \quad \text{eq. 4-63}$$

Si on introduit cette expression dans l'équation 4-60, on obtient $E_{sub} = N(\Delta E_m^{1/N})$ et par conséquent $E_{sub} = \Omega \left(\frac{N-1}{N}\right)$ d'après l'équation 4-56. Si N est suffisamment grand, nous pouvons considérer que $\Omega \approx E_{sub}$ ce qui nous donne en définitive : $\Omega = 0,63 \text{ eV}$ (valeur que l'on peut comparer à celle donnée par M.H.Mathon⁵³: 0,59 eV). Cette valeur est celle utilisée pour calculer la limite de solubilité.

• Entropie d'excès ΔS_v

Nous avons utilisé la valeur proposée dans la référence 38 pour la valeur de l'entropie de vibration d'excès. On en déduit alors la limite de solubilité du cuivre dans le fer :

$$C_1 = 7,39 \exp\left(\frac{-0,63}{kT}\right) \quad \text{eq. 4-64}$$

La Figure 4-25 donne la courbe de limite de solubilité, C_1 , en fonction de la température. L'accord avec l'expérience est satisfaisant pour des températures allant jusqu'à 700°C.

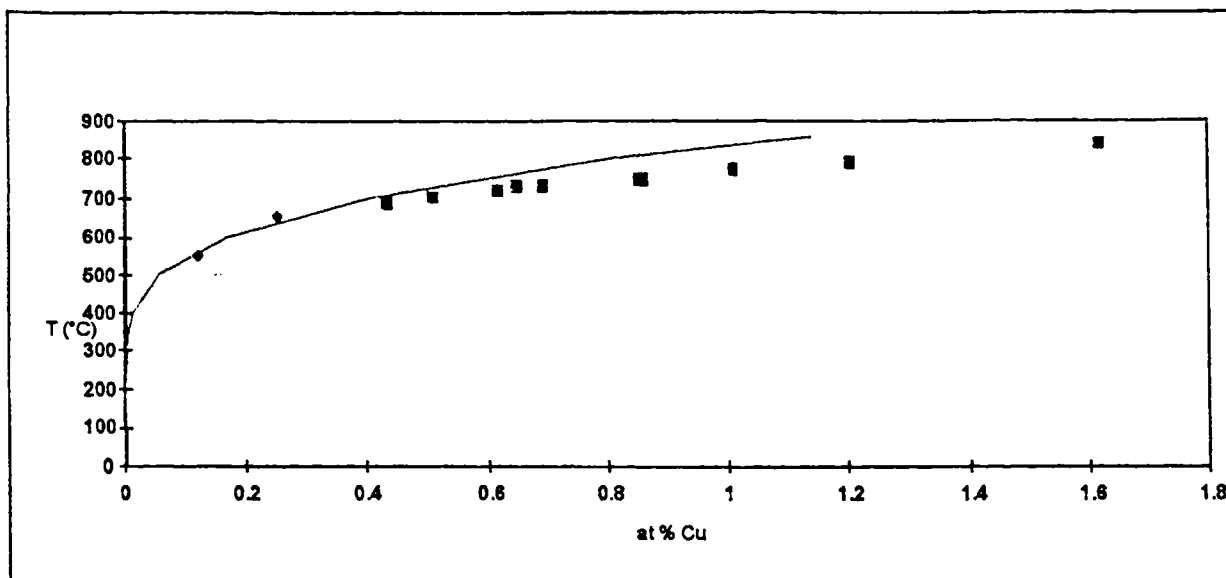


Figure 4-25 : Evolution de la limite de solubilité pour notre potentiel, calculée à l'aide de l'équation 13, et comparée à différentes valeurs expérimentales.

- notre modèle
- (Salje and Feller-Kniepmeier 1977)⁵⁴
- ◆ (Kenway-Jackson, Mace, Thomas and Phythian 1993)⁵⁵

- **Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en cuivre.**

Nous avons calculé la valeur du paramètre de maille (à 0 K) d'une solution fer-cuivre en fonction de la teneur en cuivre. Pour chaque concentration, les atomes de cuivre sont distribués au hasard sur un réseau cc de fer. La procédure de calcul est similaire à celle utilisée pour le calcul de l'énergie de mélange.

Cette évolution est reportée sur la Figure 4-26. Le réseau reste cc quelle que soit la teneur en cuivre. Nous reportons également quelques mesures expérimentales effectuées par différents auteurs. L'accord est satisfaisant.

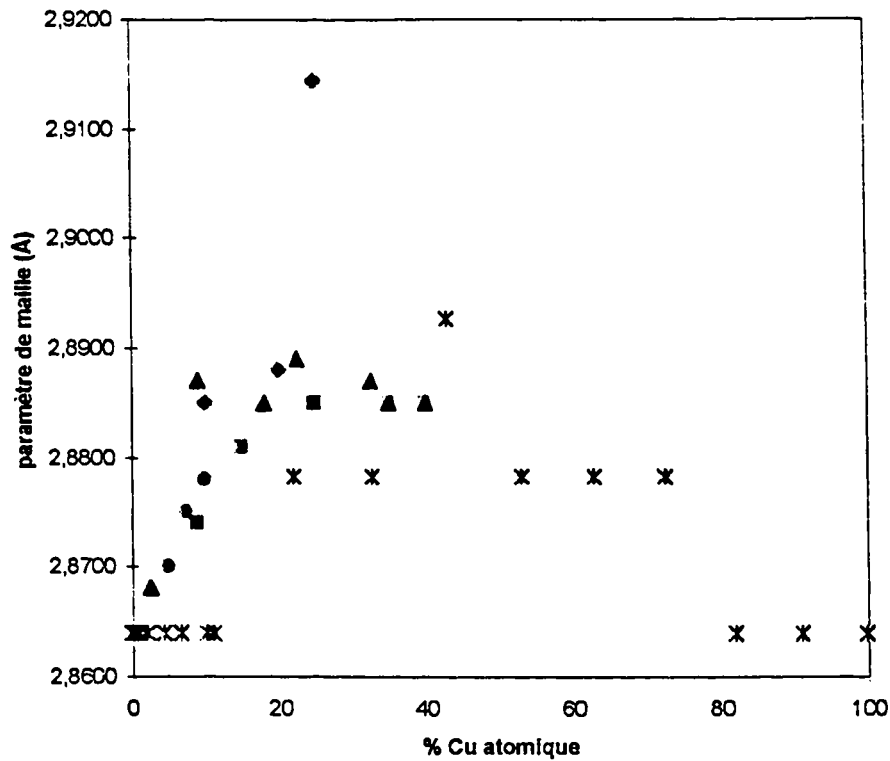


Figure 4-26 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en cuivre à 0 K, pour un réseau cubique centré, calculé par simulation numérique et mesuré expérimentalement. Les atomes de cuivres sont placés au hasard sur le réseau.

- * notre modèle
- (Sumiyama *et al.* 1984)¹⁶
- ◆ (Chien *et al.* 1986)¹⁸
- ▲ (Qi *et al.* 1994)¹⁹
- (Norton 1935)⁵⁶

• Stabilité de l'atome de cuivre en position interstitielle.

Nous avons étudié les caractéristiques d'un atome de cuivre placé en position interstitielle sur un réseau cc de fer pur. Les différentes configurations possibles de cet atome de cuivre ont été choisies selon les descriptions de Johnson⁵⁷. Les énergies de formation de chaque configuration atomique sont données dans le Tableau 4-14.

Tableau 4-14 : Valeurs des énergies de formation de différentes configurations d'interstitiels selon la description de Johnson⁵⁷.

Configuration de l'interstitiel de cuivre	Energie de formation relaxée (eV)
Cu sur un site octaédrique	4,04 (instable : configuration finale décrite dans le texte)
Cu sur un site tétraédrique	5,75
Crowdion	5,01

Un atome de cuivre placé sur un site octaédrique a une énergie de formation de 4,04 eV. Cet atome n'est pas stable et se retrouve sur un site de substitution (i.e sur un noeud du réseau cc). L'atome de fer éjecté par le cuivre forme ensuite un crowdion le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

Un atome de cuivre placé sur un site tétraédrique ou placé entre deux atomes de fer le long de $\langle 111 \rangle$ semble être stable, mais l'énergie de formation correspondante reste toutefois supérieure à celle où le cuivre se retrouve en site de substitution.

• **Energies de liaisons Cu-Lacune, Cu-Cu**

Les énergies de liaison entre deux atomes de cuivre, un atome de cuivre et une lacune ont été calculées. L'énergie de liaison entre A et B , E_b^{A-B} est définie comme étant la différence des énergies potentielles de deux systèmes : le premier [système I : $E_{coh}(I)$] où A et B n'interagissent pas entre eux (i.e. la distance séparant A et B est plus grande que le rayon de coupure du potentiel d'interaction), et le second [système II : $E_{coh}''(II)$] où A et B sont suffisamment proches pour interagir, la distance $A-B$ correspondant à la distance premiers voisins, seconds voisins ... pour un réseau cc de fer. L'énergie de liaison E_b^{A-B} se calcule alors comme suit :

$$E_b^{A-B} = N[E_{coh}(I) - E_{coh}(II)] \quad \text{eq. 4-65}$$

où N est le nombre total d'atomes contenu dans la boîte de simulation.

Les valeurs relaxées de E_b^{A-B} sont données dans les Tableau 4-15 et Tableau 4-16. Dans notre modèle les configurations les plus stables (en grisé dans les tableaux) sont :

- deux atomes de cuivre séparés d'une distance « premiers voisins »,
- un atome de cuivre et une lacune séparée d'une distance « seconds voisins »,

Tableau 4-15 : Valeurs des énergies de liaisons cuivre-lacune en fonction de la distance d_i , où i indique la distance premiers, seconds ... voisins, entre le cuivre et la lacune. La position la plus stable est indiquée en grisé.

Distance	Energie de liaison (eV) Cu-Lacune
d_1	0,05
d_2	0,26
d_3	0,08
d_4	~0

Tableau 4-16 : Valeurs des énergies de liaisons cuivre-cuivre en fonction de la distance d_i . La position la plus stable est indiquée en grisé.

Distance	Energie de liaison (eV) Cu-Cu
d_1	0,31
d_2	0,23
d_3	0,06
d_4	~0

L'interaction entre deux atomes de cuivre est favorable à l'interaction entre un cuivre et une lacune. La différence entre les deux énergies de liaisons les plus stables (i.e, $E_b^{Cu-Cu} - E_b^{Cu-Lac}$) vaut 0,048 eV (cette valeur caractérise le mécanisme de croissance des précipités de cuivre) ce qui est en parfait accord avec des résultats de simulation effectués par Osetsky et al⁵⁸.

A notre connaissance, l'unique valeur expérimentale publiée pour la valeur de l'énergie de liaison entre un atome de cuivre et une lacune, est celle donnée par Brauer et al⁵⁹ : $E_b^{A-B} = 0,14 \text{ eV}$. La position relative de la lacune par rapport au cuivre n'a pas été précisée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4

- ¹ J.E. Lennard -Jones, Proceedings of the royal society, Vol. A106, p463, 1924.
- ² A. Rahman, Phys. RRev., 136(2A), A405(1964).
- ³ S. Nosé and F. Yonezawa, J. Chem. Phys., 84(3),246(1986).
- ⁴ G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith and W.A. Wakeham, dans « Intermolecular Forces », Clarendon Press, Oxford, 1981).
- ⁵ M. Born and J.E. Mayer, Zeitschrift fur Physik, Vol. 75, p. 1, 1932.
- ⁶ L. Tewordf, Physical Review, Vol. 109, p. 61, 1958.
- ⁷ A. Seeger and E. Mann, J. Physics and Chemistry of Solids, Vol. 113,p. 781, 1959.
- ⁸ H.B. Huntington, Physical Review, Vol. 134, p. A1329, 1964.
- ⁹ R.A. Johnson and E. Brown , Physical Review, Vol. 127, p. 446, 1962.
- ¹⁰ Daw, M.S. and Baskes, M.I. (1984) Phys. Rev. B 29, 6443
- ¹¹ R.G. Parr and W. Yang, « Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules » ; Oxford University Press ; Oxford, 1989
- ¹² Hohenberg, P. and Kohn, W., W., Phys. Rev. B 136 , 864 (1964).
- ¹³ M.J. Stott, E. Zaremba, Phys. Rev. B 22 (1980) 2131.
- ¹⁴ J.K. Norskov, N.D. Lang, Phys. Rev. B 22 (1980) 1564.
- ¹⁵ A.F. Voter, Los Alamos National Laboratory, " *The embedded atom method* ", LA-UR-92-2894.
- ¹⁶ Potentiel de Voter
- ¹⁷ Rose J.H., Smith J.R., Guinea F. and ferrante J., Phys. Rev. B 29, 2963 (1984)
- ¹⁸ J.P Biersack, J.F. Ziegler and U. Litmark, " *The stopping and range of ions in matter* ", Volume 1. Pergamon Press.
- ¹⁹ C. Erginsoy, G.H. Vineyard, A. Englert, Phys. Rev. 133 (1964) 595
- ²⁰ G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder, T. Harry - à paraître (Phil Mag)
- ²¹ Ph. Legrand, Thèse Paris (1993) rapport CEA-R-5639
- ²² Yu.N. Osetsky, A.G. Mikhin, A. Serra - J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 236-240
- ²³ F.Maury, M.Biget, P.Vajda, A.Lucasson, Phys.Rev, B14, (1976)
- ²⁴ C.W. Haworth - Phil. Mag. 5 (1960) 1229

-
- ²⁵ P. Debrunner, R.J. Morisson - Rev. Lett., 55 (1964) 463
- ²⁶ E.A. Owen, G.I. Williams - J. Sci. Inst. 31 (1954) 49
- ²⁷ Z.S. Bazinski, W. Hume-Rothery, F.R.S. Sutton - Proc. Roy. Soc. A229 (1955) 459
- ²⁸ V. Pontikis : communications privées.
- ²⁹ C. Kittel, « Physique de l'état solide » Dunod Université
- ³⁰ A.F. Calder, D.J. Bacon, JNM, 207(1993) 25-45
- ³¹ R. vascon : Communications privées.
- ³² Finnis, Sinclair, Phil. Mag A 50 45(1984).
- ³³ Johnson R.A., Phys. Rev. B 39, 12554 (1988)
- ³⁴ Fernando G., unpublished results (1995)
- ³⁵ Davenport J.W., Phys. Rev. B 29, 2890 (1984)
- ³⁶ Sumiyama K., Yoshitake T. and Nakamura Y., Jour. of the Phys. Soc. Japan, 53, vol 9, 3610 (1984)
- ³⁷ Kneller E.F., J. Appl. Phys. 35, 2210 (1964)
- ³⁸ Chien C.L., Liou S.H., Kofalt D., WuYu, Egami T., McGuire T.R., Phys. Rev. B 33, number 5, 3247 (1986)
- ³⁹ Qi M., Zhu M. and Yang D.Z., Jour. Mat. Sci. Let. 13, 966 (1994)
- ⁴⁰ DYMOKA, Guide d'utilisation, Note technique EDF HT-41, à paraître.
- ⁴¹ Phythian W.J., Foreman A.J.E, English C.A., Buswell J.T., Hetherington M., Roberts K. and Pizzini S., 15th International Symposium on Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1125, Stoller R.E., Kumar A.S. and Gelles D.S., Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 131 (1992)
- ⁴² Othen P.J., Jenkins M.L. and Smith G.D.W., Phil. Mag. A, vol 70, number 1, 24 (1994)
- ⁴³ Hardouin Duparc H.A., Doole R.C., Jenkins M.L. and Barbu A., Phil. Mag. Let., vol 71, 6, 325 (1995)
- ⁴⁴ Ackland G.J., Bacon D. J., Calder A.F. and Harry T., to be published in Phil. Mag.
- ⁴⁵ Kraft T., Markus P.M., Methfessel M. and Scheffer M., Phys. Rev. B 48, 5886 (1993)
- ⁴⁶ Lu Z.W., Wei S.H. and Zunger A., Phys. Rev. B 41, 2699 (1990).
- ⁴⁷ Goodman S.R., Brenner S.S. and Low J.R., Met Trans., 4(Oct 1973) 2363.

- ⁴⁸ Turnbull D., Impurities and Imperfections, American Society of Metals, Cleveland, Ohio, 121.
- ⁴⁹ Kampmann R., Wagner R., Atomic Transport and defects in Metals by neutron scattering, C. Janot, W. Petry, D. Richter, T. Springer, eds. Springer, Proceedings in Physics, 10 (1996) 73.
- ⁵⁰ Becker R., Ann. Phys. (Leipzig), 32 (1938) 128.
- ⁵¹ Smetniansky-de-Grande N., Barbu A., accepté pour publication dans Radiation Effects and points Defects in Solids, Juin 1994.
- ⁵² Cahn J.W. Et Hilliard J.E. Chem. Phys., 28 (1958) 258.
- ⁵³ Thèse de M.H. Mathon.
- ⁵⁴ Salje G. and Feller-Kniepmeier M., J. Appl. Phys. 48, 1833 (1977)
- ⁵⁵ Kenway-Jackson A.J., Mace J., Thomas R.N. and Phythian W.J., AEA-RS-4411 report (1993)
- ⁵⁶ Norton J.T., Trans. Amer. Inst. Min. Metal. Engrs., 116, 386 (1935)
- ⁵⁷ Johnson R.A., Phys. Rev. 134, 1329 (1964)
- ⁵⁸ Y.N. Osetsky, A.G. Mikhin and A. Serra, J. Nucl. Mat.. 212-215, 236 (1994)
- ⁵⁹ Brauer G. and Popp K., Phys. Status Solidi, 102, 79 (1987)

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les simulations dans le fer pur ont été menées par Dynamique Moléculaire. Au total plus de 150 simulations ont été effectuées avec les caractéristiques suivantes (Tableau 5-1) :

- des conditions périodiques ont été utilisées dans les trois directions ;
- les simulations ont été effectuées à deux températures différentes (100K et 600K) dans l'ensemble canonique N, V, E_T où le nombre de particules N , le volume V et l'énergie totale E_T sont constants ;
- 14 énergies de PKA ont été prises en compte entre 0,1 et 30 keV ;
- la taille de la boîte de simulation a été adaptée à l'énergie du PKA de façon à ce que toute la zone affectée par la cascades de déplacements soit incluse dans cette boîte;
- les directions cristallographiques imposées pour le déplacement du PKA à l'instant initial ont été choisies de telle sorte qu'il ne s'agisse pas de cas particuliers (direction de haute densité ou de canalisation). Nous avons retenu les directions [1,3,5] ou [2,5,3].
- Afin d'améliorer la précision statistique des résultats, pour une énergie et une direction initiale du PKA nous avons effectué 5 ou 7 simulations par température en modifiant la distribution initiale des vitesses. Tous les résultats indiqués dans les tableaux et figures dans ce chapitre et le suivant sont des les valeurs moyennes de ces résultats de simulation. Afin d'alléger les figures, les bornes de dispersion n'ont pas été reportées ; dans tous les cas l'écart maximal par rapport à la moyenne est de l'ordre de 7%.

Dans tout ce qui suit, nous appelons « état final » d'une simulation, l'état pour lequel l'énergie potentielle du cristal n'évolue plus $\left(i.e. : \frac{\partial E_p}{\partial t} \approx 0 \right)^*$.

* A l'échelle de nos simulations

Tableau 5-1 : Caractéristiques des simulations de cascades de déplacements effectuées dans le fer α par Dynamique Moléculaire.

E_{PKA} (keV)	directions (dx dy dz)		Températures (Kelvin)		taille de la boîte de simulation (nbr d'atomes)	Nombre de simulations totales
0,1	1 3 5	2 5 3	100	600	21296	10
0,2	1 3 5	2 5 3	100	600	21296	10
0,3	1 3 5	2 5 3	100	600	27648	10
0,4	1 3 5	2 5 3	100	600	27648	10
0,5	1 3 5	2 5 3	100	600	27648	10
1	1 3 5	2 5 3	100	600	54000	14
2	1 3 5	2 5 3	100	600	182250	14
3	1 3 5	2 5 3	100	600	182250	14
4	1 3 5	2 5 3	100	600	182250	14
5	1 3 5	2 5 3	100	600	182250	14
10	1 3 5	2 5 3	100	600	432000	10
15	1 3 5	2 5 3	100	600	432000	10
20	1 3 5	2 5 3	100	600	1185408	10

II. RESULTATS

Au cours de ce travail nous avons caractérisé l'influence de l'énergie du PKA et de la température sur la formation des défauts ponctuels et des atomes remplacés.

Nous avons de plus recueilli des informations concernant les phénomènes physiques mis en jeu dans les cascades de déplacements.

II.1. Les défauts ponctuels

La forme de la courbe donnant l'évolution du nombre de paires de Frenkel, $N_{FP}(t)$, créées au cours d'une cascade ne dépend pas des conditions initiales prises en compte pour cette étude (énergie de PKA entre 0,1 et 20 keV ; T=100K et 600K). Elle est illustrée par un exemple sur la Figure 5-1.

Le nombre de paires de Frenkel croît dans un premier temps et atteint un maximum (N_{FP}^{max}) après un temps relativement court (≈ 1 ps) ; puis il décroît et tend vers une valeur résiduelle (N_{FP}^{res}) qu'il semble atteindre après environ 10 ps.

Figure 5-1 : Evolution du nombre de paires de Frenkel au cours d'une cascade de déplacements. Energie du PKA 10 keV. Température d'irradiation : 100K.
(Voir Figure ci-dessous)

• Nombre maximal de paires de Frenkel: N_{FP}^{max}

La Figure 5-2 présente l'évolution du nombre maximal de paires de Frenkel (N_{FP}^{max}) créées au cours d'une cascade, en fonction de l'énergie du PKA à 100K et 600K. Pour les énergies inférieures à 5 keV, on note aux deux températures une faible influence de l'énergie du PKA. Par contre, pour les énergies supérieures à 5 keV, le nombre de paires de Frenkel maximal augmente rapidement avec l'énergie du PKA, et cela d'autant plus que la température initiale du cristal est élevée.

Cette influence de la température s'explique vraisemblablement par l'accroissement de l'agitation thermique des atomes. Cet accroissement rend en effet la création des paires de Frenkel moins coûteuse en énergie.

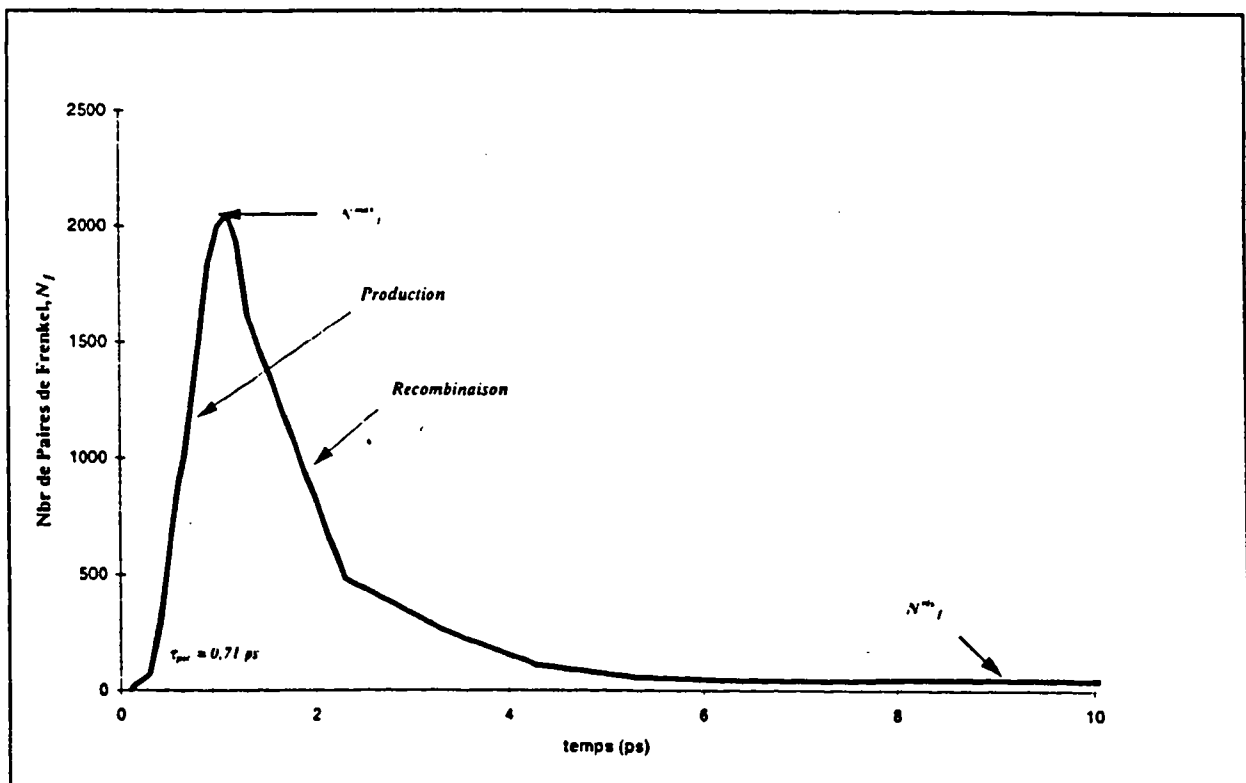


FIGURE 5-1

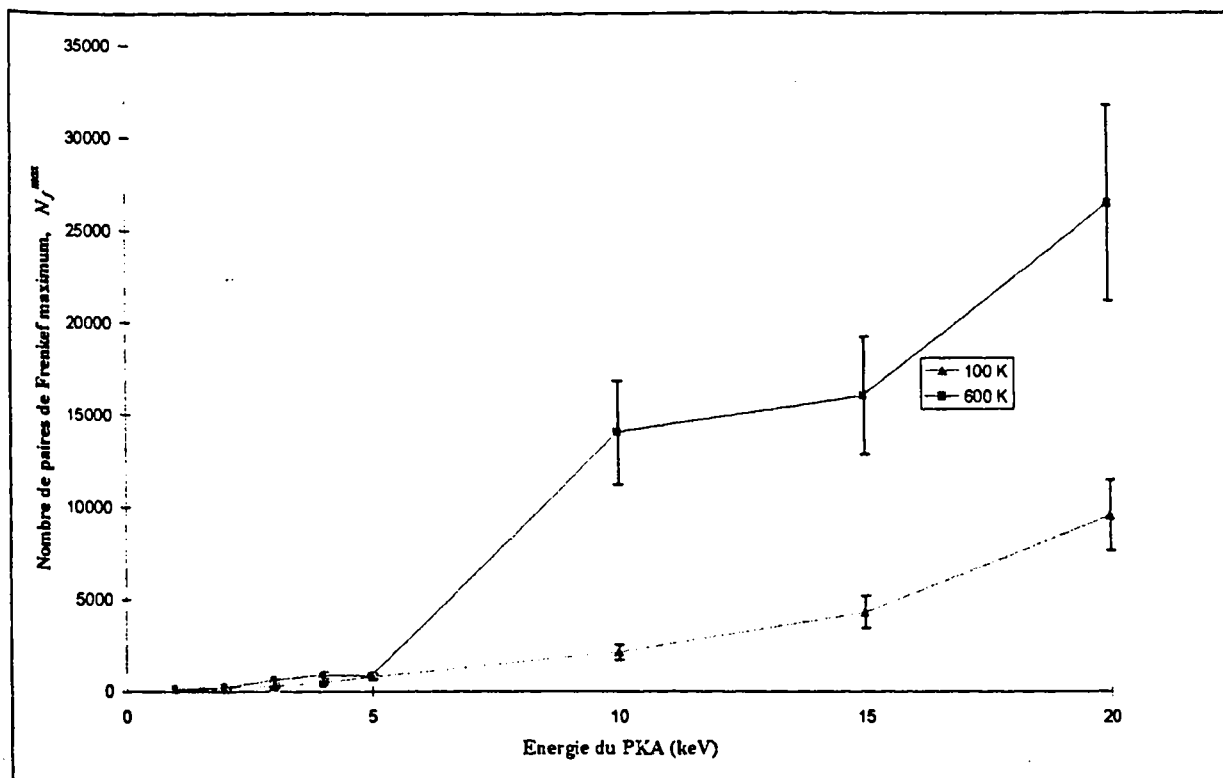


Figure 5-2 : Evolution du nombre maximal de paires de Frenkel en fonction de l'énergie du PKA, pour deux températures différentes.

• Nombre de paires de Frenkel résiduelles : N_{FP}^{res}

Remarque : En fin de simulation, il a été observé des paires de Frenkel pour lesquelles la distance entre l'interstitiel et la lacune était inférieure à la distance de recombinaison. De telles configurations sont très instables ; des temps de simulation plus longs devraient donc à terme conduire à la disparition de ces paires de Frenkel. Dans notre procédure de comptage de défauts, nous avons donc décidé de ne pas les prendre en compte.

La Figure 5-3 présente l'évolution du nombre de paires de Frenkel résiduelles (N_{FP}^{res}) en fonction de l'énergie du PKA à 100K et 600K. On note qu'aux deux températures, ce nombre augmente continûment avec l'énergie du PKA.

Pour les énergies supérieures à 5keV, on remarque un effet de la température : le nombre de paires Frenkel résiduelles est plus élevé à 100K qu'à 600K. Ceci s'explique par le fait que la mobilité des défauts augmente avec la température, ce qui accroît la probabilité de rencontre entre lacunes et interstitiels, donc l'annihilation des paires de Frenkel.

On a également reporté sur la Figure 5-3, des résultats de simulation à 100K obtenus par Vascon¹ ainsi que par Calder et al². On observe un assez bon accord entre les différents auteurs même si les résultats de Vascon donnent des valeurs de N_{FP}^{res} un peu plus élevées. La fonction qui ajuste le mieux les résultats de chaque auteur est du type $A(E_{PKA})^n$, les valeurs de A et n correspondantes, sont données dans Tableau 5-2.

Nous avons complété notre étude des paires de Frenkel résiduelles par une analyse systématique de la distribution (isolés ou agglomérés) des lacunes et des interstitiels résiduels.

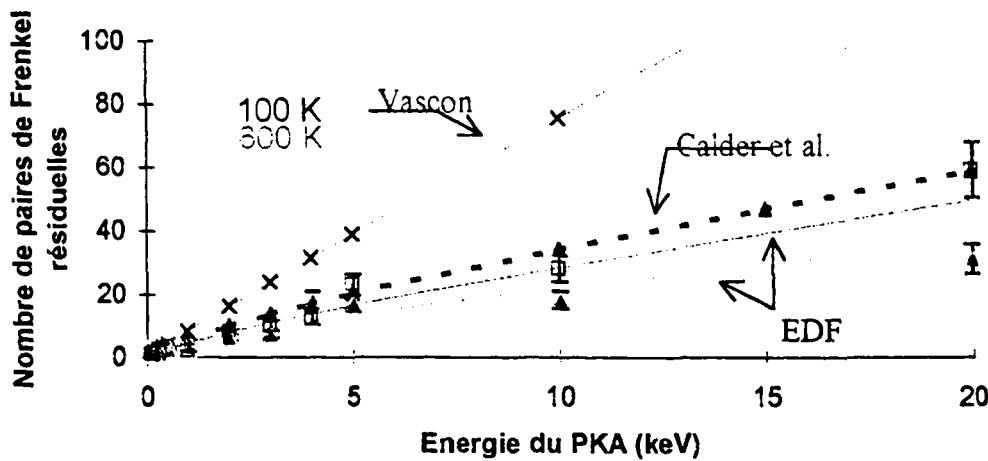


Figure 5-3 : Evolution du nombre de paires de Frenkel, N_{FP}^{res} , en fonction de l'énergie du PKA, pour deux températures différentes.

Tableau 5-2: Valeurs des paramètres A et n , de la fonction, $A(E_{PKA})^n$, représentative de l'ensemble des résultats de simulations sur le nombre de paires de Frenkel résiduelles (régression au sens des moindres carrés).

	EDF		Vascon		Calder et al.	
	100K	600K	100K	600K	100K	600K
A	4,63	4,03	8,25	-	5,67	-
n	0,82	0,73	0,97	-	0,78	-

II.1.1. Les lacunes résiduelles

En fin de simulations, les lacunes résiduelles sont isolées ou agglomérées dans des amas (on rappelle que dans notre procédure de comptage des défauts

résiduels, nous ne prenons pas en compte les paires de Frenkel pour lesquelles la distance entre l'interstitiel et la lacune est inférieure à la distance de recombinaison Cf. §II.1).

La proportion des lacunes résiduelles isolées, $\frac{\text{nombre de lacunes isolées}}{\text{nombre de lacunes totale}}$

est donnée en fonction de l'énergie du PKA et de la température sur la Figure 5-4. Pour les énergies inférieures à 3 keV environ, on note que cette proportion est plus élevée à 600K qu'à 100K et qu'elle décroît fortement quand l'énergie du PKA augmente. Pour les énergies supérieures, la proportion de lacunes isolées se stabilise à environ 10% du nombre total de lacunes aux deux températures.

En ce qui concerne les amas de lacunes résiduelles, nous avons reporté leur distribution de taille sur la Figure 5-5, en fonction de l'énergie du PKA et de la température. Nous constatons que la taille de ces amas augmente lorsque l'énergie du PKA croît et la température qui diminue (taille maximale observée : 40 lacunes).

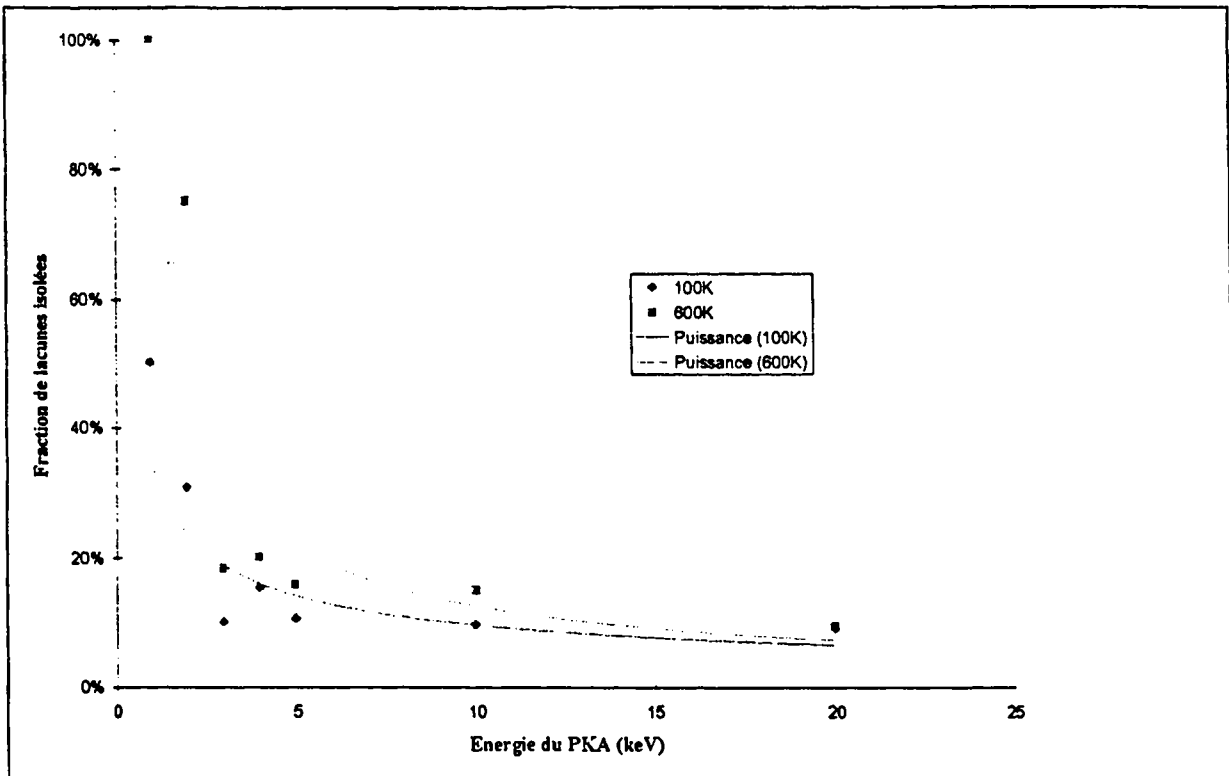


Figure 5-4 : Evolution de la fraction de lacunes isolées par rapport au nombre total de lacunes, en fonction de l'énergie du PKA à 100K et 600K.

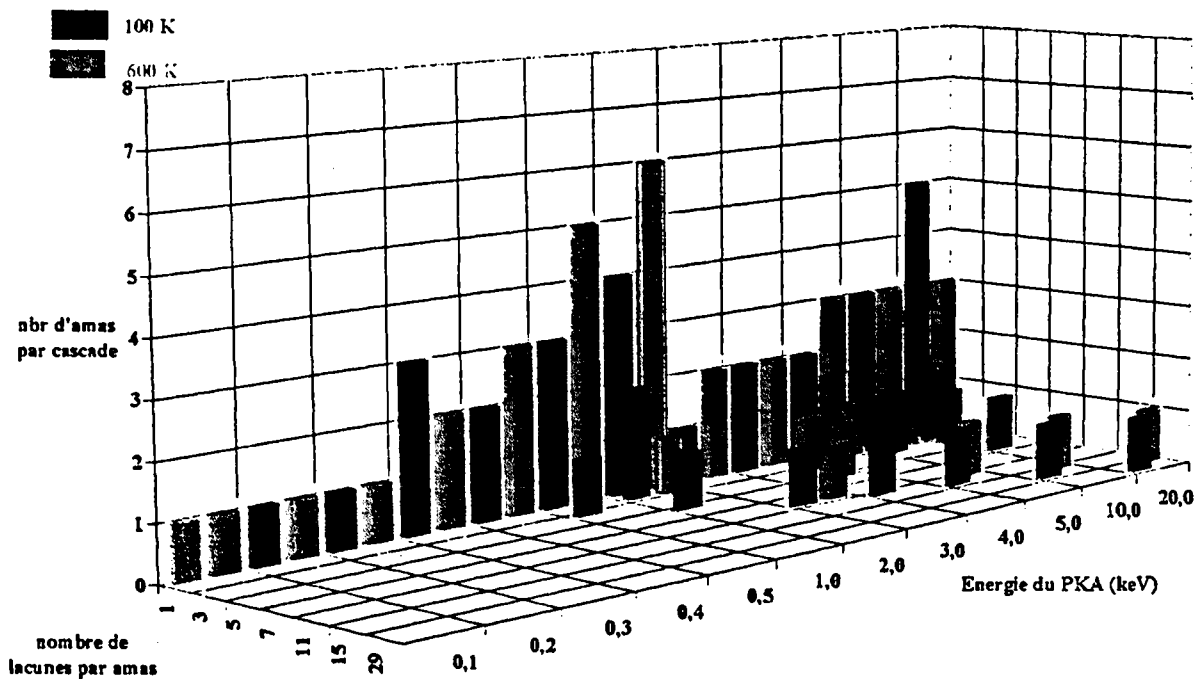


Figure 5-5 : Distribution des amas de lacunes en fonction de l'énergie du PKA à 100 et 600 K. La taille des amas est donnée en nombre de lacunes.

La Figure 5-II-6 présente quatre exemples de configuration d'amas de lacunes résultant de cascades produites à 100K par un PKA ayant une énergie de 20 keV.

D'une façon générale, il a été constaté que dans les bilacunes, les lacunes sont placées en position de second voisin, ce qui est en bon accord avec les calculs d'énergie de liaison présentés dans le paragraphe 7. Dans les trilacunes, il existe deux liaisons de type premier voisin et une de type second voisin. Les gros amas sont tridimensionnelles et leurs lacunes semblent se rassembler préférentiellement dans des plans de type $(1,1,0)$. Cette observation est en bon accord avec certains résultats de simulations³ sur la structure du dommage d'irradiation dans les métaux de transitions cubiques centrés. On peut cependant signaler que nous avons observé un amas de 6 lacunes sous la forme d'une boucle de dislocation parallèle aux plans de type $(1,0,0)$.

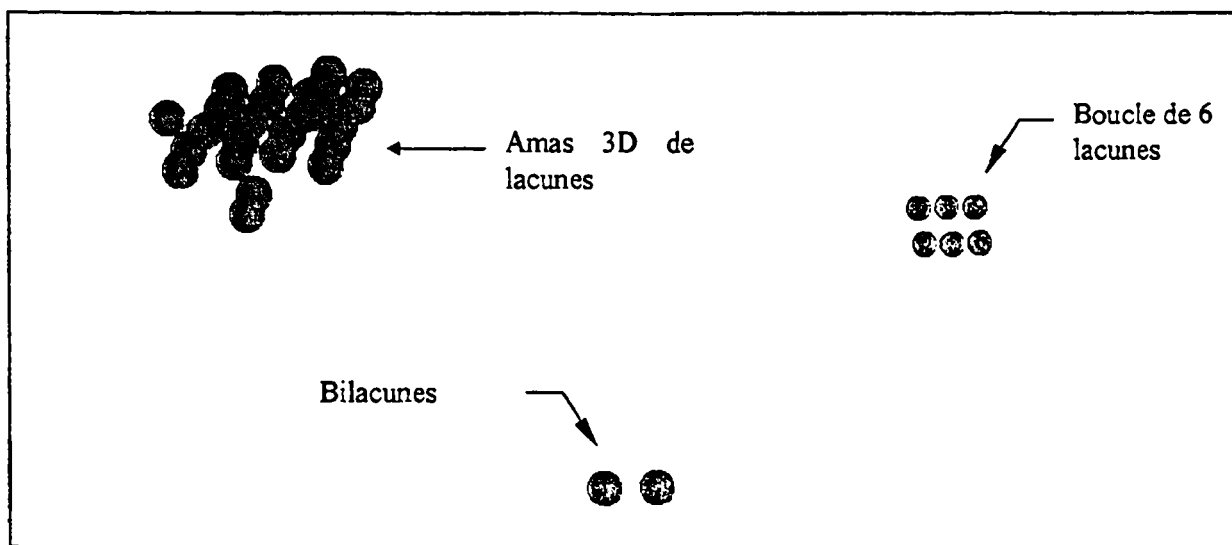


Figure 5-6 : Cascade de 20 keV à 100 K. Morphologie de quelques amas de lacunes : bilacune, trilacune et boucle de dislocation.

Ces résultats diffèrent significativement de ceux obtenus par Bacon et al. ou par Vascon. En effet les amas observés par ces derniers sont plus petits que ceux révélés dans le cadre de cette étude : au plus 10 lacunes pour Vascon et 3 lacunes pour Bacon (contre 40 dans le cadre de cette étude).

II.1.2. Les interstitiels résiduels

En fin de simulation les interstitiels résiduels sont isolés ou agglomérés dans des amas (on rappelle que dans notre procédure de comptage des défauts résiduels, nous ne prenons pas en compte les paires de Frenkel pour lesquelles la distance entre l'interstitiel et la lacune est inférieure à la distance de recombinaison).

• Les interstitiels résiduels isolés :

La proportion des interstitiels isolés, $\frac{\text{nombre d'interstitiels isolés}}{\text{nombre total d'interstitiel}}$ est

donnée en fonction de l'énergie du PKA et de la température sur la Figure 5-7. Pour les énergies supérieures à 1 keV, on note que cette proportion est plus élevée à 100K qu'à 600K et qu'elle décroît fortement quand l'énergie du PKA augmente. Pour les énergies supérieures à 4 keV, la proportion d'interstitiels isolés se stabilise à environ 40% et 20% du nombre total d'interstitiel à 100 K et 600K respectivement.

• Les amas d'interstitiels résiduels :

En ce qui concerne les amas d'interstitiels, nous avons reporté leur distribution de taille sur la Figure 5-8, en fonction de l'énergie du PKA et de la température. Nous constatons que leur taille croître quand l'énergie du PKA ou la température augmentent. Elle reste cependant inférieure en taille (au plus 15 interstitiels) à celle des amas de lacunes.

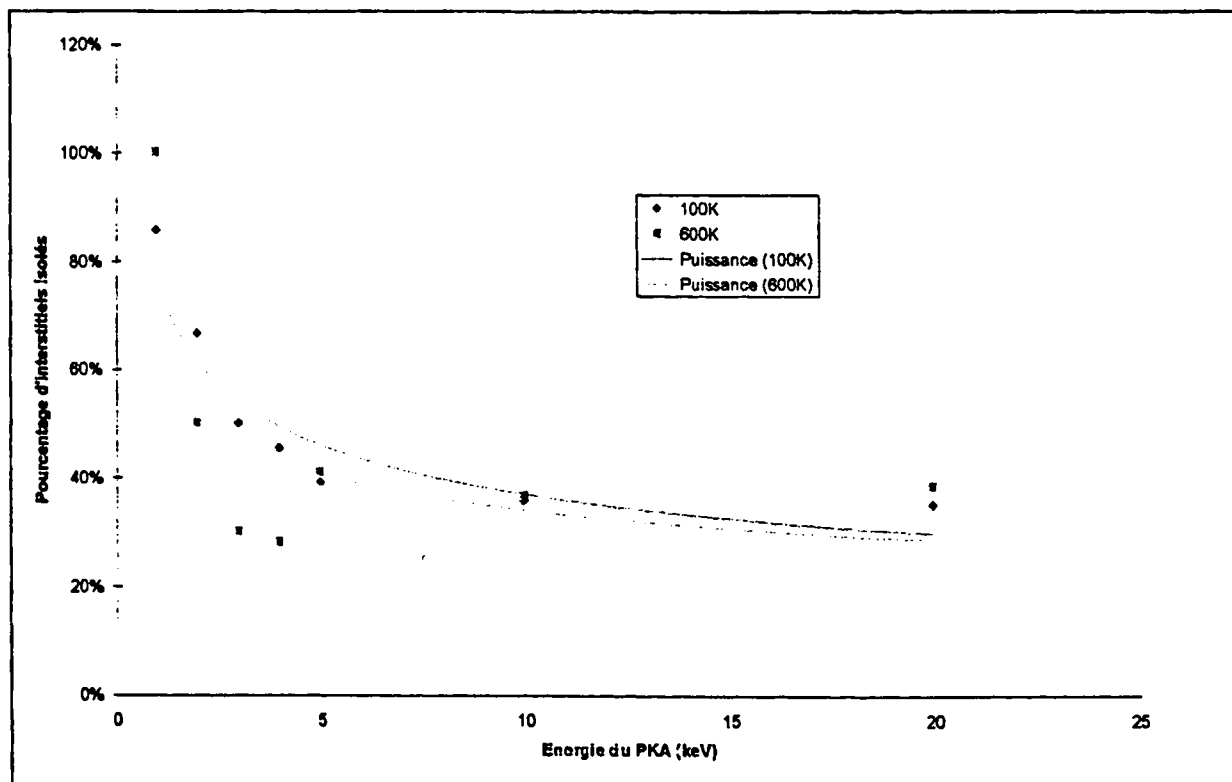


Figure 5-7 : Evolution de la fraction d'interstitiels isolés en fonction de l'énergie du PKA à 100 K et 600 K.

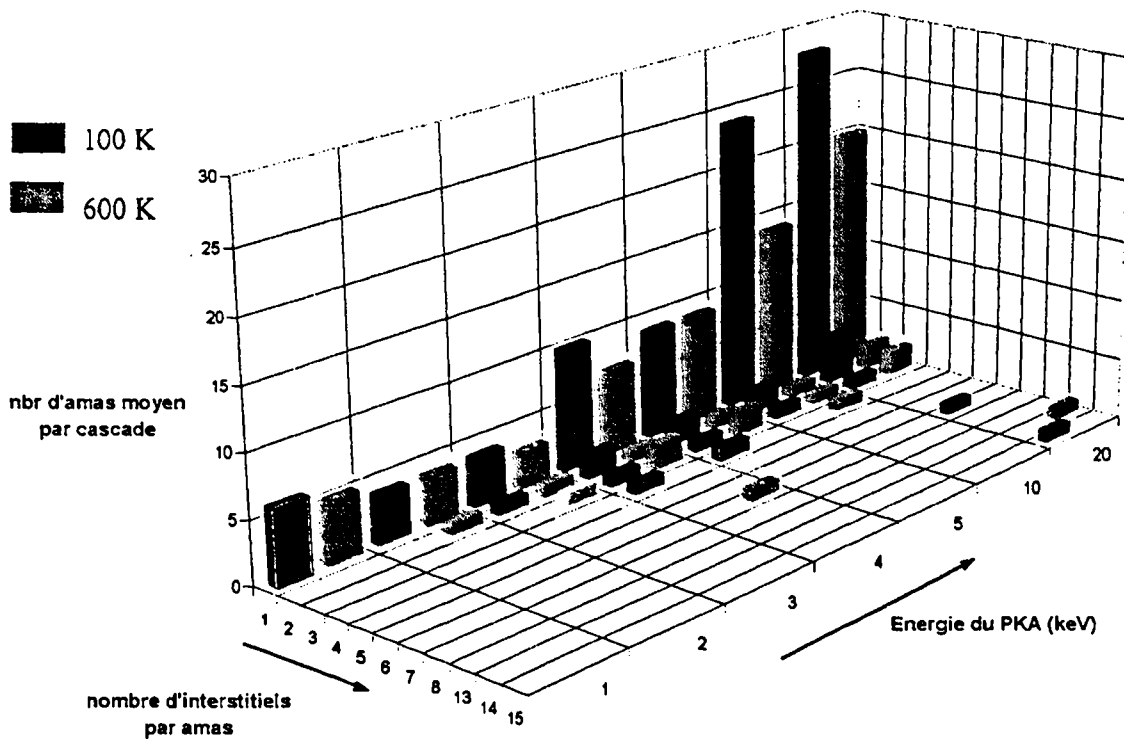


Figure 5-8 : Distribution des amas d'interstitiels en fonction de l'énergie du PKA à 100 et 600 K. La taille des amas est donnée en nombre de défauts.

Notre protocole de détection des défauts, présenté dans le chapitre 3, distingue les auto-interstitiels et les dumbbells. L'évolution de leur nombre respectif en fonction de l'énergie du PKA et pour deux températures différentes est donnée sur la Figure 5-9. Le nombre des deux types d'interstitiels augmente en fonction de l'énergie du PKA. A 100 K, les dumbbells sont plus nombreux que les auto-interstitiels, pour des énergies inférieures ou égales à 10 keV, la tendance semble s'inverser à 20 keV. A 600 K, les deux défauts sont pratiquement aussi nombreux jusqu'à 10 keV, au-delà, comme à 100K, les dumbbells semblent être moins nombreux que les auto-interstitiels.

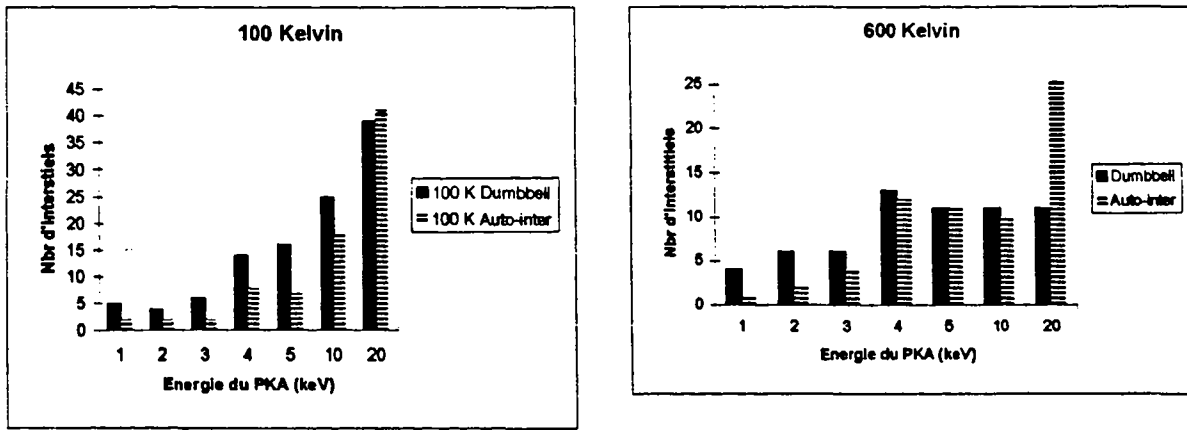
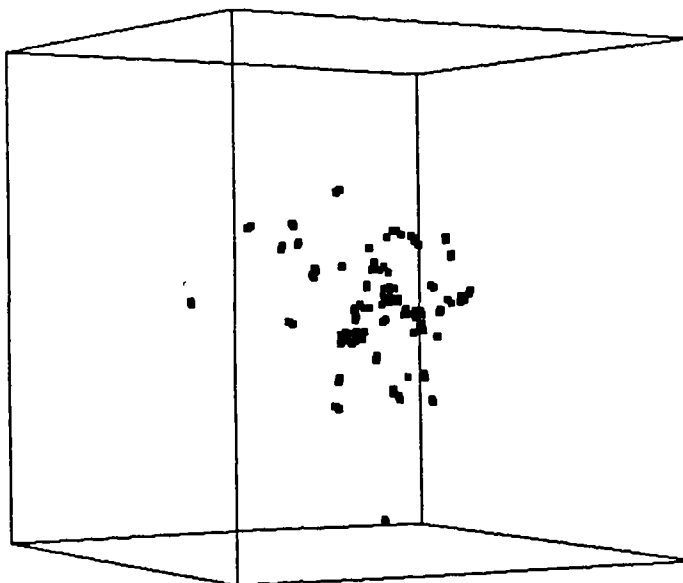


Figure 5-9 : Evolution du nombre de dumbbells et d'auto-interstitiels en fonction de l'énergie du PKA et pour deux températures.

Sur la Figure 5-10, on illustre par un exemple la répartition spatiale de chacun des deux types d'interstitiels. D'une façon générale, il a été constaté que les dumbbells sont souvent isolés et loin du centre de la zone affectée par la cascade, contrairement aux auto-interstitiels qui restent dans cette dernière. Il a également été noté que les contraintes induites par les deux types d'interstitiels sont partiellement relaxées par la formation de paires proches, le long de directions $\langle 111 \rangle$ (Figure 5-11).

Figure 5-10 : Défauts résiduels d'une cascade de 20 KeV à 100 K. Les dumbbells, en rouge, ont une répartition spatiale plus étendue que les auto-interstitiels, en bleu.



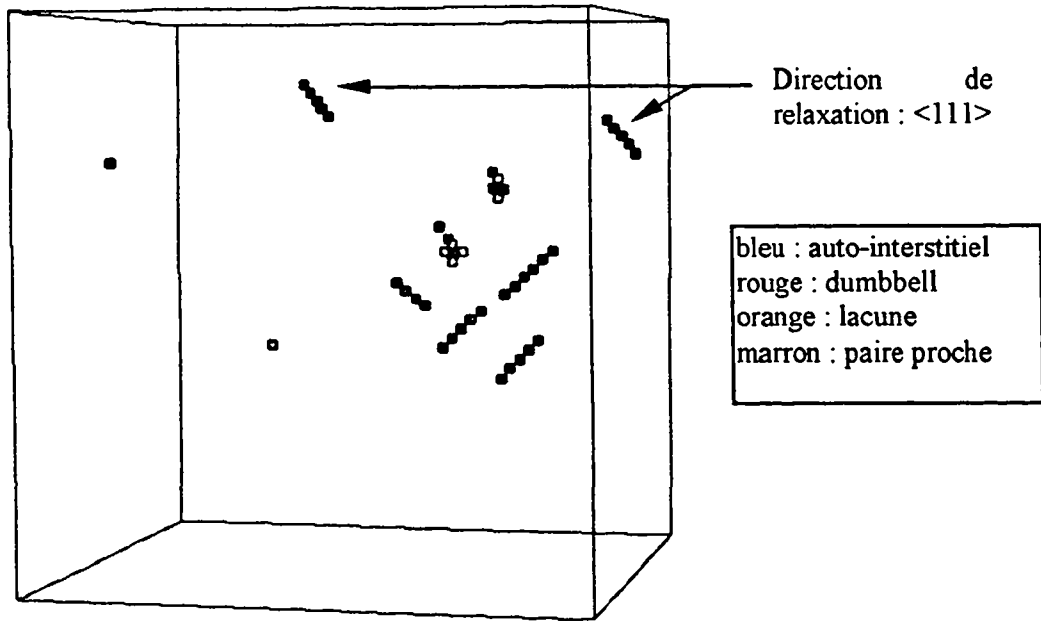


Figure 5-11 : Relaxation des dumbbells et des auto-interstitiels résiduels après une cascade de déplacements. Les défauts de type « paires proches » matérialisent la relaxation des atomes.
Etat final d'une cascade de déplacements de 1 keV à 100 K ($t=12$ ps).

II.2. Les atomes remplacés

Comme précédemment annoncé, nous avons complété nos travaux sur les défauts par une étude des atomes remplacés.

Après une cascade de déplacements, certaines recombinaisons lacune - interstitiel n'auront pas pu être faites, la majorité d'entre elles étant localisées dans le coeur de la cascade. Quelques dumbbells ou auto-interstitiels se retrouvent néanmoins en dehors de la zone du dommage. On représente Figure 5-12 les défauts créés en dehors de la zone du dommage (représentée par un disque gris). Ces défauts ont été créés à l'aide des séquences de remplacements atomiques.

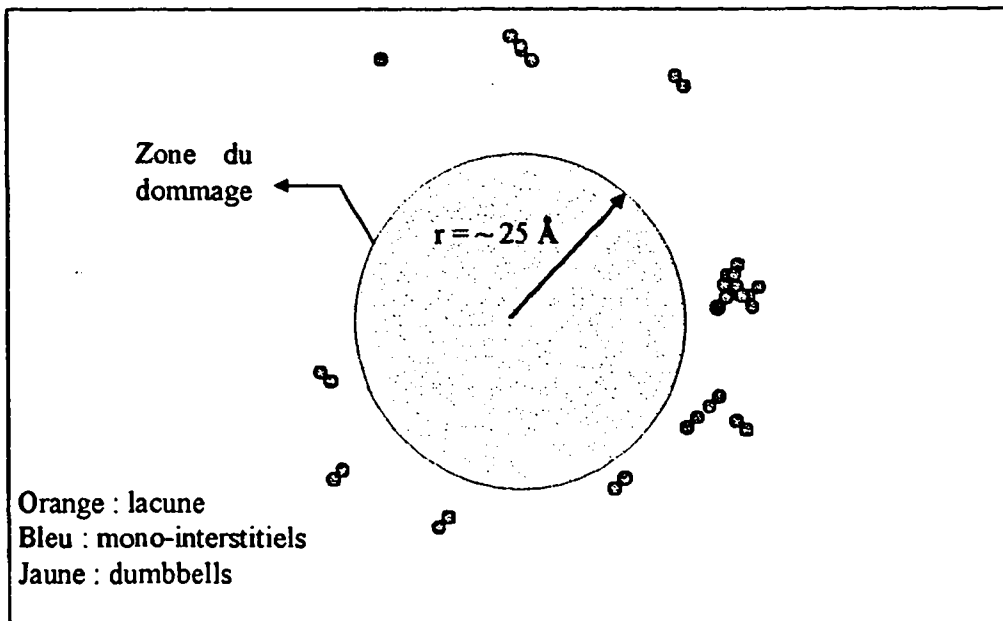


Figure 5-12: Distribution spatiale des défauts à la fin d'une cascade de 10 keV à 100 K. Seuls les défauts extérieurs à la zone du dommage sont représentés.

La courbe donnant l'évolution du nombre d'atomes remplacés, $(N_{Re mp})$, au cours d'une cascade ne dépend pas des conditions initiales prises en compte dans cette étude (énergie de PKA comprise entre 0,1 et 20 keV ; T=100K et 600K). Elle est illustrée par un exemple sur la Figure 5-13. Au début de la cascade, le nombre de remplacements croît rapidement puis, à partir d'environ 5 ps, tend vers une valeur finale $(N_{Re mp}^{fin})$.

La Figure 5-14 présente l'évolution du nombre de remplacements total $(N_{Re mp}^{fin})$ en fonction de l'énergie du PKA à 100K et 600K. On note qu'aux deux températures, ce nombre augmente continûment avec l'énergie du PKA. Pour les énergies supérieures à 10 keV, on remarque un effet de la température : le nombre de remplacements est plus élevé à 600K qu'à 100K.

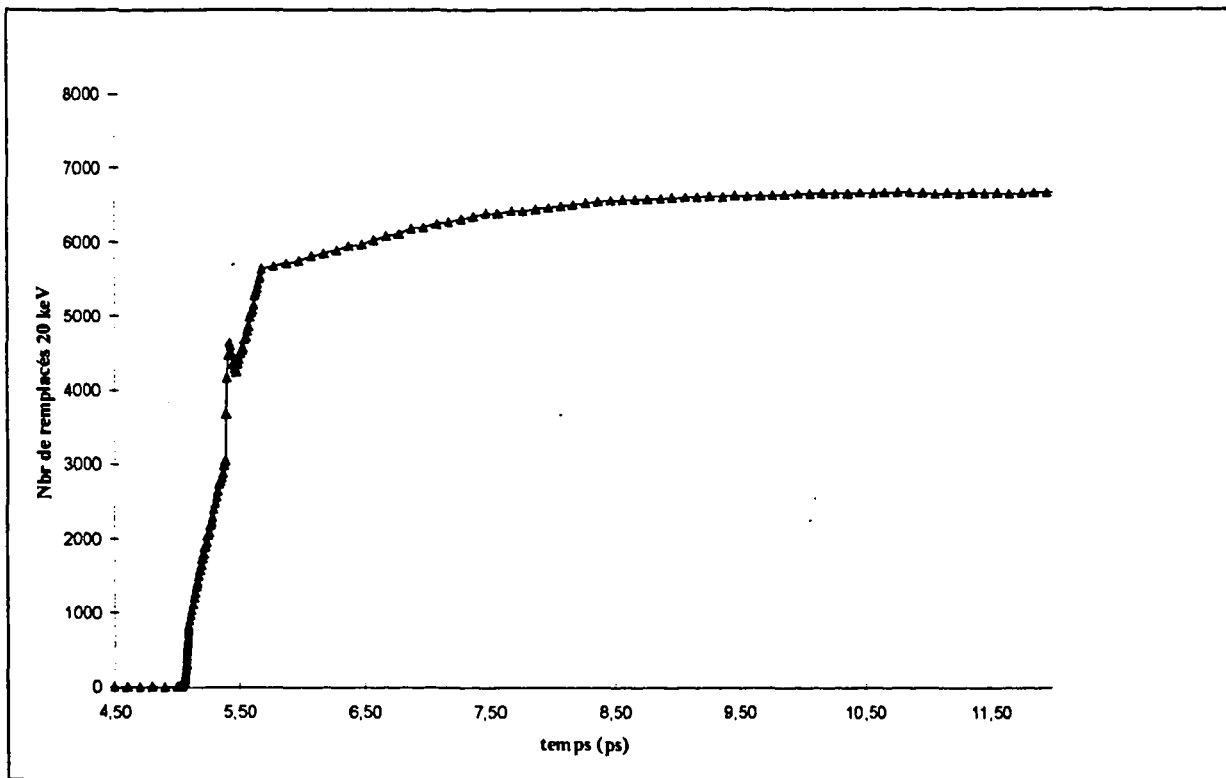


Figure 5-13 : Evolution du nombre des atomes remplacés (N_{rempl}) pendant toute la durée d'une cascade de 20 keV, à T=100 Kelvin.

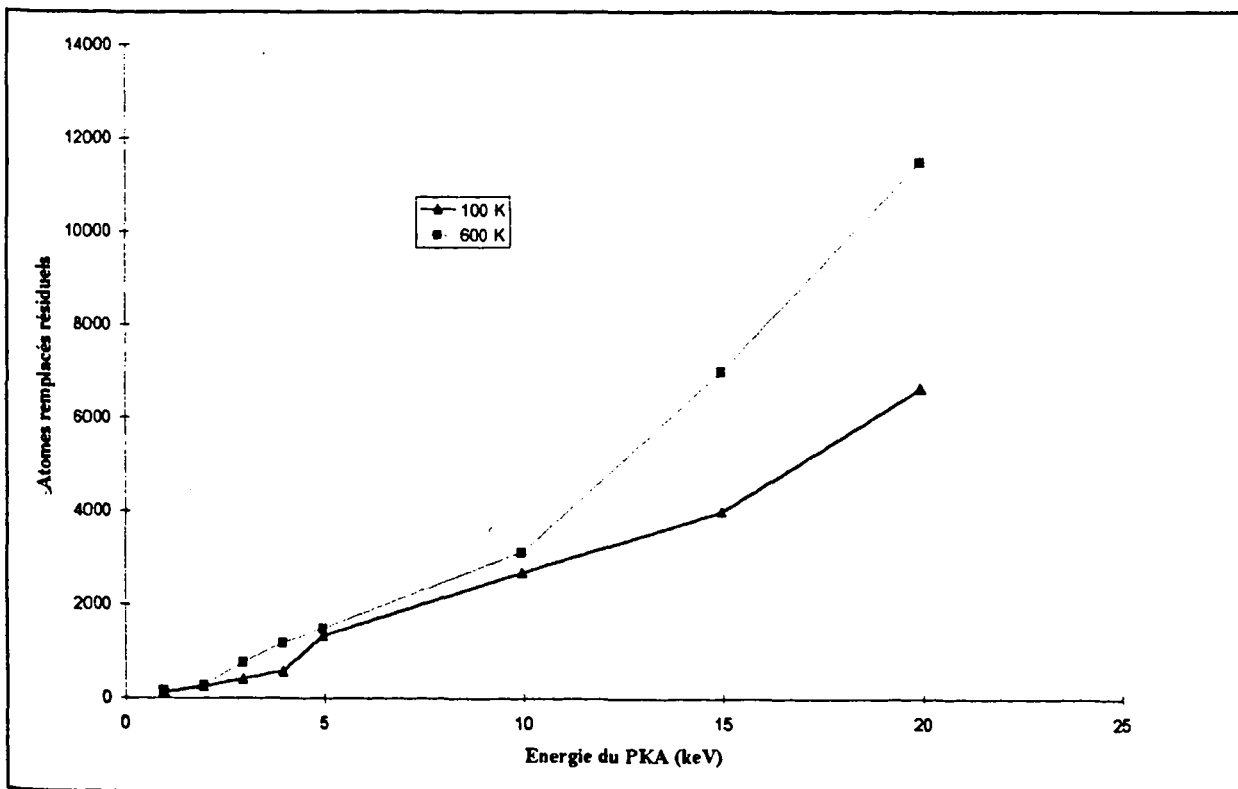


Figure 5-14 : Evolution du nombre total d'atomes remplacés (N_{Rempl}^{fn}) en fonction de l'énergie du PKA pour à 100 et 600 Kelvin.

La Figure 5-15 présente l'évolution du rapport entre le nombre de paires de Frenkel résiduel et le nombre total de remplacements, en fonction de l'énergie du PKA à 100K et 600K. On note que ce rapport diminue pour atteindre une valeur seuil, qui dépend de la température : la proportion de paires de Frenkel résiduelles est plus élevée à 600K. Pour une énergie de PKA de 20 keV, on mesure une valeur de 0,91% à 100K et une valeur de 0,31% à 600K.

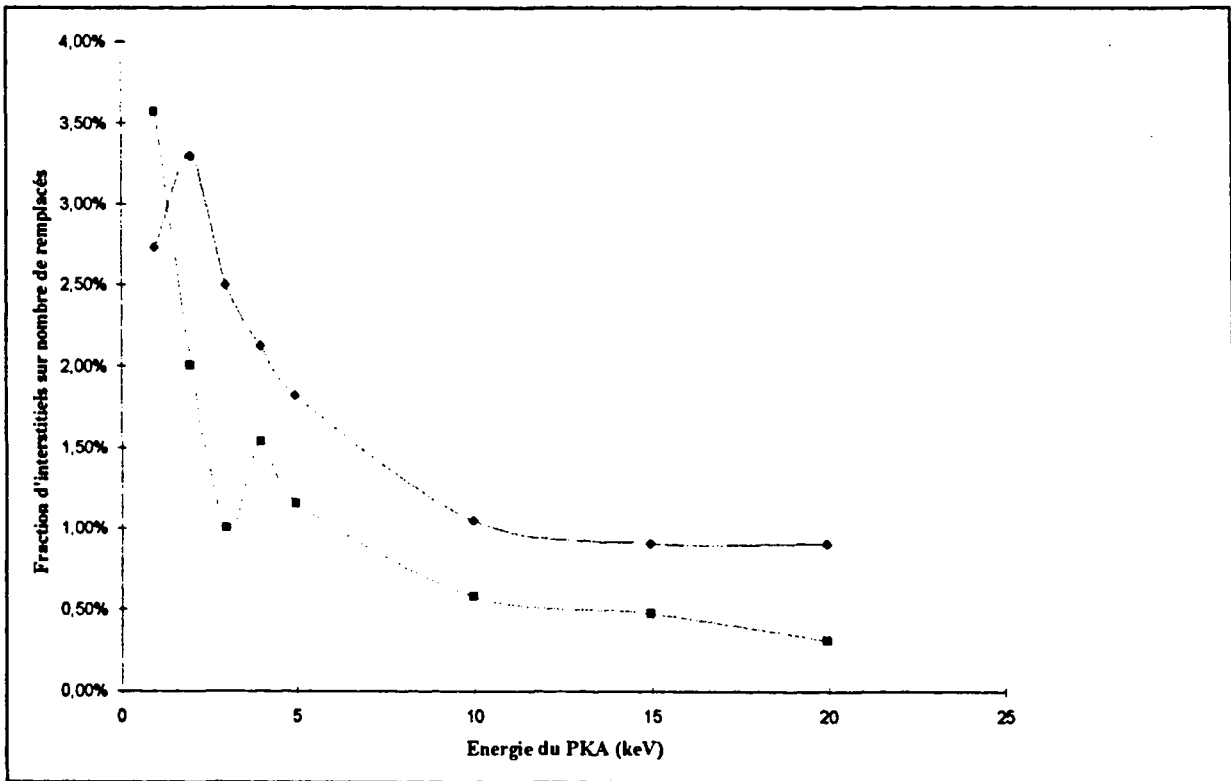


Figure 5-15 : Rapport entre le nombre de paires de Frenkel et le nombre de remplacements total à 100K et 600 K, en fonction de l'énergie du PKA.

La Figure 5-16 présente l'évolution du rapport entre le nombre de remplacements total (N_{Remp}^{fin}) et le nombre total de défauts à l'état final (N_D) défini comme étant la somme de N_{FP}^{res} et N_{Remp}^{fin} . On constate que les remplacements sont les défauts majoritaires en fin de cascade: ~99 % du total des défauts. Il semble que ce rapport tende vers une valeur seuil pour des énergies de PKA supérieures à 5 keV.

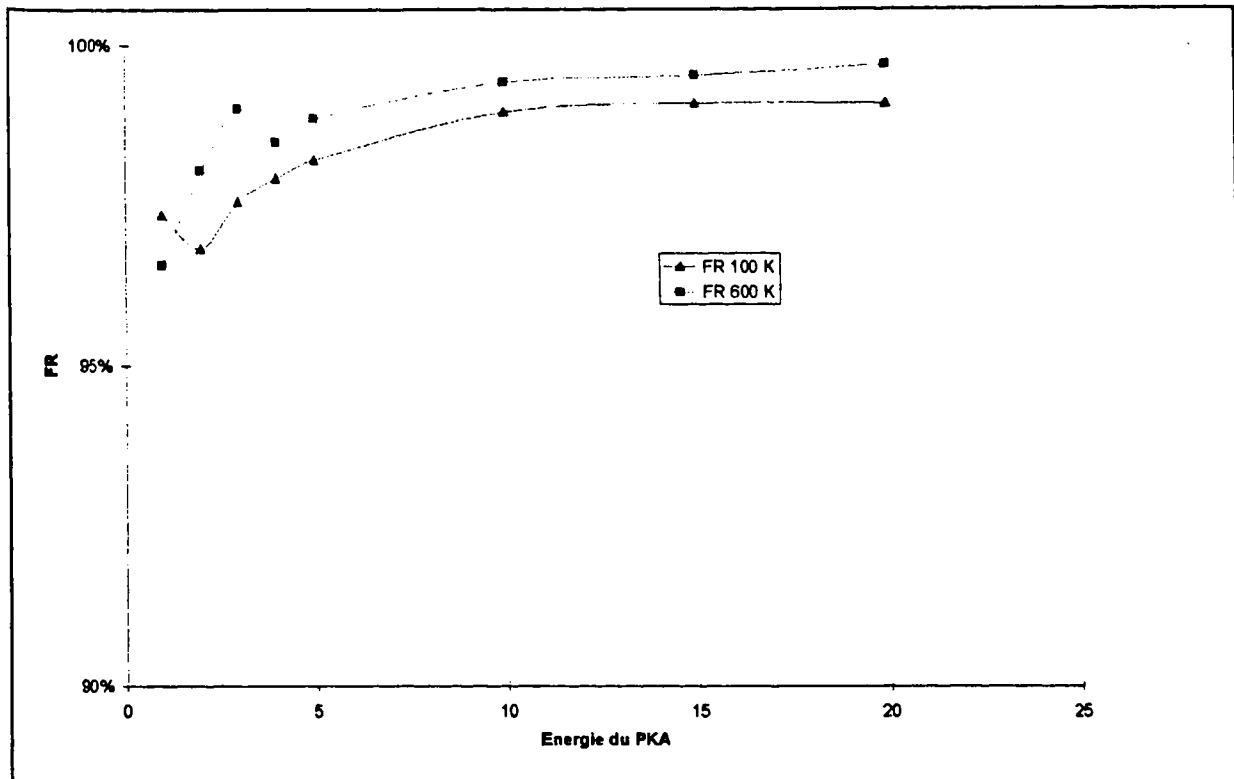


Figure 5-16 : Evolution du rapport entre le nombre de remplacements total et le nombre de défauts (paires de Frenkel et atomes remplacés à l'état final), $\frac{N_{rempl}}{N_D}$ en fonction de l'énergie du primaire à 100K et 600K.

Une partie des remplacements se font à l'aide de séquences que l'on appelle en anglais des Replacement Collision Sequences : RCS. On rappelle qu'une séquence de remplacements est définie dès lors qu'on observe trois remplacements successifs d'atomes le long d'une direction dense (définition de Foreman et al⁴). Dans notre cas les séquences se propagent dans la direction (111) et sont illustrées sur la Figure 5-17. Il apparaît clairement que ces chaînes permettent de créer des interstitiels loin du cœur de la cascade.

Nous avons constaté que la longueur moyenne et le nombre des RCS augmentent quand l'énergie du PKA croît et quand la température diminue (100K et 600K), ce qui est en

bon accord avec les résultats acquis par Foreman et al⁵. dans le cuivre. En effet, l'alignement des atomes le long des directions denses est d'autant moins bon que la température est élevée, ce qui ne favorise pas les séquences de remplacements le long de ces directions. Un accroissement de la température a un effet défocalisant sur ces séquences (Figure 5-18).

Pour une même énergie, on constate que le nombre de RCS apparaît nettement plus élevée dans le cuivre que dans le fer, ce qui résulte probablement de la différence de cristallographie (cfc et cc).

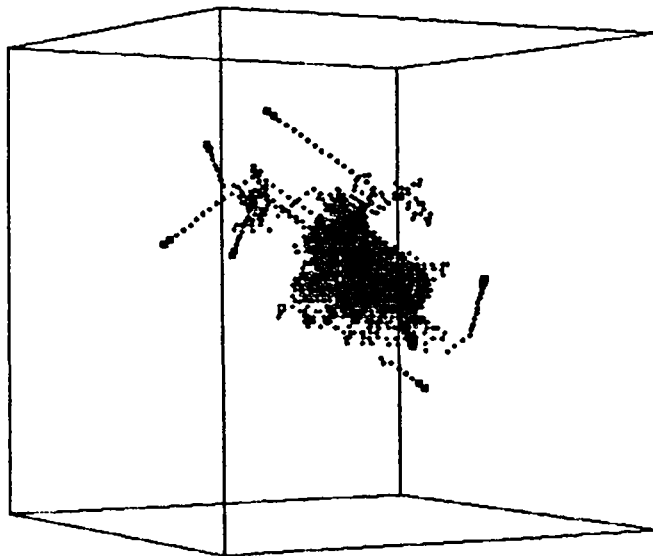


Figure 5-17 : Représentation de l'ensemble remplacements et des interstitiels de type dumbbell en fin de simulation ($t = 10$ ps) d'une cascade de déplacements pour 5 keV à une température de 100 K.

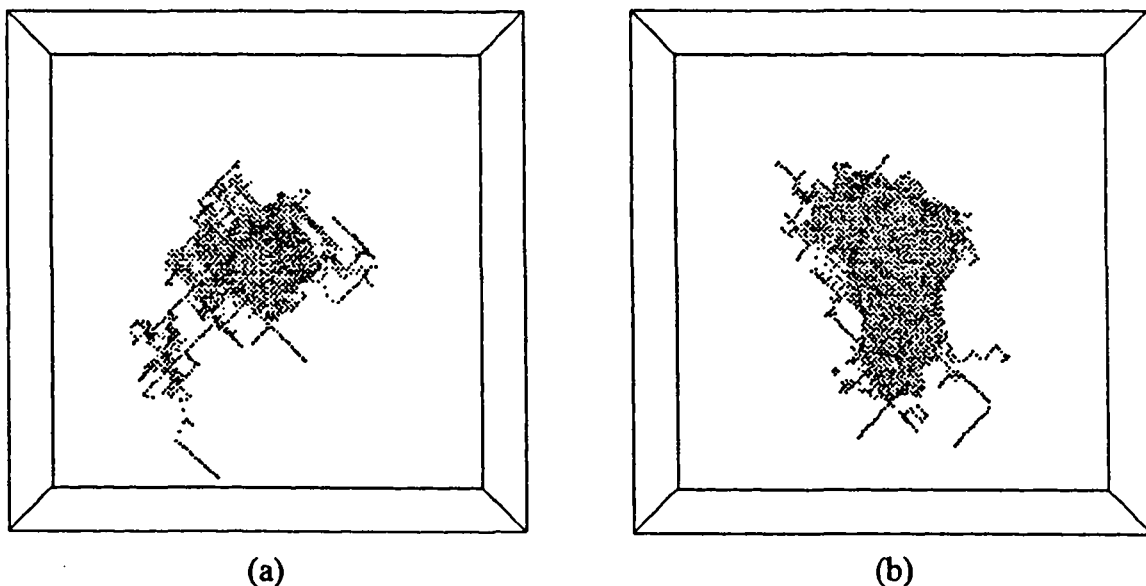


Figure 5-18 : Exemples de chaînes de remplacements dans du fer pur, en fin de simulation de cascades de déplacements, pour un PKA de 20 keV, à 100 K (a) et 600 K (b).

II.3. Informations physiques locales, dans le volume de la cascade

II.3.1. Evolution de la taille maximale de la cascade

La Figure 5-19 présente l'évolution du volume de la zone affectée par la cascade de déplacements, V_G^{lac} , au moment du pic balistique (ce volume est exprimé en unité de volume atomique, Ω). On note une évolution croissante de V_G^{lac} pour une énergie de PKA ou une température croissante.

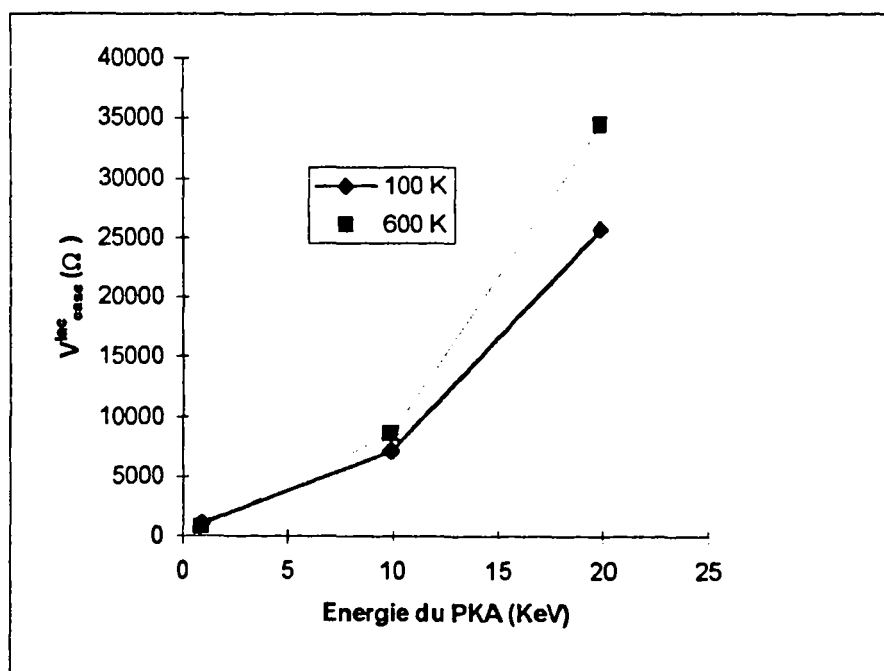


Figure 5-19 : Evolution du volume de la zone affectée par la cascade de déplacements (exprimé en unité de volume atomique) au pic balistique, en fonction de l'énergie du PKA et pour deux températures : 100K et 600K.

A partir d'une certaine énergie de PKA, la probabilité de former des sous-cascades est élevée. Nous en avons d'ailleurs observé une petite lors d'une simulation avec une énergie de 20 keV (Figure 5-20). Afin d'évaluer l'énergie seuil à partir de ? une simulation complémentaire a été effectuée avec une énergie de 30 keV. Nous avons pu mettre en évidence, pour cette énergie de PKA, la formation de deux sous-cascades bien distinctes (Figure 5-21). L'énergie seuil recherchée est donc comprise entre 20 et 30 keV.

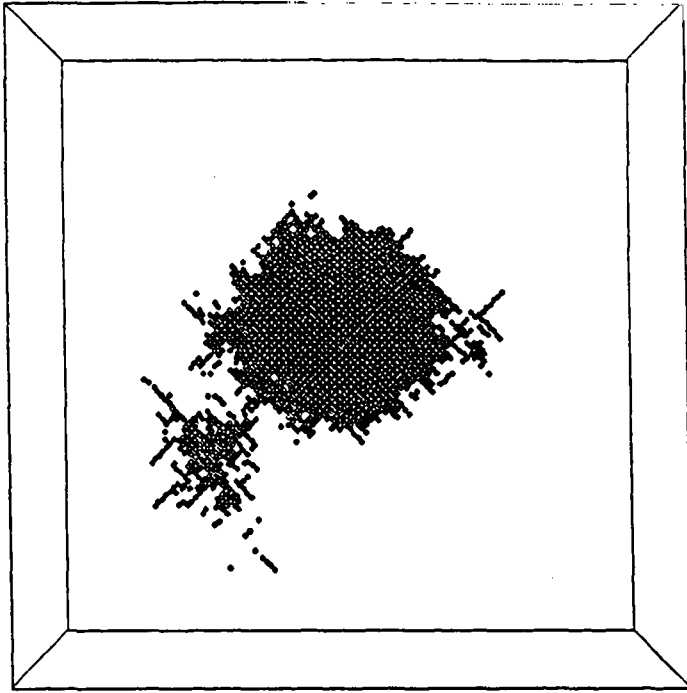


FIGURE 5-20
CHAPITRE 5

Erreur! Liaison incorrecte.

Figure 5-20 : Cascade au pic balistique dans du fer α à 600K pour une énergie de PKA de 20 keV. On ne représente que les lacunes.

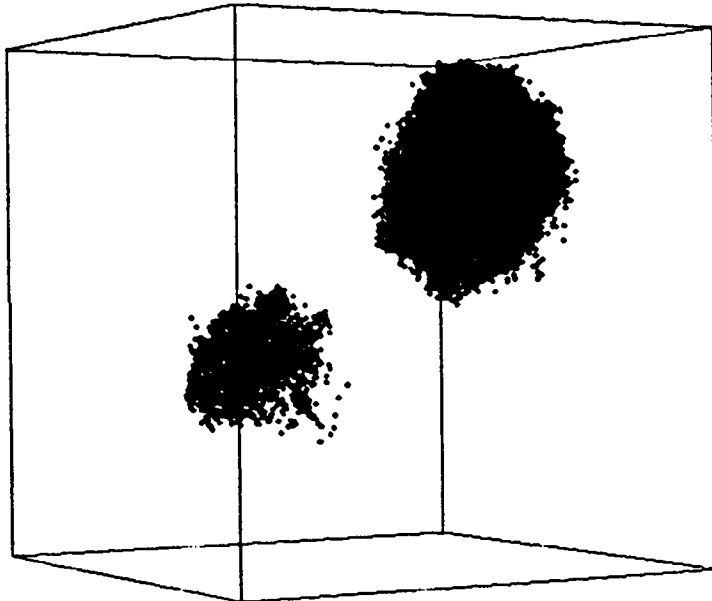


Figure 5-21 : Formation de deux sous-cascades bien distinctes dans du fer α à 600K pour une énergie de PKA de 30 keV. On ne représente que les lacunes.

II.3.2. La température au coeur de la cascade

La Figure 5-22 présente l'évolution de la température moyenne au coeur de la cascade, atteint au pic balistique (T_{pic}), en fonction de l'énergie du PKA et de la température initiale (100 ou 600K). On rappelle (Cf. Chapitre III) que la température est calculée à l'aide de l'équation de Boltzmann. Le coeur de la cascade est, quant à lui, défini comme étant celui occupé par les lacunes (centre du volume : centre de gravité de la distribution des lacunes ; rayon du volume : rayon de giration).

On observe que T_{pic} est, dans la plupart des cas, supérieure à la température de fusion* calculée dans notre modèle. Cette valeur de ne semble pas dépendre de l'énergie du PKA, par contre T_{pic} augmente avec la température d'irradiation. Cette différence est liée à la méthode utilisée pour définir le coeur de la cascade. On utilise, en effet, une sphère dont le

* Température de fusion du fer calculée avec notre potentiel : $\sim 1500 \text{ K} + 30\%$

Température de fusion expérimentale du fer : $\sim 1800 \text{ K}$

centre est le barycentre de la distribution des lacunes et de rayon, le rayon de giration de ces mêmes lacunes. Ceci étant, si la cascade ne se développe pas en sphère pure, l'information que l'on retire de ce volume peut être faussée car moyennée sur des régions non endommagées (donc moins chaudes). Cette observation est cohérente avec les morphologies observées : à 600K le cœur des cascades de déplacements est « plus sphérique » qu'à 100K. On l'illustre par un exemple Figure 5-23.

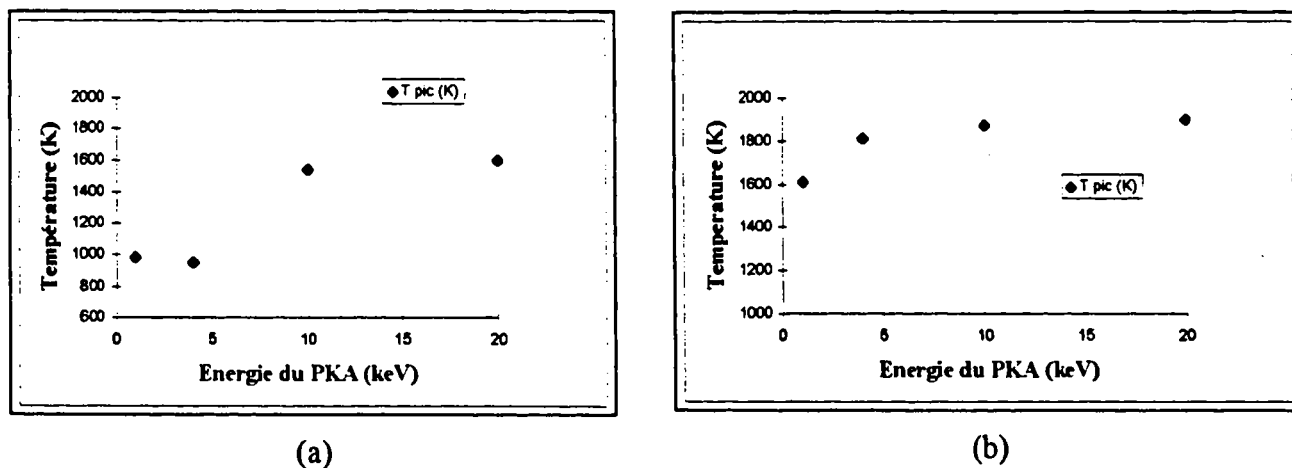


Figure 5-22 : Evolution de la température au pic balistique, T_{pic} en fonction de l'énergie du PKA, à 100 K (a) et à 600 K (b).

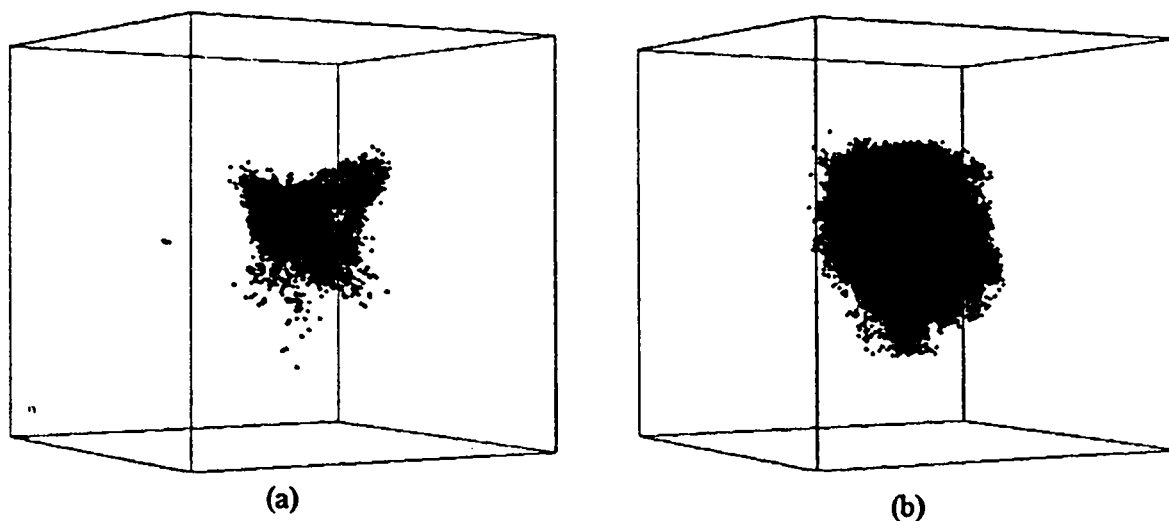
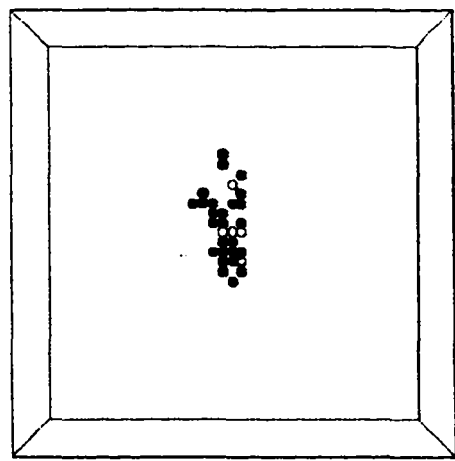


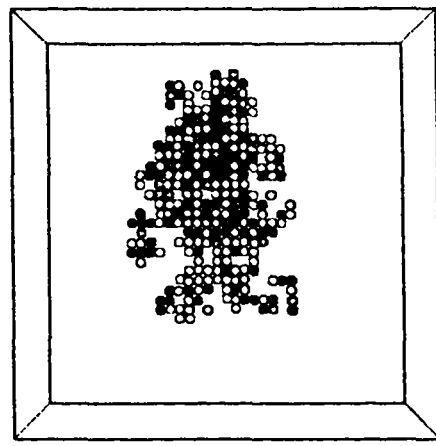
Figure 5-23 : Cascades de déplacements au pic balistique, pour un PKA de 20 keV à 100K (a) et 600K (b).

La Figure 5-24 présente l'évolution de la température locale au cours d'une cascade de déplacements de 20 keV, pour une température initiale de 100K. Chaque couleur représente une gamme de température. On appelle cette représentation de l'évolution thermique locale de la cascade, la représentation « hot spot ».

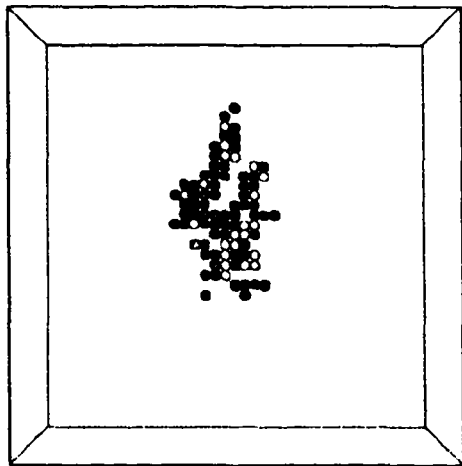
On observe que certaines régions peuvent atteindre des températures supérieures à 6000K, bien au-delà de la valeur de la température de fusion du fer. Il faut néanmoins utiliser cette représentation avec beaucoup de précaution car la température est calculée sur un petit nombre d'atomes (équivalent à 16 atomes), insuffisant pour parler directement de température. Cette représentation permet néanmoins de se rendre compte de la grande quantité d'énergie déposée par la cascade déplacements.



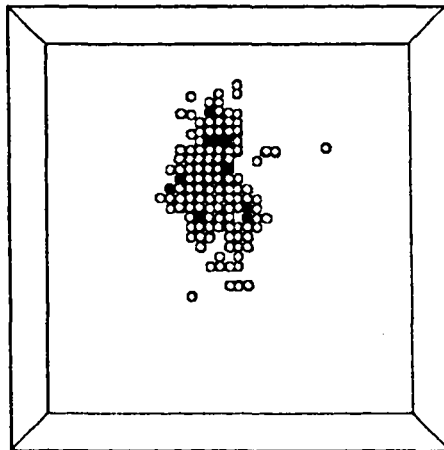
0,099 ps



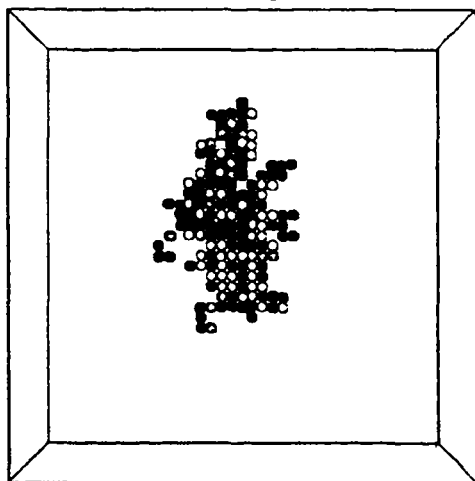
0,795 ps



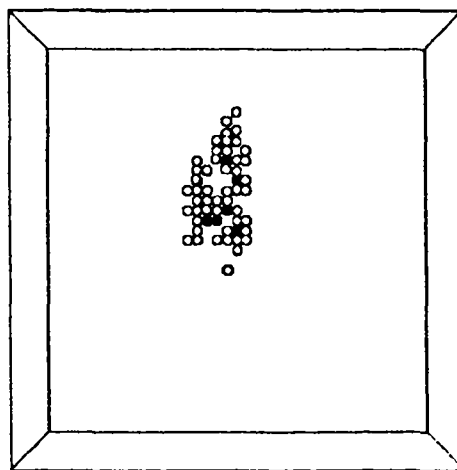
0,139 ps



0,995 ps



0,179 ps



3,39 ps

blanc : $2000 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$
vert : $3000 \text{ K} < T < 4000 \text{ K}$
Jaune : $4000 \text{ K} < T < 5000 \text{ K}$

Orange : $5000 < T < 6000 \text{ K}$
Rouge : $T > 6000 \text{ K}$

Figure 5-24 : Evolution de la « température » locale au cours d'une simulation à 100 K, pour une énergie de PKA de 20 keV. Représentation en « hot spot ».

II.3.3. Evolution de la structure

L'état de cristallinité d'un matériau peut être caractérisé à l'aide de la fonction de distribution radiale, $g(r)$ (Cf. Chapitre III).

La Figure 5-25 compare la forme de cette fonction au moment du pic balistique et en fin de simulation d'une cascade créé avec un PKA ayant une énergie de 20 keV. Au pic balistique, on observe que la région affectée par la cascade de déplacements perd provisoirement son ordre cristallin à longue distance, pour le retrouver en fin de simulation. La fonction $g(r)$ est alors similaire à celle d'un liquide. Cette dernière observation ne semble pas dépendre de l'énergie du PKA (Figure 5-26).

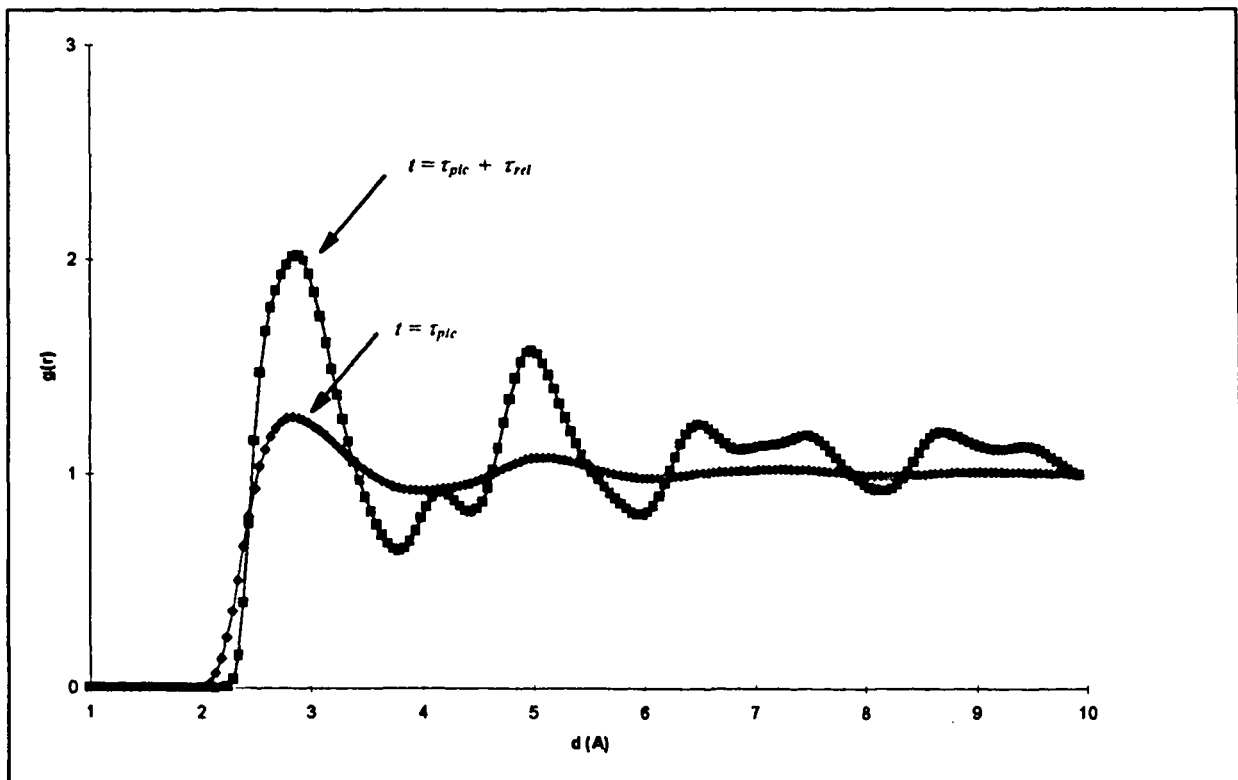


Figure 5-25 : Amorphisation de la région de la cascade : fonctions de distribution radiale, $g(r)$, pour le fer cubique centré, à 600 K calculées à deux instants, $t = \tau_{pic}$ et $t = \tau_{pic} + \tau_{rel}$. Cascade de déplacements de 20 keV.

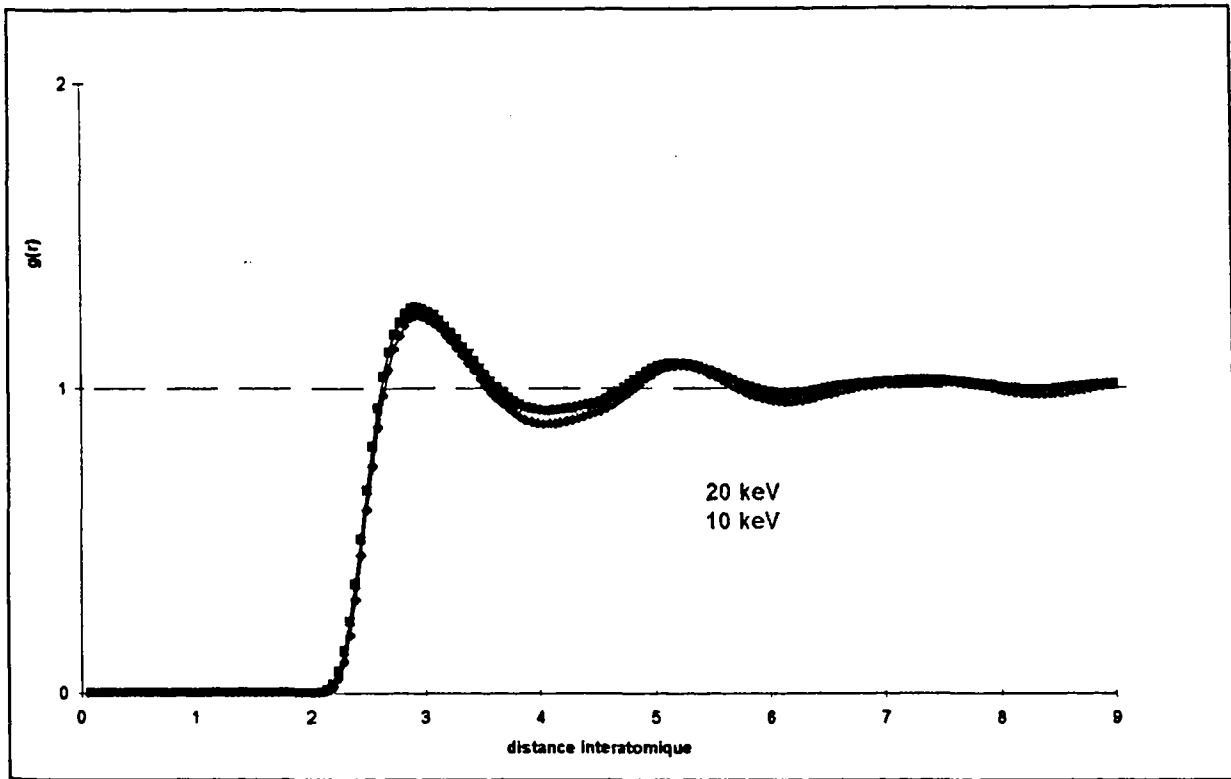


Figure 5-26 : Fonctions de corrélation de paires, $g(r)$, pour 10 et 20 keV, à 100 K.

II.3.4. Densité atomique dans la cascade

La Figure 5-27 représente une coupe suivant un plan (100) d'une boîte de simulation dans laquelle une cascade de 10 keV à 600 K a été simulée. La coupe est faite au moment du pic balistique : $t = \tau_{pic}$. Tous les atomes du plan sont représentés et on note la diminution du nombre d'atomes au centre de la cascade de déplacements. On assiste, en effet, à un mouvement collectif qui éjecte une partie des particules du coeur vers la périphérie, créant ainsi au centre, une zone de densité atomique plus faible.

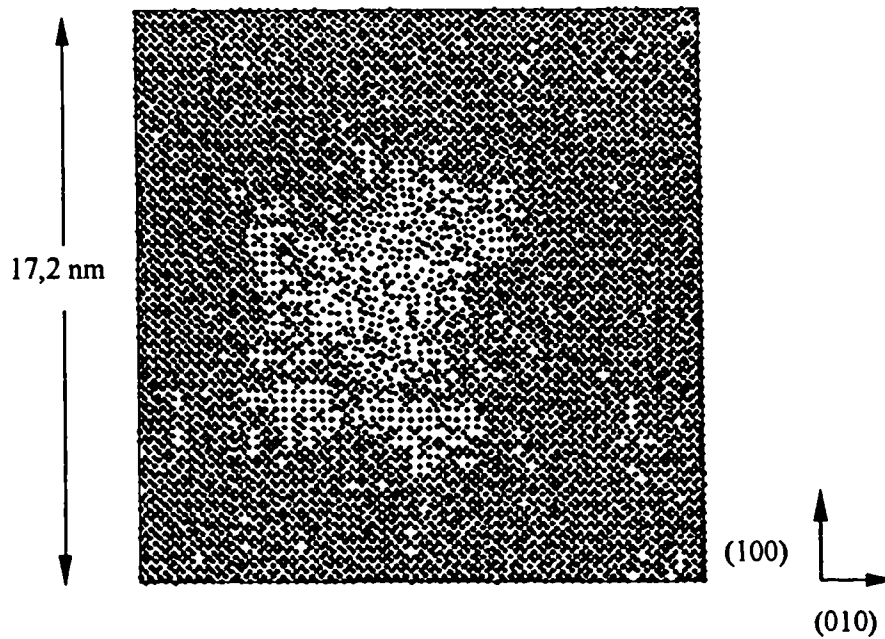


Figure 5-27 : Etat d'une cascade de 10 keV à 600 Kelvin. Tous les atomes de fer sont représentés dans un plan (100). Au centre la densité atomique diminue.

Nous avons calculé la densité atomique moyenne au cœur des cascades de déplacements au moment du pic balistique, pour des énergies de PKA de 4,10 et 20 keV et des températures initiales de 100K et 600K. Cette densité est donnée par l'équation suivante :

$$\rho_{at} = \frac{N_{casc}}{V_G} = \frac{N_{casc}}{\frac{4}{3}\pi r_G^3} \quad \text{eq. 5-1}$$

où N_{casc} est le nombre d'atomes contenus dans le volume V_G .

Le Tableau 5-3 donne les valeurs moyennes des variations de la densité atomique au pic balistique par rapport à l'état initial. On observe que cette densité diminue dans tous les cas. L'énergie du PKA ne semble pas avoir d'influence, ce qui n'est pas le cas de la température : à 100K la diminution est de l'ordre de 3% alors qu'à 600K elle est de l'ordre de 10%.

Tableau 5-3 : Variations de la Densité atomique calculées au cœur des cascades de déplacements à 4, 10 et 20 keV, pour 100K et 600K.

E(PKA) (keV)	100K	600K
4	4%	10%
10	3,6%	10,2%
20	3%	10,15%

Une étude complémentaire a été réalisée à pression constante dans du fer- α porté à 2000K. L'objectif de cette « expérience » était d'évaluer la densité atomique du fer liquide, dans notre modèle. Nous avons obtenu, à 2000K, une valeur de $0,0722 \text{ \AA}^{-3}$, correspondant à une diminution d'environ 15% de la densité atomique à l'équilibre. Cette valeur est comparée aux valeurs disponibles dans la littérature dans le Tableau 5-4.

Expérience ⁶			Notre étude	
T (K)	$\rho_{at} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{at} \text{ (\AA}^{-3}\text{)}$	T (K)	$\rho_{at} \text{ (\AA}^{-3}\text{)}$
1833	7,01	0,0756		
1873	6,95	0,0749		
1923	6,88	0,0742		
2023	6,52	0,0703	2000	0,0722

Tableau 5-4 : Valeurs de la densité atomique du fer liquide à différentes températures comparées à la valeur calculée dans cette étude à 2000K.

II.4. Discussion

Comprendre le processus de formation des défauts pendant et après une cascade de déplacements est chose délicate car les phénomènes mis en jeu sont nombreux et parfois antagonistes. En effet si la cascade provoque un désordre important, empêchant ainsi aux atomes de retrouver un noeud du réseau (le leur ou celui d'un autre), elle induit aussi l'élévation de la température locale qui favorise la recombinaison des paires de Frenkel.

II.4.1. Comparaison au modèle NRT

Le standard NRT prédit le nombre des paires de Frenkel pour une énergie du dommage S_D , qui tient compte des pertes électroniques. Ces pertes issues de collisions inélastiques ne sont pas prises en compte explicitement dans nos simulations, par conséquent, S_D devient E_{PKA} et l'équation ?? s'écrit :

$$N_{FP}^{NRT} = \kappa \frac{E_{PKA}}{2E_D}, \quad \text{eq. 5-2}$$

l'ASTM⁷ propose une valeur E_D de 40 eV pour le fer. Dans notre modèle la valeur de l'énergie de seuil moyenne est de l'ordre de 30 eV.

La Figure 5-28 reporte l'efficacité de la cascade à produire des défauts, η , en fonction de l'énergie du PKA (pour différents auteurs et à 100 K). Il s'agit du rapport entre le nombre de paires de Frenkel résiduel et celui prévu par NRT (équation ? ?).

$$\eta = \frac{N_{FP}^{res}}{N_{FP}^{NRT}} \quad \text{eq. 5-3}$$

Cette efficacité décroît avec l'énergie du PKA, pour atteindre, dans la plupart des cas, une valeur d'environ 30%, alors que Vascon note de son côté, une valeur de 60%. Il observe de plus, que cette efficacité tombe à environ 33% si il prend en compte uniquement les lacunes isolées. Cette évolution a déjà été observée pour d'autres matériaux^{8,9,10} *** On note aussi une diminution de l'efficacité pour une température croissante : on passe de 30% pour 100 K à ~ 0,2 pour 600 K (Figure 5-28). La diminution du nombre de défauts ponctuels résiduels pour une température du cristal plus élevée s'explique par la mobilité des défauts ponctuels et par la défocalisation et le nombre des séquences de remplacements :

- Pour une température initiale du cristal plus élevée, les défauts ponctuels sont plus mobiles. La probabilité d'annihilation d'une paire de Frenkel est alors plus grande.
- Une température élevée a un effet de défocalisation des séquences de remplacements. Les défauts ponctuels sont moins dispersés et les recombinaisons plus nombreuses.

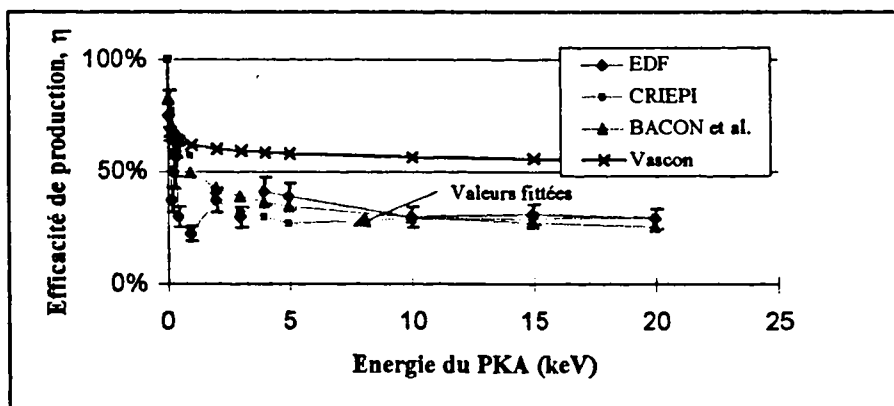


Figure 5-28 : Evolution du coefficient η , en fonction de l'énergie du primaire.

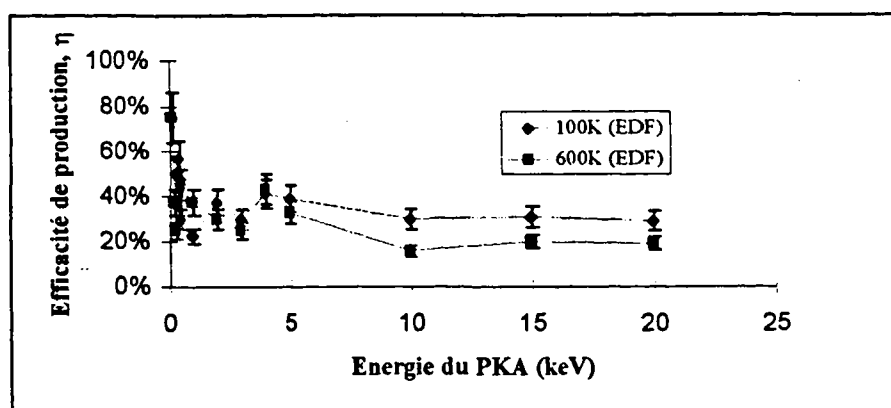


Figure 5-29: Evolution du coefficient κ , en fonction de l'énergie du primaire, à 100 K et 600 K.

Le nombre total de paires de Frenkel dénombrées en fin de cascades de déplacements dans le fer- α , ne représente que 30% de la valeur prévue par NRT. L'efficacité de production de défauts résiduels semble dépendre de la température, avec une valeur plus élevée pour une température plus basse.

II.4.2. Fusion locale due à la cascade

Le matériau au cours de la cascade subit un bouleversement local important qui se traduit principalement par un changement de sa microstructure. La cascade de déplacements dépose au sein du matériau, une quantité d'énergie très importante. Ceci peut nous amener à penser que localement, le matériau fond. Il est également probable que ce mécanisme est à l'origine de la formation des certains amas de défauts.

Déjà dans certains cfc (cuivre et nickel)¹¹, des simulations de cascades à 5 keV ont montré que ces matériaux subissaient une fusion localisée dans la zone affectée par la cascade de déplacements. De même structure cristallographique, ces deux matériaux présentent néanmoins une différence de comportement lié à la formation d'amas de lacunes (le cuivre présente une tendance plus importante à la formation d'amas lacunaires). Leur interprétation se base sur la cinétique de resolidification du matériau. Lors de la phase de recombinaison (après le pic balistique), le front de recristallisation décrit comme une interface solide-liquide, se comporte vis-à-vis des lacunes comme le procédé de fusion de zone vis-à-vis des impuretés au cours de la purification d'un matériau. La zone chaude assimilée à un liquide, se referme petit à petit ramenant ainsi les lacunes vers le cœur de la cascade. Kapinos

et Bacon¹² ont simulé la solidification rapide d'une zone fondue dans un cristal contenant des lacunes. Une progression lente de l'interface solide-liquide sera favorable à un regroupement efficace des lacunes. Cette hypothèse est cohérente avec les observations faites dans le cuivre et le nickel : avec une température de fusion moins élevée, le cuivre se resolidifie moins vite que le nickel, et les lacunes sont refoulées vers le centre de la cascade.

Une des clefs du débat réside donc dans la définition cristallographique exacte du centre de la cascade : peut-on parler de liquide où s'agit-il de « *pseudo-liquide* »^{13,14} ? Nous avons tenté de caractériser cette zone particulière dans nos simulations, en calculant (i) la densité atomique, (ii) la « température locale » et (iii) les fonctions de distribution de paires dans le volume V_{casc}^{lac} .

(i) La densité atomique au maximum de déplacements atomiques diminue de 10 % par rapport à celle du matériau à l'équilibre. On n'atteint pourtant pas la densité du fer liquide.

(ii) L'élévation de la température locale au cours de la cascade de déplacements est importante et atteint des valeurs supérieures à la température de fusion du fer calculée avec notre potentiel (~1500K).

(iii) Les fonctions $c(r)$ et $g(r)$ calculées au moment du pic de déplacements (Figure 5-29, Figure 5-31) montrent une forte similitude avec la phase liquide du fer.

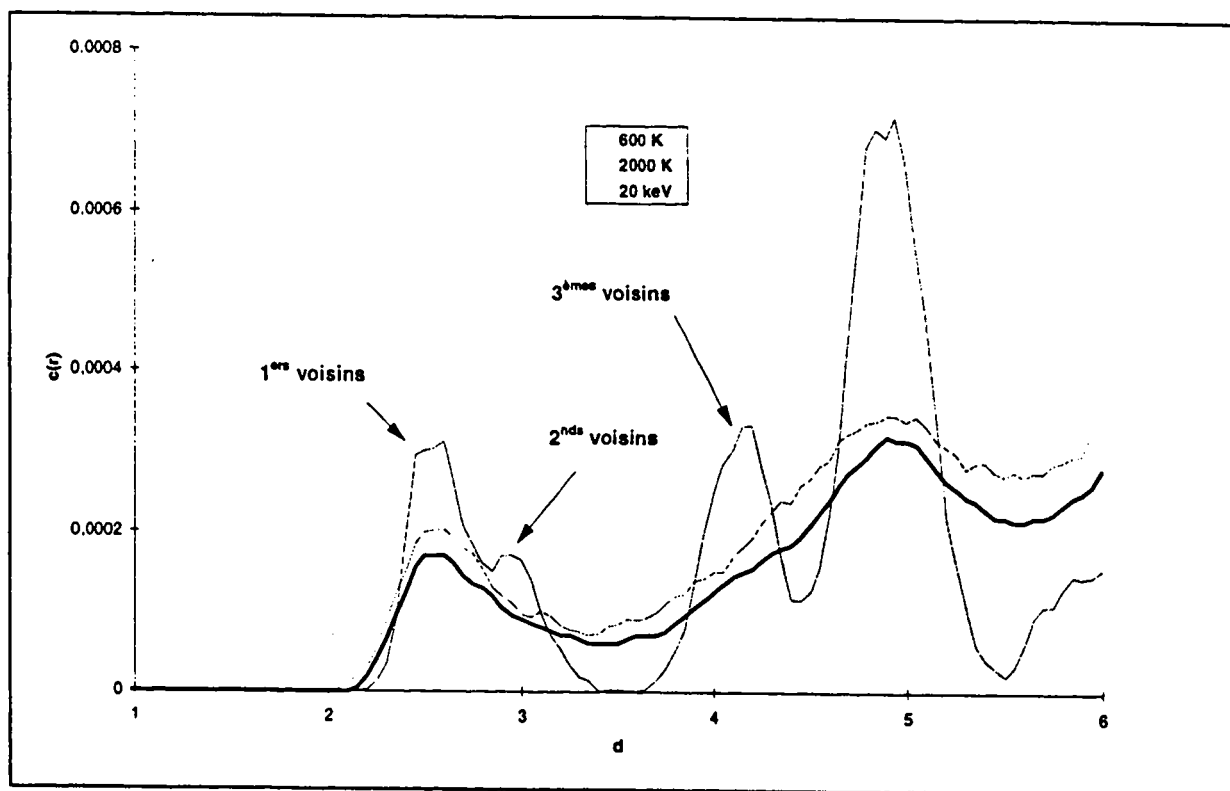


Figure 5-30 : Fonction d'auto-corrélation, de paires pour le fer cubique centré à différentes températures.

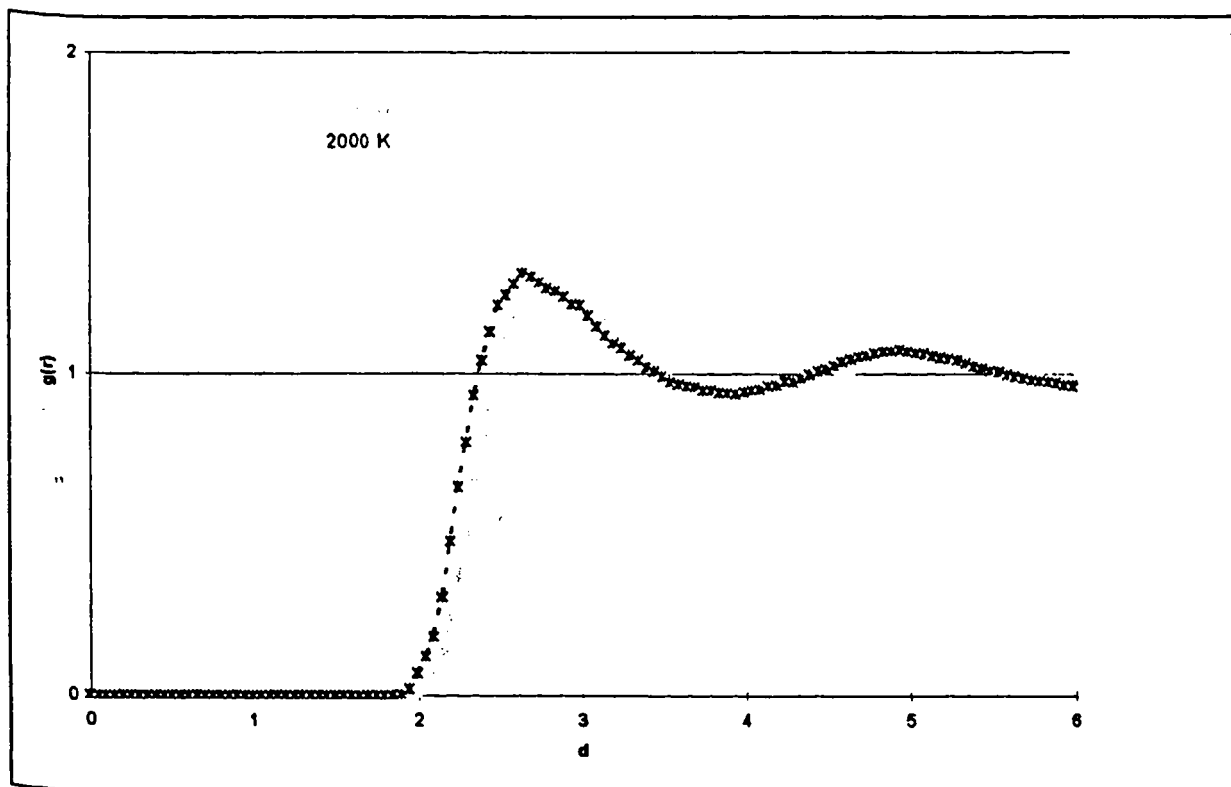


Figure 5-31 : Fonctions $g(r)$ pour le fer porté à 2000 K et à $t = \tau_{pic}$ pendant une cascade de 20 keV à 600 K.

Dans notre étude, les fonctions de distribution de paires montrent que la zone affectée par la cascade s'apparente à une région fondue du cristal. Les températures à l'intérieur de cette zone sont généralement supérieures à la température de fusion. Une mesure des densités atomiques montre cependant qu'on atteint pas celles du fer liquide.

II.4.3. Compléments à la description du dommage

La formule NRT est utilisée encore de nos jours pour calculer le nombre de paires de Frenkel créées lors d'une irradiation. Issue de la théorie des collisions binaires, cette formule n'est pas adaptée pour rendre compte de l'évolution des atomes après le pic balistique de la cascade de déplacements. Elle ne constitue pas, de plus, une description suffisante de l'endommagement. En effet, elle ne tient pas compte du mélange atomique (utile pour les alliages) et des amas de défauts. Nous proposons comme complément à la description du dommage d'irradiation, les grandeurs suivantes :

- Le mélange atomique :

$$FR = \frac{N_{remp}}{N_{FP}^{res}} \quad \text{eq. 5-4}$$

Le mélange atomique (ramené au nombre de paires de Frenkel résiduelles), bien que d'aucune utilité dans un matériau pur est un paramètre fondamental pour la caractérisation du dommage dans les alliages. La Figure 5-32 donne l'évolution de FR en fonction de l'énergie du primaire, pour 100K et 600K. On note que FR augmente à la fois avec la température et l'énergie du PKA. Le mélange atomique est l'une des caractéristiques essentielles de l'effet des cascades de déplacements.

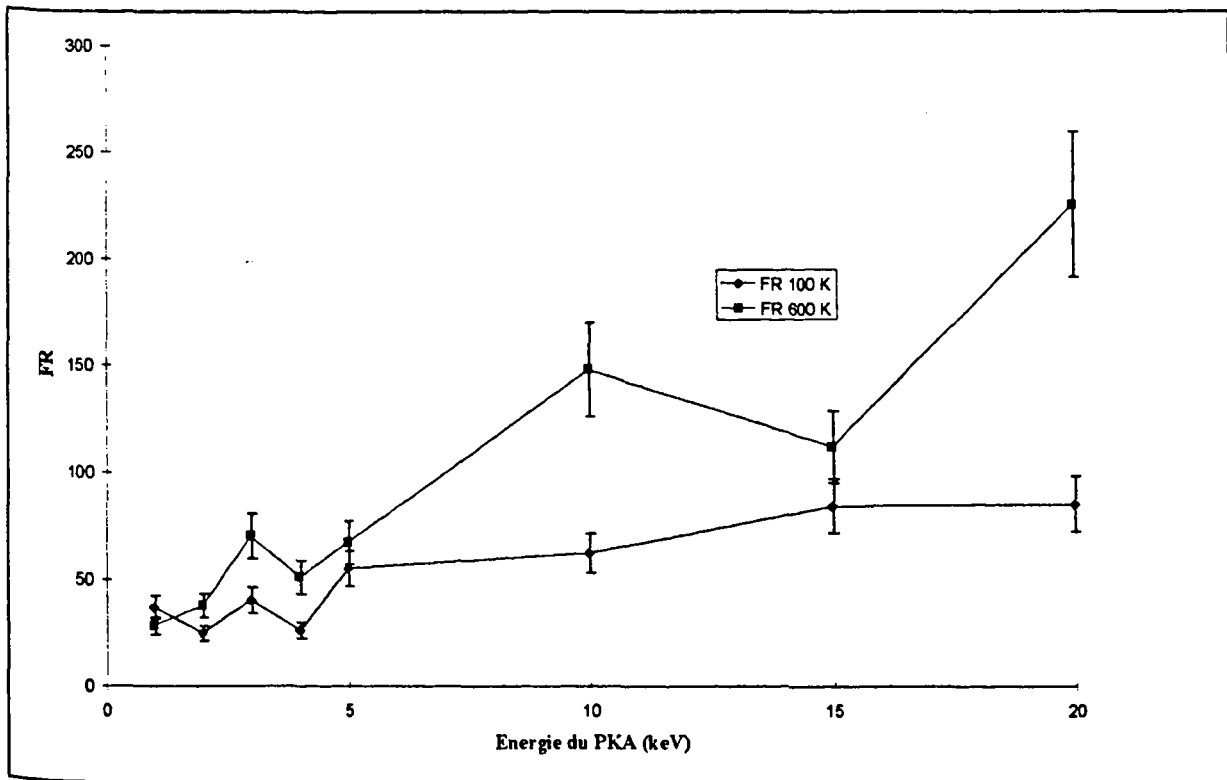


Figure 5-32 : Evolution de FR en fonction de l'énergie du primaire à 100 K et 600 K

• **La fraction de défauts résiduels isolés (lacunes et interstitiels) :**

$$FI_{Lac, Inter} = \frac{N_{Lac, Inter}^{isolés}}{N_{FP}^{res}} \quad \text{eq. 5-5}$$

où N_{FP}^{res} est le nombre total de paires de Frenkel résiduelles et $N_{Lac, Inter}^{isolés}$ le nombre de lacunes ou d'interstitiels résiduels isolés.

La Figure 5-33 donne FI_{Lac} à 100K et 600K. Le nombre de lacunes isolées chute rapidement en fonction de E_{PKA} . Cela indique que les lacunes s'agglomèrent vite dans notre modèle pour former des amas. La Figure 5-34 présente cette fois l'évolution de FI_{Inter} . La diminution du nombre d'interstitiels isolés semble être moins brutale que pour FI_{Lac} . Les lacunes s'agglomèrent donc plus facilement entre elles que les interstitiels, dans notre modèle.

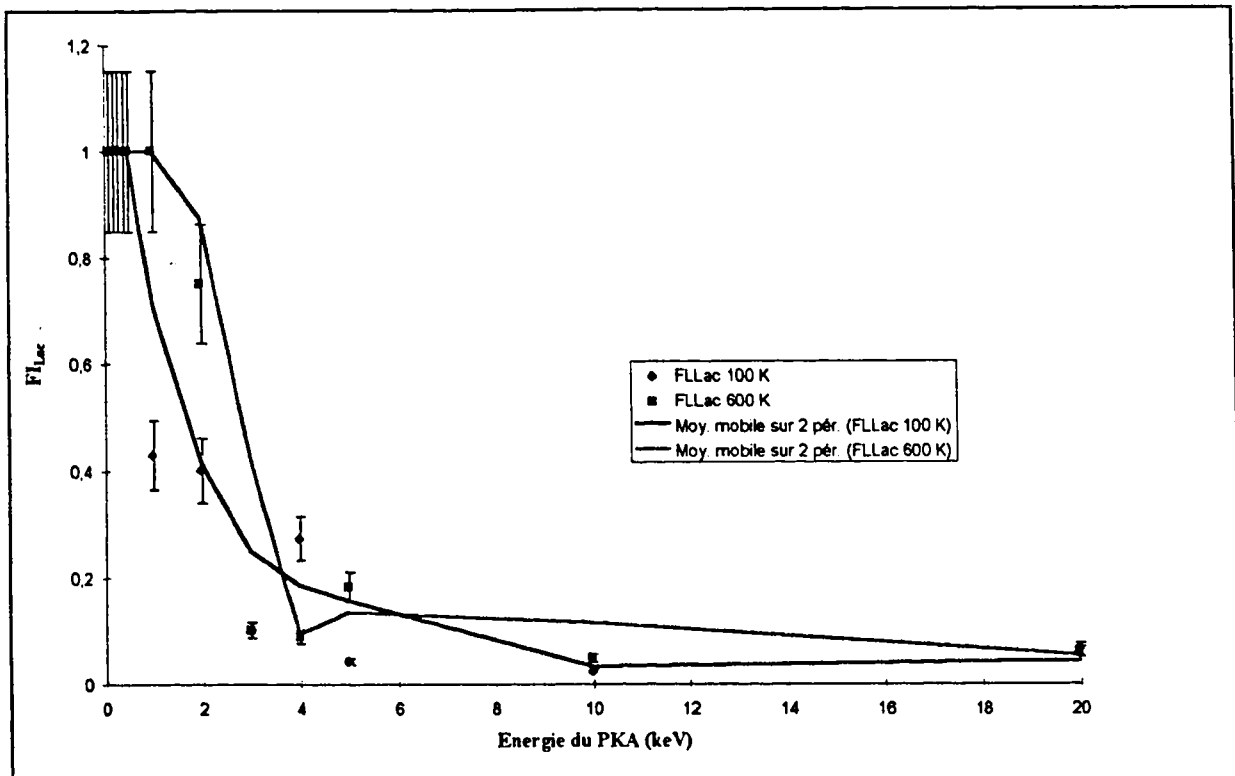


Figure 5-33 : Evolution de FI_{Lac} en fonction de l'énergie du primaire à 100 K et 600 K.

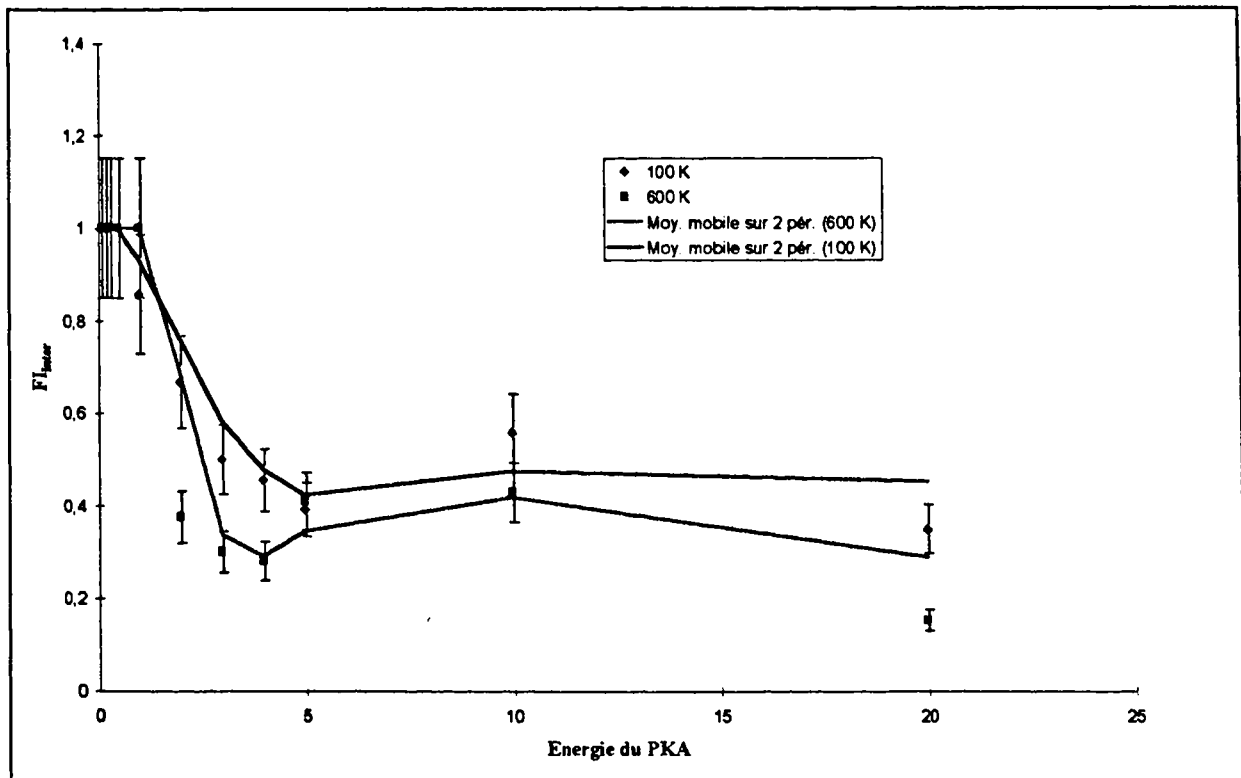


Figure 5-34 : Evolution de FI_{Inter} en fonction de l'énergie du primaire à 100 K et 600 K.

Une description complète du dommage ne peut être faite à l'aide de NRT. En plus d'un calcul correct du nombre de paires de Frenkel résiduelles, il est nécessaire de pouvoir rendre compte du mélange atomique et de la fraction de défauts ponctuels isolés. Ceci peut être fait à l'aide des fonctions FR et FI .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5

-
- ¹ R. Vascon, « Cascades de déplacements atomiques dans le fer- α , simulation par dynamique moléculaire », Thèse.
- ² A. F. Calder and D.J. Bacon, « A molecular dynamics study of displacement cascades in α -iron », *Jour. Of Nuc. Mater.* 207 (1993) 25-45.
- ³ K. Massuda, Classification, *Phys. Abst.* 61,70b
- ⁴ A.J.E Foreman, C.A. English and W.J. Phytian, « Molecular dynamics calculations of displacement threshold energies and replacement collision sequences in copper using a many-body potential », *Phil. Mag., A.*, 1992, Vol. 66, No. 5, 655-669.
- ⁵ A.J.E. Foreman, W.J. Phytian and C.A. English, « The molecular dynamics simulation of irradiation damage cascades in copper using a many-body potential », *Phil. Mag. A*, 1992, Vol. 66, No 5, 671-695.
- ⁶ Yoshio Waseda, « The Structure on Non-Cristalline Materials », Mc Graw and Hill.
- ⁷ Standard E521, ASTM Annual Book of Standarts (1989)
- ⁸ Diaz de la Rubbia, T. and Phytian, W.J. (1992) *JNM* 191-194
- ⁹ Foreman, A.J.E, Phytian, W.J and English, C.A (1992) *Phil. Mag. A* 66, 671
- ¹⁰ Averback, R.S., Benedek, R. and Merkle, K.L. (1978) *Phys. Rev.* B18, 4156
- ¹¹ T.D. de la Rubia, R.S. Averback, Horngming Hsieh, R. Benedek, *J. Mater. Res.* Vol. 4 n°3 (1989) 579.
- ¹² V.G. Kapinos, D.J. Bacon, *Phil. Mag. A* 68 (1993) 1165.
- ¹³ T. Diaz de la Rubbia, Phd Thesis, Univ N.Y. in Albany (1989)
- ¹⁴ T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek and W.E. King; *Phys. Rev. Lett.* 59, (1987), 1930

Afin de comprendre le rôle joué par le cuivre dans la fragilisation sous irradiation des aciers de cuves, de nombreuses études expérimentales ont été menées sur des alliages modèles de type Fe-X%Cu. On rappelle (cf chapitre 2) que ces études ont montré que l'irradiation neutronique peut induire au moins quatre types de défauts dans de tels alliages. Il s'agit :

- d'amas de défauts ponctuels dont la nature (lacunes ou interstitiels) n'a pu être précisée ;
- de complexes cuivre-lacunes composés d'un atome de cuivre et de quatre lacunes. La structure de ces amas n'a pu être décrite mais il est supposé que l'atome de cuivre est entouré par les lacunes ;
- d'amas très dilués d'atomes de cuivre contenant probablement des lacunes. Les résultats expérimentaux suggèrent que ces amas se forment dans le cœur des cascades de déplacements ;
- de précipités très riches en cuivre (> 80%). Ces précipités ne semblent pouvoir se former que dans les alliages ayant une teneur en cuivre supérieure à 0,1%.

Ces résultats acquis sur des alliages modèles sont maintenant utilisés pour comprendre la fragilisation en service des aciers de cuve. Dans le cadre de ce travail de thèse nous nous sommes proposés de les valider et de les compléter par simulation numérique. A cette fin, nous avons utilisé le modèle d'alliage binaire Fe-Cu présenté dans le chapitre III ; les simulations ont été menées par Dynamique Moléculaire ou méthode de Monte Carlo.

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La Dynamique Moléculaire a été utilisée pour simuler des cascades de déplacements et le Monte Carlo a permis de simuler des situations de précipitations, de formation de complexes cuivre - lacunes ou encore de recuits.

I.1. Simulations par Dynamique Moléculaire

Les conditions initiales pour simuler les cascades de déplacements sont indiquées dans le Tableau 6-1. Elles sont strictement identiques à celles utilisées pour le fer pur (énergie et direction du PKA, température ...). Afin d'obtenir une précision statistique suffisante, pour une énergie et une direction initiale de déplacement du PKA nous avons simulé 12 cascades par température en modifiant la distribution initiale des vitesses.

Les teneurs en cuivre des "alliages numériques" de type Fe-Cu que nous avons étudiés étaient de 0,2 et 2 %at. Quelques essais complémentaires ont été effectués sur des alliages contenant 1 et 3 %at.

Comme dans le cas du fer pur, nous appellerons "l'état final" d'une simulation, l'état pour lequel l'énergie potentielle du cristal n'évolue plus.

Tableau 6-1: Caractéristiques des simulations de cascades de déplacements effectuées dans des alliages fer-cuivre, par Dynamique Moléculaire.

E_{PKA} (keV)	Directions (dx dy dz)		Températures (K)		Concentration en cuivre (% Cu)		Nombre d'atomes	Nbr total de simulations
	1	2	100	600	0,2	2		
1	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	54000	24
2	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	182250	24
3	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	182250	24
4	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	182250	24
5	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	182250	24
10	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	432000	24
15	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	432000	24
20	1 3 5	2 5 3	100	600	0,2	2	1228250	24

I.2. Simulations par Monte Carlo

Dans cette étude, nous avons effectué des simulations de type Monte Carlo de diffusion. On rappelle qu'avec cette méthode on passe d'une configuration atomique à une autre en permutant les lacunes avec l'un des ses plus proches voisins, ceci sur un réseau rigide. Cela revient donc à faire diffuser les lacunes ; cf. §).

Ces simulations ont été menées sur des alliages Fe-Cu contenant 0,1 et 1% de cuivre.

Comme pour la Dynamique Moléculaire nous appellerons "l'état final" d'une simulation, l'état pour lequel l'énergie potentielle du cristal n'évolue plus. Un exemple d'évolution de l'énergie au cours d'une simulation est donné Figure 6-1.

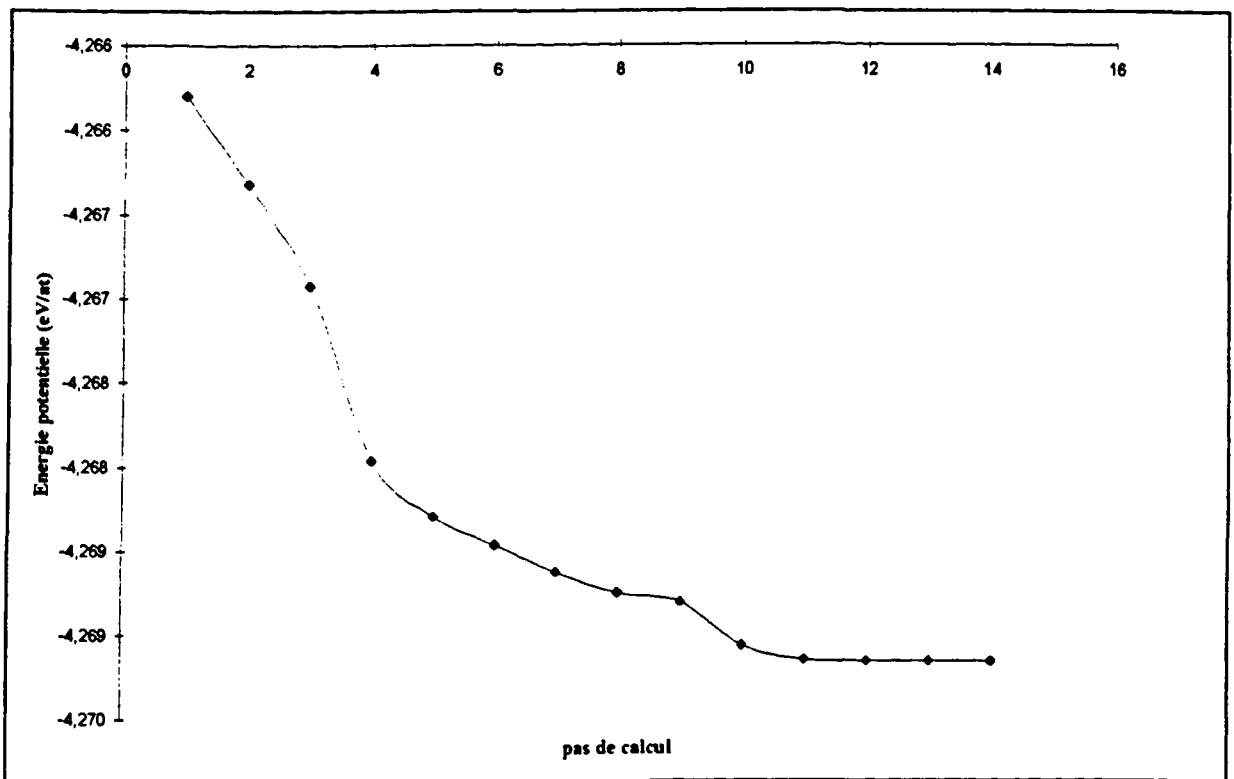


Figure 6-1 : Evolution de l'énergie potentielle totale du système simulé au cours d'une simulation de Monte Carlo. On atteint l'état d'équilibre lorsque la variation de l'énergie potentielle est nulle entre deux étapes du calcul.

II. RESULTATS

II.1. Etudes des défauts en fin de cascades de déplacements

A la suite des cascades de déplacements simulées dans les alliages de type Fe-Cu, nous avons observé des amas de défauts ponctuels, des amas d'atomes de cuivre ainsi que des complexes cuivre-lacunes. Les principaux résultats concernant la formation, la distribution ou la structure de ces défauts sont présentés dans les paragraphes suivants.

II.1.1. Les défauts ponctuels

Les résultats des cascades simulées dans du fer pur et dans des alliages Fe-Cu contenant 1, 2 et 3% de cuivre ont montré que la taille maximale des zones affectées par les cascades dépend de la teneur en cuivre. On rappelle que nous définissons à chaque instant la zone affectée par la cascade comme étant la sphère ayant pour centre le barycentre de la population de lacunes et pour rayon le rayon de giration de ces dernières (cf. chapitre V).

Les résultats obtenus à 100K avec une énergie de PKA de 10 keV sont donnés dans le Tableau 6-2.

Cette influence des atomes de cuivre est probablement liée au fait que leur énergie de seuil de déplacement est plus élevée que celle des atomes de fer. Les atomes de cuivre peuvent donc agir comme un "frein" à l'expansion de la cascade, leur action étant d'autant plus efficace que leur concentration est élevée.

Tableau 6-2: Evolution de la taille de la cascade en fonction de la teneur en cuivre, pour une énergie de PKA de 10 keV et une température de x K

%Cu	0%	1%	2%	3%
r_{gir} (Å)	25	20	16	11

Il a également été constaté que la teneur en cuivre influait sur le nombre et la distribution des défauts ponctuels résiduels en fin de cascade. Cet effet a été quantifié pour des alliages de type Fe-Cu contenant 0,2 et 2% de cuivre.

L'évolution du nombre de paires de Frenkel résiduelles créées en fonction de l'énergie du PKA à 100 et 600K est donnée sur la Figure 6-2. Pour les deux températures, on observe qu'aux énergies inférieures à 10 keV, le nombre de paires de Frenkel résiduelles dépend peu de la teneur en cuivre. Au delà de 10 keV, ce nombre semble décroître quand la teneur en cuivre augmente.

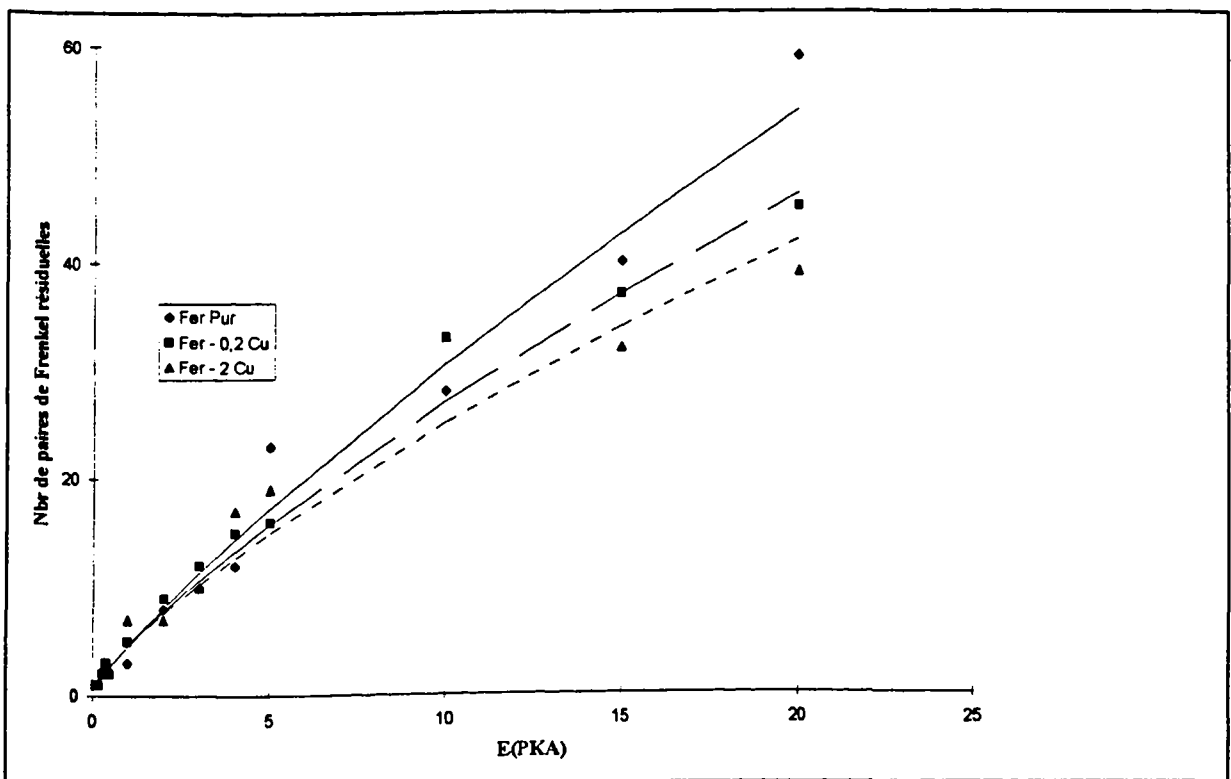


Figure 6-2 : Evolution du nombre de lacunes résiduelles en fonction l'énergie du PKA, pour différentes concentrations de cuivre, à 100 K.

a) Distribution des lacunes résiduelles

La distribution des amas de lacunes observées en fin de cascade est donnée sur les Figure 6-3 et Figure 6-4 pour les deux énergies de PKA (10 et 20 keV respectivement). Le résultat reporté pour chaque température et chaque énergie est une valeur

moyenne calculée à partir des résultats de 6 cascades qui diffèrent par la direction du PKA ou la distribution initiale des vitesses.

Pour une énergie de PKA de 10 keV (Figure 6-3), ces résultats peuvent être résumés de la façon suivante (N nombre d'amas et \varnothing taille du plus gros amas):

à 100 K :

$$N_{2\%Cu} > N_{0,2\%Cu} \sim N_{Fe}$$

$$\varnothing_{Fe} \sim \varnothing_{0,2\%Cu} > \varnothing_{2\%Cu}$$

à 600 K :

$$N_{2\%Cu} \sim N_{0,2\%Cu} \sim N_{Fe}$$

$$\varnothing_{Fe} \sim \varnothing_{2\%Cu} < \varnothing_{0,2\%Cu}$$

Pour une énergie de PKA de 20 keV (Figure 6-4), ces résultats peuvent être résumés de la façon suivante (N nombre d'amas et \varnothing taille du plus gros amas):

à 100 K :

$$N_{2\%Cu} \sim N_{0,2\%Cu} \sim N_{Fe}$$

$$\varnothing_{Fe} > \varnothing_{0,2\%Cu} > \varnothing_{2\%Cu}$$

à 600 K :

$$N_{Fe} < N_{0,2\%Cu} \sim N_{2\%Cu}$$

$$\varnothing_{Fe} > \varnothing_{0,2\%Cu} > \varnothing_{2\%Cu}$$

Pour une température et une énergie de PKA donnée, il apparaît que l'accroissement de la teneur en cuivre se traduit essentiellement par une réduction de la taille du plus gros amas de lacunes. Le phénomène est d'autant plus net que l'énergie du PKA est élevée ; il paraît par contre peu sensible à la température.

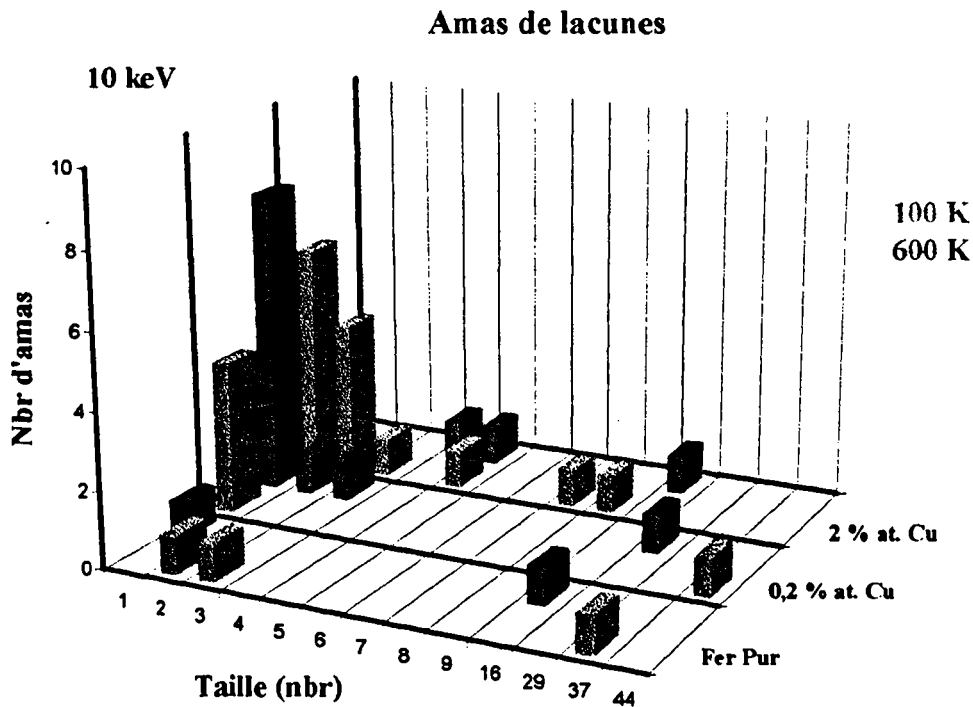


Figure 6-3 : Evolution de la taille et du nombre des amas de lacunes dans le fer, et le fer - cuivre (0,2 et 2%) à 100 et 600K ($E_{PKA} = 10 KeV$).

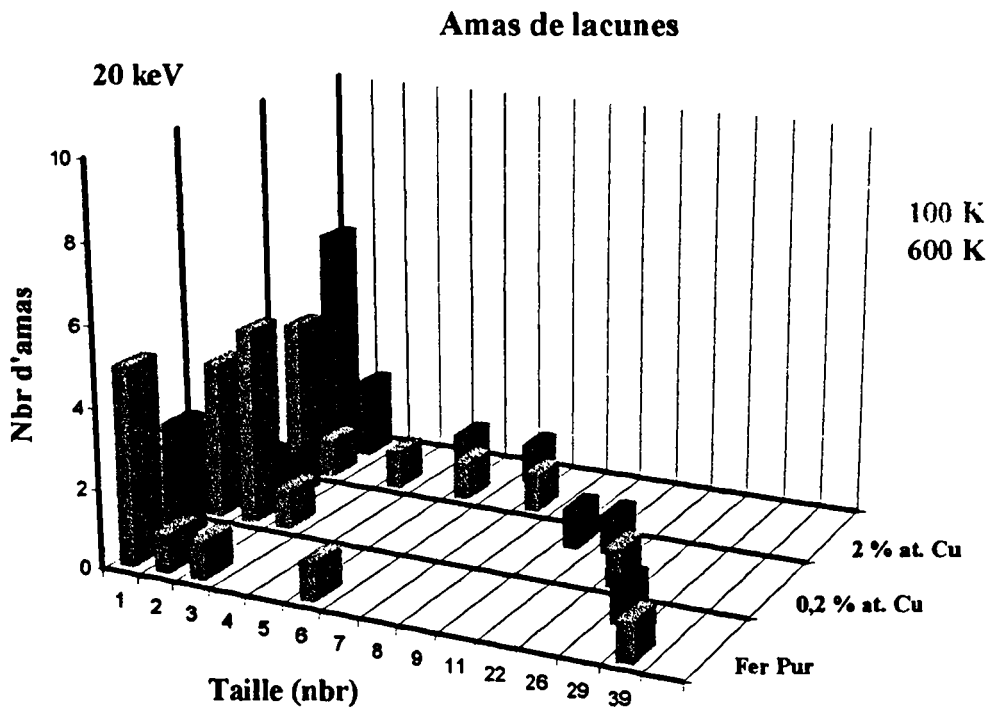


Figure 6-4 : Evolution de la taille et du nombre des amas de lacunes dans le fer, et le fer - cuivre (0,2 et 2%) à 100 et 600 K ($E_{PKA} = 20 KeV$).

b) La distribution des d'interstitiels résiduels

La distribution des amas d'interstitiels observés en fin de cascade est donnée sur la Figure 6-5 pour des énergies de PKA de 10 et 20 keV. Le résultat reporté pour chaque température est, de même que pour les lacunes, une valeur moyenne calculée à partir des résultats de 6 cascades qui diffèrent par la direction du PKA ou la distribution initiale des vitesses.

Les résultats peuvent être résumés de la façon suivante (N nombre d'amas et \varnothing taille du plus gros amas):

à 100 K :

$$N_{2\%Cu} \sim N_{0,2\%Cu} \sim N_{Fe}$$

$$\varnothing_{Fe} > \varnothing_{0,2\%Cu} > \varnothing_{2\%Cu}$$

à 600 K :

$$N_{Fe} \sim N_{0,2\%Cu} \sim N_{2\%Cu}$$

$$\varnothing_{Fe} > \varnothing_{0,2\%Cu} > \varnothing_{2\%Cu}$$

Pour une température et une énergie de PKA donnée, il apparaît que l'accroissement de la teneur en cuivre se traduit essentiellement par une réduction de la taille du plus gros amas d'interstitiels. Le phénomène est d'autant plus net que l'énergie du PKA est élevée ; il paraît par contre peu sensible à la température.

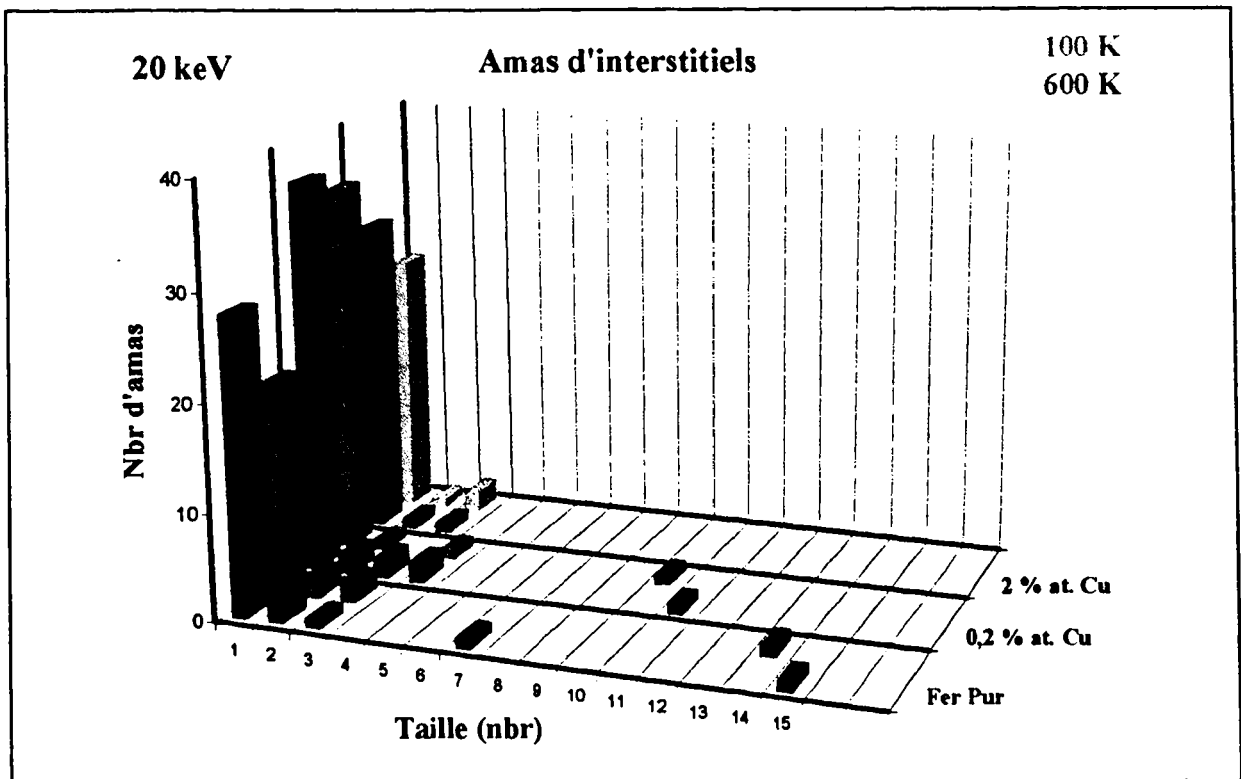


Figure 6-5 : Evolution de la taille et du nombre des atomes en position interstitielles dans le fer, et le fer - cuivre (0,2 et 2%) à 100 et 600K ($E_{PKA} = 20 \text{ KeV}$).

Si on compare les distribution des amas de lacunes et d'interstitiels, on peut constater que l'influence du cuivre dans les deux cas semble être la même : l'augmentation de la teneur en cuivre diminue la taille du plus gros de amas.

II.1.2. Les amas d'atomes de cuivre

a) Formation et stabilité des amas

En fin des cascades de déplacement simulées à 100 et 600K avec une énergie de 10 keV sur les alliages Fe-0,2%Cu et Fe-2%Cu aucun amas d'atomes de cuivre n'a été observé. Par contre, les cascades produites avec une énergie de 20 keV ont systématiquement conduit à la formation de tels amas. Ce phénomène est illustré sur la Figure 6-6 qui présente une boîte de simulation contenant 1,3 millions d'atomes, dont 0,2% de Cu, avant (a) et après (b) une cascade de déplacements engendrée par un PKA de 20 keV à 100K.

On observe l'apparition d'un amas d'atomes de cuivre au centre du volume affecté par la cascade.

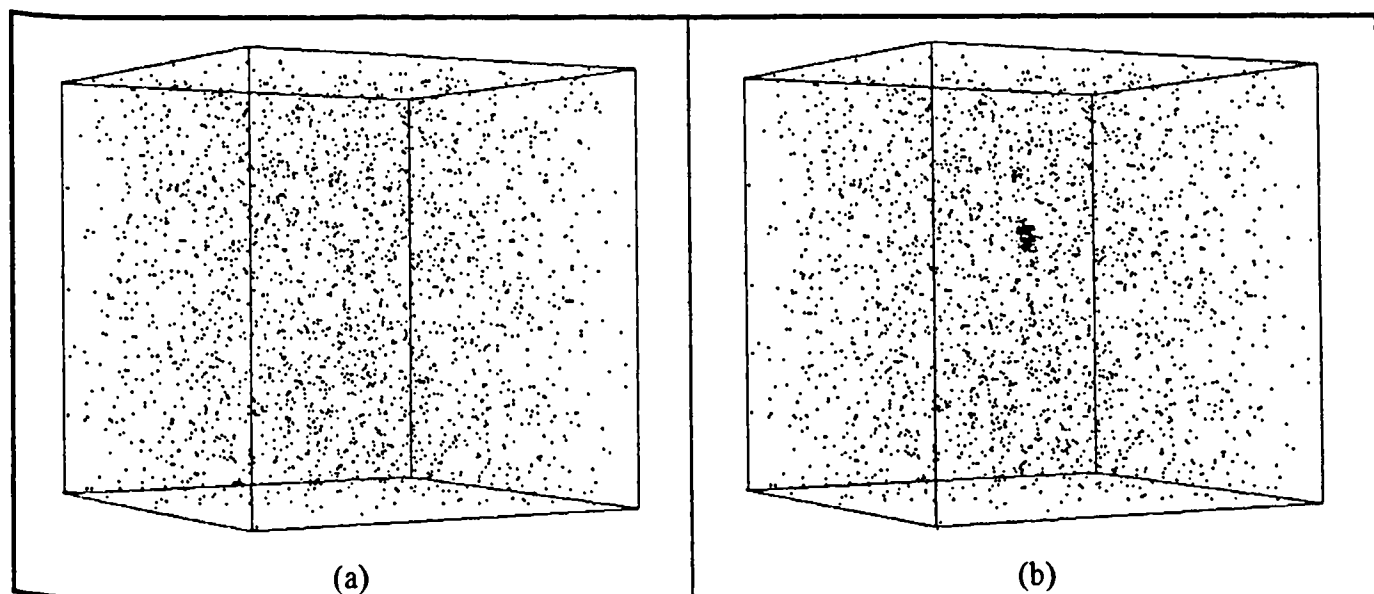


Figure 6-6 :Représentation du système Fe-0,2%at.Cu, (a) avant et (b) après la cascade de déplacements initiée par un PKA de 20 KeV, à 100 K. Seuls les atomes de cuivre et les lacunes sont représentés.

La Figure 6-7 présente un agrandissement de l'amas observé sur la Figure 6-6 (simulation à 100K) ainsi que d'objets similaires observé à 600K, pour une même énergie de PKA (20 keV). Ces amas sont constitués d'atomes de cuivre et de fer (non représentés) ainsi que de lacunes. Les atomes de cuivre sont pour la plupart situés sur des nœuds du réseau cubique centré et « décorent » la périphérie de l'amas. Les lacunes sont pour l'essentiel situées au centre de ce dernier.

Il apparaît que l'aspect de ces amas est tout à fait similaire à celui des atmosphères d'atomes de cuivre observés expérimentalement par sonde atomique (cf. Figure 2.9). En particulier, comme ces dernières ils sont très dilués et ne présentent pas une interface nette avec la matrice. Les résultats de simulation apportent de plus une information complémentaire quant à la présence de lacunes. Cette présence était suspectée mais n'avait pu être prouvée expérimentalement.

Le Tableau 6-3 donne les concentrations moyennes (sur 6 simulations) en lacunes ainsi qu'en atomes de fer et de cuivre observées dans des amas produits dans une alliage Fe-0,2%Cu à 100 et 600K avec une énergie de PKA de 20 keV. Ce tableau rappelle

également les concentrations déterminées expérimentalement par Pareige et Akamatsu [] sur des alliages Fe-0,7%Cu et Fe-0,17%Cu irradiés avec une fluence neutronique de ? et ? 10^{19} n.cm⁻². Les teneurs en lacunes obtenues par simulation paraissent un peu plus élevées que celles déduites des examens expérimentaux. Par contre, pour les teneurs fer et cuivre les ordres de grandeurs tout à fait similaires.

Les amas observés paraissent stables à l'échelle de la simulation par dynamique moléculaire. Nous avons en effet prolongé jusqu'à 30 ps la durée de certaines simulations (énergie 20 keV). Ces "prolongations" ont été effectuées à la température où la cascade a été produite (600K) ou à une température plus élevée (723 K). Dans les deux cas, aucune évolution significative n'a été observée*.

Tableau 6-3 : Concentrations en lacunes et en atomes de fer et cuivre dans les amas produits par simulations numériques ainsi que dans des amas produits par irradiation dans des alliages Fe-Cu.

	Notre étude		Akamatsu	Pareige
	Fe-0,2%at.Cu		Fe-0,7%at.Cu	Fe-0,17%at.Cu
Température d'irradiation	100K	600K	563K	563K
Fe	68%	77%	65-81 %	-
Cu	12%	8%	15-28 %	20%
Lacune	20%	15%	4-7 %	-

* En temps réel, une simulation de 30 ps sur 1,5 millions d'atomes dure environ 150 heures avec un ordinateur massivement parallèle et 64 processeurs.

* Information non accessible à l'aide de la sonde atomique

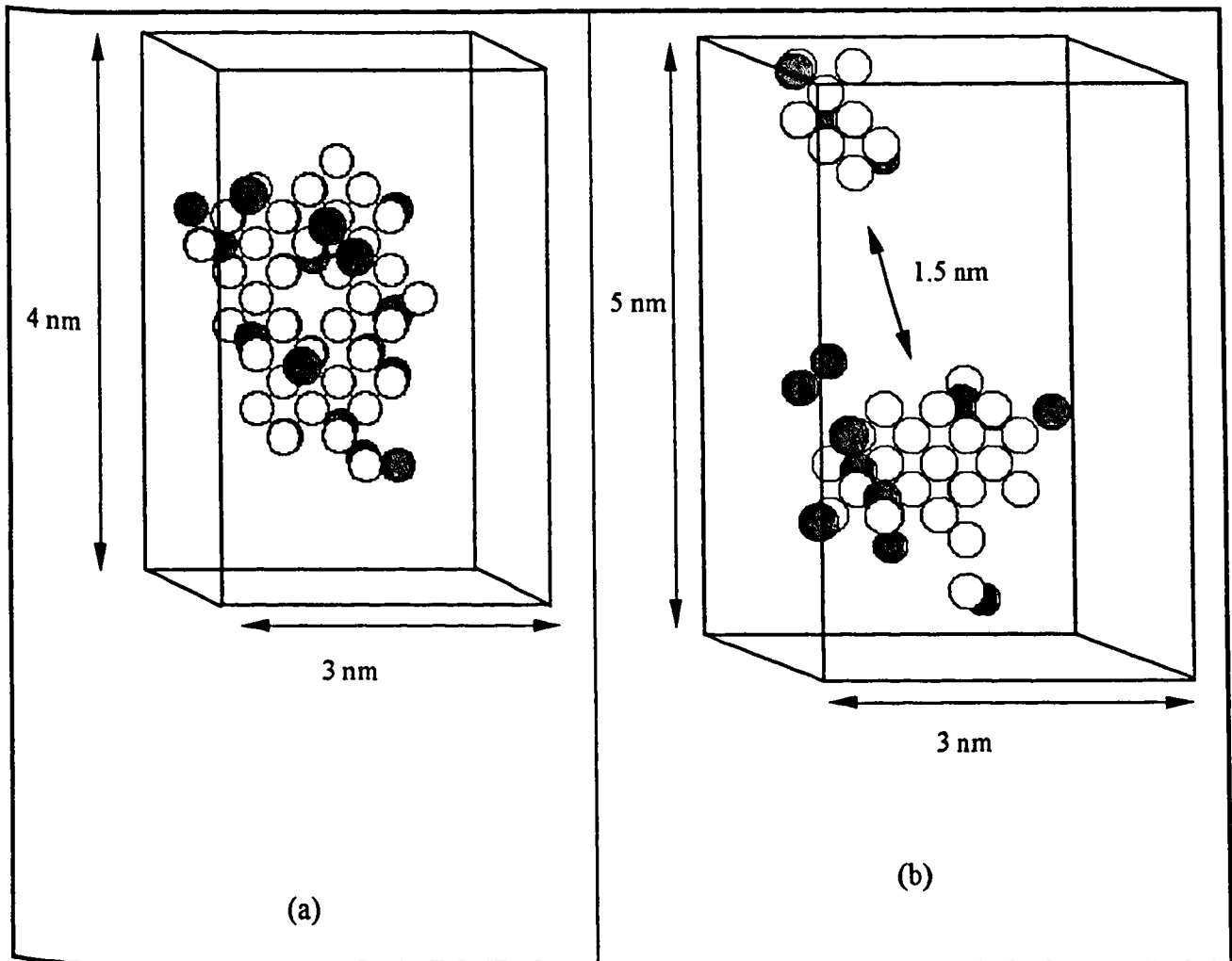


Figure 6-7 :Exemples d'amas de cuivre formés à la suite de cascades de déplacements dans des alliages contenant 0,2 % de cuivre et pour une énergie de primaire de 20 keV à 100 K (a) et 600 K (b). Les atomes de cuivre sont représentés en rouge et les lacunes en blanc.

b) mécanismes de formation des amas

Afin de comprendre le mécanisme de formation des amas d'atomes de cuivre, nous avons mesuré l'évolution de la concentration en cuivre dans la zone affectée par les cascades de déplacements simulées à 100 et 600K dans des alliages Fe-0,2%atCu et Fe-2%atCu (cf. tableau 6-1). On rappelle que nous définissons à chaque instant la zone affectée par la cascade comme étant la sphère ayant pour centre le barycentre de la population de lacunes et pour rayon le rayon de giration de ces dernières (cf. chapitre V).

Nous avons constaté une évolution différente de ces concentrations selon que l'énergie du PKA est inférieure ou supérieure à valeur seuil qui est de l'ordre de 15 keV.

Cette différence de comportement est illustrée sur les Figures 6-2 et ?? par des exemples correspondant à des cascades produites avec des PKA ayant des énergies de 10 et 20 keV.

E_{PKA} supérieure à 15 keV : Pour les énergies de PKA supérieures à 15 keV, on observe que la concentration en cuivre au cœur des cascades de déplacement croît après le pic balistique. Le phénomène est plus nette à 100K qu'à 600K (Figure 6-2).

Cette agglomération des atomes de cuivre est probablement liée au fait que leur énergie de seuil de déplacement est plus élevée que celles des atomes de fer. Lors de la phase d'extension de la cascade, les atomes de cuivre ont donc moins tendance à se déplacer que ces derniers; ce qui tend à favoriser leur rapprochement lors de la phase de recombinaison. Quand la température augmente le phénomène est moins nette car les atomes de cuivre sont plus facilement déplacés lors de la phase d'extension.

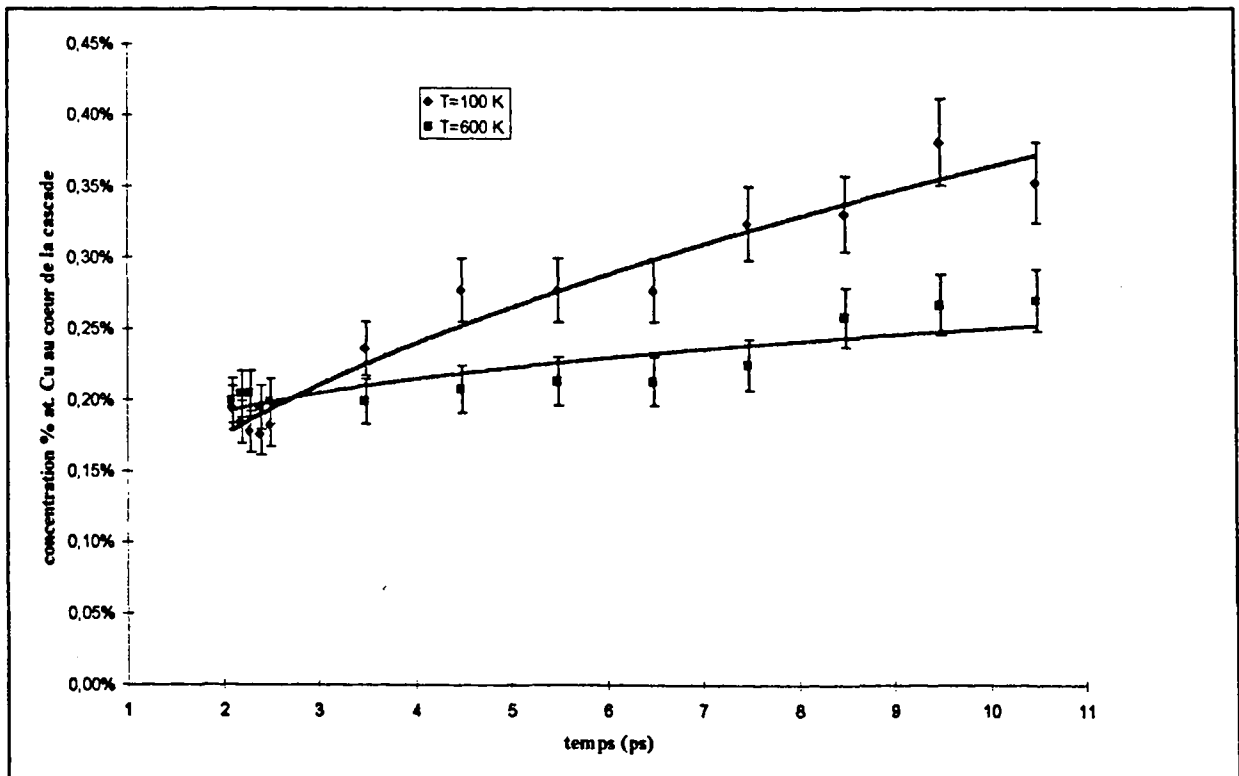


Figure 6-8 : Evolution de la concentration moyenne des atomes de cuivre dans la zone affectée par la cascade de déplacements pour $E_{PKA} = 20$ keV à 100 K et 600 K, dans un alliage Fe-0,2%Cu.

E_{PKA} inférieure à 15 keV : Pour les énergies de PKA inférieures à 15 keV,

on observe que la concentration en cuivre au coeur des cascades de déplacement n'évolue pas ou décroît légèrement au cours du temps (Figure 6-2).

Ces résultats montrent que l'agglomération des atomes de cuivre ne se manifeste que pour des énergies de PKA supérieures une valeur seuil. Il est probable que pour les énergies inférieures à ce seuil, la taille de la zone affectée par la cascade est trop faible pour impliquer suffisamment d'atomes de cuivre dans le processus.

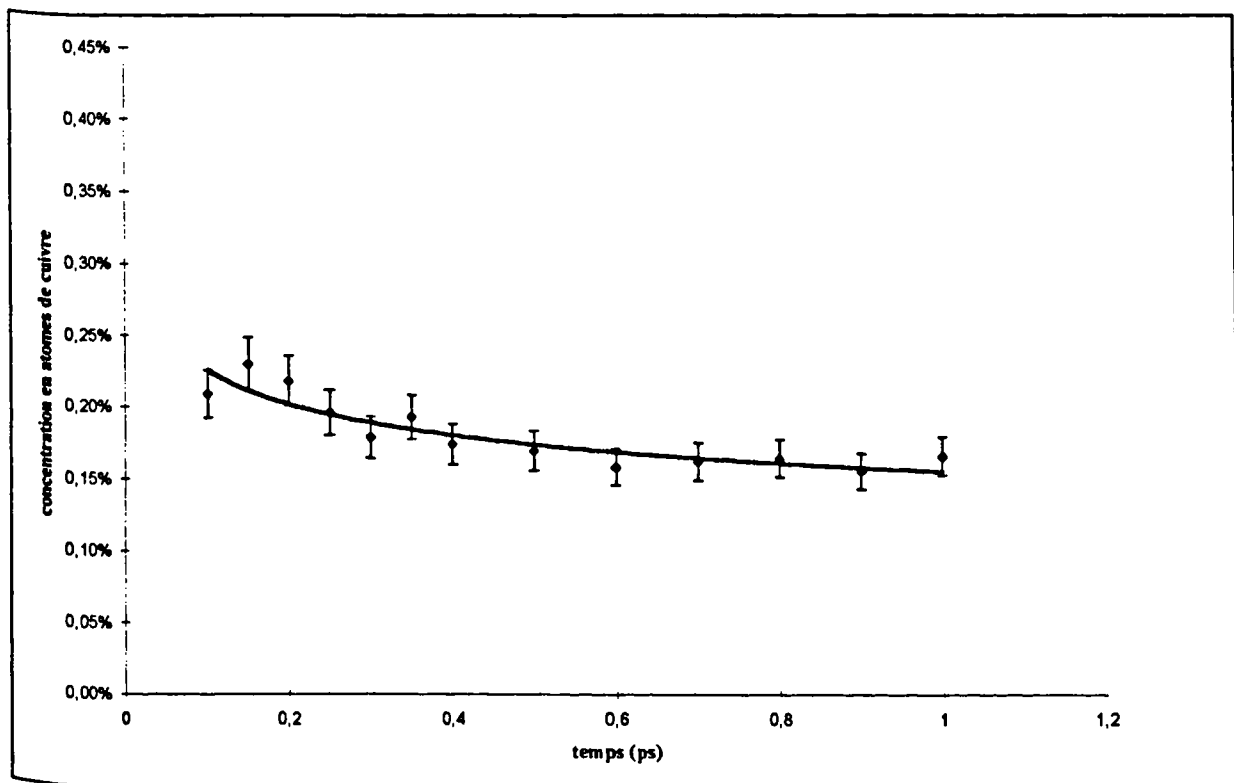


Figure 6-9 : Evolution de la concentration moyenne en atomes de cuivre dans la zone affectée par la cascade de déplacements pour $E_{PKA} = 10$ keV à 600 K, dans un alliage Fe-0,2%Cu.

II.1.3. Les complexes cuivre-lacune(s)

La taille et le nombre moyens des complexes (moyennes calculées sur six cascades) observés sont donnés dans le Tableau 6-4. On constate qu'ils sont le plus souvent composés d'un atome de cuivre et de quatre lacunes, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux (cf. chapitre II).

Contrairement à ce qui était supposé, l'atome de cuivre ne se trouve pas au centre du complexe ; il est en effet situé en périphérie de la quadrilacune. Un exemple est donné par la Figure 6-10.

On peut également constater que la température favorise la formation des complexes en fin de cascade. Ce résultat peut s'expliquer par l'accroissement du nombre de lacunes au pic balistique quand la température augmente (cf. § du chapitre), il en résulte une plus grande probabilité de rencontre entre atomes de cuivre et lacunes.

Le nombre de complexes observés en fin de simulation paraît peu élevé pour rendre compte de la densité relativement importante de ces défauts qui expérimentalement observée après irradiation. Ce résultat n'est cependant surprenant dans la mesure où la formation des complexes sous irradiation neutronique doit résulter essentiellement d'un processus diffusionnel (de la lacune) qui s'effectue à une échelle de temps supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la cascade. Ce point est confirmé par des simulations de Monte Carlo présentées dans le paragraphe ???.

Tableau 6-4 : Dénombrement des complexes cuivre-lacunes apparus à la suite de cascades de déplacements (à $t \sim 15$ ps).

% at Cuivre	Température	Nbr de complexes	Nbr moyen de lacunes par complexe
0,2	100 K	2	4
	600 K	3	4
2	100 K	1	4
	600 K	3	3

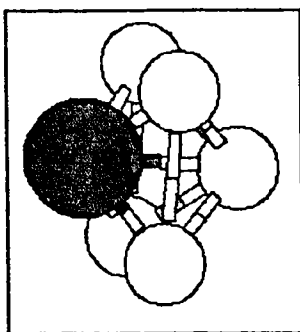


Figure 6-10 :Exemple de complexe cuivre-lacunes formé à la suite d'une cascade de déplacements. Les lacunes sont représentées en blanc et le cuivre en rouge.

II.2. Etude de quelques phénomènes complémentaires

Les examens expérimentaux menés sur des alliages modèles de type Fe-Cu ont conduit à quelques résultats difficiles à interpréter ainsi qu'à des hypothèses non validées. Nous nous proposons dans ce paragraphe d'apporter des éléments de réponses sur certains points par simulations numériques. Celles-ci ont été menées par la méthode de Monte Carlo.

II.2.1. Précipitation du cuivre sous irradiation

Les études expérimentales montrent qu'à la température de fonctionnement des réacteurs nucléaires ($\approx 290^{\circ}\text{C}$), les lacunes induites par irradiation peuvent induire une précipitation de cuivre (mécanisme de précipitation accélérée) dans les alliages Fe-X%Cu. Il apparaît toutefois que le phénomène ne se produit pas dans les alliages ayant une teneur en cuivre inférieure à environ 0,1% (cette valeur est d'ailleurs une borne majorante des teneurs en cuivre dans les aciers de cuve français) ; dans ce cas seuls des complexes cuivre-lacunes sont observés.

Nous avons tenté d'interpréter ces résultats par calcul de Monte Carlo de diffusion. Nous avons pour cela simulé des alliages Fe-Cu contenant 1% ou 0,1% de

cuivre (boîtes de simulation contenant : 53 000 atomes) et nous avons introduit au hasard quatre lacunes dans ces alliages.

Les résultats obtenus avec l'alliage Fe-1%Cu après environ 1 million de tirages (l'état final n'est pas atteint) sont présentés sur la figure 6-10. On constate que la présence des lacunes a effectivement conduit à un phénomène de précipitation. A ce stade, les lacunes sont encore libres.

Les résultats obtenus avec l'alliage Fe-0,1%Cu après environ 1 million de tirage sont présentés sur la Figure 6-11. On constate que cette fois la présence des lacunes n'a pas induit de formation de précipités de cuivre. On note par contre que les quatre lacunes forment un complexe avec un atome de cuivre. Celui-ci apparaît après quelques milliers de tirage.

Tous ces résultats de simulation sont en bon accord avec ceux des études expérimentales. Le fait que la présence de lacunes ne conduise pas à une précipitation du cuivre dans l'alliage Fe-0,1%Cu résulte probablement de la formation du complexe stable. Les lacunes ainsi piégées ne peuvent plus migrer et induire la précipitation.

Il est probable que l'énergie de cohésion d'un tel complexe diminue quand la teneur en cuivre de l'alliage augmente. Il n'a pas été possible de vérifier ce point dans le cadre de ce travail. Cependant, nous pouvons schématiquement considérer que l'environnement autour du complexe devient plus "attractif" pour la lacune quand la teneur en cuivre croît, ce qui diminue le gain d'énergie liée à la formation du complexe. Les complexes (à 1, 2, 3 ou 4 lacunes) qui se forment dans l'alliage à 1% cuivre au cours de la simulation sont vraisemblablement peu stables. Certaines permutations peuvent donc conduire à libérer les lacunes qui redeviennent efficaces pour induire de la précipitation.

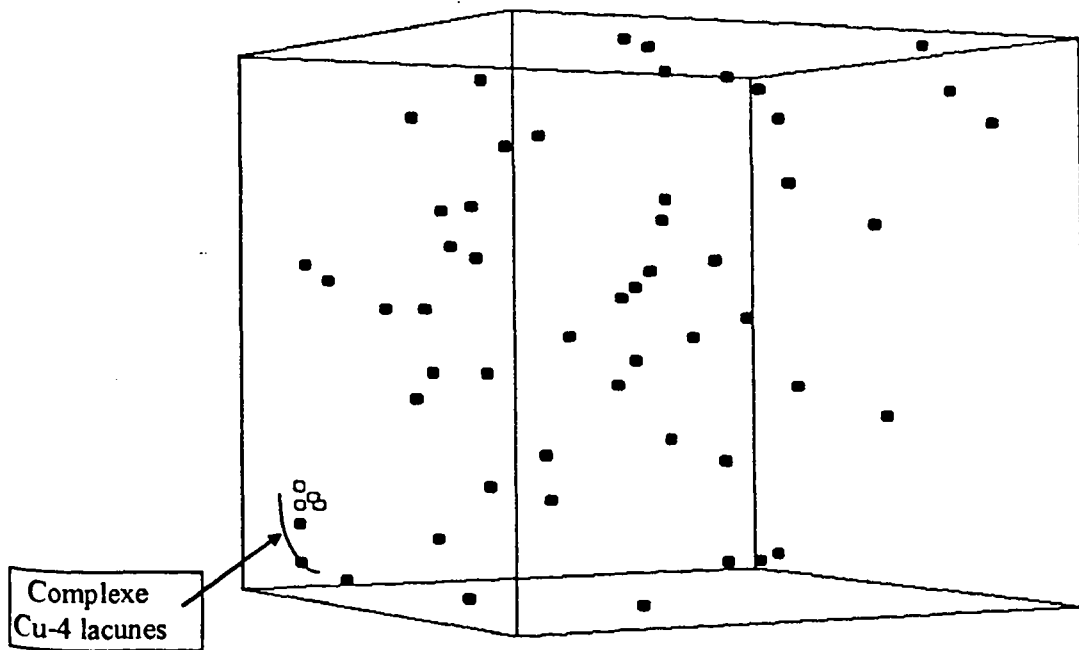
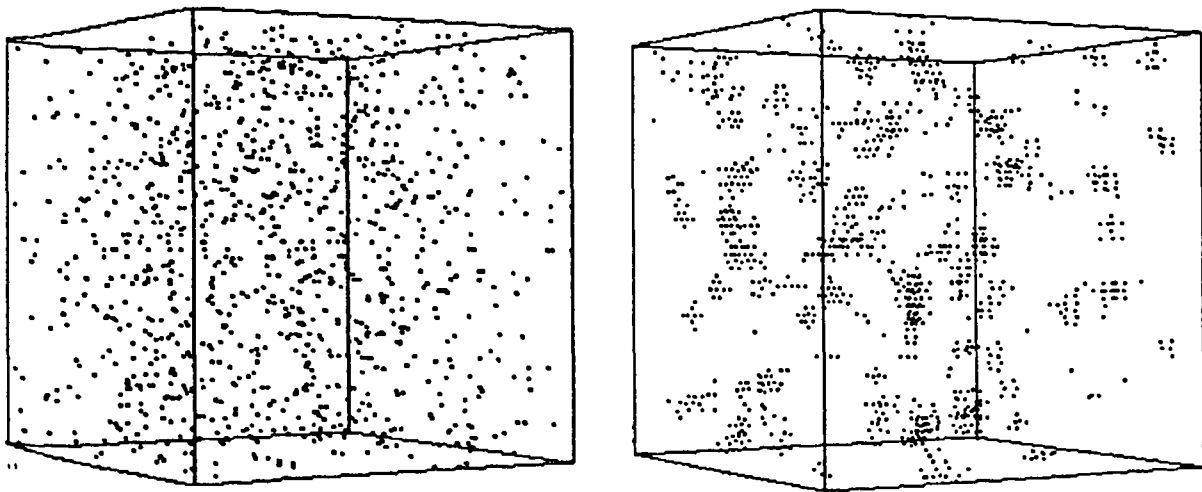


Figure 6-11 : Configuration finale d'une simulation de Monte Carlo dans un système Fe-0,1%atCu contenant quatre lacunes à 600 K. Les atomes de cuivres sont représentés en noir et les lacunes en blanc.



(a) Etat initial

(b) Etat intermédiaire
(10000 pas de Monte Carlo)

Figure 6-12 : Evolution microstructurale du système Fe-1%Cu. Formation de petits précipités sphériques de cuivre purs.

II.2.2. Recuit simulé

Les études expérimentales montrent qu'au cours de traitement de recuit à 450°C, la cinétique de restauration des aciers de cuve est extrêmement rapide (en moins de 2 heures on note une restauration de la dureté de X%). Ce phénomène a été attribué à une migration des lacunes en dehors des amas d'atomes de soluté, ceux-ci perdant ainsi leur effet durcissant.

Pour vérifier ce point, nous avons effectué des simulations de type Monte Carlo de diffusion à 723 K dans du fer (boîte de 2000 atomes) contenant une "atmosphère" constituée de 10 atomes de cuivre et de 4 lacunes diluées dans la matrice (figure 6-15 a).

Dans tous les cas, il a été constaté que les lacunes sortaient effectivement de l'atmosphère. Les atomes de cuivre se concentrent alors pour former un précipité de cuivre pur. Un exemple est présenté sur la Figure 6-13b.

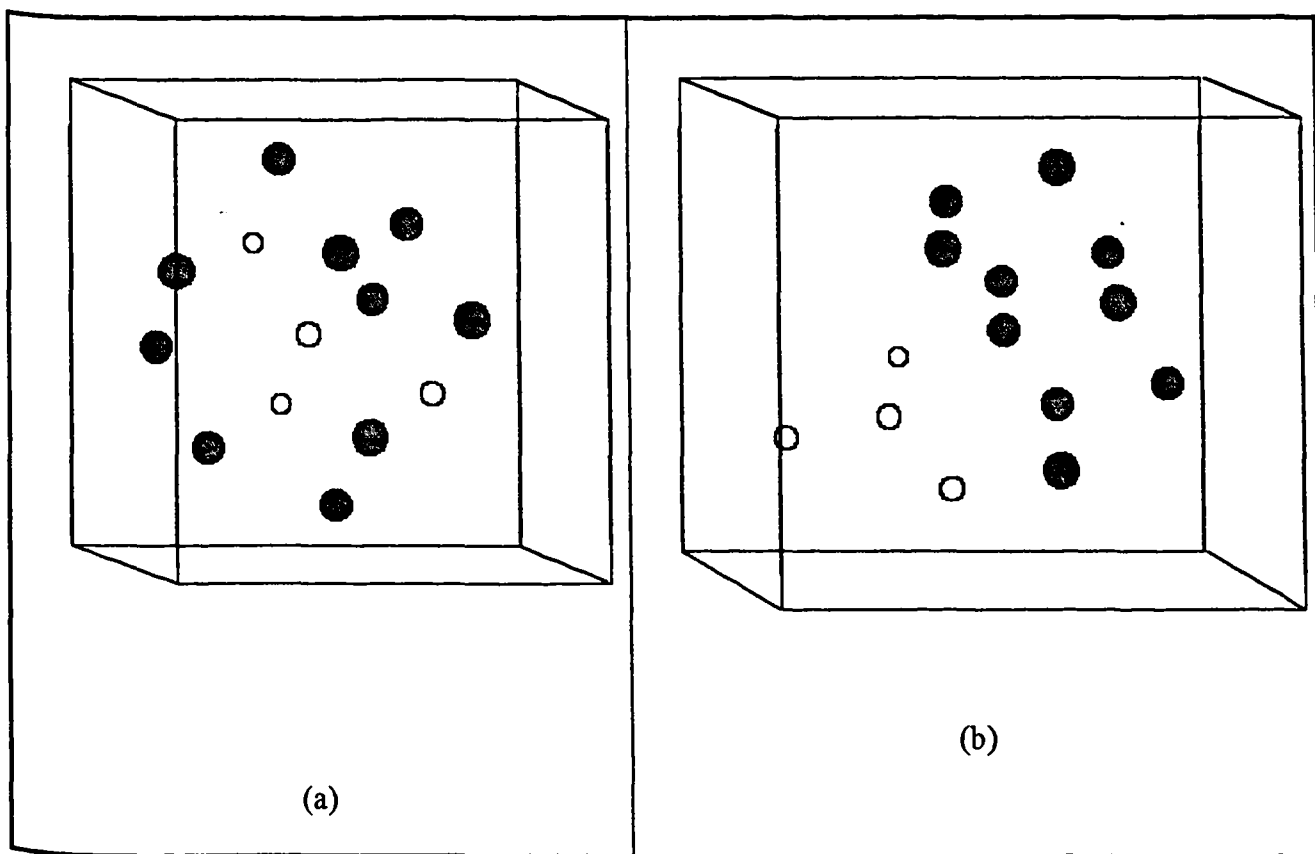


Figure 6-13 :Etat initial (a) et final (b) d'un système contenant un amas de 10 atomes de cuivre et de 4 lacunes. En fin de simulation un précipité de cuivre pur est formé et les lacunes sont éjectées vers l'extérieur. Deux d'entre elles restent encore accrochées au précipité.

III. CONCLUSION

Afin de comprendre le rôle joué par le cuivre dans la fragilisation sous irradiation des aciers de cuves, de nombreuses études expérimentales ont été menées sur des alliages modèles de type Fe-X%Cu. Dans le cadre de ce travail de thèse nous nous sommes proposés de valider et de compléter quelques résultats de ces études.

Des simulations par Dynamique Moléculaire ont montré que les cascades de déplacements induisent les trois défauts suivants dans des alliages de type Fe-Cu :

- des amas d'interstitiels et des amas lacunes. Pour chaque type de défauts, la taille maximale du plus gros amas diminue quand la teneur en cuivre augmente. Par contre, cette dernière semble avoir peu d'effet sur le nombre d'amas. L'existence d'amas

de défauts ponctuel étaient suspectées mais les examens expérimentaux n'avaient fourni aucune information sur leur distribution (taille, nombre,...).

- des amas d'atomes de cuivre et de lacunes qui se forment lors de la phase de recombinaison des cascades. Ces amas ne semblent pouvoir se former que pour des énergies de PKA supérieures à une valeur seuil de l'ordre de 15 keV. L'existence et le mécanisme de formation de ces défauts avaient été déduits de résultats expérimentaux. La simulation confirme donc ces points.

- des complexes composés d'un atome de cuivre et en général de 4 lacunes. L'existence de ces complexes étaient connues mais la simulation a permis de préciser leur structure.

Des simulations de Monte Carlo ont été effectuée pour étudier la précipitation accélérée du cuivre sous irradiation (en présence de lacunes). Conformément aux résultats expérimentaux, il a été vérifié qu'à 300°C, ce phénomène ne se produit pas dans les alliages ayant une teneur en cuivre inférieure à 0,1%, mais supérieure à la limite de solubilité à cette température. Une explication de ce phénomène a été proposée.

Enfin, des simulations de Monte Carlo ont montré qu'au cours d'un recuit à 450C, les lacunes quittent les amas d'atomes de cuivre et de lacunes formés par les cascades de déplacement. Ce phénomène est probablement en partie à l'origine de la restauration des propriétés mécaniques au cours du recuit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 6

Les principales différences entre chacun des groupes précités dans le paragraphe 5.3 peuvent être regroupées en trois catégories : (1) les moyens mis en oeuvre pour le calcul : le support informatique, le code ; (2) le potentiel d'interaction et enfin (3) la méthode de détection des défauts. Nous nous sommes penchés sur l'incidence directe de ces paramètres sur les résultats de simulation. Pour ce faire nous avons réalisé dans un premier temps une simulation parfaitement identique (direction et énergie du PKA, température, taille de la boîte de simulation) à celle proposée par Stoller (ORL)¹ et nous avons comparé nos résultats. Ils présentent des similitudes et des différences qui sont présentés annexe A. Dans un second temps, nous avons évalué l'influence de chacun de ces paramètres .

I. SUPPORT INFORMATIQUE

Des simulations de cascades ont été réalisées dans les mêmes conditions, sur des stations de travail différentes ainsi que sur de gros calculateurs munis de un ou plusieurs processeurs. Le Tableau 7-1 indique que ce paramètre n'a pas d'incidence.

Tableau 7-1 : Résultats de Dynamique Moléculaire pour différents supports informatiques.
Cas tests : cascades de 1,2 et 5 keV à 100 Kelvin.

	<i>Station de travail SGi</i>	<i>Station de travail Sun Sparc 20</i>	<i>Cray C98</i>	<i>Cray T3D</i>
E_{PKA} (KeV)	N_f^{ns}			
0.5	1			
1	3	3	4	3
2			10	10

II. LE CODE DE CALCUL

Nous avons réalisé une série de cascades dans le cuivre cubique faces centrées munis du potentiel mis au point par S. Prönncke et T. Diaz de La Rubia². Ces derniers utilisent un code de calcul différent au notre. Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par le même groupe : les résultats diffèrent peu.

III. LE POTENTIEL

Un autre potentiel de fer a été réalisé au CEA-SRMP. Ce dernier est ajusté sur les mêmes paramètres physiques que notre potentiel (i.e énergie de cohésion, constantes élastiques, énergie de formation de la lacune ... ^{pv fer}). Les résultats des différentes simulations de cascades ont fait l'objet d'une thèse³. Les résultats sont cohérents avec les nôtres.

IV. LA METHODE DE DETECTION DES DEFAUTS

Nous avons dépouillé une série de simulations à l'aide des deux méthodes de détection citées au chapitre 7. Les résultats sont donnés Tableau 7-2 et indiquent que le mode de détection des défauts ponctuels joue un rôle majeur sur l'allure des courbes qui donnent le nombre de paires de Frenkel résiduelles en fonction de l'énergie par PKA.

Tableau 7-2: Résultats de Dynamique Moléculaire dépouillés à l'aide de deux méthodes de détection de défauts différentes. Cas tests : cascades de 1,4,10 et 20 keV à 100 Kelvin.

Protocole de détection	EDF	Bacon et al.
E_{PKA} (KeV)	$N_{FP}^{rés}$	
1	3	6
4	22	18
10	43	34
20	78	60

De plus les résultats à 100 Kelvin nous donnent un paramètre n ($A(E_{PKA})^n$) équivalent à celui proposé par le groupe de Bacon et al. ($n=0,77$). L'ajustement en loi puissance est illustrée Figure 7-1.

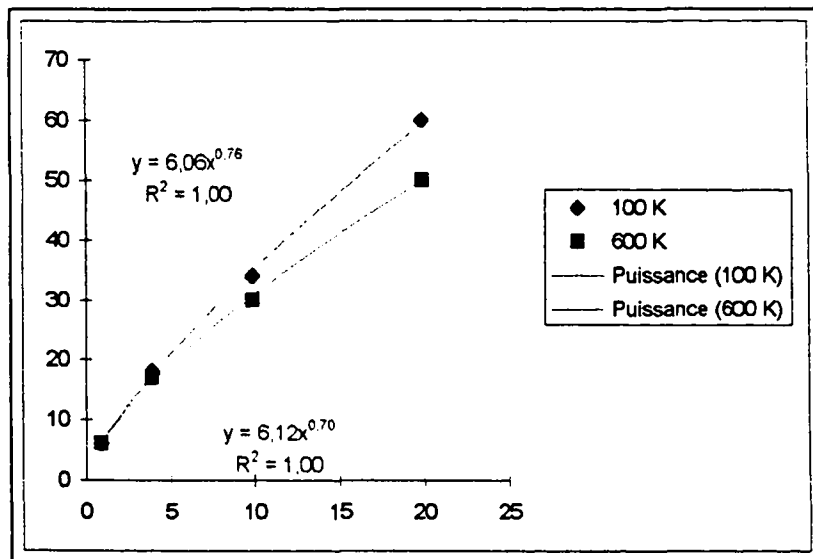


Figure 7-1 : Evolution du nombre de paires de Frenkel résiduelles en fonction de l'énergie du PKA

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 7

¹ R. Stoller : Communication privée.

² S. Pronnecke, Thèse, EPFL, Lausane 1992, No 1067.

³ Thèse de René Vascon, « Cascades de déplacements atomiques dans le fer- α , simulation par Dynamique Moléculaire », EDF/CEA-SRMP

CONCLUSIONS

L'étude du dommage d'irradiation dans le fer et les alliages fer-cuivre, nous a permis de développer deux modèles : un pour le fer cubique centré et l'autre pour le fer-cuivre. Ces derniers sont basés sur des potentiels composites dérivés du potentiel de Voter (pour le fer) et de Pronnecke (pour le cuivre). Le modèle d'interaction fer-cuivre a quant à lui été construit exclusivement dans le cadre de cette étude.

Parmi les facteurs qui influencent la fragilisation par irradiation, la composition chimique est probablement le plus important. Ce sont les éléments résiduels qui furent d'abord mis en cause, notamment le cuivre en 1969 par Potapovs et Hawthorne. Des études microstructurales ont révélé au moins deux types de défauts induits par irradiation neutronique dans lesquels le cuivre est impliqué : des amas de cuivre et des complexes cuivre-lacunes. Mais les mécanismes à l'origine de leur formation ainsi que leur stabilité durant un recuit ne sont pas connus exactement.

Nous avons retrouvé par simulation numérique les amas diffus ainsi que les complexes cuivre-lacunes. Notre hypothèse, qui suggère la formation d'amas de cuivre au centre des cascades, est ici vérifiée. Les simulations de recuits nous ont permis de comprendre comment évoluent les atomes de cuivre ramenés par la cascade de déplacements et de montrer la synergie qui existe entre ceux-ci et les lacunes. De plus ces simulations permettent d'imaginer les expériences utiles à réaliser pour vérifier notre modèle de précipitation (irradiation aux protons ou aux ions à très faible température dans un alliage modèle fer-cuivre contenant moins de 0,1 % de cuivre).

L'étude menée sur le fer cubique centré nous a permis de comprendre le dommage induit par les cascades de déplacements. Le modèle NRT surestime largement le nombre de paires de Frenkel et celui-ci est insuffisant pour décrire correctement le dommage. En effet, il faut désormais pouvoir être capable de « décrire » les amas de défauts ponctuels et tenir compte du mélange atomique.

Même si nos résultats de simulation ont éclairci notre vision du dommage neutronique, il reste néanmoins à comprendre de quelle manière et dans quelle mesure les amas que l'on observe sont durcissants.

(Stabilité \Rightarrow Flank Ce (b))
 (Σ , Γ , ...)

ANNEXE A

- ANNEXE A -

INTERACTION PARTICULE - MATIERE

~

L'interaction entre une particule incidente (le projectile) et un matériau (la cible) dépend de plusieurs paramètres, dont les principaux sont :

- pour la particule incidente :

son énergie E_i , sa masse m_i et sa charge q_i

- pour les atomes de la cible :

leur masse m_c , leur distribution de charge $q_c(r)$, leur force de liaisons \vec{F}_c et la température de la cible T_c

Les deux principaux effets nanoscopiques de cette interaction sont :

- Une modification chimique de la cible, lorsque la longueur d'onde associée à la particule incidente est de l'ordre de grandeur de la taille du noyau. Dans ce cas, une réaction nucléaire est produite et permet l'émission de nouvelles particules et la transmutation de la cible.

- Un déplacement d'un ou de plusieurs atomes de la cible, quand le transfert d'énergie cinétique de la particule incidente vers un atome qu'elle rencontre est suffisant.

Dans cette partie, nous allons considérer le problème de l'interaction d'un faisceau de particules en nous intéressant plus particulièrement au projectile (mécanisme de perte d'énergie, parcours...). Nous nous intéresserons ensuite au le devenir de l'énergie cédée aux constituants de la cible.

A.I. THEORIE CLASSIQUE DES COLLISIONS ELASTIQUES

Les processus de ralentissement d'une particule dans une cible sont complexes, ce qui demande, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. En effet un projectile, en pénétrant dans la matière interagit simultanément avec un grand nombre de particules qui sont elles-mêmes en interaction. Il s'agit donc d'un problème à N-corps. De plus, les collisions dans la

cible sont des phénomènes régis par des lois statistiques se traduisants par une dispersion énergétique et spatiale du faisceau incident, après un parcours dans la cible.

On identifie deux grandeurs importantes pour des expériences d'irradiation :

- Le spectre en énergie des atomes ayant interagit avec le projectile : $d\sigma(T)$, où T est l'énergie cédée à un noyau ou à un électron.

- La quantité d'énergie cédée à la cible par unité de parcours : $-\frac{dE}{dx}$. On définit cette grandeur de la manière suivante : si lors d'une collision, une particule a une probabilité $d\sigma(T)$ de céder T , l'énergie moyenne $\langle T \rangle$ transférée après un parcours δr est égale à :

$$N\delta r \int_0^{T_m} T d\sigma(T) \quad \text{eq. A-1}$$

où T_m est l'énergie maximale transmissible, δr étant suffisamment petit pour qu'il y ait qu'une seule collision.

La perte d'énergie moyenne $\langle \Delta E \rangle$ d'une particule ayant parcouru une distance δr est donc égale à $-\langle T \rangle$. Le pouvoir d'arrêt du projectile est alors défini comme la perte d'énergie par unité de longueur parcourue :

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\delta r} = N \int_0^{T_m} T d\sigma(T) \quad \text{eq. A-2}$$

où T_m est l'énergie maximale transmise.

Avant de discuter de l'ensemble de ces problèmes, nous allons traiter le cas de l'interaction avec une particule isolée, interaction à 2-corps. De plus dans nous nous limiterons aux collisions élastiques, c'est à dire des collisions au cours desquelles l'énergie interne de chaque particule reste inchangée, et où par conséquent l'énergie cinétique totale est identique avant et après la collision.

A.I.1. Généralités sur les collisions binaires

On ne considère ici, que le cas où le projectile possède une vitesse très supérieure à celle de la cible. Cette condition est tout à fait justifiée pour des collisions nucléaires avec une cible au repos, abstraction faite de l'agitation thermique, ce qui est moins vrai (donc à manier avec précaution) pour les collisions avec les électrons de la cible.

Les notations employées sont décrites dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Notations employées pour identifier les grandeurs attribuées aux particules avant et après la collision.

1	indice du projectile
2	indice de la cible
'	exposant affecté aux grandeurs après la collision
C	indice du centre de masse
L	indice du laboratoire

Soit un projectile de masse m_1 et de vitesse \vec{v}_1 avant la collision avec une cible de masse m_2 , le centre de masse de ces particules se déplace alors avec une vitesse $\vec{v}_c = \frac{m_1 \vec{v}_1}{m_1 + m_2}$ dans le repère du laboratoire. Dans le repère du centre de masse, la quantité de mouvement totale est nulle :

$$\begin{aligned} \vec{P}_1 &= -\vec{P}_2 = \vec{P} \\ \vec{P}'_1 &= -\vec{P}'_2 = \vec{P} \end{aligned} \quad \text{eq. A-3}$$

Ors la conservation de l'énergie cinétique impose que $|\vec{P}| = |-\vec{P}'|$. On en déduit alors que les valeurs absolues des vitesses des deux particules dans le repère du centre de masse sont inchangées par la collision. Les vitesses après la collision sont obtenues par simple rotation des vitesses initiales d'un angle de diffusion θ_c , et en s'aidant de la Figure A-1, nous pouvons déterminer dans le repère du laboratoire (L), les angles de diffusion, Φ_L , du projectile et Ψ_L de la cible :

$$\text{tg } \Phi_L = \frac{m_2 \sin(\theta_c)}{m_1 + m_2 \cos(\theta_c)} \quad \text{eq. A-4}$$

$$\Psi_L = \frac{\pi - \theta_c}{2} \quad \text{eq. A-5}$$

on peut également en déduire l'énergie transférée à une particule cible,

$$T = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \cos^2(\Psi) \quad \text{eq. A-6}$$

avec enfin l'expression de T_m , obtenue pour $\theta = \pi$:

$$T_m = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \quad \text{eq. A-7}$$

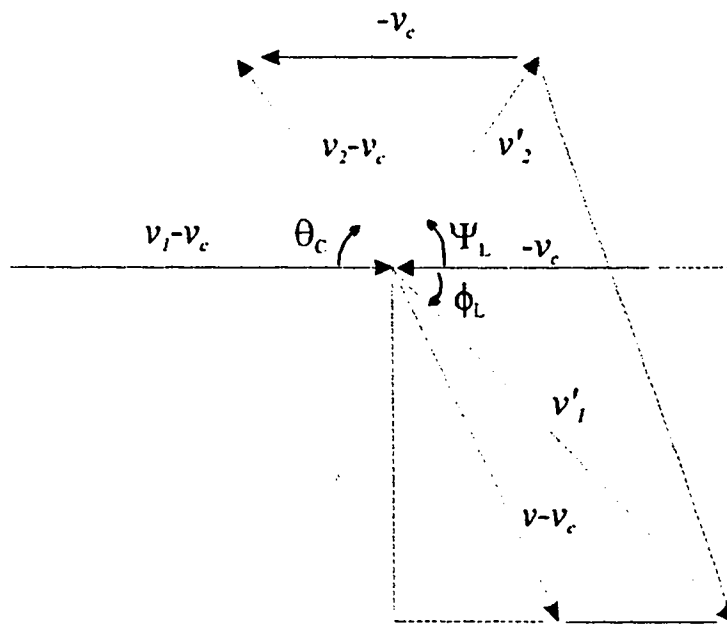


Figure A-1 : Collision élastique, dans le repère du centre de masse (C) entre un projectile (indice 1) et une particule au repos (indice 2).

Quant à la direction et l'énergie du projectile après la collision, elles sont données par :

$$\tan(\phi) = \frac{m_2 \sin(\theta)}{m_1 + m_2 \cos(\theta)} \quad \text{eq. A-8}$$

et,

$$E_1'(\theta) = \left[1 - 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2(\Psi) \right] E_1 \quad \text{eq. A-9}$$

Ces équations sont totalement générales et ne font pas intervenir la nature des interactions entre les deux particules. Si on en tient compte à présent, on peut déterminer deux grandeurs importantes qui sont : la distance minimale d'approche r_m entre deux particules et l'angle de diffusion θ :

$$\bullet \quad r_m = b \sqrt{\frac{E_r}{E_r - V(r_m)}} \quad \text{eq. A-10}$$

où b est le paramètre d'impact et $V(r)$ le potentiel d'interaction (r étant la distance séparant les deux particules en interaction). E_r est l'énergie cinétique exprimée dans le repère dans lequel le mouvement d'une particule est ramené à celui d'une particule de masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ et de vitesse initiale $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ se déplaçant dans le champ central d'une particule fixe.

$$\bullet \quad \theta = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{b}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2}}} \quad \text{eq. A-11}$$

A.I.2. Sections efficaces

Nous avons discuté jusqu'alors de l'interaction d'une particule individuelle avec une particule cible. Lors d'une expérience d'irradiation un grand nombre de projectiles et de particules cibles sont concernés. Il existe donc toute une distribution de paramètres d'impact, de transfert d'énergie et d'angles de déviation, qui définissent un ensemble de probabilité d'interaction. Les sections efficaces sont les grandeurs caractéristiques de ces probabilités.

A.I.2.1. Sections efficaces différentielles

Si on considère un flux homogène Φ (i.e. nombre de particules traversant une surface unité), le nombre de particules ayant un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$ est égal à :

$$2\pi b db \Phi$$

eq. A-12

Ces particules sont déviées dans un angle solide $d\Omega$ compris entre deux cônes d'angle au sommet $\theta_{(b)}$ et $\theta_{(b+db)}$ (Figure A-2).

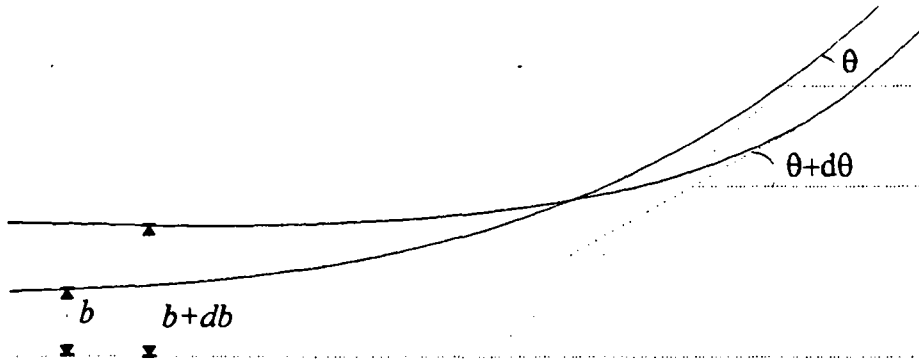


Figure A-2 : Flux homogène de particules ayant un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$, déviés dans un angle solide $d\Omega$ compris entre deux cônes d'angle au sommet $\theta_{(b)}$ et $\theta_{(b+db)}$

Le nombre de particules étant conservé (avant et après l'impact), on peut écrire :

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin(\theta)} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad \text{eq. A-13}$$

où $\sigma(\theta)$ est la section efficace différentielle, représentant ainsi la densité de probabilité pour que les particules soient diffusées dans la direction θ . On en déduit de plus, la section efficace différentielle en énergie qui représente la probabilité de transférer à la cible une énergie T à dT près :

$$d\sigma(T, E_1) = \sigma(\theta) \frac{4\pi}{T_m} \quad \text{eq. A-14}$$

A.I.2.2. Section efficace totale

La section efficace totale s'obtient par intégration de la section efficace différentielle $\sigma(\theta)$. Cette grandeur représente la probabilité d'interaction du projectile d'énergie E_1 , avec une particule cible :

$$\sigma(E_1) = \int_0^\pi \sigma(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta \quad \text{eq. A-15}$$

Tous les développements précédents sont totalement généraux et ne font pas intervenir le type de potentiel d'interaction entre les particules. Ces derniers peuvent être relativement simples, c'est le cas des potentiels coulombiens $\left(V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{r}\right)$ mais peuvent être aussi très complexes, complexité allant de paire avec une représentation de plus en plus fidèle de la nature des interactions.

A.II. CAS DES IONS

L'interaction d'une particule chargée telle que l'ion, avec un atome de la cible va se traduire par un transfert d'énergie cinétique et par un certain nombre de modifications internes de cet atome. Le transfert d'énergie est bien souvent décomposé en deux parties :

- une partie élastique, responsable de la mise en mouvement du centre de masse de l'atome (essentiellement le noyau),
- une partie inélastique qui correspond aux excitations des degrés de liberté interne (excitations électroniques et ionisation).

A.II.1. Pertes d'énergie élastiques

On peut évaluer la perte d'énergie élastique d'un ion en interaction avec un atome par un calcul approché. On considère en effet un atome constitué d'un noyau autour duquel est répartie une charge électronique dans un volume d'extension caractéristique, a (Figure A-3).

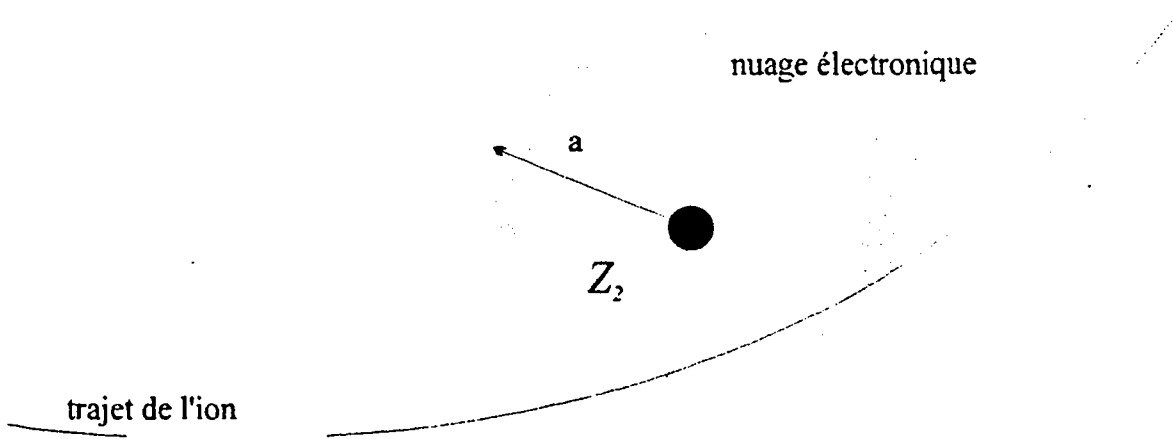


Figure A-3 : Vision approchée de l'atome constitué d'un noyau et d'un nuage électronique réparti dans un volume d'extension caractéristique a .

Lorsque le paramètre d'impact b , est plus petit que a , le projectile va voyager dans le nuage électronique de l'atome. On peut ainsi, à l'aide d'un certain nombre d'approximations (interaction à l'instant t avec une charge Q_2 positionnée sur le noyau, $Q_2 = Z_2 e$ pour $b < a$) calculer le pouvoir d'arrêt électronique :

$$-\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{élast.}} \approx N \int_0^{T_2} T d\sigma(T, E_1) \quad \text{eq. A-16}$$

Lorsque le paramètre d'impact b , est plus grand que a , le projectile ne voit qu'un objet neutre. Il n'y a donc pas de transfert d'énergie élastique. Cependant le nuage électronique peut être quant à lui perturbé, ce qui induit une polarisation à l'origine d'un faible transfert d'énergie élastique.

Pour effectuer le calcul du pouvoir d'arrêt, un certain nombre d'approximations sont généralement faites. Bien souvent cet effort de « simplification » porte sur le potentiel d'interaction. Des potentiels de plus en plus réalistes, qui permettent la résolution de l'intégrale de diffusion sont proposés. Ces potentiels sont des fonctions mathématiques qui comportent un terme coulombien ($1/r$) correspondant à l'interaction avec la charge ponctuelle du noyau, multiplié par un terme correspondant cette fois à l'écrantage par le nuage électronique ($\Phi(r/a)$). Ce potentiel prend ainsi la forme suivante :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \Phi(r/a) \quad \text{eq. A-17}$$

^{*} a est le rayon d'écran.

La description la plus souvent utilisée est celle du modèle de Thomas-Fermi. Ce potentiel n'ayant pas une forme analytique, on trouve dans la littérature diverses approximations qui sont celles de Molière¹, Lenz-Jensen², Ziegler³ ou encore Lindhard⁴.

A.II.2. Pertes d'énergie inélastiques

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé le problème des collisions élastiques, au cours desquelles, l'énergie cinétique totale des particules est conservée. Cependant, les électrons ne peuvent pas être considérés comme libres, et de fait, l'énergie interne du système noyau-électrons va être changée. Le bilan énergétique d'une telle interaction s'écrit :

$$E_1 = E_1' + T + Q \quad \text{eq. A-18}$$

où Q est l'énergie perdue par excitation électronique, ionisation et échange de charge.

A.III. CAS DES ELECTRONS

Les deux caractéristiques essentielles des électrons qui les différencient des ions sont d'une part leur charge constante et leur très faible masse d'autre part. De fait, l'électron sera souvent relativiste et d'autres phénomènes tels que l'effet Bremsstrahlung et le rayonnement Cherenkov auront de l'importance.

A.III.1. Collisions élastiques

Les électrons, en raison de leur charge négative, perdent une grande partie de leur énergie sous forme d'excitation électronique avec les atomes cibles. L'énergie maximale transmise alors pour des électrons de l'ordre du MeV peut s'écrire :

$$T_e^m = \frac{2(E_i + 2 m c^2)}{M c^2} E_i \quad \text{eq. A-19}$$

où m est la masse (invariante) de l'électron, et c la vitesse de la lumière. On donne dans le Tableau A-2 quelques énergies de PKA calculées à l'aide de cette équation.

Tableau A-2 : Energie maximale transférée à un atome suite à une collision avec un électron.

E_i^e (MeV)	E_{PKA} (eV)
1,5	~ 100
2	~ 200
2,5	~ 300
3	~ 400

A.III.2. Collisions inélastiques

Une formule dérivée du pouvoir d'arrêt de Bethe a pu être établie afin de pouvoir calculer le pouvoir d'arrêt inélastique des électrons⁵.

A.IV. CAS DES NEUTRONS

Le neutron est une particule de masse élevée (1836 fois celle de l'électron), de spin $\frac{1}{2}$ (fermion) mais dépourvu de charge électrique. Il ne pourra donc pas subir d'interaction coulombienne, ce qui entraîne une valeur du diamètre de collision beaucoup plus petit* que dans le cas des ions, permettant ainsi de nombreuses possibilités de réactions nucléaires.

Les mécanismes connus d'interactions des neutrons avec la matière sont essentiellement des interactions avec le noyau :

- diffusion élastique de l'onde associée au neutron (région du MeV).
- diffusion inélastique : une partie de l'énergie cinétique du noyau est transformée en énergie d'excitation du noyau. La désexcitation du noyau peut conduire à l'émission d'un rayonnement gamma ou de toute autre particule. (région supérieure au MeV).

* Le neutron peut se rapprocher à 10^{-13} m du noyau sans sentir son potentiel d'interaction.

•capture $n+(Z,A) \rightarrow \gamma+(Z,A+1)$.

•autres : fissions, ...

La section efficace totale est la somme des différentes sections efficaces. Pour le cas où ne nous considérons que la section efficace élastique, l'interaction neutron-atome peut être représentée par un potentiel de sphères dures.

A.IV.1. Potentiel de sphères dures

Dans ce cas, les particules sont considérées comme des sphères pratiquement rigides de rayon r_1 et r_2 . Le potentiel vaut simplement alors :

$$V(r) = \infty \text{ pour } r < r_1 + r_2 = R$$

$$V(r) = 0 \text{ pour } r > R$$

La réflexion sur les tangentes (Figure A-4) donne la relation entre le paramètre d'impact et l'angle de déviation :

$$b = R \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{eq. A-20}$$

pour $b < R$.

On peut écrire alors les sections efficaces :

$$\sigma(\theta) = \frac{R^2}{4} \quad \text{eq. A-21}$$

et,

$$\sigma(T, E_1) = \frac{\pi R^2}{T_m} \quad \text{eq. A-22}$$

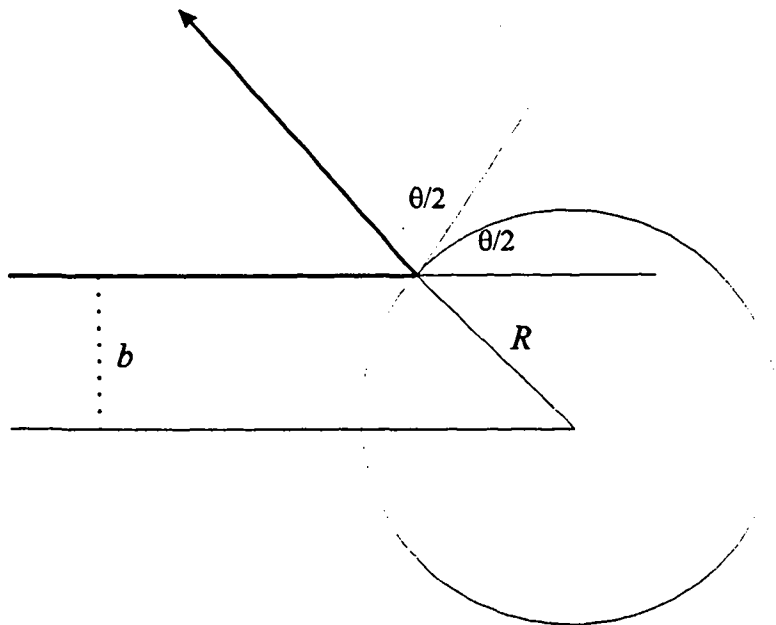


Figure A-4 : Représentation d'une sphère rigide, de rayon R , sur laquelle on reporte la réflexion sur les tangentes.

Les transferts d'énergie entre θ et T_m sont donc tous équiprobables, et la section efficace totale s'écrit simplement :

$$\sigma(T) = \int_0^{T_m} \sigma(T, E_1) dT = \pi R^2 \quad \text{eq. A-23}$$

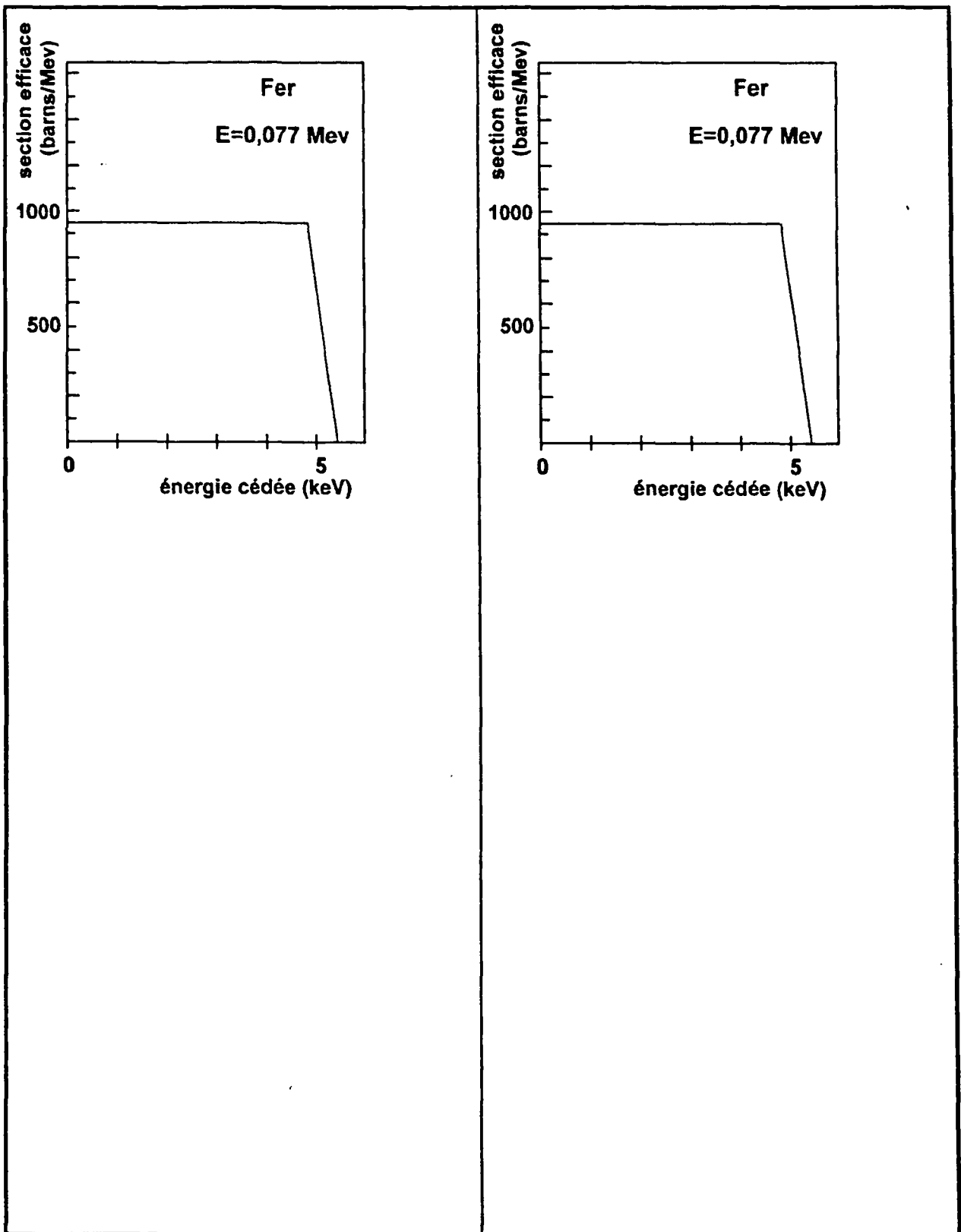
A.IV.2. Section efficace réelle

Le modèle des sphères dures donne une bonne approximation des sections efficaces, sans vraiment trop s'en éloigner (exemple : pour le cuivre, on a une section efficace totale de 2,8 barns à comparer avec la valeur prédit par le modèle des sphères dures : 1 barn).

Le cas réel est bien souvent plus complexe et prend en compte en particulier, qu'il n'existe pas de source de neutrons monocinétiques. Il faut donc introduire le spectre d'énergie des neutrons $\Phi(E)$. Le spectre en énergie des atomes cibles est alors donné par :

$$H(T) = \int_0^{\infty} \Phi(E) d\sigma(T, E) dE \quad \text{eq. A-24}$$

Des calculs de sections efficaces ont été réalisés par Doran et al.⁶ que nous présentons Figure A-5 et Figure A-6.



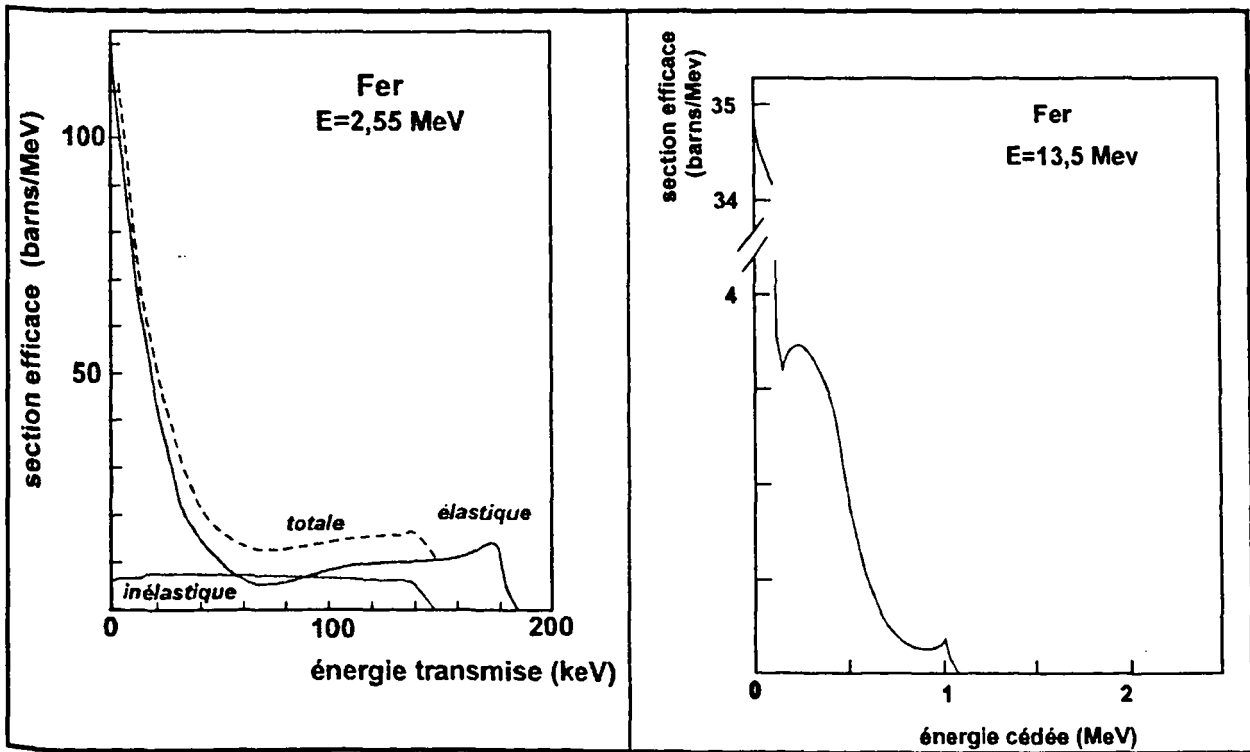


Figure A-5 : Calculs de sections efficaces calculées par Doran et al.

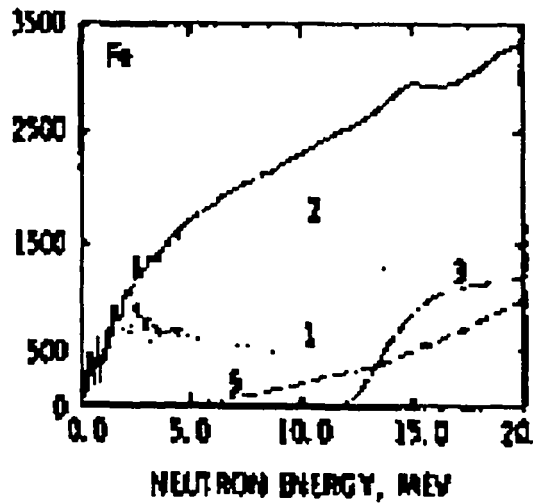


Figure A-6 : Calcul de sections efficaces calculées par Doran et al.

A.IV.3. Ralentissement des neutrons

L'énergie maximale transférée par une particule d'énergie E_i lors d'un choc élastique avec un atome immobile vaut:

$$T_n^m = 4 \frac{M_i M}{(M_i + M)^2} E_i \quad \text{eq. A-25}$$

où M_i et M sont les masses respectives de la particule incidente et de l'atome au repos du matériau.

Le neutron cède en moyenne 7 % de son énergie à l'atome heurté. Un neutron de 1 MeV engendrera donc un PKA de 70 keV (Tableau A-3).

Les neutrons comme produits de fission possèdent un spectre d'énergie qui s'étend de quelques dixièmes d'eV à quelques MeV. Lorsqu'un neutron pénètre dans un matériau métallique il peut entrer en collision avec un ou plusieurs noyaux d'atomes. Entre chaque collision, cette particule peut parcourir des distances de l'ordre du μm voire du mm (par exemple, le libre parcours moyen d'un neutron de 1 MeV est égal à 40 mm).

Tableau A-3 : Energie maximale transférée à un atome suite à une collision avec un neutron

E_i^n (MeV)	E_{PKA} (keV)
$1 \cdot 10^{-2}$	$\sim 0,7$
10^{-1}	~ 7
1	~ 70

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE A

¹ Moliere G. : Z. Naturforschung 1947, A2, 133.

² Lenz W. : Z.f Physik 1932, 77, 713.

³ Ziegler J.F., Biersack J.P. and Littmark U. : The Stopping and Ranges of Ions in Solids. Volume 1 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter, J.F. Ziegler (Ed.), Pergamon Press (1980).

⁴ Lindhard J. and Scharff M. : Phys. Rev., 1961, 124, 128.

⁵ F. Rohrlich, B.C. Carlson ; Phys. Rev., 93, 3(1954).

⁶ D.G. Doran and N.J. Graves, « Neutron Displacement Damage Cross Sections for Structural Metals », Irradiation effects on metals.

ANNEXE B

- ANNEXE B -

METHODES D'INVESTIGATIONS EXPERIMENTALES

~

Dans cette annexe, différentes méthodes d'analyses expérimentales pour étudier l'évolution microstructurale des alliages Fe-Cu après traitements thermiques ou irradiations, sont décrites brièvement.

B.I. LA SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE (SAT) (OU TAP)

La Sonde Atomique allie les possibilités du microscope ionique à celles d'un spectromètre de masse sensible à une particule. En mesurant le temps de vol des ions évaporés par effet de champ depuis l'échantillon jusqu'au détecteur, la masse des atomes peut être déterminée et il devient possible d'identifier les espèces chimiques une à une.

L'échantillon est évaporé par effet de champ atome par atome, couche atomique par couche atomique. Une partie des ions ainsi formés est reçue sur un détecteur qui sélectionne à la surface de la pointe une région de diamètre compris entre 5 et 50 Å. Le spectromètre de masse utilisé est le plus souvent un spectromètre de masse à temps de vol.

La sonde Atomique offrent de multiples avantages mais également certaines limitations. Une faible proportion du matériau évaporé est en effet analysé, d'où une perte importante de l'information contenue dans le volume observé (10^6 nm^3). Ces limites ont aboutit à l'émergence d'une nouvelle génération d'appareil : la sonde tridimensionnelle. On peut cette fois rendre compatible une grande surface d'analyse et bonne résolution spatiale. La Sonde Atomique Tomographique¹ permet la reconstruction atome par atome d'un élément de volume du matériau avec une résolution spatiale meilleure que 0,5 nm, tout en garantissant la quantativité. Le principe de la technique est présentée Figure B-1

¹ TAP : Tomographic Atom Probe

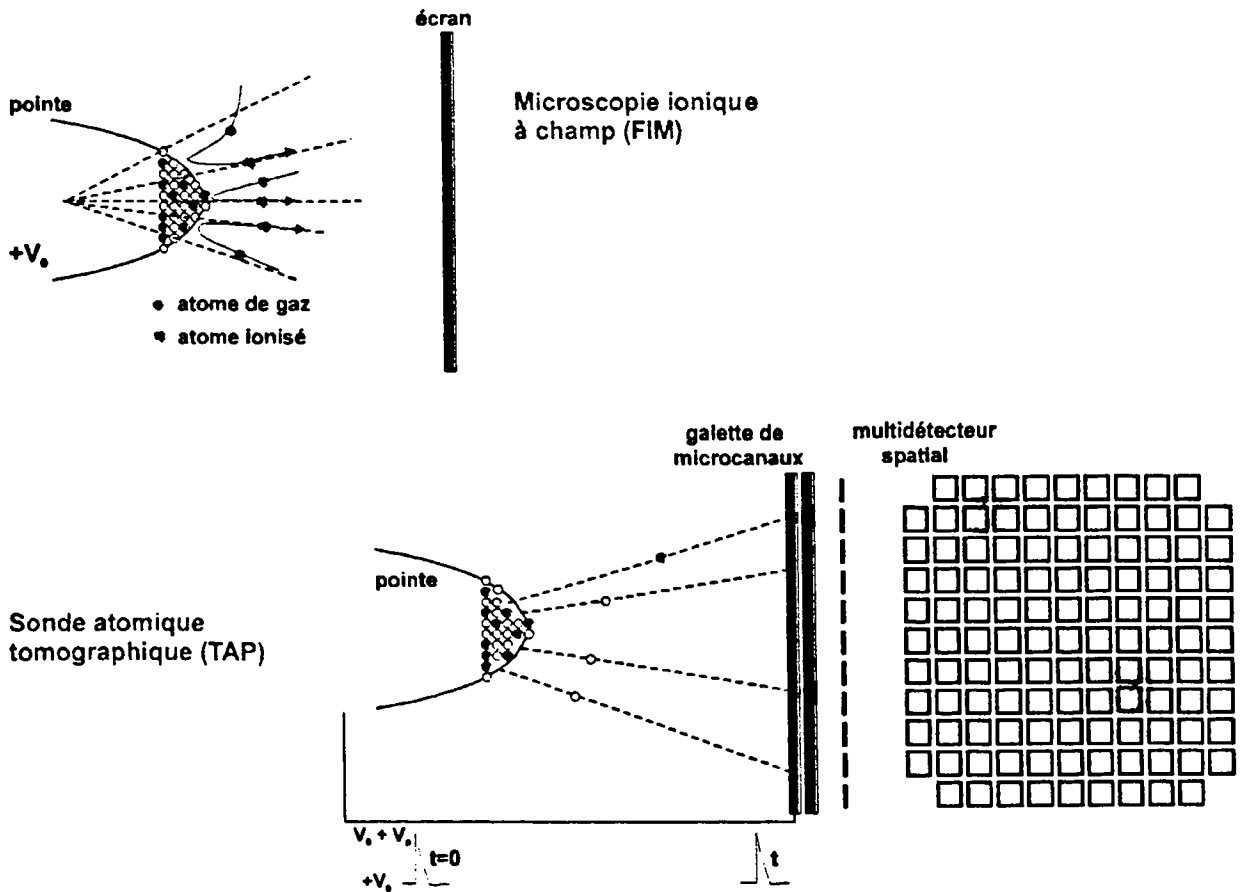


Figure B-1 : Schéma de principe de la Sonde Atomique Tomographique (SAT)

B.II. L'ANIHILATION DES POSITONS (AP)

Il s'agit d'une technique consistant à mesurer la durée de vie de positons injectés dans le matériau. Cette technique est très utile pour étudier la formation des amas de lacunes car elle permet l'évaluation de la taille et la concentration des espaces vides, dans une gamme bien inférieure à la limite de détection des meilleurs microscopes (Figure B-2). Ainsi, la technique des positons excelle dans une gamme de concentration de 0,1 à 100 lacunes par million d'atomes, et pour des tailles de cavités comprises entre 0,5 et 50 volumes atomiques.

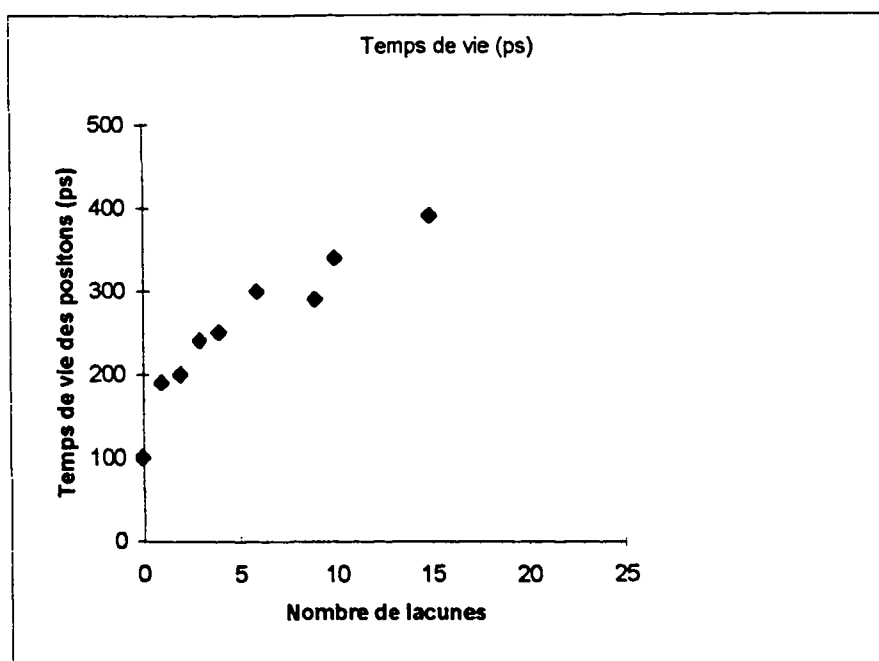


Figure B-2: Calculs théoriques de temps de vie de positons pour des microcavités dans le fer par Puska et Nieminen².

B.III. LA DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA OU SANS)

Dans un processus de collision, l'interaction d'un neutron avec un atome comprend deux termes :

- une interaction à très courte portée avec le noyau, via les forces nucléaires ; elle est caractérisée par un facteur de forme (amplitude de diffusion) b indépendant de l'angle de diffusion θ ;

- une interaction « magnétique » entre les spins du neutron et des électrons ; elle n'est importante que dans le cas des corps fortement magnétiques ; son facteur de forme décroît avec $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$.

La Diffusion des Neutrons aux Petits Angles consiste à envoyer un faisceau parallèle de neutrons thermiques sur un échantillon. L'analyse de l'intensité diffusée permet alors d'estimer la dimension des inhomogénéités, en particulier dans le domaine 1-100 nm, ainsi que leur nombre et d'obtenir dans certains cas une information sur leur composition moyenne.

Cette technique a des applications multiples en science des matériaux : études de précipitation et de démixtion, distribution des particules dans les alliages dispersés, cavités dans les matériaux irradiés, etc. La technique est présentée sur la Figure B-3.

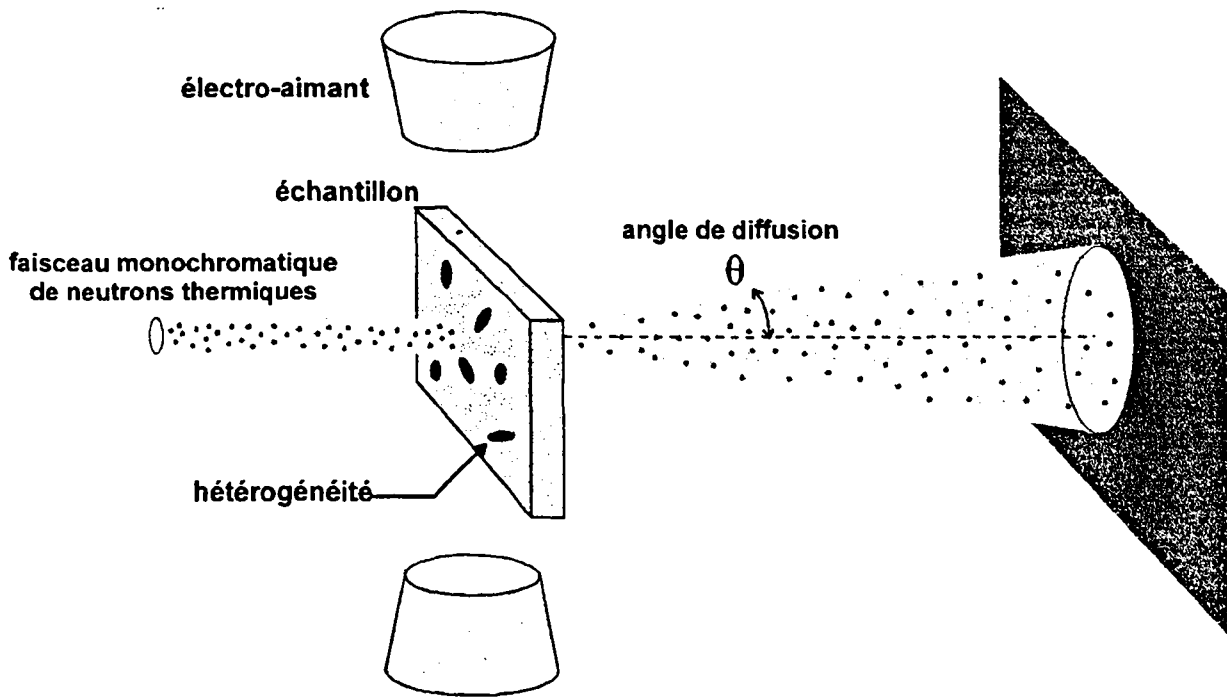
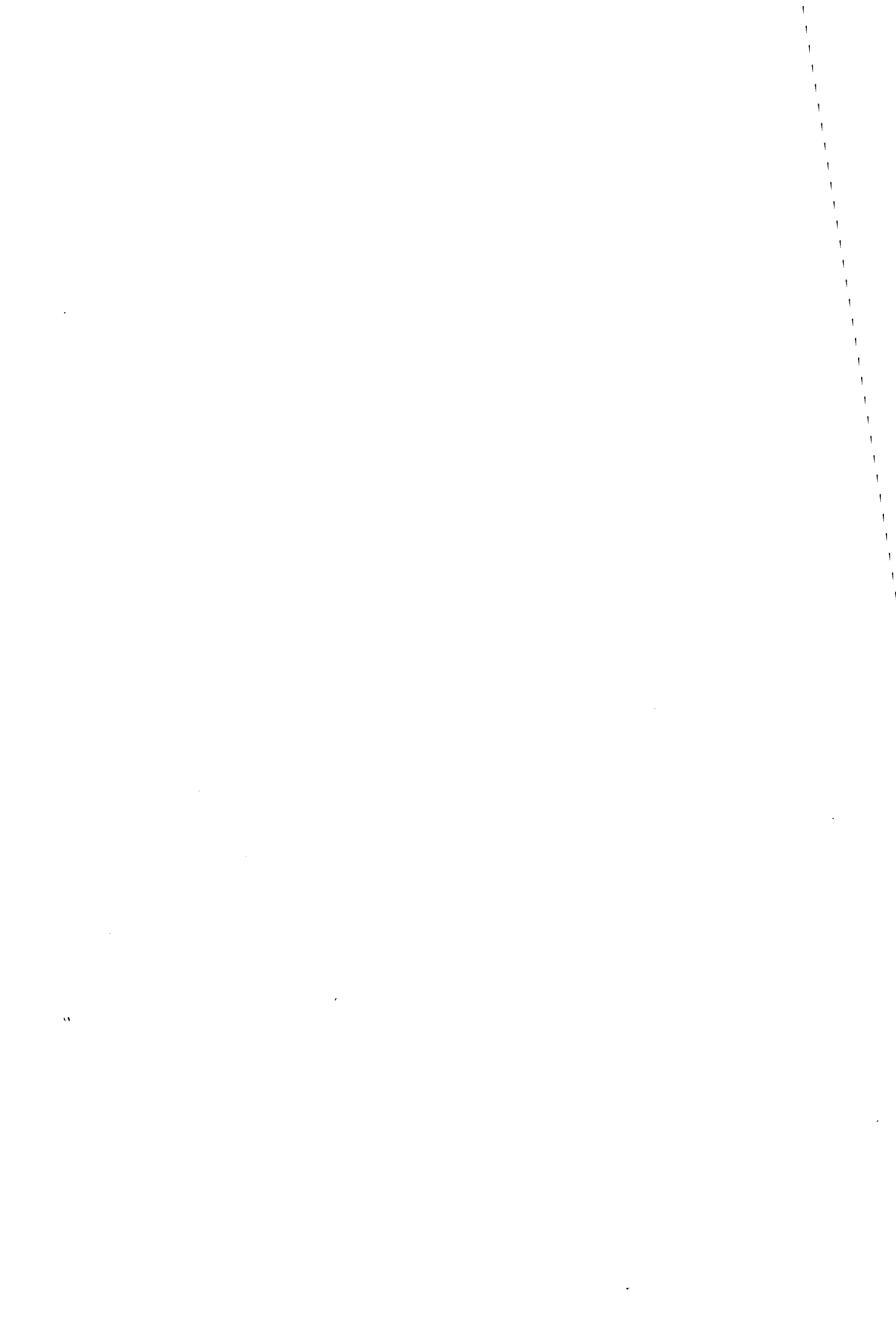


Figure B-3 : Schéma simplifié de la technique de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 2

¹ Bortel A., Blavette D., Sarrau J.M., J. Phys. (Paris) 50 (1989) C8-801

² Puska, M., Nieminen, R.M., « Defect spectroscopy with positrons : a general calculation methods », Journal of Physics F: Metal Physics, Vol. 1, 1983, pp. 333-346.

ANNEXE C

- ANNEXE C -

DEFAUTS DANS LES CRISTAUX



Le cristal idéal, triplement périodique, ne se rencontre en fait jamais dans la nature : les cristaux réels, même quand ils se rapprochent beaucoup du modèle théorique, comprennent en effet toujours un certain nombre de défauts, en particulier des défauts ponctuels ; de plus, ils sont toujours soumis à l'agitation thermique. La quasi-totalité des minéraux des roches, les métaux par exemple, sont cristallisés : ils sont formés de cristallites plus ou moins gros, en général fortement déformés et contenant des impuretés. Ces défauts, hormis l'agitation thermique, intéressent en général un faible volume du cristal en dehors duquel les propriétés de symétrie et de structure sont celles du cristal idéal. Si beaucoup de propriétés macroscopiques sont peu ou ne sont pas du tout affectées par la présence des défauts, celle-ci n'en est pas moins indispensable pour expliquer un nombre important d'autres propriétés physiques des cristaux.

Les propriétés des cristaux peuvent être en effet classées en deux catégories : d'une part, les propriétés qui sont liées à la structure atomique du cristal et à sa symétrie (piézo-électricité, ferro-électricité, biréfringence, valeurs du tenseur constante diélectrique ou du tenseur des constantes élastiques), ce sont les propriétés *intrinsèques* ; d'autre part, celles qui sont liées à la présence de défauts dans le cristal, ce sont les propriétés *extrinsèques* (comportement des métaux et des autres cristaux sous l'action d'une contrainte appliquée, propriétés de diffusion dans les solides et de réactions chimiques entre solides, photoconductibilité et luminescence, centres de couleur, conductibilité des isolants et des semi-conducteurs). Les propriétés intrinsèques sont elles-mêmes souvent modifiées par la présence de défauts, par exemple les conductibilités thermique et électrique des métaux, les phénomènes de croissance cristalline, la susceptibilité magnétique, etc.

On classe, en général, les défauts cristallins selon les dimensions du volume qui les entoure :

- défauts à 0 dimension (dont les dimensions sont de l'ordre des distances interatomiques), parmi lesquels on distingue les *défauts ponctuels* (lacunes, interstitiels, atomes d'impuretés, etc.), toujours présents, et les *défauts électroniques* (électrons, trous positifs...) ou leurs associations.

- défauts à 1 dimension, ou défauts linéaires (dont deux dimensions sont petites et la troisième grande) : ce sont essentiellement les *dislocations*.
- défauts à 2 dimensions : *fautes d'empilement*, *surfaces de macle*, *sous-joints*, *joints de grains* ;
- défauts à 3 dimensions : oscillations dues à l'agitation thermique qui existe toujours, contraintes élastiques d'origine externe ou interne, précipités, composés à plusieurs phases.

On étudiera en détail dans cette annexe, les défauts ponctuels.

C.I. LES DEFAUTS PONCTUELS

C.I.1. Influence des défauts sur les propriétés des cristaux

Deux exemples permettent d'illustrer cette influence.

Considérons d'abord une baguette parallélépipédique taillée dans un cristal idéal. Fixons la partie inférieure dans une mâchoire et exerçons un effort sur la partie supérieure : le cristal subit une déformation. Relâchons l'effort ; si celui-ci est faible, le cristal reprend sa forme initiale, la déformation qu'il a subie est dite élastique. Si, en revanche, l'effort est supérieur à une certaine valeur limite, le cristal ne reprend pas sa forme initiale, mais conserve une déformation permanente : on constate qu'une partie du cristal a glissé par rapport à l'autre. La trace du glissement reste visible sur le cristal par des lignes appelées lignes de glissement. Le glissement ne peut avoir eu lieu simultanément en tous les points d'un plan cristallin ; il est impensable que toutes les liaisons des atomes contenus dans ce plan se soient rompues puis recollées après que les deux moitiés du cristal ont glissé de part et d'autre du plan : une telle rupture des liaisons aurait entraîné le clivage en deux moitiés indépendantes. Il n'est pas non plus possible qu'il y ait eu une déformation simultanée de toutes les mailles du plan, car les valeurs expérimentales de la limite élastique sont bien inférieures à celle que l'on peut prévoir théoriquement pour une telle opération. Le glissement se propage le long du plan grâce au mouvement d'un défaut linéaire appelé dislocation. On peut ainsi interpréter tous les phénomènes de déformation plastique.

Le second exemple a trait à la conductibilité des cristaux ioniques. Plaçons un cristal d'iodure d'argent entre deux électrodes : la cathode en platine, l'anode en argent. Bien que la conductibilité soit très faible, un voltamètre placé en série permet de constater que, si l'on

applique une différence de potentiel entre les électrodes, il passe un certain courant. Une analyse chimique quantitative très précise permet de montrer qu'une partie de l'argent de l'anode a été transportée à la cathode. Il s'agit donc d'un véritable phénomène d'électrolyse et la conductibilité du cristal d'iodure d'argent est de nature ionique. Comment s'est fait le transport des ions d'argent ? La diffusion d'atomes est impossible si les seuls mouvements sont les oscillations dues à l'agitation thermique. De même, il est impossible d'imaginer que le transport se fasse par un simple échange d'anion à cation entre leurs sites respectifs. Ce sont ces considérations qui ont inspiré à Frenkel l'idée de désordre réticulaire ; seule en effet l'existence de défauts du réseau permet d'expliquer le phénomène de transport d'ions à travers un cristal.

C.I.2. Description

Les défauts ponctuels les plus simples sont la lacune, c'est-à-dire l'absence d'un atome ou d'un ion de son site normal, l'interstitiel, atome ou ion placé dans le réseau dans une position anormale, l'atome ou l'ion d'impureté qui peut se trouver soit en position substitutionnelle, soit en position interstitielle. L'interstitiel peut se trouver sous deux formes stables, l'auto-interstitiel et l'interstitiel dissocié dans lequel deux atomes sont situés de part et d'autre d'une position normale. Ces différents défauts constituent fréquemment des associations, par exemple dilacunes, trilacunes, etc.

Le déplacement des atomes voisins du défaut est, en général, de quelques pour-cent seulement pour une lacune mais peut atteindre 20% pour un interstitiel. Les positions que peut occuper un interstitiel dépendent de la structure du cristal. Par exemple, dans un métal à structure cubique à faces centrées, il peut occuper les sites tétraédriques et octaédriques laissés vides dans l'empilement compact ; dans le chlorure de sodium, les sites tétraédriques de l'empilement des ions chlore sont vides, les sites octaédriques étant occupés par les ions sodium.

Dans un solide à liaisons covalentes, la création d'une lacune nécessite la rupture des liaisons. De telles liaisons rompues devraient accepter des électrons supplémentaires plus aisément que le cristal parfait. Chaque lacune introduit donc dans la bande interdite des niveaux accepteurs en nombre au plus égal à celui des liaisons rompues. Dans les structures covalentes à constante diélectrique élevée comme les semi-conducteurs, les électrons externes d'atome interstitiel ne sont que faiblement liés et sont dans des états donneurs.

Lorsque le cristal est un composé, la formation d'un défaut ponctuel doit conserver la stœchiométrie ; en particulier, la neutralité globale des charges doit être respectée dans un cristal ionique.

On distinguera ainsi, dans le cas d'un composé MX :

- Les *défauts de Schottky*, pour lesquels il existe un nombre égal de lacunes d'ions M^+ et d'ions X^- ; ce type de défaut se trouve fréquemment dans les halogénures alcalins. Il se forme, en général, à partir de la surface du cristal ou, à l'intérieur, à partir d'une paroi entre grains, d'un sous-joint ou d'un cran sur une dislocation. Un atome ou un ion voisin de la surface vient se placer en surface, laissant un site inoccupé (une lacune) qui se propage ensuite à l'intérieur du cristal : sous l'action de l'agitation thermique, un atome ou ion voisin « saute » dans la position restée vacante, laissant à son tour une lacune, etc.
- Les *défauts de Frenkel*, ou sites interstitiels occupés par des ions M^+ , ou X^- , avec formation d'un nombre égal de lacunes d'ions M^+ , ou X^- . Ce type de défauts se trouve par exemple dans les halogénures d'argent. Il se forme spontanément au sein du cristal.

Il existe d'autres types de défauts, très rares, qui ne seront pas décrits ici.

Dans un cristal d'espèce donnée, les défauts sont, en général, tous de même type. Leur nature dépend de celle des liaisons chimiques et des valeurs respectives des rayons ioniques des différents constituants : si les rayons des deux espèces d'ions sont du même ordre de grandeur et les forces répulsives à courte distance très grandes, il ne se produira pas de défauts de Frenkel (halogénures alcalins) ; dans le cas contraire, ils se formeront de préférence aux défauts de Schottky (halogénures d'argent).

Les cristaux ne sont jamais rigoureusement purs : un cristal de silicium dont le taux d'impureté est 10^{-6} contient $5 \cdot 10^{16}$ atomes étrangers par centimètre cube. D'autre part, on est souvent amené à « doper » un cristal pour en modifier les propriétés électriques (par exemple, les semi-conducteurs) ou la couleur (on obtient un rubis en dopant un cristal de corindon avec des ions chrome). Les atomes d'impuretés peuvent occuper soit un site normalement occupé par l'un des éléments du cristal hôte (substitution) soit une position interstitielle. Ils occupent, en général, la position de l'élément dont l'électronégativité est la plus proche de la leur (un métal remplace un métal), sinon l'encombrement stérique est prédominant (par exemple, le plomb remplace l'indium dans InSb et l'antimoine dans AlSb).

Le mouvement des défauts ponctuels permet, on l'a déjà remarqué, le transport des charges dans les cristaux ioniques. Il est très simple à imaginer dans le cas des lacunes. Dans

celui des interstitiels vrais, on peut imaginer deux possibilités : le saut direct d'une position interstitielle à une autre, ou le saut par remplacement, l'interstitiel venant prendre la place d'un atome ou ion en position normale qui occupe à son tour une position interstitielle. Dans le cas d'un interstitiel dissocié, on a imaginé de même deux types de sauts : par remplacement ou par retournement. S'il s'agit d'ions chargés, en présence d'un champ électrique appliqué, le déplacement sera évidemment plus facile dans le sens du champ pour un cation, en remontant le champ pour un anion.

La production de défauts ponctuels s'accompagne de variations de volume : la présence d'une lacune ou d'un interstitiel entraîne une contraction ou une dilatation des mailles voisines qui se répercute à travers tout le cristal. Il s'ensuit une variation moyenne DV du volume V de la maille cristalline, volume qui peut être mesuré par diffraction des rayons X, par exemple. D'autre part, comme la lacune ou l'interstitiel proviennent d'un atome qui s'est rajouté en surface ou a quitté celle-ci, la variation relative DV/V du volume global V du cristal est, en général, différente de celle Dv/v du volume de la maille. Il est facile en effet de montrer que :

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta v}{v} \right) + C_l - C_i$$

où C_l et C_i sont les concentrations respectives en lacunes et en interstitiels. On remarquera que, dans le cas de défauts de Frenkel, $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta v}{v}$. La mesure précise de $\frac{\Delta V}{V}$ et $\frac{\Delta v}{v}$ permet par suite d'avoir des renseignements intéressants sur la nature des défauts ponctuels présents.

C.I.3. Formation des défauts ponctuels

Pour arracher un atome ou un ion à sa position normale et le placer en position interstitielle, il faut fournir une certaine énergie (quelques électrons-volts dans un cristal homopolaire ou un métal, une dizaine d'électrons-volts dans un cristal polaire). Mais, comme l'atome en position interstitielle dispose d'un grand nombre de sites possibles, il s'ensuit un certain désordre et par suite une augmentation de l'entropie S ; le cristal, triplement périodique, parfaitement ordonné, correspond en effet à un minimum d'entropie. L'augmentation d'entropie lors de la création du défaut peut ainsi compenser la dépense

d'énergie ; si cela entraîne une diminution de l'énergie libre, la création du défaut sera thermodynamiquement probable.

Pour un système évoluant à volume V ou à pression P constante, l'état le plus stable est celui qui correspond respectivement à un minimum de l'énergie libre $F = U - TS$ ou de l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ (U est l'énergie interne du système).

Lorsqu'un état macroscopique peut être décrit par un grand nombre W d'états microscopiques équivalents, ou complexions, son entropie est donnée, d'après la loi de Boltzmann, par :

$$S = k_B \ln W$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Si l'on crée n lacunes dans un cristal contenant N sites atomiques normalement occupés, le nombre de complexions est :

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Soit E_f , l'énergie de formation d'une lacune, remplaçons dans l'expression de l'énergie libre l'énergie U par $n E_f$ et S par sa valeur en fonction de n et N et cherchons pour quelle valeur de n l'énergie libre sera minimale. On trouve :

$$\frac{n}{N} = c = \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)$$

À l'équilibre thermodynamique à la température T , il y aura donc nécessairement une certaine concentration c de défauts ponctuels et tout atome passe une fraction de temps en position interstitielle, le nombre d'interstitiels à un instant donné étant fourni par l'expression ci-dessus.

Dans le cas de défauts de Schottky ou de Frenkel, on obtient des résultats analogues :

$$n_{Schottky} = N \exp\left(-\frac{E_f}{2k_B T}\right)$$

$$n_{Frenkel} = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_f}{2k_B T}\right)$$

(N et N' sont les nombres respectifs de sites possibles pour une lacune et un interstitiel).

Pour une énergie de formation de 1 eV, on trouve ainsi des concentrations en défauts de l'ordre de $4 \cdot 10^{-18}$ à la température ordinaire et de $6 \cdot 10^{-6}$ à 1000K.

Les concentrations observées expérimentalement (mesurées, par exemple, à l'aide des variations de volume) sont en réalité plus élevées (de l'ordre de 1000 fois pour les défauts de Schottky et de 10 fois pour les défauts de Frenkel). La raison en est que le calcul repose sur des hypothèses simplificatrices qui ne sont pas entièrement fondées. En particulier, il y a d'autres origines à la variation d'entropie lors de la production d'un défaut. Une partie est due à la modification des fréquences propres d'agitation thermique des atomes entourant le défaut. Par suite la concentration en défauts est donnée par une loi du type :

$$c = \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)$$

où ΔS_f est la variation d'entropie autre que celle due exclusivement au désordre atomique (entropie de mixage).

Il est possible de produire artificiellement des défauts ponctuels dont la concentration est supérieure à celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique.

C.I.3.1. Trempe

Si l'on refroidit brutalement un cristal d'une température T_2 à une température inférieure T_1 , la concentration en défauts gardera la même valeur qu'à la température T_2 . Cette concentration tendra ensuite vers la concentration à l'équilibre, à la température T_1 , au bout d'un temps fonction de la vitesse de diffusion à la température T_1 . Cette vitesse varie en général en fonction de la température par une exponentielle de Boltzmann et décroît rapidement avec la température. Les défauts disparaissent soit en s'annihilant mutuellement (s'il s'agit de défauts de Frenkel, par exemple), soit en migrant vers la surface ou vers d'autres défauts uni- ou bidimensionnels, soit en s'agglomérant. Les agrégats ainsi formés ne sont en général pas stables au-dessus d'une certaine taille et évoluent vers la formation de boucles de dislocations.

C.I.3.2. Écrouissage, dommage de radiation et diffusion d'impuretés

Lors de la déformation plastique, on crée un grand nombre de dislocations dont les réactions mutuelles engendrent beaucoup de défauts ponctuels des deux types.

Par bombardement avec des particules à grande vitesse, il est possible de chasser un atome de sa position normale, créant ainsi une paire lacune-interstitiel. Les particules les plus efficaces sont les neutrons car elles ne sont pas chargées. L'énergie de formation d'une telle paire par irradiation est, en général, nettement plus élevée que l'énergie de formation d'un défaut de Frenkel isolé (de l'ordre de 25 eV).

Si l'on introduit des impuretés divalentes en positions substitutionnelles dans un cristal formé d'ions monovalents, par exemple Ca^{++} dans KCl, il y aura formation d'une lacune d'ion K^+ par cation divalent, afin de conserver la neutralité électrique. Remarquons qu'il en résultera une diminution de la densité du cristal, le volume global ayant augmenté, et ceci bien que l'ion Ca^{++} soit plus lourd que l'ion K^+ .

C.I.4. Propriétés physiques dues aux défauts ponctuels

La présence des défauts entraîne des anomalies dans un certain nombre de propriétés physiques. On n'en indiquera que quelques exemples :

– *Anomalie du coefficient de dilatation thermique :*

$$\frac{\partial \Delta V}{\partial T} = n \frac{\Delta V_f h_f}{2k_B T^2}$$

(h_f : enthalpie de formation d'un défaut, ΔV_f : variation de volume du cristal lors de la formation d'un défaut, n : nombre de défauts).

– *Anomalie de la chaleur spécifique :*

$$\Delta C_p = \frac{n h_f^2}{2k_B T^2}$$

– *Anomalie de la résistivité des métaux.*

Les interstitiels sont autant d'obstacles à la propagation des porteurs de charge (ici les électrons) : la présence d'un grand nombre de défauts ponctuels entraînera donc une augmentation de la résistivité.

05 37 86084