



**HAL**  
open science

## Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiations de la ténacité des verres nucléaires

Le Hai Kieu

► **To cite this version:**

Le Hai Kieu. Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiations de la ténacité des verres nucléaires. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Polytechnique X, 2011. Français. NNT: . pastel-00660352

**HAL Id: pastel-00660352**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00660352>**

Submitted on 16 Jan 2012

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

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



# Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiation de la ténacité des verres nucléaires

## Thèse

pour obtenir le titre de

Docteur de l'École Polytechnique  
Spécialité Mécanique

présentée par

Le-Hai Kieu

Soutenue le 25 Novembre 2011 devant le jury composé de :

M. Georges Calas	Président de jury
M. Tanguy Rouxel	Rapporteur
M. Damien Vandembroucq	Rapporteur
M. Claude Stolz	Directeur de thèse
M. Jean-Marc Delaye	Encadrant CEA
Mme Elisabeth Bouchaud	Examineur
Mme Anne Tanguy	Examineur



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Marc Delaye, mon responsable au CEA, pour sa confiance, pour les précieux conseils qu'il a su me donner tout au long de ce travail de recherche, et en particulier, pour sa disponibilité et sa patience lors de la correction des rédactions, ainsi que pour son soutien et ses encouragements durant ces trois ans de thèse.

J'aimerais envoyer mes très sincères remerciements à Monsieur Claude Stolz, mon directeur de thèse, pour ses conseils très utiles au cours de la thèse ainsi que pour sa relecture et ses remarques du manuscrit.

Je remercie vivement Monsieur Tanguy Rouxel et Monsieur Damien Vandembroucq d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

C'est un plaisir pour moi que Madame Elisabeth Bouchaud, Madame Anne Tanguy et Monsieur Georges Calas aient accepté de participer au jury en tant qu'examineurs.

Je voudrais remercier Nicolas Bousquet, Virginie Ansault pour leur aide lors de la fabrication des verres, François Augereau pour les mesures des modules élastiques des verres, Laurent Cormier pour les simulations de Reverse Monte Carlo, Daniel Bonamy, Cindy Rountree, Tatiana Taurines pour les mesures des rugosités et Richard Caraballo, Mikael Gennisson pour les expériences de détermination des ténacités.

Un grand merci à mon chef du laboratoire, Christophe Jégou, pour son accueil au laboratoire et à mes collègues du Laboratoire de Matériaux et Procédés Actifs: Véronique, Sylvain, Franck, Richard, Philippe, Bruno, Jean-Marc, Séverine, Benjamin, Toby, Magali, Magaly, Nadine, Olivier, Jean-Luc, Clément, Cédric, Emilio, Paul, Anthony, Alain, Sidy.

Merci à ma famille et mes amis: Dong, Phuong, Lam Xep, Son, Lam, Tuyet, Hai Binh, Tuan Anh, Huy, Phuong, Hung, Quang Anh, Ngoc, Thien, Huong. En leur présence, mon séjour en France fut agréable et restera inoubliable.



# Tables des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Le verre nucléaire et son comportement sous irradiation</b>	<b>3</b>
1 Les déchets nucléaires et le confinement dans le verre nucléaire	3
2 La structure du verre nucléaire	4
2.1 Structure du verre	4
2.2 Le verre nucléaire	6
2.3 Les verres simplifiés sodo-borosilicatés	8
3 Évolution des propriétés mécaniques des verres nucléaires sous irradiation	12
3.1 Évolution de la densité	13
3.2 Évolution de la dureté	16
3.3 Évolution du module d'Young	19
3.4 Évolution de la ténacité	20
3.5 Formation des bulles	24
4 Évolution structurale du verre sous irradiation	26
4.1 Modification de la structure atomique	26
4.2 Simulation des effets d'irradiation par simulations de Dynamique Moléculaire	30
4.2.1 Simulation de cascades de déplacement	30
4.2.2 Modification structurale du verre sous l'effet des cascades de déplacement	30
4.2.3 Analogie entre l'effet d'irradiation et l'effet de trempe	34
5 Introduction du sujet de thèse	37
6 Références	38
<b>II La rupture du verre</b>	<b>43</b>
1 Mécanique linéaire de la rupture	43
1.1 Concentration des contraintes autour de la fissure	43
1.2 Approche énergétique de Griffith	44
1.3 Taux de restitution d'énergie	44

1.3.1	Méthode d'intégrale de contour	47
1.3.2	Méthode $G\theta$	48
1.4	Introduction de la ténacité	50
1.5	Définition de la « process zone » (zone d'élaboration)	52
2	Endommagement des matériaux poreux	53
2.1	Modèle de Rice-Tracey	53
2.2	Modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman	54
2.3	Modèle de Rousselier	55
3	Fracturation du verre à l'échelle nanométrique	55
3.1	Rupture du verre	55
3.2	La fractographie	57
3.3	Mécanisme de fracturation à l'échelle nanométrique	59
3.3.1	Verre de silice	59
3.3.2	Verre complexe	64
4	Références	66
 <b>III Ajustement des potentiels</b>		<b>71</b>
1	Potentiels actuels pour la modélisation des systèmes borosilicatés	71
1.1	Potentiels pour les systèmes boratés	71
1.2	Potentiels pour les systèmes borosilicatés	73
2	Ajustement des potentiels sur la structure et les propriétés élastiques	74
2.1	Nécessité de développer de nouveaux potentiels	74
2.2	Choix des paramètres de départ	75
2.3	Modèle simple : Résultats et discussions	76
2.3.1	Les propriétés structurales	77
2.3.1.1	L'environnement local du silicium	77
2.3.1.2	L'environnement local du bore et du sodium	79
2.3.2	La densité et les modules élastiques	81
2.3.3	Conclusions sur le modèle simple de potentiel B-O	82
2.4	Développement du modèle affiné	83
2.4.1	Modification des paramètres des potentiels	83

2.4.2	Propriétés structurales	86
2.4.3	Comportement des oxygènes non pontants et tricoordonnés	91
2.4.4	Facteur de structure	92
2.4.5	Densité et modules élastiques	94
2.4.6	Validation du modèle sur un cristal de Reedmergnerite	95
2.5	Impact de la modification des charges	96
3	Conclusion sur l'ajustement des potentiels	100
4	Simulation de grands systèmes	100
5	Références	105

#### **IV Simulation de la fracturation des verres : méthode et analyse phénoménologique\_109**

1	Simulation de la fracturation des verres par Dynamique Moléculaire	109
2	Méthode d'analyse de la fracturation des verres	110
2.1	Calcul des contraintes et de la taille de la process zone	110
2.1.1	La contrainte globale	110
2.1.2	Détermination de la process zone à l'aide du champ de déplacement	111
2.1.3	Détermination de la process zone à l'aide du champ de la contrainte	113
2.2	Détermination du front de la fissure	118
2.3	Calcul de la ténacité	119
2.4	Comportement des cavités	124
2.4.1	Analyse des cavités	124
2.4.2	Modélisation de la croissance des cavités	124
2.5	La rugosité	124
3	Analyse phénoménologique de la fracturation des verres	125
3.1	Mécanismes de fracturation	126
3.2	Comportement mécanique du verre au cours de la fracturation	129
3.3	Évolution de la structure	131
3.3.1	Les distributions radiales	131
3.3.2	Les distributions angulaires	138
3.3.3	Distribution des anneaux	139
3.4	Croissance des cavités au cours de la fracturation	140

3.5	Évolution de la process zone (zone d'élaboration)	143
3.6	Évolution du front de la fissure	145
3.7	Calcul de la ténacité	145
3.8	La rugosité	148
4	Références	150

## **V Effet d'irradiation sur la fracturation des verres** **153**

1	Modélisation de la structure des verres irradiés	153
1.1	Description de la méthode	153
1.2	Comparaison avec la méthode des cascades de déplacements	154
1.2.1	Verre CJ1 irradié par des cascades de déplacements	154
1.2.2	Verre CJ1 simulé par la nouvelle approche	155
1.2.3	Comparaison	157
2	Effet d'irradiation sur la fracturation	158
2.1	Verre CJ1	159
2.1.1	Comportement mécanique	159
2.1.2	Évolution du nombre de liaisons	160
2.1.3	Comportement des cavités	162
2.1.3.1	Évolution du nombre et de la taille des cavités	162
2.1.3.2	Évolution de la fraction volumique poreuse	164
2.1.3.3	Diffusion des atomes de sodium	166
2.1.4	La ténacité	167
2.1.5	La rugosité	168
2.2	Verre SBN12	169
2.2.1	Comportement mécanique	169
2.2.2	Évolution du nombre de liaisons	170
2.2.3	Comportement des cavités	172
2.2.3.1	Évolution du nombre et de la taille des cavités	172
2.2.3.2	Évolution de la porosité	174
2.2.3.3	Diffusion des atomes de sodium	175
2.2.4	La ténacité	176

2.2.5	La rugosité	177
2.3	Verre SBN55	178
2.3.1	Comportement mécanique	178
2.3.2	Évolution du nombre de liaisons	180
2.3.3	Comportement des cavités	182
2.3.3.1	Évolution du nombre et de la taille des cavités	182
2.3.3.2	Évolution de la porosité	183
2.3.3.3	Diffusion des sodiums	185
2.3.4	La ténacité	186
2.3.5	La rugosité	186
2.4	Discussion	187
2.4.1	Effet de la composition	187
2.4.2	Effet de l'irradiation	190
2.4.3	La rugosité	191
3	Fracturation de grands systèmes	192
3.1	Comportement mécanique	192
3.2	Évolution de la porosité	194
3.3	La ténacité	195
3.4	La rugosité	197
4	Comparaison à l'expérience	198
4.1	La ténacité	198
4.2	La rugosité	199
5	Modèle d'endommagement des verres à l'échelle nanométrique	200
5.1	Application du modèle GNT classique au cas du verre	201
5.2	Ajustement du modèle au cas du verre	202
6	Références	204

## **VI Simulation multi-échelles des verres** **207**

1	Bridging Method	207
1.1	La zone atomique	208
1.2	La zone continue	209

1.3	La zone de recouvrement	210
2	Simulation de la propagation des ondes mécaniques	211
3	Simulation de la fracturation des verres nucléaires par l'approche multi-échelles	217
3.1	Démarche de simulation	217
3.2	Effet d'irradiation	221
3.2.1	Evolution du nombre des liaisons	221
3.2.2	Évolution de la porosité	222
3.2.3	La ténacité	224
3.2.4	La rugosité	226
3.3	Conclusion	227
4	Références	227
<b>Conclusion</b>		<b>229</b>
<b>Annexe</b>		<b>233</b>
1	Influence de la vitesse de déformation sur la fracturation par DM	233
1.1	Comportement mécanique	233
1.2	Evolution du nombre de liaisons	234
1.3	Evolution de la porosité	236
1.4	La ténacité	237
1.5	La rugosité	239
2	Mesure de la ténacité des verres sains et irradiés	239
2.1	Irradiation du verre	239
2.2	Démarche expérimentale et résultats	240
3	Mesure de la rugosité	242
3.1	Démarche expérimentale	242
3.2	Résultats	243
4	Références	246
<b>Liste de publications</b>		<b>247</b>

# Introduction



Le verre est un matériau très ancien. Depuis l'invention de la technique du soufflage du verre au premier siècle avant J.C., le verre s'est banalisé pour devenir un matériau largement utilisé. Au début du XIV<sup>ème</sup> siècle, le premier verre plat est né dans un four verrier, puis les vitrages ont commencé à apparaître dans les ouvrages de construction. Le verre est un matériau fragile et une faible déformation suffit à le fracturer. C'est pourquoi son emploi dans le domaine de la construction est resté limité pendant longtemps. Avec le temps, de nouvelles techniques ont été inventées pour améliorer sa résistance et son emploi dans la construction devient courant.

Avec le développement de l'industrie nucléaire, le problème du stockage à long terme des déchets nucléaires, dont certains se caractérisent par une période radioactive de plusieurs millions d'années, s'est posé. Pour résoudre ce problème, le verre a été choisi comme matrice de confinement en raison de sa bonne résistance chimique et mécanique à long terme et de sa capacité à incorporer de fortes concentrations de déchets radioactifs.

Au cours du stockage, la matrice de confinement doit rester stable sous l'effet du milieu environnant ainsi que sous celui des auto-irradiations. La résistance à la fracturation est une propriété importante car elle va définir la surface de fissuration. Cette dernière affecte la capacité d'échange entre le milieu environnant et le verre, ce qui influence sa vitesse d'altération par l'eau.

Pour comprendre la résistance à la fracturation d'un verre, la connaissance de la structure atomique est un facteur important car c'est elle qui contrôle la fissuration. En particulier, l'existence de zones de faibles résistances permet l'amorçage de micro-fissures, premier pas vers le développement du réseau fissuré. Dans les verres nucléaires, une amélioration notable de la résistance à la fracturation après irradiation a été observée, mais l'origine de cette évolution n'est pas encore totalement comprise.

Donc, l'objectif de ma thèse est de comparer, pour mieux les comprendre, les mécanismes de fracturation dans les verres sains et irradiés. Pour cela, nous nous proposons d'utiliser la simulation par la méthode de Dynamique Moléculaire classique pour identifier les corrélations entre les processus atomiques de fracturation et le comportement macroscopique.

Ce manuscrit se compose de deux parties : la partie bibliographique couvrant les deux premiers chapitres et la partie de nos études proprement dites dans les quatre chapitres suivants.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état des connaissances sur le verre nucléaire et son comportement sous irradiation. Sous irradiation, le verre nucléaire présente une évolution des propriétés mécaniques ainsi que de sa structure atomistique. Sur la base des techniques expérimentales et de la simulation, nous avons présenté d'abord l'évolution des propriétés macroscopiques puis celle des propriétés atomistiques. Des hypothèses sont proposées pour corréler ces deux échelles.

Dans le deuxième chapitre, les connaissances de base de la mécanique de la rupture fragile ainsi que les modèles de l'endommagement des matériaux poreux seront présentés. D'autre part, afin de comprendre les mécanismes de fracturation des verres à l'échelle nanométrique, une partie importante du chapitre est consacrée aux résultats récents sur la fracturation des verres. Les résultats expérimentaux montrent la ductilité du verre à l'échelle nanométrique, alors qu'au contraire, un comportement fragile est constaté à l'échelle macroscopique.

Certaines simulations à l'échelle de la structure atomique ont apporté des explications à cette ductilité nanométrique. Il en ressort qu'il est nécessaire de comprendre l'évolution atomistique durant la fracturation d'un verre pour comprendre son comportement macroscopique.

La Dynamique Moléculaire est une technique adéquate pour simuler la fracturation des verres et comprendre les corrélations entre les propriétés macroscopiques et la structure atomique. Des verres ternaires sodo-borosilicatés ont été choisis comme modèles des verres nucléaires complexes pour la réalisation des simulations. Une première étape du travail a consisté à développer de nouveaux potentiels empiriques pour modéliser plus précisément l'environnement des espèces boratées. Les propriétés structurales et mécaniques d'une large gamme de verres à base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  ont ainsi été reproduites. Le développement et la validation des potentiels fait l'objet du troisième chapitre.

En utilisant les potentiels ajustés, nous avons pu simuler la fracturation des verres sodo-borosilicatés sains et irradiés par la Dynamique Moléculaire. La démarche de simulation, les méthodes et les résultats de l'analyse phénoménologique du processus de fracturation sont abordés au quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre, nous discuterons de l'influence de l'effet de l'irradiation sur la fracturation. En analysant l'évolution du réseau atomique de trois verres ternaires à base de  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ , nous avons éclairci les relations entre les évolutions atomistiques et les propriétés mécaniques. Afin de valider les résultats de la simulation, des expériences de fracturation de verres identiques à ceux modélisés ont été réalisées au SPCSI (CEA Saclay) et sur le site d'Atalante (CEA Marcoule). À l'aide de ces expériences, les rugosités de la surface de rupture et la ténacité des verres ont été déterminées. La comparaison entre simulation et expérience nous a permis d'estimer la validité des résultats simulés.

Le dernier chapitre concerne les premiers résultats obtenus par une méthode de simulation multi-échelles des verres. Tout d'abord, nous avons adapté la « Bridging Method », qui couple les méthodes des Éléments Finis et la Dynamique Moléculaire, à des matériaux amorphes. Après les tests de performance de la méthode, des simulations de fracturation ont été faites et comparées à la méthode de Dynamique Moléculaire pure.

# Chapitre II

## Le verre nucléaire et son comportement sous irradiation



# 1 Les déchets nucléaires et le confinement dans le verre nucléaire

L'énergie nucléaire est une source énergétique importante dans le monde, spécialement en France où la quantité d'électricité d'origine nucléaire représente 78% du total. Cette énergie produit extrêmement peu de dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre, c'est pourquoi elle est incontournable dans l'optique d'une lutte contre le réchauffement climatique. Mais le traitement et la gestion des déchets nucléaires demandent des précautions particulières. Ces déchets sont classés en trois catégories :

◆ *Catégorie A* : déchets de faible et moyenne activité. Ces déchets contiennent essentiellement des radionucléides à vie courte (période inférieure à trente ans). L'intensité de la radioactivité ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) au cours du stockage diminue rapidement et devient nulle après 300 ans. Depuis l'origine des centrales nucléaires, les déchets de cette catégorie représente plus de 90% du volume total des déchets pour une radioactivité inférieure à 0.1% de la radioactivité totale. Ces déchets sont conditionnés sur les sites des producteurs ou sur les sites d'entrepôt en surface construits par l'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs).

◆ *Catégorie B* : déchets de faible et moyenne activité, contenant des radionucléides à vie longue (de trente ans à plusieurs dizaines de milliers d'années). Ce sont des déchets qui proviennent des installations de fabrication et de retraitement du combustible. Ils représentent environ 4% du volume total des déchets. La radioactivité de ces déchets est issue essentiellement des désintégrations  $\alpha$ , c'est-à-dire la décroissance d'un noyau père en un noyau de recul et un noyau d'hélium  ${}^A_Z X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2} Y + {}^4_2 He$  (on appelle  ${}^4_2 He$  la particule  $\alpha$ ). Ces déchets sont conditionnés provisoirement dans des installations d'entreposage agréées avant un éventuel stockage en profondeur.

◆ *Catégorie C* : déchets de haute activité, à forte puissance thermique résiduelle et à vie longue. Ce sont des actinides mineurs et des produits de fissions (PF) issus des réactions nucléaires. Ils représentent environ 2% du volume total mais concentrent plus de 97% de la radioactivité totale. Au cours du stockage, il faut prendre en compte l'émission des rayonnements  $\beta$ ,  $\gamma$  dans les premières années et du rayonnement  $\alpha$  dans les années suivantes. En France, il est prévu de stocker ces déchets dans des sites en profondeur sous forme de colis vitrifiés [1, 2].

Des trois catégories, les déchets de la catégorie C sont les plus dangereux pour l'environnement. Leur durée de vie est très longue et leur radioactivité perdurera plusieurs millions d'années. C'est pourquoi ces déchets sont stockés dans une matrice de confinement qui a été déterminée à partir des critères suivants :

- Facilité de mise en œuvre
- Bonne tenue mécanique pour le transport à court terme
- Comportement à long terme garantissant un faible impact sur le milieu environnant : auto-irradiations, contraintes externes, altération par l'eau, corrosion.
- Capacité de confinement des radionucléides [1]

Dans certains pays (France, Allemagne, Japon, Etats-Unis...), on utilise couramment les verres nucléaires comme matrice de confinement de déchets. En France, ces déchets sont confinés dans des colis de verre, appelé verre R7T7, dont la composition complexe contient une trentaine d'oxydes.

Les avantages de la matrice de verre sont nombreux. Elle peut incorporer les produits de fissions et les actinides mineurs dans des concentrations importantes. Le conteneur en verre reste homogène au niveau de sa structure. D'autre part, il présente une bonne durabilité chimique, une faible porosité (peu sensible aux agressions externes) et sa compacité facilite son transport. Le verre est adaptable aux différentes compositions de déchets provenant des différents types de combustible utilisé. En comparaison, le réseau cristallin des céramiques limite l'incorporation des éléments de produits de fission (PF). Certaines phases secondaires peuvent cependant apparaître au cours de la fabrication.

Pour la vitrification, les déchets de catégorie C sont séchés et calcinés dans un calcinateur à la température de 850°. Après calcination, la fritte de verre est ajoutée. Les oxydes des PF, d'actinides et la fritte de verre sont mélangés dans un pot de fusion à la température de 1100°. Ce procédé permet de fabriquer une matrice vitreuse dans laquelle les PF et les actinides sont confinés. Le verre liquide est alors coulé, solidifié et refroidi dans un conteneur en acier inoxydable. Chaque conteneur de volume 80L contient environ 400 kg de verre [1].

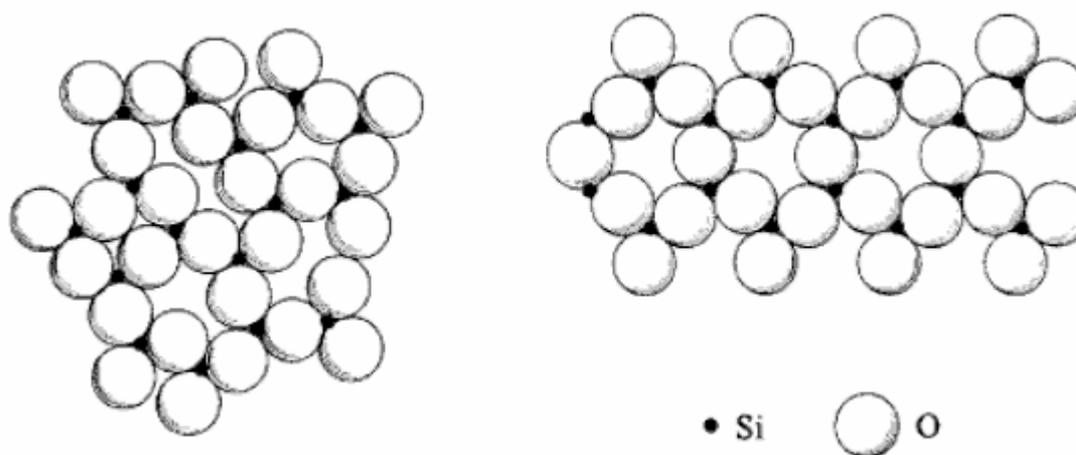
## 2 La structure du verre nucléaire

### 2.1 Structure du verre

Le verre est un matériau désordonné ; aucun arrangement atomique périodique n'est observé à longue distance. La structure du verre garde la mémoire du désordre du liquide initial dans un état métastable «vitreux».

À l'origine, un modèle de la structure atomique du verre a été proposé par Goldsmith [3]. Il pensait qu'un verre pouvait se former si le rapport des rayons ioniques entre le cation et l'oxygène valait entre 0.2 à 0.4. Ce rapport correspond aux sites tétraédriques, c'est-à-dire un cation entouré par quatre atomes d'oxygène. Goldsmith pensait que des cations tétra-coordonnés pouvaient former un verre. La justification de cette idée est venue plus tard.

En développant l'idée de Goldsmith, Zachariasen a proposé un premier modèle pour le verre appelé *Random Network Theory* [4]. Ce modèle décrit les caractères du réseau tridimensionnel du verre. Dans le cas du verre de silice, le réseau contient des tétraèdres SiO<sub>4</sub> comme ceux présents dans le cristal de silice (voir **Figure I.1b**), mais sans périodicité ou symétrie (voir **Figure I.1a**). Au niveau structural, Zachariasen pensait que chaque oxygène ne se lie qu'avec 2 cations au maximum. Si la coordinence oxygène-cation est plus grande, elle empêche la flexibilité des angles cation-oxygène-cation, ce qui est une condition à la formation d'un réseau non-périodique. Si un oxygène est lié à deux cations, on l'appelle oxygène pontant. Autour des cations, on peut observer des triangles ou des tétraèdres d'atomes d'oxygène. La coordinence des cations doit être faible (3 ou 4). Les polyèdres formés par les oxygènes autour d'un cation peuvent avoir des sommets communs avec les autres, mais ils ne doivent pas comporter d'arête ou de face commune. Au moins trois des sommets des polyèdres formés par les atomes d'oxygènes doivent être partagés avec des polyèdres voisins pour former un réseau tridimensionnel.



(a) Structure amorphe du verre de silice

(b) Structure ordonnée de cristobalite

**Figure 1.1 :** Les structures 2D du verre de silice et du cristal de silice (cristobalite) [5]

Selon la nature de leur liaison avec l'oxygène, les cations sont classés en trois catégories:

◆ Formateurs de réseau:

Le formateur de réseau est un type de cation dont l'oxyde peut former un matériau vitreux sans l'ajout d'autres éléments. Les formateurs possèdent une grande électronégativité, la liaison entre les formateurs et l'oxygène est donc rigide et essentiellement covalente. Ils forment des polyèdres liés par leurs sommets. Dans le réseau vitreux, la coordinence des formateurs est faible (3 ou 4). Les oxydes formateurs utilisés dans l'industrie sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour les plus courants (on rencontre également les oxydes  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Le réseau des formateurs est caractérisé par les anneaux que l'on définit comme des boucles fermés par les liens F-O (F sont les formateurs).

◆ Éléments intermédiaires :

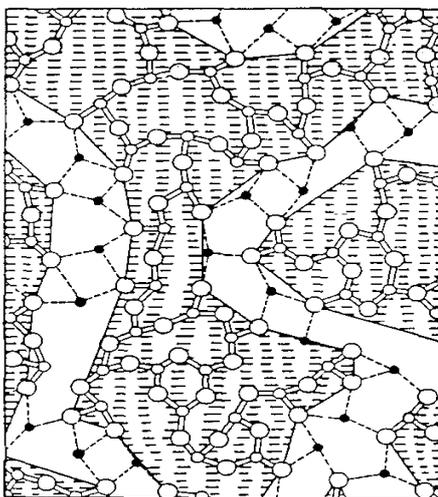
Ces éléments possèdent une électronégativité moins grande que celle des formateurs, c'est pourquoi leur liaison avec l'oxygène est plus ionique. Ils ne peuvent former un verre à eux seuls, mais ils peuvent remplacer partiellement les formateurs dans le réseau vitreux. Les éléments intermédiaires associés aux verres silicatés sont Al, Fe, Ti, Ni, Zr.

◆ Modificateurs du réseau :

L'électronégativité des modificateurs est petite par rapport de celle de l'oxygène. La liaison devient donc fortement ionique. À eux seuls les modificateurs ne peuvent former un verre ; ils ne remplacent pas les formateurs dans le réseau vitreux comme les éléments intermédiaires. Parmi les modificateurs de réseau, on trouve : les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares. Dans le verre, ils forment des polyèdres de grande coordinence. Un modificateur peut jouer un rôle de compensateur de charge à proximité d'un polyèdre formateur de réseau dont il compense la charge négative. Dans d'autres cas, un modificateur de réseau provoque une dépolymérisation, c'est-à-dire une liaison entre deux polyèdres du réseau est cassée par un modificateur et il se crée un oxygène non pontant (lié à un seul formateur). Afin de

caractériser le degré de polymérisation d'un verre, la notion d'environnements  $Q_n$  a été introduite pour les formateurs dans un environnement tétraédrique, l'indice  $n$  représentant le nombre d'oxygène pontant du tétraèdre.

En 1985, le modèle du réseau aléatoire modifié (*Modifying Random Network*) a été proposé par Greaves [6]. Selon ce modèle, le verre se compose de deux types de zones atomiques: les zones riches en formateurs et les zones riches en modificateurs. Pour une composition binaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  dont le pourcentage molaire en sodium est supérieur à 16%, les zones riches en sodium se regroupent pour former des chaînes tri-dimensionnelles. En raison de l'existence de ces chaînes, la diffusion des ions sodium dans le verre devient plus facile. Certains résultats expérimentaux ont semblé confirmer le regroupement des alcalins ou des alcalino-terreux dans les verres silicatés. Ainsi, en utilisant la diffusion des neutrons, Gaskell a trouvé dans des verres  $\text{CaSiO}_3$  des zones riches en calcium dans lesquelles se regroupent les octaèdres  $\text{CaO}_6$  [7]. L'existence des zones octaédriques  $\text{CaO}_6$  a été également observée dans les simulations de Dynamique Moléculaire [8]. Les simulations atomistiques ont ainsi mis en évidence des zones de ségrégation des alcalins dans les verres silicatés [9, 10, 11].



*Figure I.2 : Modèle de Greaves (les zones hachurées sont riches en formateurs, les atomes noirs représentent les modificateurs à l'intérieur des chaînes)*

## 2.2 Le verre nucléaire

Afin de solidifier les déchets nucléaires de haute activité obtenus après le retraitement du combustible irradié, un procédé de vitrification est utilisé. La composition du verre nucléaire dépend de plusieurs facteurs : la nature du combustible et de la gaine, le procédé de retraitement, la composition de la fritte de verre ...

	Oxyde	% massique
Fritte de verre	SiO <sub>2</sub>	45.12
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.92
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.92
	Na <sub>2</sub> O	10.06
	CaO	4.01
	ZrO <sub>2</sub>	1.01
	Li <sub>2</sub> O	1.96
	ZnO	2.49
Produits d'addition et de corrosion	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.98
	NiO	0.42
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29
Platinoïdes	RuO <sub>2</sub> ; Pd ; Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.59
Oxydes de Produits de Fissions	Alcalins et alcalino-terreux : Rb <sub>2</sub> O; Cs <sub>2</sub> O; SrO; BaO;  Métaux de transition : MoO <sub>3</sub> ; ZrO <sub>2</sub> ; TcO <sub>2</sub> ;  Yttrium et lanthanides : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;  Divers : Ag <sub>2</sub> O; CdO; SnO <sub>2</sub> ; SeO <sub>2</sub> ; TeO <sub>2</sub> ;	10.34
Oxydes d'actinides	UO <sub>2</sub> ; NpO <sub>2</sub> ; PuO <sub>2</sub> ; AmO <sub>2</sub> +CmO <sub>2</sub>	0.37

**Tableau I.1** : Composition massique du verre R7T7

La composition du verre R7T7 est donnée dans le **Tableau I.1**. Sur ce tableau, on observe 4 grandes catégories d'oxydes :

◆ Fritte de verre:

Les oxydes formateurs participant à la composition de la fritte de verre sont la silice, l'oxyde de bore et d'aluminium. Afin d'assurer une bonne durabilité chimique et d'éviter la formation des zones cristallisées (néphéline Na<sub>3</sub>KAl<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub>), la somme des pourcentages massiques des oxydes de silicium et d'aluminium doit être supérieure à 47% et le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supérieur à 4 [12]. L'ajout du bore, comme un fluidifiant, aide à diminuer la viscosité. Mais il provoque une baisse de la durabilité chimique et de la résistance mécanique (les triangles BO<sub>3</sub> sont moins rigides que les tétraèdres SiO<sub>4</sub>). La teneur optimale de l'oxyde de bore a été fixée à 14% pour le verre R7T7 [12].

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux (sodium, lithium, calcium et zinc) sont ajoutés pour fluidifier le verre et favoriser l'homogénéité de la structure. Leur ajout permet de diminuer la température de fusion du verre (cette température ne dépasse pas 1100°C). Cette valeur de température limite les risques de dévitrification dans les zones les plus visqueuses. La présence de CaO et ZnO aide le verre à augmenter sa durabilité chimique. D'autre part, dans les déchets nucléaires il existe des éléments spéciaux comme le molybdène difficiles à incorporer. L'oxyde de zinc permet de faciliter leur incorporation dans la matrice de verre [13]. Grâce à sa faible solubilité dans l'eau, le zirconium aide à améliorer la durabilité chimique du verre.

◆ Produits d'addition et de corrosion:

Le nickel, le fer et le chrome sont des produits de corrosion qui proviennent des installations du retraitement. D'autre part, après l'extraction de l'uranium et du plutonium recyclés en utilisant le tri-butyl phosphate, du phosphate s'ajoute systématiquement aux déchets nucléaires.

◆ Produits de fission et platinoïdes:

Ce sont les produits générés par la fragmentation des noyaux d'uranium et de plutonium. La présence des platinoïdes entraîne l'augmentation de la viscosité du verre du fait de leur difficulté à s'incorporer à la matrice vitreuse.

◆ Actinides:

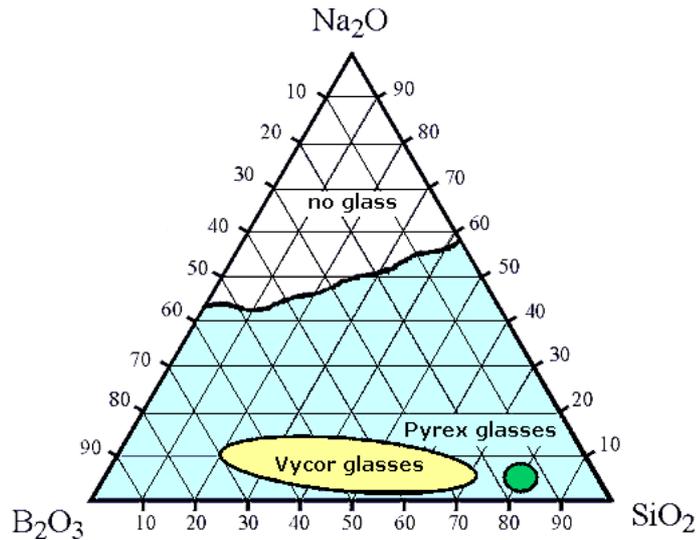
Dans les réacteurs nucléaires, les noyaux fissiles (uranium, plutonium, actinides majeurs) peuvent capturer des neutrons. Dans ce cas, des actinides mineurs sont produits. On dit « mineur » parce que la masse de ces actinides ne représente que 0.1% de la masse du combustible usé. Les actinides mineurs sont cependant les éléments les plus actifs des déchets à vie longue.

Les pourcentages massiques du verre nucléaire ont été déterminés pour répondre à plusieurs contraintes :

- température d'élaboration et température de transition vitreuse respectivement de 1100°C et 515°C. La viscosité à 1100°C est d'environ 87 poises.
- bonne résistance face à la lixiviation, meilleure homogénéité possible

### 2.3 Les verres simplifiés sodo-borosilicatés

Au niveau structural, il est difficile d'étudier un verre nucléaire contenant d'une trentaine d'oxydes. On a ainsi choisi des verres simplifiés à 3, 4 ou 5 oxydes comme verres modèles pour compléter les études sur le verre réel. On étudie ici le cas des verres ternaires à base de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . Dans ce paragraphe, nous allons décrire la structure de ce verre sodo-borosilicaté.



**Figure I.3 :** Diagramme ternaire du verre à base de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Le verre sodo borosilicaté est utilisé largement dans l'industrie, du domaine nucléaire au domaine verrier (verres commerciaux Vycor et Pyrex). Sur la figure ci-dessus, on observe que la famille du verre Pyrex est riche en silicium et celle du verre Vycor est riche en bore et sodium. Avec un pourcentage de  $\text{Na}_2\text{O}$  entre 20% et 50%, le verre est homogène. Mais au-delà d'une certaine teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  (voir la **Figure I.3**), une phase cristallisée se forme.

Dans ces verres, l'environnement autour du silicium est toujours tétraédrique. L'arrivée des sodiums autour de ces tétraèdres aide à former des oxygènes non pontants. Mais l'environnement autour du bore dépend de la teneur en sodium. Le bore peut former un triangle ou un tétraèdre avec 3 ou 4 atomes d'oxygènes. Dans le cas tétraédrique, l'atome de sodium joue le rôle d'un compensateur de la charge négative de l'entité  $\text{BO}_4$ . L'étude de Krogh-Moe sur le verre alkali borate a permis de définir les unités principales autour du bore (polyborate) [14].

D'autre part, la structure du verre sodo-borosilicaté évolue de façon non linéaire avec le rapport  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ . Ces non linéarités, connues sous le nom d'anomalie du bore, se traduisent, au fur et à mesure de l'augmentation de ce rapport, par une première phase de croissance d'un certain nombre de propriétés (température de transition vitreuse, viscosité ...) liée à la croissance de la coordinence du bore suivie d'une phase de décroissance.

Yun, Bray et Dell [15, 16] ont proposé un modèle décrivant l'évolution de la structure des verres selon les deux rapports  $R=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  et  $K=[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ . Ce modèle explique pourquoi, la coordinence des atomes de bore passe par un maximum avant de décroître sur la base des interactions relatives entre les atomes de sodium et de bore. Ce modèle a été validé par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) menées sur une gamme de verres présentant différents rapports  $R$  et  $K$ . Le modèle de Yun et Bray est présenté ci-dessous.

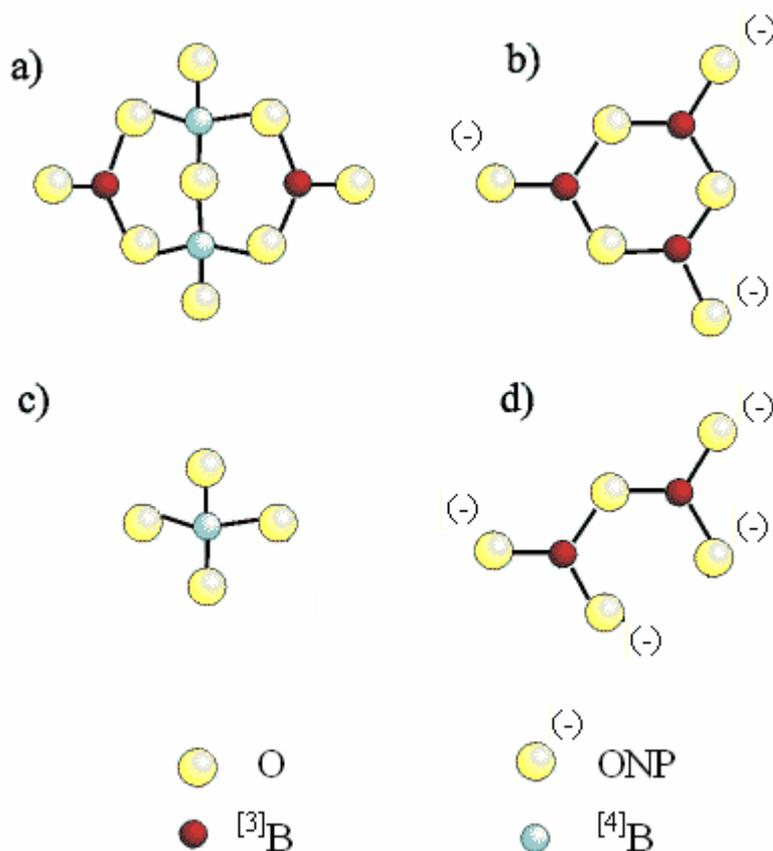
Tout d'abord, on distingue deux types de verre: le verre pauvre en bore ( $K>8$ ) et le verre riche en bore ( $K<8$ ). Avec le verre pauvre en bore, le nombre de tétraèdres  $\text{BO}_4$  augmente linéairement avec le rapport  $R$  ( $R<1$ ). Lorsque  $R=1$ , tous les bores sont tétra-coordonnés.

En utilisant des résultats de la résonance magnétique nucléaire, Yun et Bray ont proposé un modèle pour les verres sodo-borosilicatés riches en bore ( $K<8$ ). Selon ce modèle, les verres sont classés en différents groupes selon le rapport  $R$ . En fonction de ce rapport, différentes

unités structurales autour du Bore apparaissent. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Groupe	Formule chimique	Description
Diborate	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$	deux $^{[4]}\text{B}$ et deux $^{[3]}\text{B}$ symétriques, sans ONP
Metaborate	$\frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$	un $^{[3]}\text{B}$ symétrique avec une ONP
Loose $\text{BO}_4$	$\frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$	un $^{[4]}\text{B}$
Pyroborate	$\frac{1}{2} (2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$	un $^{[3]}\text{B}$ asymétrique avec deux ONPs
Orthoborate	$\frac{1}{2} (3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$	un $^{[3]}\text{B}$ symétrique avec trois ONPs
Reedmergnerite	$\frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2)$	un $^{[4]}\text{B}$ lié à quatre tétraèdres de silice

**Tableau I.2 :** Les unités structurales autour du bore dans les verres borosilicatés



**Figure I.4 :** Les unités borates (a) diborate (b) metaborate (c) Loose  $\text{BO}_4$  (d) pyroborate

◆  $R < 0.5$ :

Dans les verres pauvres en sodium, les ions sodium sont essentiellement associés au réseau boraté, par conséquent il n'y a pas d'oxygène non pontant dans le réseau silicaté. Tous les bores forment des triangles symétriques ou des tétraèdres. L'ajout du sodium aide à

transformer les  $^{[3]}\text{B}$  en  $^{[4]}\text{B}$ . Dans ce cas, la fraction du bore tétra-coordonnés  $N_4$  est une fonction linéaire du rapport  $R$  :

$$N_4 = R$$

Au niveau structural, il n'y a aucun mélange entre les structures borates de sodium et silicates.

Au seuil  $R = 0.5$ , les diborates sont les unités principales du réseau boraté.

$$\diamond 0.5 < R < R_{s1} ; R_{s1} = 0.5 + K/16$$

Comme pour le groupe précédent, le pourcentage du bore tétra-coordonné augmente linéairement avec  $R$  ( $N_4 = R$ ). Cette linéarité est perdue lorsque  $R$  dépasse la valeur  $R_{s1}$  qui dépend du rapport  $K$ .

Au niveau structural, lorsque  $R$  augmente, le réseau des diborates est détruit progressivement par les sodiums. Quatre unités  $\text{BO}_4$  sont libérés (on les appelle « *Loose B<sub>4</sub>* ») pour former une nouvelle entité dite « *reedmergnerite* ». Cette entité qui se compose d'un  $\text{BO}_4$  entouré par quatre tétraèdres  $\text{SiO}_4$  a été découverte originellement dans le cristal de Reedmergnerite.

Lorsque  $R = R_{s1}$ , le réseau borate se compose d'unités reedmergnerite et diborate.

$$\diamond R_{s1} < R < R_{s2} ; R_{s2} = 0.5 + K/4$$

Dans ce groupe, la fraction de bore tétra-coordonné reste constante malgré l'évolution du rapport  $R$  :

$$N_4 = R_{s1} = 0.5 + \frac{K}{16}$$

L'ajout d'atomes de sodium provoque la dépolymérisation du réseau silicaté autour des unités reedmergnerite, par conséquent des oxygènes non pontants sont formés.

Lorsque  $R = R_{s2}$ , le réseau borate se compose à part égale d'unités reedmergnerite et diborate.

$$\diamond R_{s2} < R < R_{s3} ; R_{s3} = 2 + K$$

L'addition des sodiums provoque la destruction des unités diborate pour former des unités métaborate puis des unités pyroborate. D'autre part, l'unité reedmergnerite est transformée en pyroborate et quatre tétraèdres de silicium se forment avec deux oxygènes non pontants associés à chacun. La fraction de  $^{[4]}\text{B}$  diminue fortement suite à la formation des métaborates et pyroborates et peut théoriquement devenir nulle.

Dans ce groupe, la fraction  $N_4$  est égale :

$$N_4 = 0.5 + \frac{K}{16} - \frac{m_1}{3} - \frac{2m_2}{15}$$

$$m_2 = \frac{R - R_{s2}}{C + 1}; \quad C = \frac{8 - K}{3K}; \quad m_2 = Cm_1$$

Dans les dernières études sur la structure du verre borosilicaté, une nouvelle unité appelée « danburite » ( $2 \text{BO}_4$  et  $3 \text{SiO}_4$ ) a été identifiée en utilisant la spectroscopie Raman [17]. Ce type d'unité existe à partir de  $R=0.33$ , ce qui signifie que les réseaux silicatés et boratés sont mélangés avant  $R=0.5$ . Lorsque  $R$  varie, le modèle de Yun et Bray a pris en compte uniquement la formation de l'unité reedmergnerite, c'est pourquoi D. Manara et al [18] ont

proposé une modification du seuil  $R_{s/l}$  pour tenir compte en même temps de la formation des espèces de reedmergnerite et danburite. On remplace le seuil  $R_{s/l} = 0.5 + K/16$  dans le modèle de Yun et Bray par  $R_{s/l} = 0.5 + K/2N$  avec  $N$  la concentration moyenne des unités  $\text{SiO}_2$  dans les groupes borosilicatés (reedmergnerite et danburite). À l'aide des résultats expérimentaux, une valeur de  $N$  a été déterminée comprise entre 5 et 6.

D'autre part, en utilisant des résultats de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire [19, 20], Du et Stebbins [21] ont proposé un modèle de Yun et Bray 'modifié' pour les verres alkali aluminoborosilicatés. Ils définissent 2 nouveaux rapports  $R'$  et  $K'$  dans le verre à base de  $\text{A}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (où  $A = \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ):

$$R' = \frac{[\text{A}_2\text{O}]}{[\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3]} = \frac{R}{1 + [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]}$$

$$K' = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3]} = \frac{K}{1 + [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]}$$

Ils prédisent ainsi la fraction des tétraèdres  $^{[4]}\text{B}$  et  $^{[4]}\text{Al}$  :

$$N_4' = \%(^{[4]}\text{B} + ^{[4]}\text{Al}) = \frac{N_4 + [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]}{1 + [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]}$$

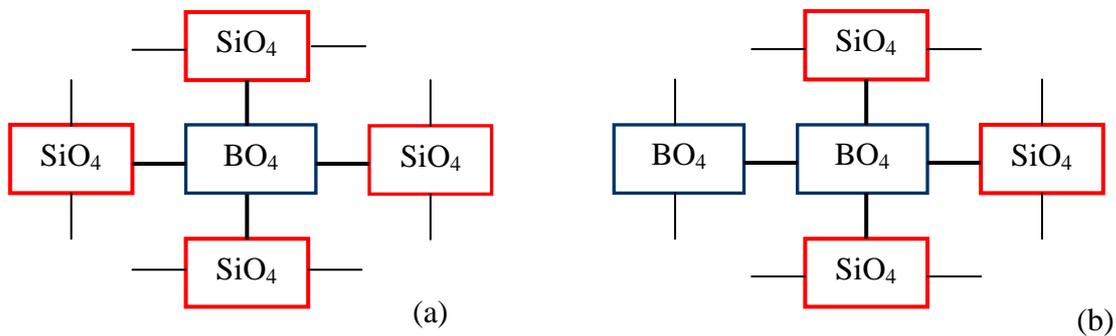


Figure I.5 : Les unités (a) reedmergnerite (b) danburite

### 3 Évolution des propriétés mécaniques des verres nucléaires sous irradiation

Au cours du stockage, les verres nucléaires sont le siège d'émissions  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Les particules  $\beta^-$  sont des électrons issus des produits de fission tels que le césium et le strontium. Cette désintégration s'accompagne d'émissions d'énergies allant d'une centaine keV à quelques MeV sous forme d'émission de rayons  $\gamma$ , de photons de haute énergie et de particules  $\beta$ .

L'irradiation  $\alpha$  est générée par les actinides mineurs. Ces désintégrations produisent chacune un noyau d'hélium (particule alpha) et un noyau fils avec des énergies respectives d'environ 5MeV et 0,1 MeV. L'irradiation du matériau s'effectue selon deux types d'interactions :

- ◆ Les interactions électroniques induites principalement par les particules de fortes énergies (particule  $\alpha$ ) qui conduisent à une modification de la structure électronique de la matrice

vitreuse. Ces interactions inélastiques créent certains défauts dont la nature a été identifiée par la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) [22]. Ces particules  $\alpha$  très légères et énergétiques provoquent un processus d'ionisation. Leur décroissance énergétique est due principalement à l'interaction électronique (99.7%).

◆ Les interactions nucléaires induites par les particules plus massives et de plus faibles énergies qui correspondent à des chocs élastiques entre les noyaux de recul et les ions du verre. Les pertes d'énergie des noyaux de recul sont pour 63% dues aux interactions nucléaires et pour 37% dues aux interactions électroniques. À noter que le nombre des déplacements atomiques associés aux noyaux de recul, lors des processus de cascades de déplacements, est très grand par rapport à ceux induits par les autres particules (voir le **Tableau I.3**).

Irradiation	Énergie (MeV)	Portée approximative	Nombre de déplacements atomiques par évènement	Énergie déposée (Gy) à $10^7$ ans	Effet prépondérant
$\alpha$	4 - 6	20 $\mu\text{m}$	100 à 200	$2.6 \cdot 10^{10}$	inélastique
$\beta$	0.1 - 3.5	1 mm	$\sim 1$	$2.7 \cdot 10^9$	inélastique
$\gamma$	0.01 - 3	qqc cm	$\ll 1$	$< 2 \cdot 10^9$	inélastique
Noyau fils	0.1	30 nm	1000 à 2000	$5.1 \cdot 10^7$	élastique

**Tableau I.3** : Caractéristiques des types d'irradiation dans le colis de verre

Deux approches expérimentales ont été utilisées pour évaluer l'influence de l'accumulation des désintégrations alpha sur la structure du verre : le dopage des verres par des actinides à vie courte et l'irradiation externe de verres représentatifs du verre nucléaire.

Le grand avantage de la première approche est qu'elle se rapproche des conditions réelles de l'irradiation mais l'étude des verres dopés est limitée par les techniques de caractérisation utilisables dans des chaînes blindées. D'autre part, le débit de dose de l'auto-irradiation sur le verre dopé est supérieur à celui du verre au cours du stockage. Une étude de l'effet du débit de dose serait donc nécessaire.

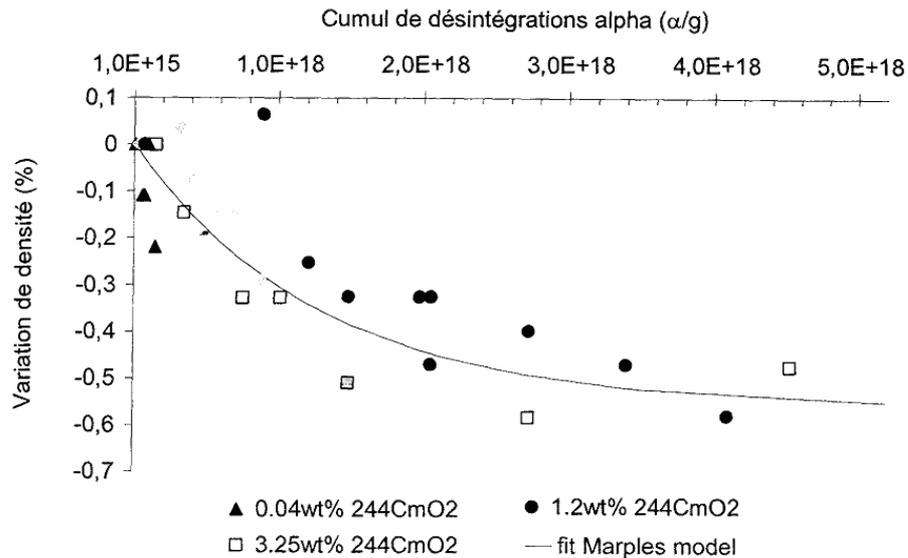
Dans la deuxième approche, le verre inactif est irradié par des ions, des électrons ou des rayons  $\gamma$  ce qui permet de séparer plus facilement les effets élastiques et les effets inélastiques. Afin d'examiner l'effet des interactions inélastiques, on utilise des particules chargées de faible masse et de forte énergie. L'évolution sous irradiation des propriétés macroscopiques (la densité, la dureté, le module d'Young et la ténacité) des verres nucléaires complexes a été étudiée par plusieurs auteurs et nous proposons une synthèse de leurs résultats.

### 3.1 Évolution de la densité

Plusieurs études ont confirmé la variation de la densité de différents types de verre sous irradiation. Cette variation dépend de la composition chimique des verres. Avec le verre de silice [23, 24], le verre lithium-borate [25], les verres commerciaux de type alkali-alumino-

borosilicate [26, 27], une densification sous irradiation par des neutrons ou par rayonnements  $\gamma$  a été observée.

Dans le domaine de composition du verre nucléaire, une variation de densité de  $\pm(1.2-1.25)\%$  a été trouvée sur différents types de verre nucléaire américain [28, 29]. La valeur maximale est atteinte pour une dose de  $3.10^{18} \alpha/g$ . D'autre part, lors de l'étude du comportement des verres nucléaires sous irradiation par des particules issues de la réaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ , Sato et al. ont observé une diminution de la densité de 0.6% pour une dose de  $6.10^{25}$  réactions/m<sup>3</sup> [30]. Le gonflement sous l'effet des désintégrations  $\alpha$  a été décrit dans les ouvrages sur les verres nucléaires de type R7T7 et GP 98/12 [31, 32] (voir **Figure I.6**).



**Figure I.6 :** Gonflement des verres R7T7 dopés au curium

Dans les verres R7T7 dopés au  $^{244}\text{CmO}_2$ , le gonflement ne dépend pas de la quantité d'oxydes  $\text{CmO}_2$  qu'on introduit dans le verre. Il n'apparaît donc pas d'effet du débit de dose sur l'évolution de densité. Un modèle exponentiel développé par Marples [33] a été utilisé pour modéliser le gonflement. D'après ce modèle, la variation de volume de l'échantillon est proportionnelle à la fraction du volume irradié du matériau. Marples a fait l'hypothèse qu'il suffit d'irradier une seule fois chaque volume élémentaire pour atteindre la nouvelle structure d'équilibre à saturation et que la structure n'évolue plus sous l'effet d'un nouveau projectile. Moyennant cette hypothèse, le développement du modèle conduit au résultat suivant :

Modèle de Marples :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = A(1 - e^{-\rho_0 V D})$$

Où  $\rho_0$  est la densité du verre,  $A$  est la variation maximale de densité (%),  $D$  est le cumul de désintégrations alpha ( $\alpha/g$ ) et  $V$  est le volume irradié par une désintégration alpha.

L'origine du gonflement est encore discutée et certains soutiennent qu'une partie du gonflement du verre nucléaire dopé pourrait être due à la formation de bulles d'hélium, l'autre partie provenant des modifications structurales. En effet, des bulles d'hélium ont été observées par Sato et al [30]. Ensuite, Inagaki a également observé des bulles d'hélium dans des verres dopés au curium ou au plutonium pour une dose de  $10^{19} \alpha/g$  [34]. Mais ces conclusions sont contestées car les études à l'échelle du micromètre dans les verres français ne montrent

aucune microfissure ou bulle dans la structure des verres dopés au curium jusqu'à des cumuls de désintégrations alpha de l'ordre de  $10^{19}$   $\alpha/g$  [32, 35].

Par ailleurs, l'influence de l'interaction électronique et nucléaire sur le gonflement a été étudiée. Avec le verre de type R7T7 irradié par les électrons, aucune variation de la densité n'a été observée jusqu'à la dose maximale d'énergie électronique d'environ  $2,3 \cdot 10^{18}$   $\alpha/g$  [36]. Afin d'observer l'impact de l'interaction nucléaire, le verre R7T7 et des verres nucléaires simplifiés dits CJ1, CJ3, CJ7 qui présentent des rapports molaires identiques à ceux du verre R7T7 (voir le **Tableau I.4**) ont été irradiés par des ions Au [37]. Six fluences différentes ont été utilisées. Chaque fluence correspond à la superposition de trois flux d'ions Au avec trois énergies différentes, ce qui permet de moduler les parts d'énergie nucléaire et électronique déposées. Le **Tableau I.5** représente pour chaque fluence la part d'énergie nucléaire déposée et celle d'énergie électronique déposée.

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>
CJ1	67,73	18,04	14,23			
CJ3	61,16	16,29	12,85	3,89	5,81	
CJ7	63,77	16,98	13,39	4,05		1,81

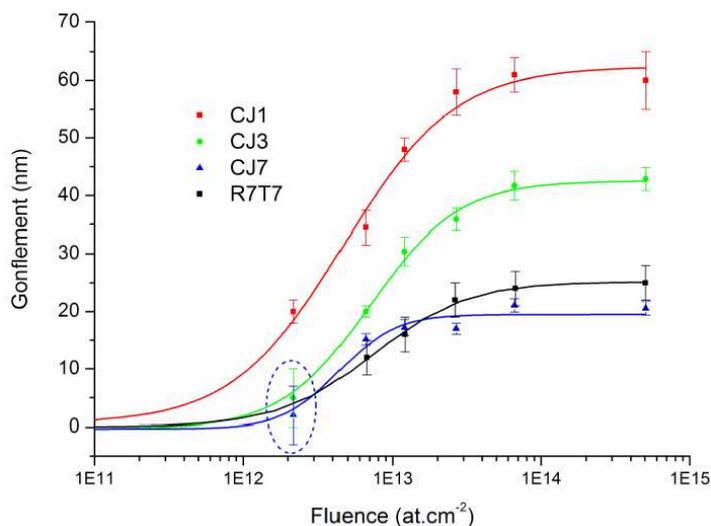
**Tableau I.4 :** Compositions des verres simplifiés par rapport au verre R7T7 (% molaire d'oxydes)

Fluences	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	E (MeV)	E <sub>nucl</sub> (keV/cm <sup>3</sup> )	E <sub>elec</sub> (keV/cm <sup>3</sup> )
F1	$1.9 \times 10^{11}$	1	$1.6 \times 10^{19}$	$5.5 \times 10^{19}$
	$5.8 \times 10^{11}$	3.5		
	$5.4 \times 10^{12}$	7		
F2	$6.1 \times 10^{11}$	1	$5.0 \times 10^{19}$	$1.7 \times 10^{20}$
	$1.8 \times 10^{12}$	3.5		
	$4.2 \times 10^{12}$	7		
F3	$1.1 \times 10^{12}$	1	$9.0 \times 10^{19}$	$3.1 \times 10^{20}$
	$3.3 \times 10^{12}$	3.5		
	$7.6 \times 10^{12}$	7		
F4	$2.4 \times 10^{12}$	1	$2.0 \times 10^{20}$	$6.8 \times 10^{20}$
	$7.3 \times 10^{12}$	3.5		
	$1.7 \times 10^{13}$	7		
F5	$6.1 \times 10^{12}$	1	$5.0 \times 10^{20}$	$1.7 \times 10^{21}$
	$1.8 \times 10^{13}$	3.5		
	$4.2 \times 10^{13}$	7		
F6	$4.6 \times 10^{13}$	1	$3.8 \times 10^{21}$	$1.3 \times 10^{22}$
	$1.4 \times 10^{14}$	3.5		
	$3.2 \times 10^{14}$	7		

**Tableau I.5 :** Fluences de l'irradiation par des ions Au [37]

Sur la **Figure I.7**, on peut observer que l'amplitude du gonflement dépend de la composition du verre ( $CJ1 > CJ3 > CJ7$ ).

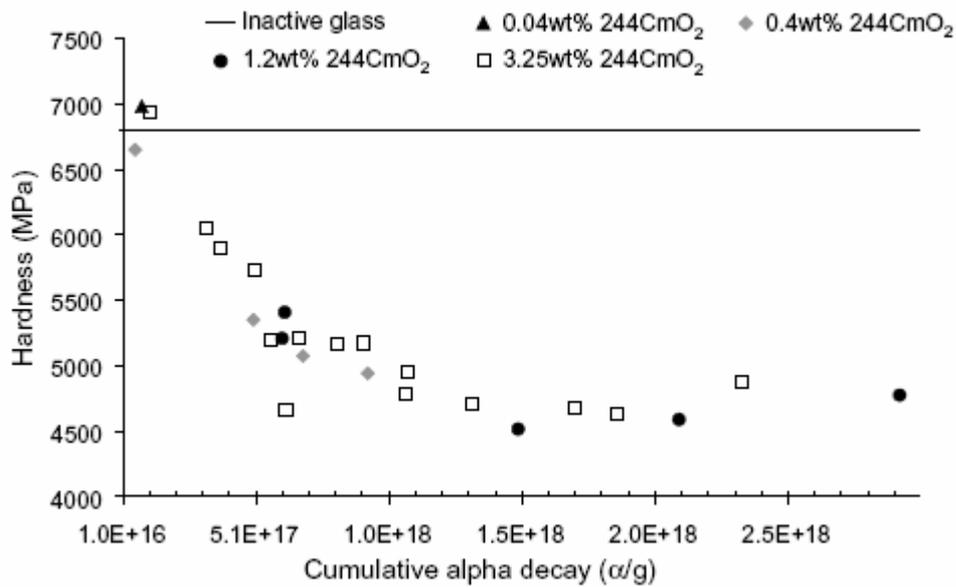
En conclusion, dans les verres complexes, aucune variation de densité n'a été trouvée sous l'effet d'une irradiation purement électronique. Pour les verres simplifiés, un gonflement apparaît sous l'irradiation par des ions lourds qui combine des effets électroniques et nucléaires. Ces résultats tendent à montrer que l'évolution de la densité sous irradiation provient de façon prépondérante des interactions nucléaires.



**Figure I.7** : Gonflement des verres *CJ1*, *CJ3*, *CJ7* et *R7T7* sous irradiations par des ions Au [37]

### 3.2 Évolution de la dureté

Concernant l'évolution de la dureté sous irradiation, les verres dopés et irradiés extérieurement ont été étudiés. Sur les verres dopés, plusieurs ouvrages [31, 32, 34, 38] ont confirmé la diminution de la dureté en fonction du cumul des désintégrations alpha. À partir de la dose de  $2.10^{18}$   $\alpha/g$ , il apparaît un palier de stabilisation qui correspond à une décroissance de 30%. On observe ce palier jusqu'à la dose maximale de  $10^{19}$   $\alpha/g$ . Sur la **Figure I.8**, on ne constate aucun effet du débit de dose.



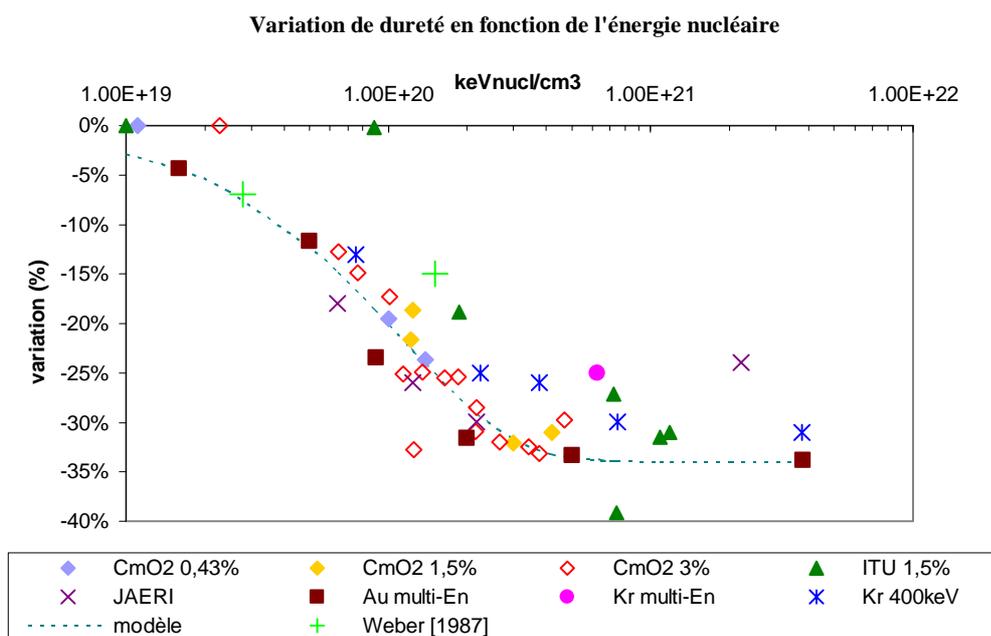
**Figure I.8 :** Variation de la dureté des verres dopés au curium [31]

Afin d'étudier l'impact des interactions électroniques et nucléaires, différents types de verres irradiés ont été utilisés : (1) des verres R7T7 irradiés par des ions hélium, (2) des verres R7T7 irradiés par des ions krypton et or [39]. Les irradiations aux ions hélium induisent essentiellement des excitations électroniques, tandis que les irradiations par les ions krypton et or induisent un mélange d'excitations électroniques et d'interactions nucléaires (voir le **Tableau I.5**).

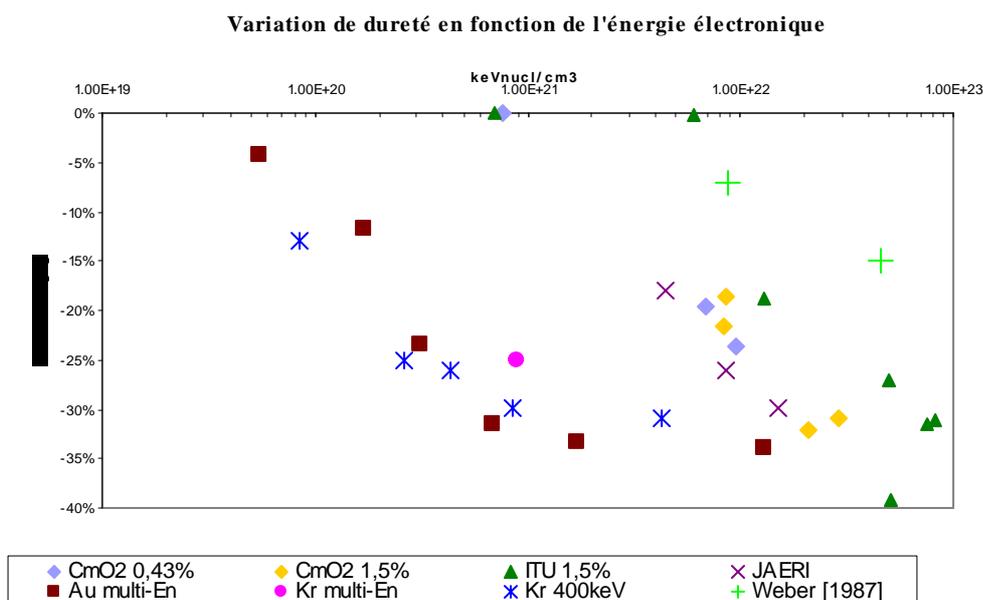
Afin de comparer la variation de dureté des verres dopés et irradiés, différentes fluences permettant de varier les énergies électroniques et nucléaires déposées ont été utilisées. La dureté a été déterminée sur les zones irradiées par des expériences de nano-indentation ou micro-indentation Vickers.

Jusqu'à la dose électronique équivalente à  $3.10^{18} \alpha/g$ , une faible diminution de la dureté a été observée sur les verres irradiés aux ions hélium. Par contre, la dureté des verres irradiés par des ions de krypton ou d'or baisse sensiblement avant de se stabiliser à une perte de -30%. Cette stabilisation correspond à un palier pour une dose nucléaire équivalente à  $2.10^{18} \alpha/g$ . Ainsi on trouve une corrélation entre l'évolution de la dureté et les interactions nucléaires.

La **Figure I.9a** représente la variation de la dureté en fonction de l'énergie nucléaire déposée dans des verres dopés et irradiés par des ions lourds. Les évolutions de la dureté sont cohérentes entre elles quand on les trace en fonction de la dose d'énergie nucléaire déposée. En revanche, les évolutions de dureté ne sont plus cohérentes quand on les trace en fonction de l'énergie électronique déposée (**Figure I.9b**).



(a)



(b)

**Figure I.9 :** Évolution de la dureté (a) en fonction de l'énergie nucléaire (b) en fonction de l'énergie électronique

La micro-indentation Vickers a été utilisée sur les verres simplifiés CJ1, CJ3 et CJ7 irradiés par des ions d'or [40]. La dureté en fonction de la dose d'irradiation change de façon quasi identique et se stabilise à la valeur d'environ 30-35% (**Figure I.10**). Cela montre que la variation de dureté sous irradiation dépend peu de la composition du verre, contrairement au gonflement.

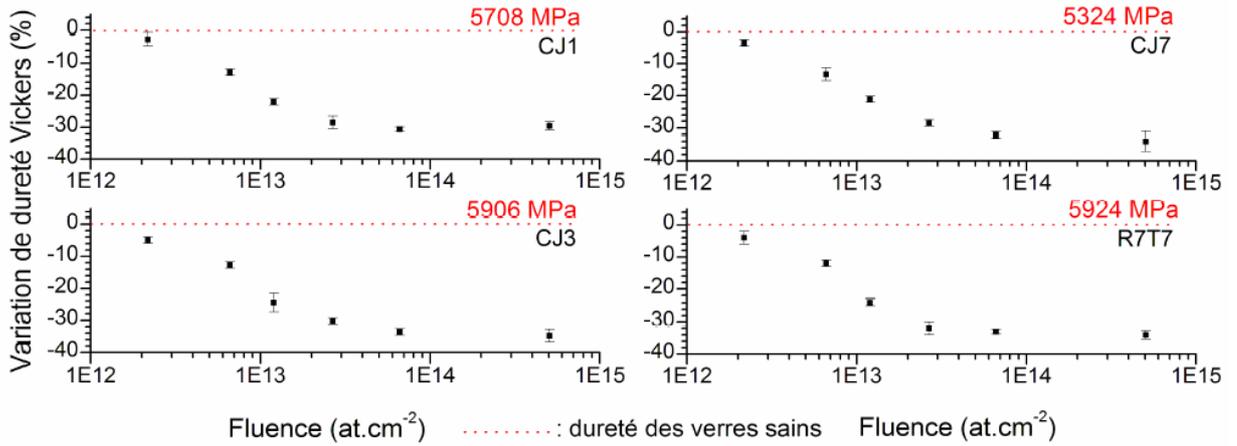
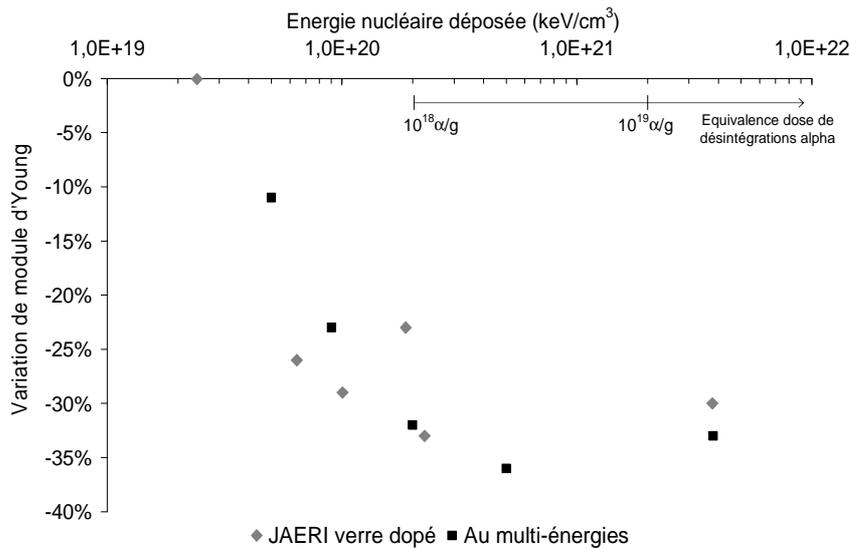


Figure I.10 : Évolution de la dureté des verres irradiés aux ions d'or [37]

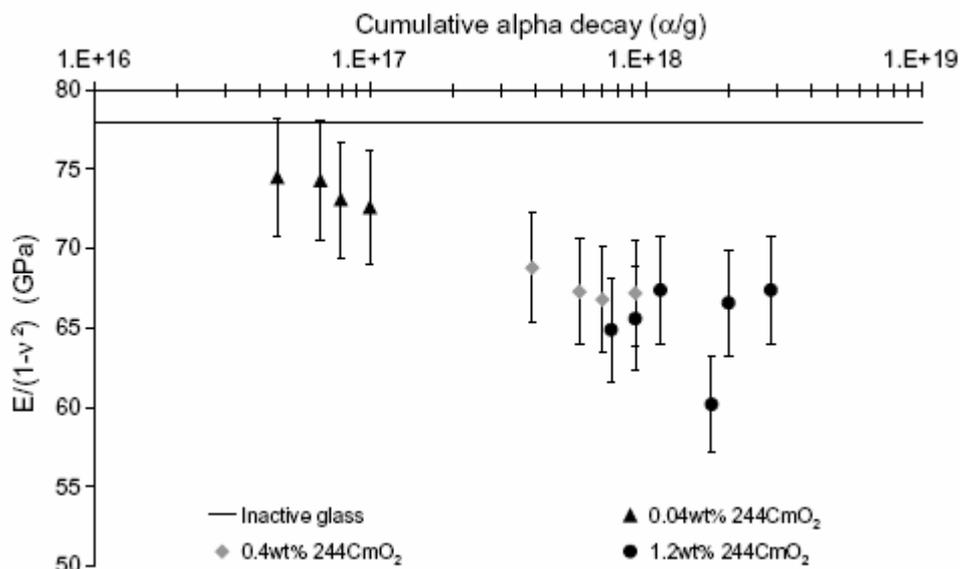
### 3.3 Évolution du module d'Young

Une diminution du module d'Young a été observée sur les verres dopés à l'ITU, au JAERI et au CEA. La variation est d'environ -30% à partir d'une dose de  $10^{18}$   $\alpha/g$  (voir **Figure I.11a**) [32, 34] et -15% entre  $6.10^{16}$  et  $6.10^{17}$   $\alpha/g$  (voir **Figure I.11b**) [31]. Mais cette dernière figure concerne le module d'Young réduit et intègre l'évolution du coefficient de Poisson.

Sous irradiation aux électrons jusqu'à une dose d'énergie électronique déposée équivalente à  $2,3.10^{18}$   $\alpha/g$ , aucun changement du module d'Young n'est observé [36]. L'évolution du module d'Young est donc engendrée par les interactions nucléaires. Cette conclusion a été confirmée dans l'étude des verres irradiés aux ions d'or [41]. Un bon accord a été trouvé entre les résultats des verres irradiés extérieurement et les verres du JAERI dopés au curium [34] (voir **Figure I.11a**). Le module d'Young diminue d'environ 30% à partir de la dose d'énergie nucléaire déposée équivalente à  $2.10^{18}$   $\alpha/g$  et se stabilise à plus fortes doses. À noter que le module d'Young des verres dopés au JAERI et des verres irradiés extérieurement a été déterminé par une même méthode d'indentation Knoop (**Figure I.14**). Il est donc possible que la différence entre les résultats obtenus sur les verres dopés au CEA, au JAERI et à l'ITU provienne de la technique expérimentale utilisée.



(a) Verres dopés au JAERI et verres irradiés par ions d'or [41]



(b) Verres dopés au CEA [31]

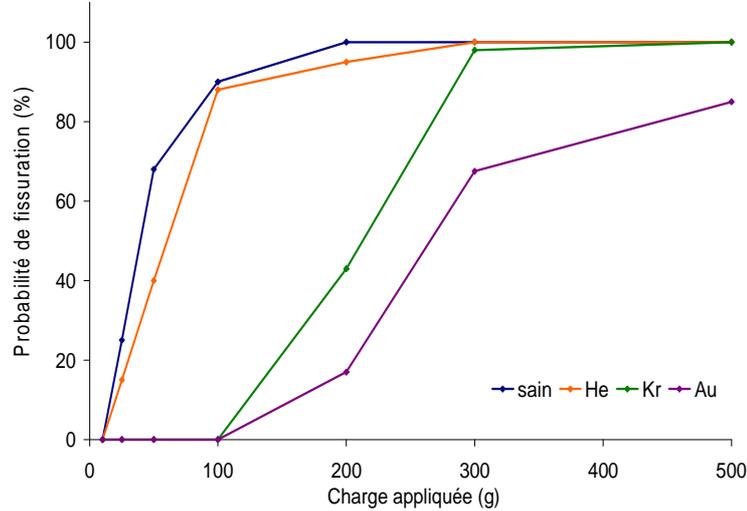
Figure I.11 : Évolution du module d'Young des verres dopés et irradiés

### 3.4 Évolution de la ténacité

Des expériences de micro-indentation Vickers sur les verres dopés au curium (0,4 et 1,2 wt%) permettent d'apprécier la variation de la ténacité en fonction de la dose de désintégrations  $\alpha$ . Ces expériences ont montré une diminution de la probabilité de fissuration aux coins de l'empreinte d'indentation lorsque la dose augmente. La probabilité de fissuration est estimée pour un grand nombre d'empreintes, en comptabilisant le nombre de coins fissurés divisé par le nombre total de coins. Avec une charge de 300g, la probabilité diminue de 80% à 40% pour des doses respectivement de  $5 \cdot 10^{16}$  et  $6 \cdot 10^{17}$   $\alpha/g$ , et devient nulle à  $10^{18}$   $\alpha/g$  [41].

L'évolution de la ténacité des verres irradiés par des ions d'hélium, de krypton et d'or a été également mesurée (Figure I.12). L'irradiation par des ions lourds (Kr, Au) engendre une

diminution de la probabilité de fissuration. Au contraire, aucun changement de la ténacité des verres irradiés par des ions d'hélium n'est observé. Cela confirme la prédominance des interactions nucléaires pour expliquer l'évolution du comportement à la fracturation des verres pour les doses actuellement étudiées.



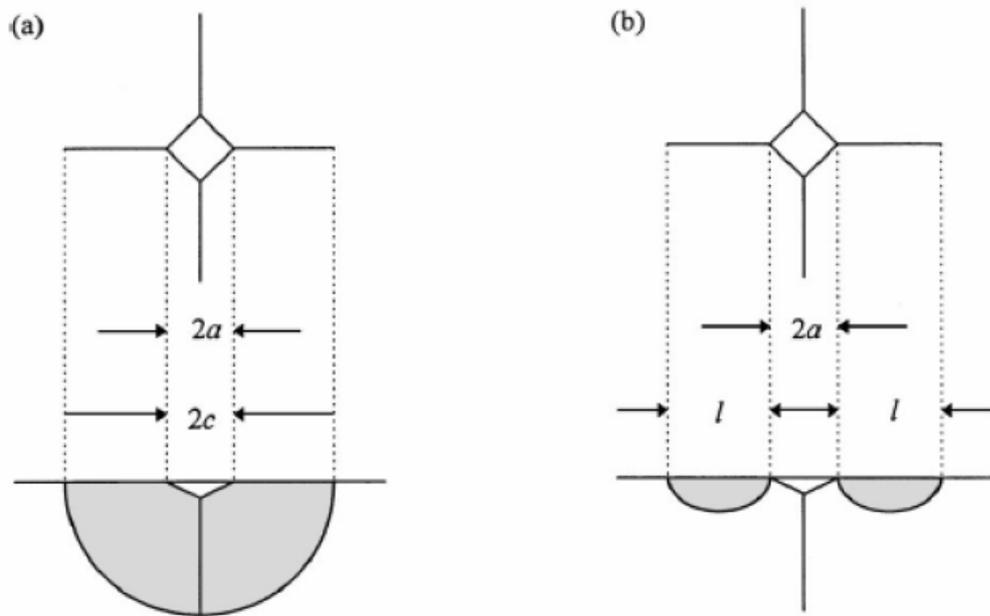
**Figure 1.12 :** Évolution de la ténacité des verres irradiés par des ions hélium, krypton et or [41]

Ici, la ténacité a été calculée par la formule  $P_c = A \frac{K_{Ic}^4}{H^3}$  [42] où  $P_c$  est la charge critique pour laquelle la probabilité de fissuration est de 50%,  $A$  est une constante ( $8,5 \cdot 10^5$ ), et  $H$  est la dureté du verre. L'augmentation de la ténacité du verre irradié à l'or est d'environ 25%.

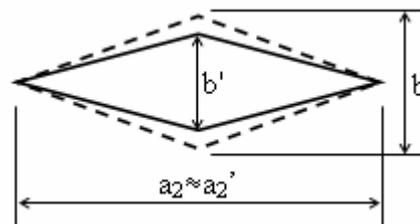
D'autre part, Matzke [32] a également étudié l'évolution sous irradiations de la ténacité du verre R7T7, du verre américain MCC 76-88 et du verre allemand GP 98/12. Ces verres sont dopés au curium (0,5 et 1,5 wt%) et stockés pendant 10 ans. La ténacité a été déterminée à l'aide de l'indentation Vickers sur une surface de verre. Sous l'indentation, il apparaît une empreinte et ensuite les fissures. La fissuration est séparée en deux types: Palmqvist et médian (half-penny crack) (voir la **Figure 1.13**). En mesurant la diagonale de l'empreinte et la longueur des fissures lors du retrait de l'indenteur, Evans et Marshall [43] ont montré que la ténacité vaut :

$$K_{IC} = 0,057 H \sqrt{a} \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \left( \frac{c}{a} \right)^{-3/2}$$

Où  $a$  est la demie longueur de la diagonale (voir la **Figure 1.13**) et  $c$  la longueur de fissure. À noter que la formule ci-dessus est valable dans le cas de fissures de type médian.



**Figure I.13 :** Fissures sous indentation Vickers (a) de type médian (b) de type Palmqvist [44]



**Figure I.14 :** Géométrie de l'empreinte sous l'indentation Knoop

Le rapport  $E/H$  est déterminé en utilisant la technique de l'indentation Knoop (voir **Figure I.14**) développée par Marshall et al [45]. Le rapport  $a_2/b$  de cette indentation est égal à 7,11. Après la décharge, le retrait élastique engendre une diminution de la petite dimension de l'empreinte (de  $b$  à  $b'$ ) alors que la grande dimension  $a_2$  reste presque inchangée. Le rapport  $E/H$  est calculé à l'aide de la formule :  $b'/a_2' = b/a_2 - \alpha(H/E)$  dans laquelle  $\alpha$  est un paramètre dépendant du matériau (pour le verre,  $\alpha = 0.45$ ). W.J. Weber et al. [46] ont comparé le rapport  $E/H$  estimé par l'indentation Knoop avec sa valeur expérimentale ( $H$  mesuré par l'indentation Knoop et  $E$  mesuré par la transmission de l'onde acoustique) sur plusieurs types de verres nucléaires. L'écart reste donc faible ( $< 15\%$ ).

Une augmentation d'environ 100% de la ténacité a été observée par Matzke sur les verres dopés. Une relation linéaire entre la charge appliquée  $P$  et la longueur de la fissure a été également observée. Lorsque la dose augmente, la longueur moyenne des fissures et la probabilité de fissuration diminuent. Par exemple, avec  $P = 19,6\text{N}$ , la longueur de fissure diminue de  $145\ \mu\text{m}$  (dose =  $0\ \alpha/\text{m}^3$ ) à  $120\ \mu\text{m}$  (dose =  $10^{25}\ \alpha/\text{m}^3$ ) et la probabilité de 100% à  $10\pm 5\%$  respectivement. L'origine de l'augmentation de la ténacité dans les verres irradiés n'est pas encore très bien comprise.

En utilisant la même méthode que Matzke, Inagaki [34] a également observé une augmentation de la ténacité d'environ 45% pour une dose de  $2.10^{18}\ \alpha/\text{g}$  puis une stabilisation

au-delà. Il utilise des verres japonais de type borosilicate dopés au plutonium (0,96 wt%) et au curium (3,04 wt%) et stockés pendant 8 ans.

Les verres ont ensuite été recuits à différentes températures comprises entre 573 K à 723 K pendant 48 heures. Après 10 heures et à 673 K, la dureté et le module d'Young reviennent aux valeurs initiales du verre sain mais la ténacité ne revient pas à la valeur initiale. La relaxation de la ténacité est rapide pendant les cinq premières heures du recuit mais évolue lentement ensuite sans atteindre sa valeur initiale.

Inagaki a utilisé le modèle de Marples [33] pour modéliser l'évolution des propriétés mécaniques des verres nucléaires :

$$\frac{dF}{dt} = \nu R(1 - F) - k_{298K} F$$

Où  $F$  est la fraction de volume irradié à un instant donné,  $\nu$  est le volume irradié du verre,  $R$  le débit de dose des désintégrations alpha, et  $k_{298K}$  une constante de relaxation à température ambiante ( $T=298K$ ).

En intégrant cette équation avec la condition initiale  $F=0$  au temps  $t=0$  (l'irradiation démarre au temps  $t=0$ ), on obtient

$$F = \frac{\nu R}{\nu R + k_{298K}} (1 - \exp\{-(\nu R + k_{298K})t\}) \rightarrow \frac{\Delta P}{P_o} = \alpha F = \alpha \frac{\nu R}{\nu R + k_{298K}} (1 - \exp\{-(\nu R + k_{298K})t\})$$

Le rapport  $\Delta P/P_o$  représente l'une des propriétés mécaniques suivantes :  $\Delta H/H_o$ ,  $\Delta E/E_o$ , ou  $\Delta K_{IC}/K_{ICo}$  correspondant à la dureté, au module d'Young et à la ténacité. L'ajustement sur les valeurs expérimentales permet de déterminer les paramètres du modèle. Inagaki a trouvé que les paramètres correspondant à la dureté et au module d'Young sont du même ordre de grandeur. En revanche, des paramètres différents sont nécessaires pour reproduire la courbe de la ténacité.

Un même travail d'ajustement a été fait pour modéliser le recuit des propriétés mécaniques.

Au début du recuit, on a  $F = \frac{\nu R}{\nu R + k_{298K}}$ .

$$\frac{dF}{dt} = \nu R(1 - F) - k_T F \rightarrow F = \frac{\nu R}{\nu R + k_{298K}} \exp\{-(\nu R + k_T)t\} + \frac{\nu R}{\nu R + k_T} (1 - \exp\{-(\nu R + k_T)t\})$$

Le paramètre  $k_T$  traduit l'efficacité du recuit à une température  $T$ .

Ici, la constante de recuit  $k_T$  est prise comme une fonction exponentielle de la température de recuit  $T$  :

$$k_T = k_o \exp(-E_{act}/k_B T)$$

où  $k_o$  est une constante,  $E_{act}$  une énergie d'activation et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Le changement de la constante  $k_T$  avec la température permet de modéliser la variation de l'efficacité des processus de recuit de la ténacité, de la dureté et du module d'Young. L'ajustement sur les courbes expérimentales permet de déterminer les énergies d'activation des différents processus. L'énergie d'activation correspondant à la dureté (0,284 eV) est

proche de celle correspondant au module d'Young (0,288 eV) mais est loin de l'énergie d'activation de la ténacité (0,206 eV).

La ténacité présente donc un comportement particulier comparé à ceux de la dureté et du module d'Young, à la fois sous irradiation, et lors des processus de recuit à haute température.

Afin de comprendre l'évolution du comportement du verre sous irradiation, un critère proposé par Lawn et Marshall a été utilisé [47]. Le rapport entre la dureté et la ténacité représente la fragilité du verre  $B$ :

$$B = \frac{H}{K_{IC}}$$

Sous irradiation, la dureté diminue tandis que la ténacité augmente. Cela signifie que le verre devient moins fragile. Il est possible que la plasticité soit à l'origine de l'évolution de la ténacité sous irradiation.

Ito [48] a montré une relation entre la zone de déformation  $R$  au front de la fissure et la fragilité de Lawn :

$$R = \frac{\pi}{8} \left( \frac{\alpha}{B} \right)^2$$

Ceci explique qu'une déformation plus grande près de la fissure apparaît dans un verre moins fragile, ce qui facilite la relaxation de la contrainte.

Inagaki a expliqué le mécanisme de l'évolution de la ténacité par l'existence de bulles de taille autour de 0,2-0,3  $\mu\text{m}$  générées par l'irradiation [49, 30]. Au cours du recuit, la taille de bulles diminue rapidement au début et plus lentement ensuite. Ce changement est en phase avec l'évolution de la ténacité. Pour appuyer ce point de vue, Bertolotti [50] a trouvé que des bulles de taille inférieures à 10  $\mu\text{m}$  aident à augmenter la résistance du verre à la fracturation. Dans ce cas, la concentration de contrainte au front de la fissure est réduite. Mais cette explication n'est pas cohérente avec les résultats obtenus sur le verre R7T7, notamment l'augmentation de la ténacité sous l'effet d'irradiation externe aux ions lourds qui ne génèrent pas de bulles. À noter que les défauts ponctuels peuvent jouer un rôle important pour faciliter la déformation plastique du verre.

### 3.5 Formation des bulles

Sous irradiation, des bulles de gaz peuvent se former dans le verre. Les bulles jouent un rôle important car elles peuvent modifier le comportement du verre à long terme. L'existence de bulles et leur coalescence pourraient contribuer à l'apparition de fissures internes, modifiant ainsi la durabilité chimique. L'existence de bulles est encore un sujet de discussion car les résultats à ce sujet sont contradictoires.

Le nombre, la taille et la distribution des bulles dépend de la température et du type d'irradiation [51]. La dose pour laquelle des bulles apparaissent est entre  $10^6$  et  $10^7$  Gy pour l'irradiation  $\gamma$ , entre  $10^7$  et  $10^{10}$  Gy pour l'irradiation par des ions et entre  $10^{10}$  et  $10^{13}$  Gy pour l'irradiation par des électrons. Sous irradiation  $\gamma$ , les bulles sont réparties de façon homogène dans le verre et leur taille est uniforme, mais sous irradiation aux électrons, les bulles présentent différentes tailles et leur répartition n'est plus homogène.

Concernant les bulles d'hélium, au cours du stockage, la quantité d'hélium issue de l'irradiation  $\alpha$  est d'environ  $150 \text{ mm}^3/\text{g}$  de verre à 10 000 ans. La question de l'apparition des bulles d'hélium dans le verre nucléaire se pose donc.

En 1994, Evron et al. [52] ont observé des bulles dans le verre implanté par des ions lourds comme le krypton ou le xenon par Microscopie Électronique en Transmission (MET) ou diffusion des rayons X aux petits angles. La taille des bulles est d'environ 18 nm. En utilisant la réaction  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  pour générer l'hélium dans le verre, certains auteurs ont confirmé l'existence des bulles. Des pores sont détectés dans des verres borosilicatés, à haute température ( $>750^\circ$ ) par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) [53], et à plus basse température ( $230^\circ$ ) par MET [30]. Il semble que ces pores correspondent à des bulles d'hélium. L'existence de bulles d'une taille d'environ  $0.2 \mu\text{m}$  de diamètre a été confirmée par Inagaki [49] dans un verre dopé au curium et au plutonium.

Contrairement aux résultats ci-dessus, Evron n'observe aucune bulle dans le verre nucléaire allemand irradié par des ions hélium [52]. De même, dans le verre R7T7 dopé au curium, aucune bulle n'est observée à l'échelle micrométrique [35]. L'existence des bulles d'hélium reste donc matière à discussion.

De Natale et al. [54] ont montré la formation de bulles d'oxygène dans les verres irradiés. Des pores sont détectés par MET dans l'échantillon de verre après irradiation. Ils ont proposé un modèle pour décrire le processus de formation des bulles [55]. Dans un premier temps, les espèces mobiles sont ionisées. Des zones riches en oxygène et pauvres en cations se forment suite à la migration des cations. Des molécules d'oxygène peuvent alors se former dans les zones enrichies en oxygène. D'autre part, les bulles d'oxygène peuvent être générées à l'aide des défauts ponctuels [56]. Il est possible que le regroupement des défauts dans des zones appauvries en alcalins et enrichies en oxygène contribue à la formation de molécules  $\text{O}_2$ .

Récemment, T. Fares, au cours de sa thèse [57], a étudié au MEB la microstructure de verres dopés au curium (dose de  $1.4 \cdot 10^{19} \alpha/\text{g}$ ) et de verres ayant subi des réactions  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  (concentration d'hélium formé égale à  $7 \cdot 10^{19} \text{ He/g}$ ) sans détecter de bulles. Ces expériences permettent de conclure à l'absence de bulles de taille supérieure à 100nm. D'autre part, des expériences de relâchement d'hélium dans les mêmes verres à différentes températures ont pu être modélisées en supposant l'existence d'une seule population d'hélium, ce qui renforce la conclusion de l'absence de bulles.

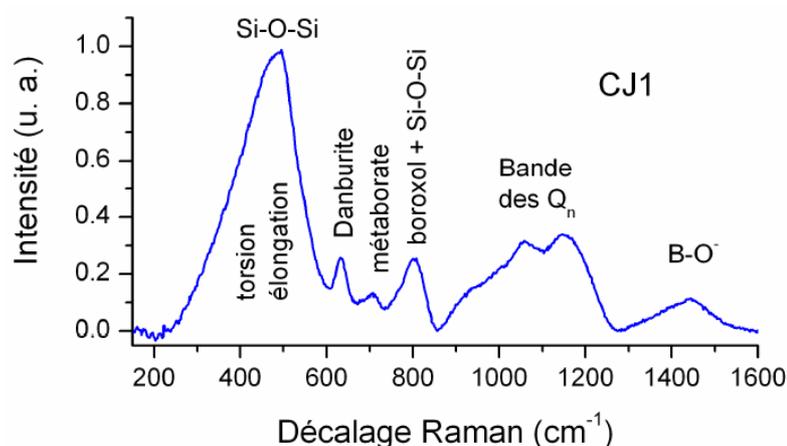
La possibilité de la formation des bulles d'oxygène dépend donc de la diffusion des alcalins. Sous irradiation, la diffusion des alcalins peut modifier la structure du verre. En effet, les alcalins stabilisent le réseau boraté et leur migration peut modifier l'environnement des atomes de bore. Concernant le sodium, sa diffusion peut être davantage accélérée sous irradiation par rapport à celle des autres éléments alcalins. Sous l'effet d'une irradiation externe par des particules chargées, les atomes du sodium migrent en raison de la modification du champ électrique dans lequel ils baignent [58, 59]. Les sodiums peuvent migrer vers la surface ou se déplacer vers le volume selon la charge des particules irradiantes. En utilisant la spectroscopie RBS pour mesurer l'évolution de la concentration des atomes de sodium dans des verres modèles français sous l'effet de l'irradiation par des ions hélium, A. Abbas [60] a trouvé une concentration plus élevée en sodium près de la surface irradiée.

D'autre part, sous l'effet d'une contrainte, l'apparition de pores dans les zones enrichies en alcalins sera facilitée du fait de la faiblesse de l'énergie de cohésion des alcalins avec le reste du réseau. Ces pores subsistent même après la disparition de la contrainte. Cet effet affecte systématiquement la résistance du verre irradié.

## 4 Évolution structurale du verre sous irradiation

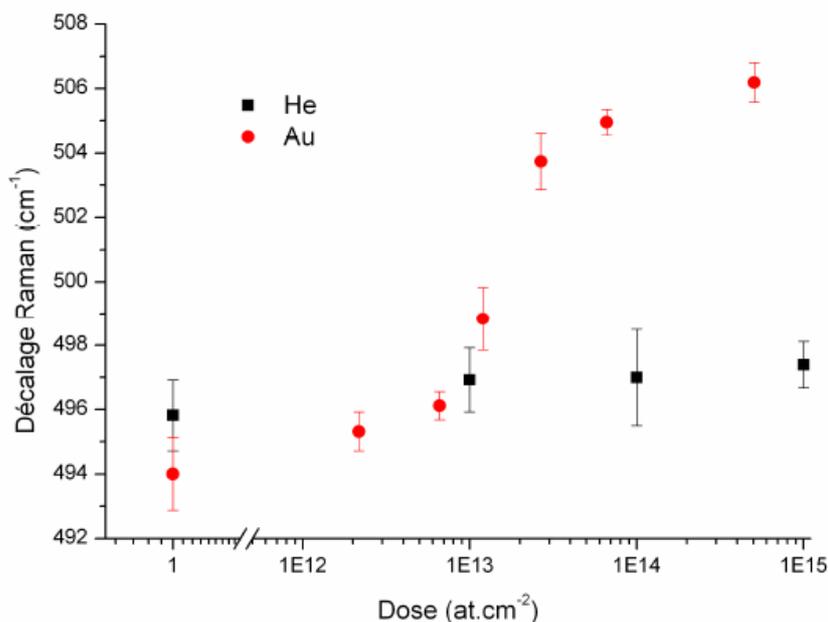
### 4.1 Modification de la structure atomique

Afin de prédire la résistance chimique et mécanique du verre nucléaire à long terme, il est nécessaire de connaître l'évolution structurale à l'échelle atomique sous irradiation. J. de Bonfils [37] a étudié les verres nucléaires simplifiés CJ1, CJ3, CJ7 irradiés extérieurement. En utilisant la spectroscopie Raman, il a pu estimer l'évolution de l'ordre local et à moyenne distance à partir de la mesure de l'angle Si-O-Si moyen, de la forme de la bande des  $Q_n$  autour du silicium, de la concentration en  $BO_3$  libres ( $B-O^-$ ), et de celle des espèces danburite et métaborate du bore. La **Figure I.15** représente les spectres Raman correspondant au verre CJ1 non irradié.



**Figure I.15 :** Spectres Raman du verre CJ1 sain [37]

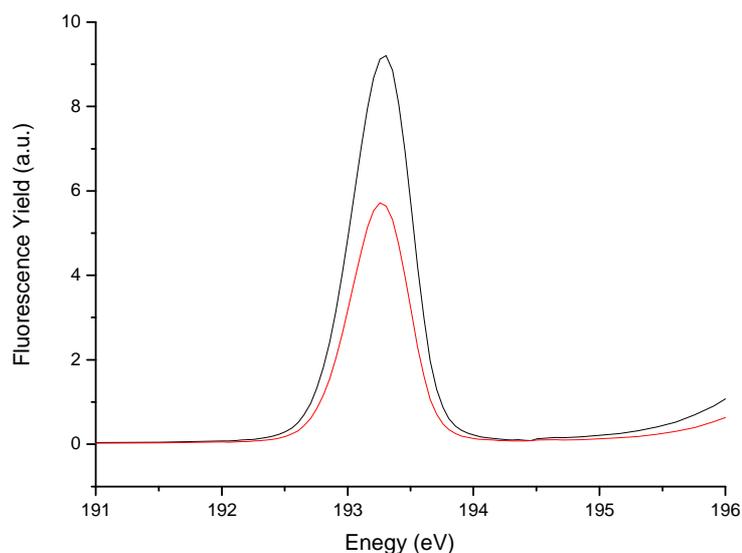
On observe un changement dans la bande des  $Q_n$  (entre  $800\text{cm}^{-1}$  et  $1200\text{cm}^{-1}$ ) de l'environnement autour des atomes de silicium. Sur le verre irradié aux ions Au, une augmentation des  $Q_3$  témoigne de la création d'oxygènes non-pontants, c'est-à-dire de la dépolymérisation du réseau silicaté. D'autre part, un décalage progressif de la bande à  $400\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'angle Si-O-Si est observé après irradiation (**Figure I.16**). Ce décalage qui s'observe aussi dans la silice et certains verres nucléaires simplifiés à 4 ou 6 oxydes après irradiation [61, 60] témoigne d'une diminution de l'angle Si-O-Si entre les tétraèdres de silice. L'amplitude de la diminution de l'angle Si-O-Si après irradiation a été estimée à  $1^\circ$  dans la silice [62], à  $1.5^\circ$  dans le verre CJ3 et à  $2.2^\circ$  dans le verre CJ1 [37]. B. Boizot a expliqué la diminution de l'angle Si-O-Si par une baisse de la taille des anneaux contenant les atomes de silicium. Dans son cas, il s'agissait d'irradiation de verres borosilicatés par des électrons [63]. D'autre part, J. de Bonfils a montré qu'à la fois l'interaction électronique et nucléaire avait une influence sur l'angle Si-O-Si. Dans les verres irradiés par des ions He dont l'interaction électronique est prédominante, un petit décalage a été observé (**Figure I.16**). Ce décalage devient plus important dans le cas d'une irradiation par des ions Au dont les parts d'énergie électronique et nucléaire sont du même ordre de grandeur (voir le **Tableau I.5**). L'effet nucléaire reste prépondérant pour expliquer la modification du pic Si-O-Si.



**Figure I.16** : Évolution de la position de la bande Raman correspondant aux vibrations Si-O-Si dans le verre CJ1 irradié par des ions Au et He en fonction de la dose [37]

G. Bureau, pendant sa thèse [64], a utilisé également la spectroscopie Raman en vue d'étudier l'évolution structurale d'une série de verres dits SBN (à base de  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ) sous irradiation. Dans les verres SBN irradiés par des ions Si multi-énergie, il est observé un décalage de la bande de vibration de l'angle Si-O-Si. Ce décalage est d'autant plus net que le verre est polymérisé, c'est-à-dire contient moins d'oxygènes non-pontants (ONP). La diminution de l'angle Si-O-Si sous irradiation dépend ainsi de la concentration initiale en ONP dans le verre sain. L'augmentation de la concentration ONP engendre une diminution de la concentration initiale en entités  $\text{Q}_4$  remplacés par des entités  $\text{Q}_3$ . Le degré initial de polymérisation joue un rôle important vis-à-vis de l'irradiation.

Concernant le comportement du réseau boraté sous irradiation, un abaissement de la coordinence a été observé par plusieurs auteurs. À partir des spectres Raman, G. Bureau montre une évolution des unités diborate et des  $\text{BO}_3$  libres [64]. Afin de quantifier l'évolution structurale autour du bore, la résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée [41]. La réponse des noyaux  $^{11}\text{B}$  dans le verre CJ3 avant et après irradiation par des ions d'or a montré une modification des concentrations en  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ . La conversion de bore tétra-coordonnés en bore tri-coordonnés est estimée à environ 17%. En utilisant la spectroscopie XANES (**Figure I.17**), G. Bureau a estimé l'évolution de la concentration des entités  $\text{BO}_3$  sous irradiation dans les verres SBN.



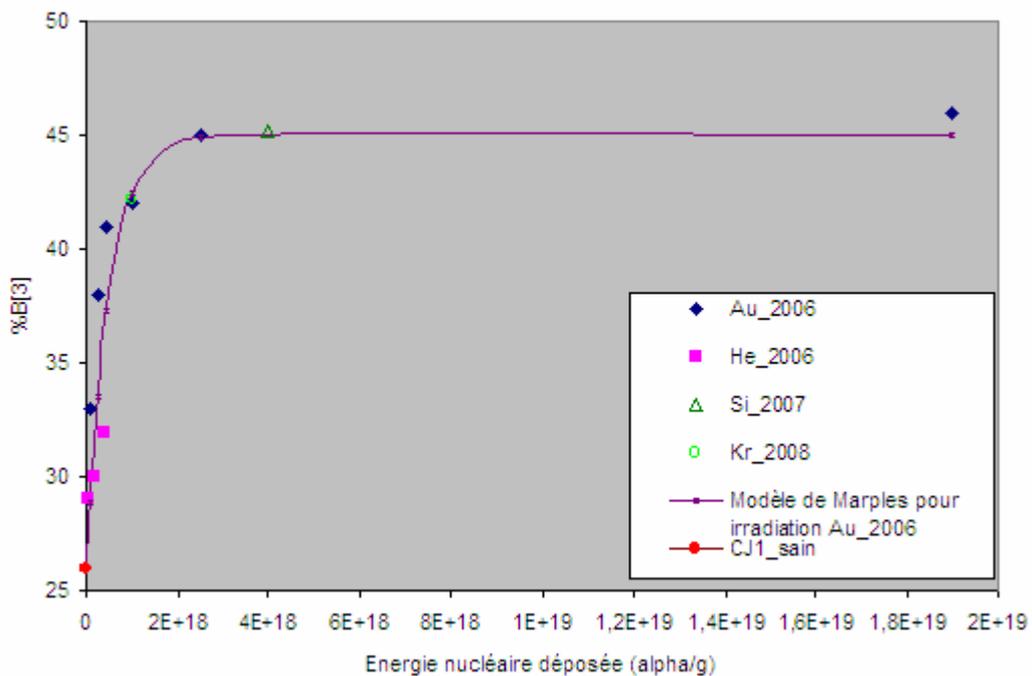
**Figure I.17** : Évolution du spectre XANES au seuil K du bore dans le verre CJ1 (verre sain : rouge, verre irradié : noir) [64]

La diminution de la concentration initiale des entités  $\text{BO}_4$  dépend du pourcentage initial en ONPs et de la coordinence initiale du bore. Si un verre contient moins de ONP et davantage de  $^{14}\text{B}$ , une plus forte décroissance de la coordinence moyenne du bore est observée (CJ1, SBN63, SBN67, voir le **Tableau I.6**). Au contraire, l'irradiation influence plus faiblement le réseau boraté dans les verres pour lesquels la coordinence initiale du bore est déjà faible (SBN12, SBN15). Les verres SBN25, SBN30, et SBN55 se caractérisent par une coordinence du bore intermédiaire. Dans ces verres, l'effet de l'irradiation sur la densité est à mi chemin des deux premiers groupes.

Verre	Composition du verre (% molaire)			% ONP (Yun&Bray)	% $^{11}\text{B}$ (verre sain)	$\Delta\%$ $^{11}\text{B}$ (sous irradiation)
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$			
SBN12	59.66	28.14	12.20	0	63	3
SBN15	57.63	27.13	15.24	0	52	4
SBN25	50.76	23.89	25.35	10	40	8
SBN30	47.33	22.28	30.39	19	43	8
CJ1	67.73	18.04	14.23	1	26	16
SBN67	67,10	17.90	15	2	29	15
SBN63	63.20	16.80	20	8	28	17
SBN55	55.30	14.71	29.99	23	41	7

**Tableau I.6** : Évolution des bores tri-coordonnés après irradiation dans les verres SBN [64]

G. Bureau a également étudié l'influence de l'énergie nucléaire et de l'énergie électronique déposées sur l'évolution de la coordinence du bore. Dans les verres irradiés par des ions lourds (Si, Au, Kr), une augmentation suivie d'une saturation de la teneur en  $^{13}\text{B}$  en fonction de l'énergie nucléaire déposée sont observées (**Figure I.18**). Ce seuil de saturation aux alentours de  $2 \cdot 10^{18}$   $\alpha/\text{g}$  coïncide avec le seuil de saturation mis en évidence pour les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young). En revanche, l'augmentation de la concentration en bore tri-coordonnés n'est pas cohérente avec la dose d'énergie électronique. La dépolymérisation du réseau boraté est donc corrélée à la partie nucléaire de l'énergie déposée par l'irradiation.



**Figure I.18** : Évolution de pourcentage de  $^{13}\text{B}$  en fonction de l'énergie nucléaire déposée [64]

La dépolymérisation du réseau boraté a été confirmée par RMN des noyaux  $^{23}\text{Na}$  dans le verre CJ3. Une diminution de la distance Na-O apparaît, associée à la conversion de sodium compensateur de charge en modificateur de réseau [41]. Cette modification du rôle des sodiums joue un rôle important pour le gonflement du verre irradié car les sodiums sont libérés après irradiation. J. de Bonfils a expliqué que l'effet de composition sur le gonflement des verres CJ1, CJ3 et CJ7 irradié ( $\text{CJ1} > \text{CJ3} > \text{CJ7}$ ) est corrélée à la concentration en modificateurs [37]. Plus la concentration en modificateurs augmente plus le verre gonfle. Cette explication a été confirmée par les résultats expérimentaux de G. Bureau [64]. Une forte dépolymérisation du réseau boraté, associée à un accroissement des conversions compensateur-modificateur, induit un gonflement supérieur (voir le **Tableau I.7**).

Verre	% $^{[3]}\text{B}$ (verre sain)	$\Delta$ % $^{[3]}\text{B}$ (sous irradiation)	Gonflement sous irradiation
CJ1	26	16	$\approx 4\%$
CJ3	47	12	$\approx 2.8\%$
CJ7	49	5	$\approx 1.2\%$

*Tableau I.7 : Corrélation entre la dépolymérisation et le gonflement*

## 4.2 Simulation des effets d'irradiation par simulations de Dynamique Moléculaire

### 4.2.1 Simulation de cascades de déplacement

La simulation de cascades de déplacements est une méthode efficace pour étudier l'influence des chocs balistiques sur un matériau. Cette méthode, qui s'appuie sur la Dynamique Moléculaire classique, est bien adaptée aux échelles de temps et de distance de la décroissance énergétique d'un noyau fils. C'est pourquoi elle a été utilisée largement pour différents types de matériaux, métaux [65, 66, 67], verres [68] ou autres [69, 70].

Lorsqu'une particule irradiante pénètre au cœur du matériau, une partie de son énergie cinétique est transférée aux atomes qu'elle rencontre sur sa trajectoire. La simulation des cascades de déplacements par dynamique moléculaire classique consiste à reproduire ces phénomènes de décroissance énergétique en accélérant dans un premier temps une particule incidente à une vitesse et dans une direction choisies. Cette particule incidente est appelée *Primary Knock-on Atom* (PKA).

Parallèlement à la simulation de la décroissance énergétique du PKA, une légère translation des atomes de la boîte de simulation se produit (car un moment cinétique non nul est introduit au départ) et la boîte de simulation voit sa température augmentée. Afin de corriger le premier effet, des corrections sont apportées aux vitesses des atomes pour annuler les moyennes de toutes les vitesses. Pour éliminer l'onde thermique associée à l'accélération du projectile, certaines techniques ont été développées, comme la modification des forces sur les atomes au bord de la boîte de simulation [71], ou la prise en compte d'une couche atomique autour de la boîte de simulation où la vitesse des atomes est corrigée pour assurer une baisse de température [72].

### 4.2.2 Modification structurale du verre sous l'effet des cascades de déplacement

L'effet de l'accumulation de cascades de déplacements a été simulé dans des verres nucléaires simplifiés par J.-M. Delaye, G. Bureau et al. [73, 74]. En raison de la complexité du verre nucléaire réel, des verres simplifiés à trois oxydes (CJ1 :  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ) ou cinq oxydes ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) ont été utilisés. Des simulations ont également été faites dans des verres de silice.

Les verres ont été fabriqués par la méthode classique de trempe d'un liquide équilibré à haute température, suivie d'une étape de relaxation à température ambiante et à pression nulle. Les potentiels Born-Mayer-Huggins complétés par des termes à trois corps [75] sont utilisés pour

les verres de trois et cinq oxydes et le potentiel BKS [76] est utilisé pour le verre de silice. Dans le cadre de la dynamique moléculaire, les équations du mouvement sont résolues par l'algorithme de Verlet [77].

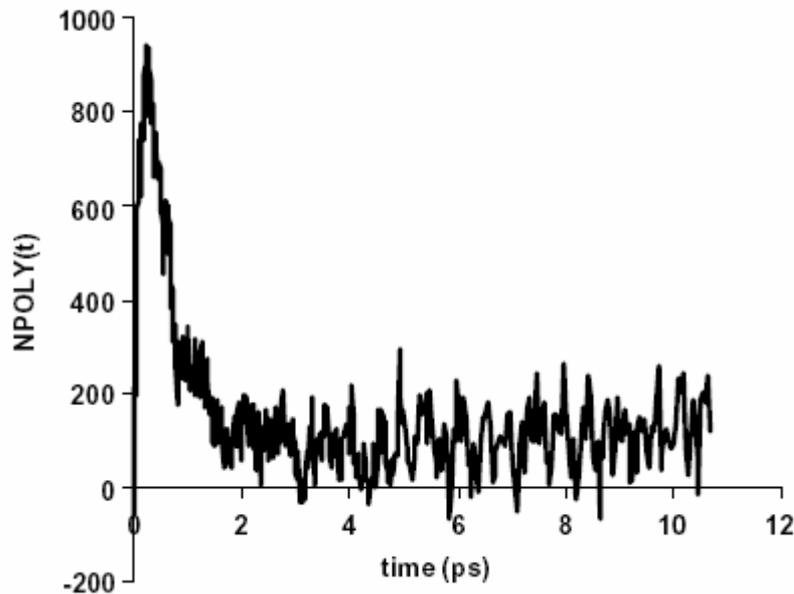
Certains atomes d'uranium, ajoutés dans la structure initiale, ont été accélérés pour simuler l'effet balistique. Au cours de la simulation, la vitesse dans la couche atomique au bord de la boîte est corrigée pour maintenir la température ambiante.

L'effet des cascades de déplacement dépend de la composition du verre. Dans la silice, des entités  $\text{SiO}_5$  ou  $\text{SiO}_6$  se forment et la silice se densifie. Dans les verres multicomposants, on constate que la probabilité de collision est plus faible dans les zones riches en alcalins, et que la majorité des collisions se produit dans les zones présentant un fort degré de polymérisation [78]. Au final, le degré de polymérisation du verre multicomposants diminue et son degré de désordre augmente.

Un indice de dépolymérisation a été défini afin de quantifier le nombre de liaisons brisées entre les formateurs et les atomes oxygène au cours de la simulation :

$$\text{NPOLY}(t) = \sum_{F1..Fn} \text{NC}_i(0) - \text{NC}_i(t)$$

$\text{NC}_i(0)$  et  $\text{NC}_i(t)$  sont respectivement les coordinences d'un atome formateur  $i$  aux instants 0 et  $t$ . Cet indice est positif lorsque le nombre de liaisons chimiques diminue.



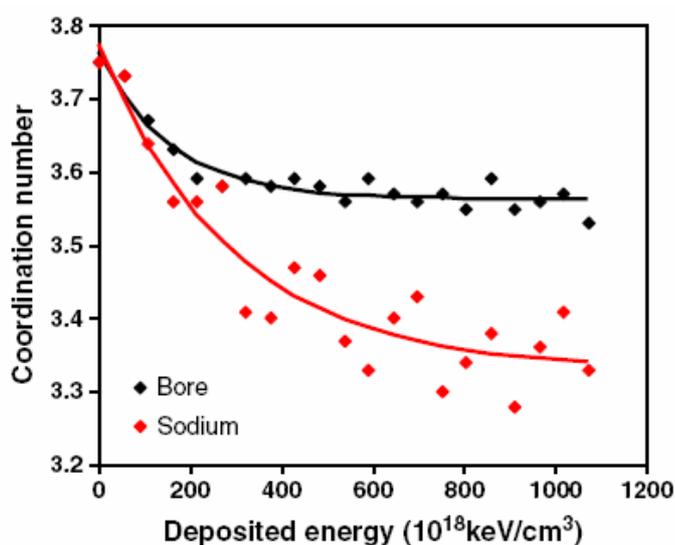
**Figure I.19 :** Variation de l'indice de dépolymérisation au cours d'une cascade de déplacements [79]

Au cours d'une cascade de déplacements, la structure passe par un pic de dépolymérisation. Ensuite le réseau vitreux se restructure, et l'indice de dépolymérisation diminue puis se stabilise dans un nouvel état d'équilibre (**Figure I.19**).

Afin de simuler des doses plus importantes, une série de cascade de déplacements de faibles énergies a été appliquée dans des verres multicomposants. Toutes les cascades de déplacements sont accumulées dans un premier temps. Puis la structure finale et plusieurs structures intermédiaires sont relaxées dans l'ensemble NPT pour déterminer le gonflement en fonction de la dose.

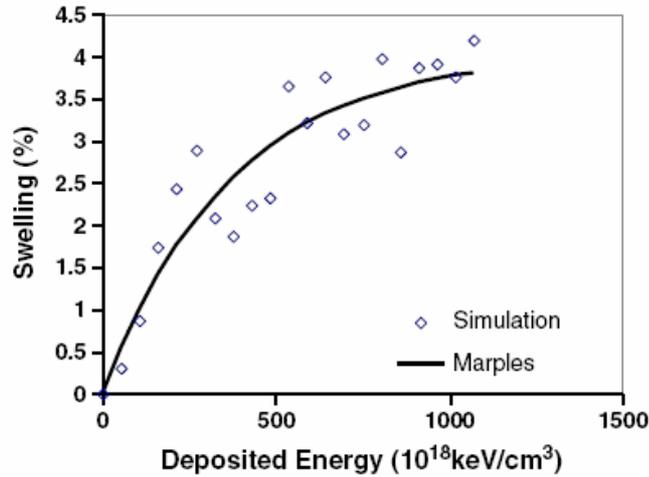
Dans un verre à base de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  sous l'effet d'une série de cascades de déplacements, une décroissance des coordinences moyennes des atomes de bore et d'aluminium est observée. Certains atomes de sodium, compensateurs de charge dans les groupements  $\text{BO}_4$ , sont libérés ce qui conduit à créer des oxygènes non pontants. Parallèlement, la concentration en oxygènes tri-coordonnés diminue [73] (il est à noter que la structure de départ contient une faible proportion d'oxygène tri-coordonnés).

Dans un verre ternaire de type CJ1 soumis à une série de cascades de 600 eV, J.-M. Delaye et al. [80] ont observé une dépolymérisation avec la dose jusqu'à un palier de saturation à  $4.10^{20}$   $\text{keV/cm}^2$  (équivalente à  $2.10^{18}$   $\alpha/\text{g}$ ). Cette dépolymérisation tire son origine de la conversion des bores tétra-coordonnés en bores tri-coordonnés (**Figure I.20**). Des atomes de sodium modificateurs de réseau et des atomes d'oxygène non pontants sont créés. La distance Na-O diminue de 3%, car les atomes de sodium modificateurs sont plus proches des atomes d'oxygène que les atomes de sodium compensateurs de charge.



**Figure I.20 :** Évolution de la coordinence du bore et du sodium en fonction de l'énergie déposée [80] (la coordinence des Na a été décalée pour des raisons de visibilité)

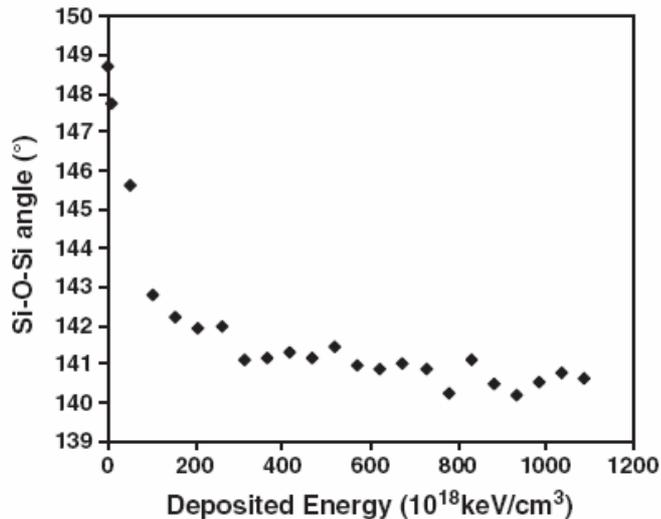
La diminution du degré de polymérisation est corrélée à l'évolution des propriétés macroscopiques (densité, dureté, module d'Young...). Après une série de cascades de 600 eV, un gonflement de 3.3-4% a été observé dans le verre CJ1 (**Figure I.21**). La forme de la courbe est en cohérence avec l'expérience (augmentation puis stabilisation à partir d'une dose de  $2.10^{18}$   $\alpha/\text{g}$ ). La dépolymérisation et la mise en désordre du verre est clairement corrélée à l'évolution des propriétés macroscopiques.



**Figure I.21 :** Le gonflement du verre CJ1 en fonction de l'énergie déposée [80]

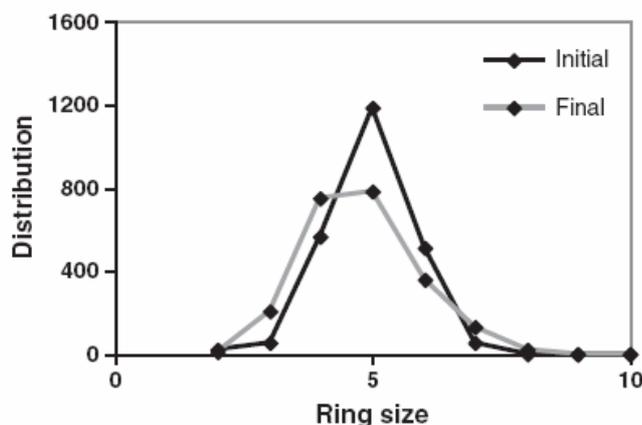
Sous irradiation, le réseau du verre devient plus désordonné. Ce désordre supplémentaire se caractérise par l'élargissement et la diminution du maximum des distributions angulaires ainsi que l'élargissement de la distribution de taille des anneaux.

Une diminution des angles moyens Si-O-Si et Si-O-B est observée dans le verre CJ1 sous l'effet d'une série de cascades jusqu'à une dose de  $10^{21} \text{keV/cm}^3$ . L'angle Si-O-Si diminue d'environ  $6^\circ$  (**Figure I.22**).



**Figure I.22 :** Diminution de l'angle Si-O-Si du verre CJ1 en fonction de l'énergie déposée [80]

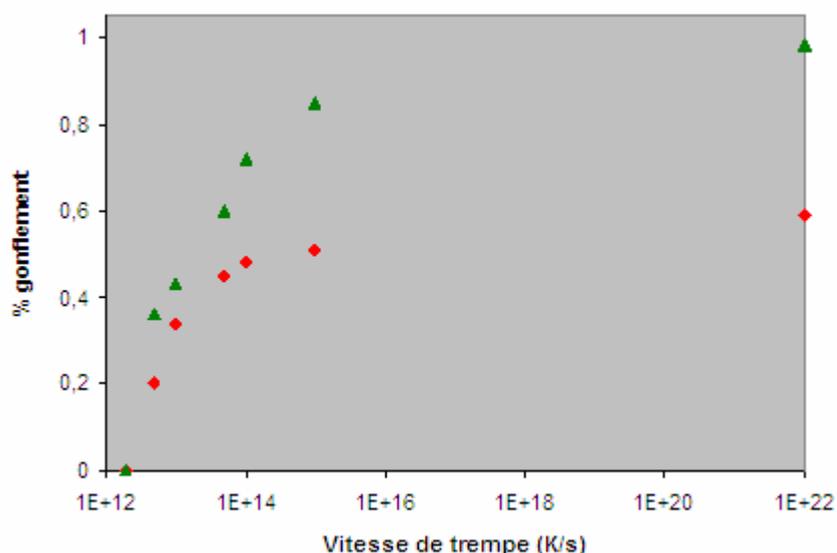
Après la restructuration du réseau de verre, la distribution des tailles d'anneaux évolue. Ce phénomène a été observé dans la silice, le verre CJ1 [80] et le verre de cinq oxydes [73]. Le nombre des anneaux de petite et grande taille augmente tandis que la hauteur centrale de la distribution diminue (**Figure I.23**). Globalement la taille moyenne des anneaux diminue.



*Figure I.23 : Redistribution de taille des anneaux du verre CJ1 après une série de cascades [80]*

#### 4.2.3 Analogie entre l'effet d'irradiation et l'effet de trempe

L'effet balistique est un phénomène analogue à un effet de trempe. Lors d'une cascade de déplacements, la température augmente localement le long de la trajectoire du projectile (la pseudo température mesurant l'agitation locale est ici définie à partir des vitesses des atomes). Après ce pic thermique, les atomes sont refroidis par diffusion thermique avec le reste de l'échantillon. Ce phénomène s'apparente à un effet de trempe locale. Pour comprendre l'analogie entre l'effet de trempe et l'effet d'irradiation, G. Bureau [64] a été comparé la structure du verre CJ1 et CJ7 simulée par des potentiels Born-Mayer-Huggins lorsque la vitesse de trempe varie entre  $2 \cdot 10^{12}$  K/s jusqu'à la trempe instantanée. Lorsque la vitesse de trempe augmente, la densité du verre diminue ce qui traduit un gonflement. Sur la **Figure I.24**, on observe la stabilisation du pourcentage de gonflement entre  $10^{15}$  K/s à la trempe instantanée (placée arbitrairement à  $10^{22}$  K/s).

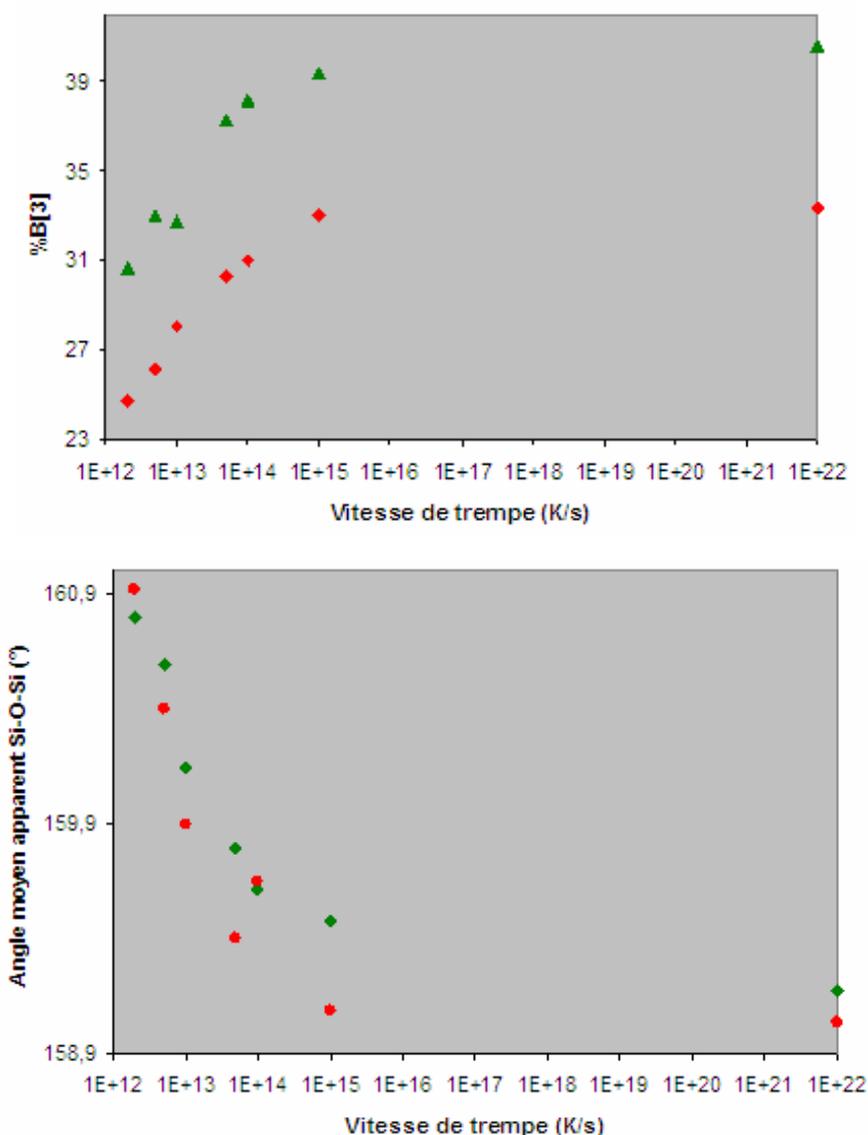


*Figure I.24 : Gonflement du verre CJ1 (rouge) et du verre CJ7 (vert) en fonction de la vitesse de trempe [64]*

Au niveau structural, on a observé également une augmentation du pourcentage de bore tri-coordonnés (**Figure I.25**) et d'oxygène non-pontant en fonction de la vitesse de trempe. La coordinence du Bore baisse dans le verre trempé rapidement. Cela signifie que la concentration des sodiums modificateurs augmente, et donc que la distance Na-O diminue. L'évolution de l'environnement des atomes de bore et de sodium est donc qualitativement similaire à ce qui est observé par accumulation de cascades de déplacements.

Concernant les angles, une diminution des angles Si-O-Si et Si-O-B confirme l'analogie entre les effets balistiques et l'effet de trempe. D'autre part, une modification de la distribution des tailles des anneaux a été observée sur les verres CJ1 et CJ7.

Le **Tableau I.8** présente un bilan de l'analogie entre l'effet d'irradiation et l'effet de trempe dans les verres CJ1 et CJ7. Cette analogie reste qualitative car des écarts quantitatifs non négligeables sont observés.



**Figure I.25 :** Évolution du pourcentage  $^{[3]}B$  et de l'angle Si-O-Si du verre CJ1 (rouge), CJ7 (vert) en fonction de la vitesse de trempe [64]

	Effet de trempe ( $V_{\text{trempe}} = 2.10^{12} \text{ K/s} \rightarrow$ trempe instantanée)	Effet d'irradiation (simulé par des séries de cascades de déplacements)	Verre irradié par des ions Au
Verre CJ1			
Gonflement	0,6 %	3,31 %	2,3 %
Augmentation de % $^{13}\text{B}$	8 %	18 %	17 %
Augmentation de % ONP	2 %	4,4 %	
Diminution de la distance Na-O	0,03 Å	0,07 Å	
Diminution de l'angle Si-O-Si	0,6°	6,1°	2,2°
Diminution de l'angle Si-O-B	0,5°	5,8°	
Verre CJ7			
Gonflement	1 %	2,39 %	0,7 %
Augmentation de % $^{13}\text{B}$	10 %	16 %	5 %
Augmentation de % ONP	1,5 %	3,7 %	
Diminution de la distance Na-O	0,035 Å	0,07 Å	
Diminution de l'angle Si-O-Si	0,5°	6,3°	
Diminution de l'angle Si-O-B	0,5°	6,2°	

**Tableau I.8** : Analogie entre effet de trempe et effet d'irradiation dans les verres CJ1 et CJ7

## 5 Introduction du sujet de thèse

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit l'état des connaissances actuelles sur le verre nucléaire et son comportement sous irradiation. Sous irradiation, le verre nucléaire présente une évolution de la densité et des propriétés mécaniques (dureté, module d'Young, ténacité). En comparant l'influence des interactions nucléaires et électroniques sur ces propriétés, il apparaît que l'effet balistique est prédominant pour expliquer l'évolution des propriétés macroscopiques sous l'irradiation.

D'autre part, une dépolymérisation du réseau vitreux est observée dans la structure du verre irradié. Concernant le réseau borosilicaté, une augmentation du pourcentage de bores tri-coordonnés ainsi que de la concentration en oxygène non-pontant permet de transformer des sodiums compensateurs en modificateurs. La structure du verre devient plus désordonnée en raison de l'élargissement des distributions des angles Si-O-Si, Si-O-B et de celle de la taille des anneaux.

Au cours du stockage, les colis des verres doivent rester stables à la fois sous l'effet du milieu environnant ainsi que sous l'effet des auto-irradiations. La ténacité, c'est-à-dire la résistance à la fracturation, est une propriété importante car c'est elle qui va définir pour les fissures débouchantes, la surface d'interaction et donc d'échange entre le milieu environnant et le colis de verre. À l'échelle microscopique, le verre n'est pas vraiment un matériau homogène et il contient une alternance de régions de faible et de forte résistance. Par conséquent, la formation de fissures dans le corps du verre sera modulée par les processus atomistiques eux-mêmes dépendant de la structure locale. Comme l'irradiation provoque un réarrangement des environnements locaux des atomes, un effet sur le comportement à la fracturation est attendu.

Donc, l'objectif de ma thèse est de comparer, pour mieux les comprendre, les mécanismes de fracturation dans les verres sains et irradiés. Une importance particulière sera apportée aux mécanismes de germination et de croissance des cavités, qui sont comme nous le verrons au chapitre suivant, à la base des processus de fracturation dans les verres. Pour cela, nous nous proposons d'utiliser la simulation par la méthode de Dynamique Moléculaire classique pour identifier les corrélations entre les processus atomiques de fracturation et le comportement macroscopique.

Récemment, l'Autorité de Sureté Nucléaire a autorisé, dans le cadre de la spécification 300AQ60, des teneurs en radioéléments pouvant représenter jusqu'à  $10^{19}$  désintégrations  $\alpha/g$ . Pour porter cette limite à des teneurs supérieures, il est nécessaire de s'assurer du bon comportement tant mécanique que structural des verres de confinement sous l'effet d'une augmentation des flux irradiants, ce qui nécessite une meilleure compréhension des effets aux échelles à la fois macroscopiques et microscopiques. Ce travail participe à cette démarche de validation du comportement du colis de verre à des doses supérieures.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, le bilan des connaissances de base de la mécanique de la rupture et de l'endommagement ainsi que des résultats d'études récentes sur la fracturation du verre à l'échelle microscopique sera présenté. Le troisième chapitre concerne le travail d'ajustement des potentiels qui a été fait pour reproduire au mieux les propriétés structurales et mécaniques des verres nucléaires simplifiés à base de  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  et  $Na_2O$ . En utilisant ces potentiels, la simulation de la fracturation des verres sodo-borosilicatés sains et irradiés par la Dynamique Moléculaire a été conduite. Le quatrième chapitre abordera la démarche de simulation, les méthodes et les résultats d'analyse phénoménologique d'un

processus de fracturation, c'est-à-dire ce qui permet de caractériser la fracturation dans un verre. L'influence de l'effet d'irradiation sur la fracturation sera le sujet de discussion du cinquième chapitre. Enfin nous présenterons dans le dernier chapitre les premiers résultats d'une démarche de mise en place d'une méthode multi-échelles (couplage entre la méthode des Eléments Finis et la Dynamique Moléculaire) pour les matériaux amorphes.

Afin de valider les résultats de la simulation, des expériences de fracturation de verres identiques à ceux modélisés ont été réalisées au SPCSI (CEA Saclay) et sur le site d'Atalante (CEA Marcoule). L'objectif de ces expériences est de caractériser les propriétés de fracturation des verres en termes de coefficient de rugosité et de ténacité. Ces expériences seront présentées dans les annexes de ce manuscrit. La comparaison entre la simulation et l'expérience nous permettra d'estimer la validité des résultats obtenus et de proposer une approche globale de la fracturation des verres nucléaires simplifiés.

## 6 Références

---

- [1] L. Patarin, Le cycle du combustible nucléaire, EDP Sciences, 2002.
- [2] S. Gin, Les déchets nucléaires : Quel avenir, DUNOD, 2006.
- [3] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [4] W.H. Zachariasen, Journal of American Chemical Society 54 (1932) 3841.
- [5] J.-P. Mercier, W. Kurz, G. Zambelli, Introduction à la science des matériaux, PPUR presses polytechniques, 1999.
- [6] G.N. Greaves, Journal of Non-Crystalline Solids 71 (1985) 203.
- [7] P.H. Gaskell, M.C. Eckerley, A.C. Barnes, P. Chieux, Nature 250 (1991) 675.
- [8] M.C. Abramo, C. Caccamo, G. Pizzimenti, Journal of Chemical Physics 96 (1992) 9083.
- [9] C. Huang, A.N. Cormack, Journal of Chemical Physics 95 (1991) 3634.
- [10] W. Smith, G.N. Greaves, M.J. Gillan, Journal of Non-Crystalline Solids 192-193 (1995) 267.
- [11] B. Vessal, G.N. Greaves, P.T. Marten, A.V. Chadwick, R. Mole, S. Houde-Walter, Nature 356 (1992) 504.
- [12] M. Puyou, F. Fcaud, S. Senant, Rapport technique RT/DRRV/97-06, 1997.
- [13] N. Jacquet-Francillon, CEA rapport interne R-5656, 1994.
- [14] J. Krogh-Moe, Physics and Chemistry of Glasses 1 (1960) 26.
- [15] Y.H. Yun, P.J. Bray, Journal of Non-Crystalline Solids 27 (1978) 363.
- [16] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, Journal of Non-Crystalline Solids 58 (1983) 1.

- [17] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, *Physics and Chemistry of Glasses* 31 (1990) 30.
- [18] D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2528.
- [19] M.S. Shim, M.J. Kang, M.S. Kim, S.R. Koo, S.K. Oh, S.J. Chung, H.T. Kim, D.J. Cha, *Journal of Korean Physical Society* 24 (1991) 426.
- [20] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, H. Doweidar, I.A. Gohar, *Physics and Chemistry of Glasses* 34 (1993) 52.
- [21] L.-S. Du, J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 3508.
- [22] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, G. Calas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 141 (1998) 580.
- [23] W. Primak, *Physical Review* 110 (1958) 1240.
- [24] W. Primak, R. Kampwirth, *Journal of Applied Physics* 39 (1968) 5651.
- [25] N.A. El-Alaily, R.M. Mohamed, *Materials Science and Engineering B98* (2003) 193.
- [26] J.E. Shelby, *Journal of Applied Physics* 51 (1980) 2561.
- [27] C.L. Allred, *Effect of radiation on silicon and borosilicate glass*, Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 2003.
- [28] J.C. Dran, *Solid State Phenomena* 30-31 (1992) 367.
- [29] W.J. Weber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 32 (1988) 471.
- [30] S. Sato, H. Furuya, T. Kozaka, Y. Inagaki, T. Tamai, *Journal of Nuclear Materials* 152 (1988) 265.
- [31] S. Peugeot, J.N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, J.M. Bart, *Journal of Nuclear Materials* 354 (2006) 1.
- [32] H. Matzke, *Alpha self-irradiation of waste glasses : state of the knowledge*, in: CEA/Varlhô Summer Session Proceedings on Glass: Scientific Research for High Performance Containment, Méjannes-Le-Clap (1997), p.149.
- [33] J.A.C. Marples, *Nuclear Instruments and Methods*, In *Physical Research B* 32 (1988) 480.
- [34] Y. Inagaki, H. Furuya, Y. Ono, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, S. Muraoka, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 294 (1993) 191.
- [35] S. Peugeot, C. Jégou, V. Broudic, D. Roudil, X. Deschanel, J.M. Bart, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 824 (2004) 315.
- [36] N. Godon et al, RT/DTCD/2004/06, 2004.
- [37] J. de Bonfils, *Effets d'irradiation sur la structure de verres borosilicates – Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires*, PhD thesis, Université Lyon 1, 2007.

- 
- [38] W.J. Weber, Hj. Matzke, European Applied Research Report 7 (1987) 1221.
- [39] S. Peugeot, P-Y. Noel, J.L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, J. Ducros, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 246 (2006) 379.
- [40] J. de Bonfils, S. Peugeot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noel, A. Chenet, B. Champagnon, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 388.
- [41] S. Peugeot, JM. Delaye, D. Ghaleb, X. Deschanel, Note technique DTCD/SECM/2005/15, 2005.
- [42] J.T. Hagan, Journal of Materials Science 14 (1979) 2975.
- [43] D.B. Marshall, A.G. Evans, Journal of American Ceramic Society 64 (1981) C-182.
- [44] A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs et revêtus : dureté, ténacité et adhérence, PhD thesis, Université de Lille, 2003.
- [45] D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans, Journal of the American Ceramic Society 65 (1982) C-175.
- [46] W.J. Weber, Hj. Matzke, J.L. Routbort, Journal of Materials Science 19 (1984) 2533.
- [47] B. R. Lawn, D.B. Marshall, Journal of the American Ceramic Society 62 (1979) 347.
- [48] S. Ito, Journal of the Ceramic Society of Japan 112 (2004) 477
- [49] Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, S. Muraoka, Materials Research Society Symposium Proceedings 275 (1992) 199.
- [50] R.L. Bertolotti, R.M. Fulrath, Journal of the American Ceramic Society 50 (1967) 558.
- [51] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angeli, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M. Delaye, D.L. Griscom, L.W. Hobbs, A. Navrotsky, D.L. Price, A. M. Stoneham, M.C. Weinberg, Journal of Materials Research 12 (1997) 1946.
- [52] R. Evron, Y. Cohen, O. Regev, Y. Eyal, Hj. Matzke, K. Tinschert, Proceedings Meeting Nuclear Society Israel 18 (1994) VIII-2
- [53] G. Malow, H. Andersen, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Ed. G. J. Mc Carthy, 1 (1979) 109.
- [54] J.F. De Natale, D.G. Howitt, G. W. Arnold, Radiation Effect 98 (1986) 63-70
- [55] D.G. Howitt, H.W. Chan, J.F. De Natale, J.F. Heuer, Journal of the American Ceramic Society 74 (1991) 1145.
- [56] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, G. Calas, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 141 (1998) 580.
- [57] T. Fares, Comportement de l'hélium dans les verres nucléaires de type R7T7, PhD thesis, Université Montpellier II, 2011.
- [58] G.W. Arnold, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 1 (1984).
- [59] P. Mazzoldi, A. Miotello, Radiation Effect 98 (1986) 205.

- 
- [60] A. Abbas, Contribution à l'étude des effets de l'irradiation  $\alpha$  sur les verres nucléaires, PhD thesis, Université Paris VII, 2001.
- [61] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, G. Petite, *Journal of Non-Crystalline Solids* 325 (2003) 22.
- [62] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, C. Willaime, *Physics and Chemistry of Minerals* 26 (1999) 304.
- [63] B. Boizot, G. Petite, B. Reynard, G. Calas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 243 (1999) 268.
- [64] G. Bureau, Compréhension structurale des effets d'auto-irradiation  $\alpha$  dans les verres : couplage entre études spectroscopiques et modélisation atomistique, PhD thesis, Université Paris VI, 2008.
- [65] D.A. Terentyev, L. Malerba, R. Chakarova, K. Nordlund, P. Olsson, M. Rieth and J. Wallenius, *Journal of Nuclear Materials* 349 (2006) 119.
- [66] D. J. Bacon, T. Diaz de la Rubia, *Journal of Nuclear Materials* 216 (1994) 275.
- [67] T. Diaz de la Rubia and W.J. Phythian, *Journal of Nuclear Materials* 191-194 (1992) 108.
- [68] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *Journal of Nuclear Materials* 244 (1997) 22.
- [69] F. Gao, W. J. Weber, *Physical Review B* 63 (2000) 054101.
- [70] J.A. Purton, N. L. Allan, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 2923.
- [71] W. E. King, R. Benerek, *Journal of Nuclear Materials* 117 (1983) 26.
- [72] J. Laakkonen, R.M. Nieminen, *Physical Review B* 41 (1990) 3978.
- [73] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 10.
- [74] G. Bureau, J.M. Delaye, S. Peugeot, G. Calas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2707.
- [75] J.-M. Delaye, V. Louis-Achille, D. Ghaleb, *Journal of Non-Crystalline Solids* 210 (1997) 232.
- [76] B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Physical Review Letters* 64 (1990) 1955.
- [77] L. Verlet, *Physical Review* 159 (1967) 98.
- [78] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 135 (1998) 201.
- [79] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003) 106.
- [80] J.M. Delaye, S. Peugeot, G. Bureau, G. Calas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2763.



## Chapitre III

### La rupture du verre



Depuis plusieurs années, on considère que le verre est un matériau fragile, c'est-à-dire qu'il se fracture sans déformation plastique préalable. Cette vision est réductrice, et de récentes études ont montré localement l'existence d'une zone plastique notable de quelques dizaines de nanomètres autour de la fissure dans un verre [1]. La fissure se propage par la nucléation, l'élargissement et la coalescence des nanocavités créées par les déformations plastiques [2].

Dans ce chapitre, nous résumerons tout d'abord la théorie de la mécanique linéaire de la rupture puis les modèles de coalescence dans les matériaux plastiques poreux. Finalement, les résultats d'expériences et de simulations sur la fracturation du verre à l'échelle nanométrique seront présentés.

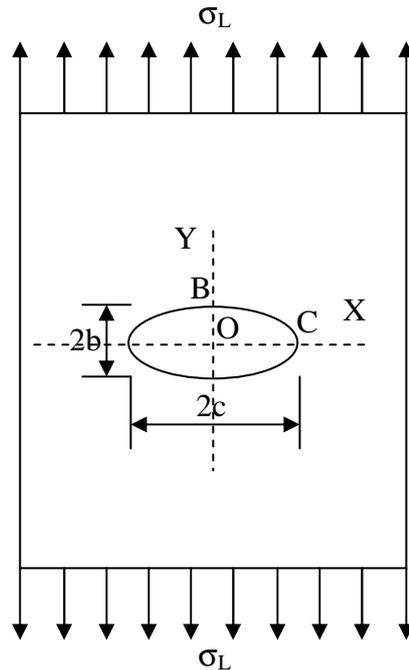
## 1 Mécanique linéaire de la rupture

La mécanique de la rupture est une théorie fondée sur l'étude du comportement mécanique d'un matériau fissuré macroscopiquement. En utilisant l'approche locale (le facteur d'intensité des contraintes) ou globale (énergétique), cette théorie permet de quantifier les critères de propagation d'une macro-fissure.

### 1.1 Concentration des contraintes autour de la fissure

Inglis [3] a étudié une plaque infinie dont le comportement est élastique linéaire isotrope percée par un défaut elliptique. La surface du défaut est libre de contrainte. L'équation d'une ellipse est  $x^2/c^2 + y^2/b^2 = 1$  (voir **Figure II.1**) où  $(c, b)$  désignent les grands axes de l'ellipse. Sous une contrainte uniforme de traction  $\sigma_L$  à l'infini dans la direction Y, le champ de contrainte solution des équations de l'élasticité linéaire n'est plus uniforme. La valeur maximale de la contrainte se situe au point C correspondant au rayon de courbure  $\rho_C = b^2/c$  :

$$\sigma_{yy}(c,0) = \sigma_L \left( 1 + \frac{2c}{b} \right) = \sigma_L \left( 1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho_C}} \right)$$



**Figure II.1** : Plaque contenant un défaut elliptique, semi-axes  $b, c$ , sous une contrainte de traction uniforme  $\sigma_L$ .

Si le défaut est de forme circulaire ( $b = c$ ), la contrainte locale de traction est 3 fois plus grande que la contrainte appliquée à l’infini.

Dans le cas où  $b \ll c$ , cette équation devient :

$$\frac{\sigma_{yy}(c,0)}{\sigma_L} = \frac{2c}{b} = 2\sqrt{\rho_c}$$

On appelle ce ratio le facteur de concentration de contrainte. À noter que, dans cette approche, la concentration des contraintes dépend seulement de la forme géométrique du défaut mais ne dépend pas de sa taille. C’est une des limites de cette théorie. Elle ne peut donc pas expliquer pourquoi la propagation des fissures autour d’un grand défaut est plus facile qu’ autour d’un petit défaut. Le développement de la théorie de Griffith a permis de corriger ces problèmes.

### 1.2 Approche énergétique de Griffith

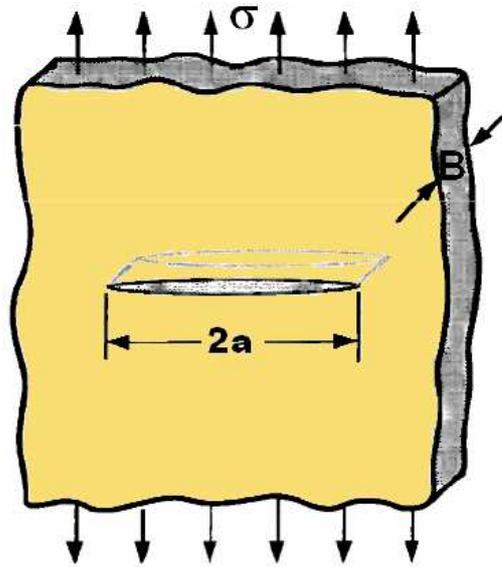
L’idée de Griffith [4] est de considérer le bilan énergétique d’un solide en cours de fracturation. Considérons un corps élastique sans défaut soumis à une contrainte  $\sigma$  et à une déformation  $\epsilon$ . L’énergie élastique par unité de volume s’écrit :

$$U^* = \int \sigma.d\epsilon$$

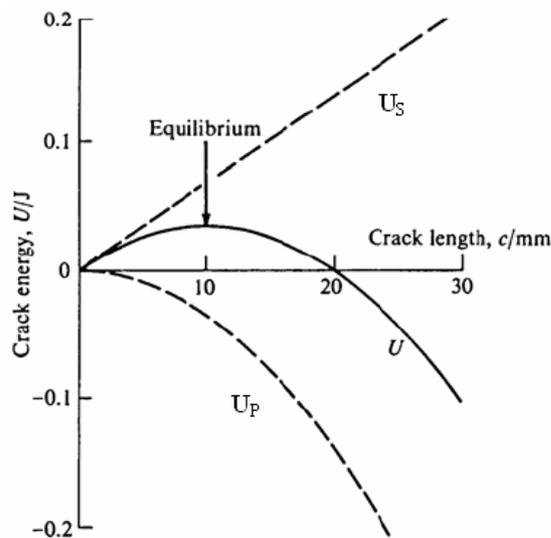
Pour un corps homogène, une contrainte et une déformation homogènes, et si le comportement du matériau est élastique linéaire ( $\sigma=E\epsilon$ ), on obtient pour l’ordre de grandeur de l’énergie élastique :

$$U^* = \frac{E\varepsilon^2}{2} = \frac{\sigma^2}{2E}$$

En présence d'un défaut allongé, comme cela a été montré par Inglis, la contrainte n'est plus homogène, et se relâche autour du défaut pour se concentrer à sa pointe. Si le défaut se caractérise par une longueur  $2a$  (**Figure II.2**), Griffith a fait l'hypothèse que le volume dans lequel la contrainte se relâche est proportionnel à la surface  $2\pi a^2$  [5]. Cette surface correspond à un ellipsoïde de demi axe  $a$  dans la direction de la fissure et  $2a$  dans la direction perpendiculaire à la fissure. L'hypothèse de Griffith consiste à dire que lors de la propagation de la fissure, l'énergie élastique stockée dans le volume  $2\pi a^2 \cdot B$  avec  $B$  l'épaisseur de la plaque, est relâchée. Cette énergie est utilisée pour la formation des nouvelles surfaces de fracture.



**Figure II.2** Plaque fissurée de l'approche de Griffith



**Figure II.3** Évolution des énergies en fonction de la longueur d'une fissure dans un verre

L'énergie élastique stockée, dans le cas d'un matériau isotrope linéaire caractérisé par un module d'Young  $E$ , et soumis à une contrainte externe  $\sigma$  vaut :

$$U_E = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} \times 2\pi a^2 B = \frac{\pi a^2 B \sigma^2}{E}$$

L'énergie élastique stockée est dépendante de la longueur de la fissure.

Si une force externe est appliquée au système, l'énergie potentielle du système  $U_P$  devient la somme de l'énergie élastique  $U_E$  et de l'énergie associée au travail des forces externes  $U_{ext}$ :

$$U_P = U_E + U_{ext}$$

avec  $U_{ext} = \int_S f u dS$  où  $f$  est la force externe sur la surface  $S$ , et  $u$  le déplacement.

D'autre part, la présence d'une fissure entraîne l'apparition de surfaces supplémentaires qui stockent une certaine énergie. L'énergie surfacique  $U_S$  est calculée à partir de l'énergie par unité de surface  $\gamma$  et de la longueur de la fissure  $2a$ . Elle est proportionnelle à:

$$U_S = 4a\gamma B$$

Les deux surfaces de la fissure sont prises en compte pour le calcul de l'énergie de surface.

Lorsque la fissure s'agrandit, les deux termes énergétiques évoluent différemment en fonction de sa longueur comme le montre la **Figure II.3**. L'énergie de surface constitue un frein à la propagation de la fissure, alors que le relâchement de l'énergie élastique stockée est un moteur de propagation de la fissure.

Pour un matériau contenant une fissure de longueur  $a$ , l'énergie totale  $U$  est la somme de l'énergie surfacique  $U_S$  (positive) et de l'énergie potentielle  $U_P$  (négative) :  $U = U_S + U_P$

La fissure devient instable dès que la propagation entraîne une diminution de l'énergie totale, c'est-à-dire quand  $dU/da < 0$ . Il existe donc une longueur critique de la fissure au-delà de laquelle la propagation devient instable sous l'effet de la contrainte appliquée (voir la **Figure II.3**). La longueur de la fissure correspondant à cet équilibre est appelée la longueur critique  $a_C$ . En dessous de cette valeur il n'y a pas propagation et le matériau fissuré reste stable.

Par ces considérations énergétiques, Griffith a introduit une dépendance entre la stabilité du matériau, la contrainte appliquée et la taille des fissures, ce qui reproduit ce qui est observé expérimentalement.

### 1.3 Taux de restitution d'énergie

Le critère de Griffith peut aussi s'exprimer à l'aide d'un taux critique de restitution de l'énergie. Le taux de restitution d'énergie est défini comme la variation d'énergie potentielle lorsque la fissure s'allonge d'une longueur  $da$  correspondant à la surface  $dA$  ( $dA=2Bda$ ).

$$G = - \frac{\partial U_P}{\partial A}$$

Dès que ce taux de restitution de l'énergie est supérieur à l'énergie nécessaire pour créer des surfaces, la fissure peut se propager de manière catastrophique. Selon le paragraphe précédent, le paramètre  $G$  vaut :

$$G = \frac{\pi\sigma^2 a}{E}$$

D'autre part,  $G = -\frac{\partial U_P}{\partial A} = \frac{\partial U_S}{\partial A} = 2\gamma$ . Il y a donc une relation entre la contrainte critique  $\sigma_f$  pour laquelle la fracture se propage de façon catastrophique dans un matériau fragile et la longueur de la fissure :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}}$$

Dans le cas d'un matériau ductile, la formule ci-dessus n'est plus valable car il faut prendre en compte l'énergie plastique dissipée au front de la fissure durant sa propagation. La formule de calcul de la contrainte critique devient :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E(\gamma + \gamma_P)}{\pi a}}$$

Où  $\gamma_P$  est l'énergie plastique consommée par unité de surface.

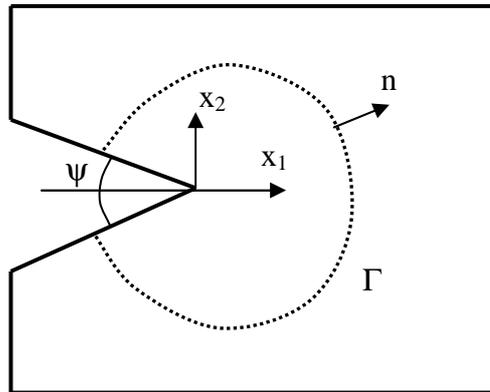
Proposé par Irwin [6], le taux de restitution d'énergie est utilisé à la fois comme un critère de la rupture fragile ou ductile. Le taux critique de restitution de l'énergie  $G_C$  est un paramètre important pour quantifier la résistance à la rupture du matériau. Afin de calculer le taux de restitution de l'énergie, on trace l'évolution de l'énergie potentielle lorsque la fissure se propage. Le taux de restitution de l'énergie s'obtient en quantifiant le rapport  $\Delta U_P / \Delta a$ .

### 1.3.1 Méthode d'intégrale de contour

La méthode d'intégrale de contour (la méthode de l'intégrale  $J$ ) qui a été développée entre autres par Rice [7] permet de calculer le taux de restitution d'énergie au cours de la fracturation. L'intégrale de contour  $J$  est définie sous la forme ci-dessous :

$$J = \int_{\Gamma} \left( U_e n_1 - \sigma_{ij} n_j \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \right) ds$$

Afin de calculer l'intégrale  $J$ , on choisit un contour  $\Gamma$  qui entoure la pointe de la fissure.  $U_e$  est la densité d'énergie de déformation élastique,  $U_e = \int_0^\varepsilon \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$ ,  $u$  est le vecteur déplacement sur un point du contour, et  $n$  est le vecteur normal au contour.



**Figure II.4** Intégrale de contour

Pour un matériau élastique (linéaire ou non), on peut montrer que l'intégrale  $J$  est indépendante du contour choisi à la condition que les lèvres de la fissure soient libres de contraintes (**Figure II.4**). D'autre part, elle est équivalente au taux de relâchement de l'énergie de déformation, donc :

$$J = G = -\frac{\partial U_P}{\partial a}$$

Dans les calculs numériques par la méthode des Eléments Finis, on définit le contour d'intégration comme un ensemble de nœuds du maillage. Pour un contour donné, on calcule la valeur de l'intégrale  $J$  sur les éléments intérieurs et extérieurs au contour. Les deux valeurs doivent être proches de la valeur calculée sur les nœuds du contour d'intégration. Contrairement à la théorie, la précision du calcul numérique dépend du choix du contour en raison de la discrétisation des grandeurs sur un maillage. Il est nécessaire de choisir un contour éloigné de la pointe de fissure pour obtenir un meilleur résultat [8]. De Lorenzi a utilisé l'intégrale de contour afin d'obtenir une meilleure précision et un résultat indépendant du maillage [9].

La théorie n'est valide qu'à la condition que les contraintes soient nulles sur les surfaces de l'encoche. À cette condition, l'intégrale est indépendante du contour choisi [7].

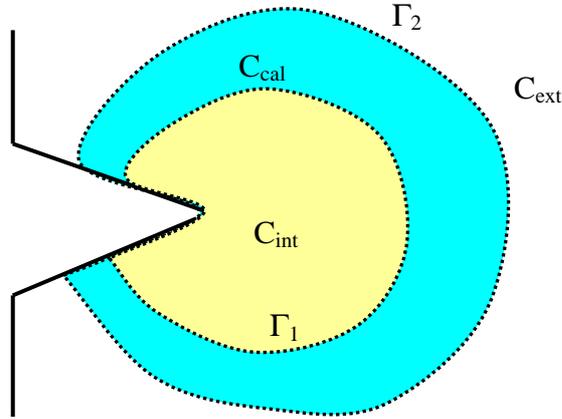
### 1.3.2 Méthode $G\theta$

Le principe de la méthode  $G\theta$  repose sur la dérivation de l'énergie potentielle  $U_P$  par rapport à un domaine sur lequel a été projetée l'avancée de la fissure [10]. Supposons une avancée virtuelle de la fissure. Afin de représenter la cinétique virtuelle du mouvement, un champ de déplacement  $\theta$  est introduit. Les propriétés de ce champ sont les suivantes:

- la direction de  $\theta$  est parallèle au plan de la fissure et est normale au front de la fissure
- $\theta$  est constant dans la zone entourant la pointe de la fissure c'est-à-dire  $C_{int}$
- $\theta$  devient nul à grande distance

Pour satisfaire les conditions ci-dessus, on détermine 3 zones  $C_{int}$ ,  $C_{cal}$  et  $C_{ext}$  limitées par 2 contours  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  (voir la **Figure II.5**).  $\theta$  est égale à 1 dans la zone intérieure  $C_{int}$ , à 0 dans la

zone extérieure  $C_{ext}$  et  $\theta$  varie continûment de 1 à 0 dans la couronne  $C_{cal}$  [8]. La couronne entre les deux contours  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  correspond à la zone de calcul du taux de restitution d'énergie. La variation de l'énergie associée à l'avancée de la fissure est en effet concentrée dans cette zone.



**Figure II.5** Définition des différentes zones de la méthode  $G\theta$

L'énergie potentielle sur le domaine  $\Omega$  s'écrit sous la forme  $U_p = \frac{1}{2} \int_{\Omega} tr(\sigma \nabla u) d\Omega - \int_{\Omega} f \cdot u d\Omega$

Le second terme représente la composante des forces extérieures appliquées au domaine  $\Omega$ .

À l'aide du théorème des travaux virtuels, et en dérivant cette énergie par rapport à un déplacement infinitésimal, on peut montrer que le taux de restitution de l'énergie vérifie la formule :

$$G = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} tr(\sigma \nabla u) \cdot div \theta \cdot d\Omega + \int_{\Omega} tr(\sigma \nabla u \nabla \theta) d\Omega$$

Dans cette équation, le terme  $\theta$  désigne un vecteur qui passe d'une norme de 1 sur le contour intérieur à une norme nulle sur le contour extérieur. La figure ci-dessous illustre la façon de déterminer le vecteur  $\theta$  pour le point M. Les deux composantes du vecteur  $\theta$  selon les 2 axes s'écrivent:

$$\theta_1 = \left(1 - \frac{IM}{IJ}\right) \cos \theta ; \quad \theta_2 = \left(1 - \frac{IM}{IJ}\right) \sin \theta$$

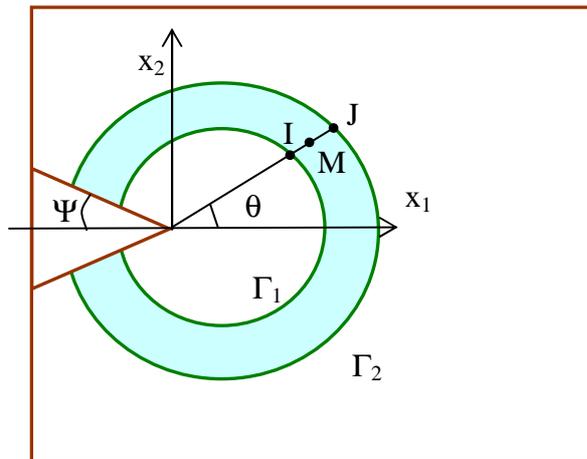


Figure II.6 Détermination du vecteur de déplacement  $\theta$

#### 1.4 Introduction de la ténacité

Dans le cas général, la rupture d'un matériau peut se produire selon trois modes d'ouverture: les modes I, II et III (voir **Figure II.7**). Nous nous intéresserons ici au cas le plus courant, c'est-à-dire le mode I.

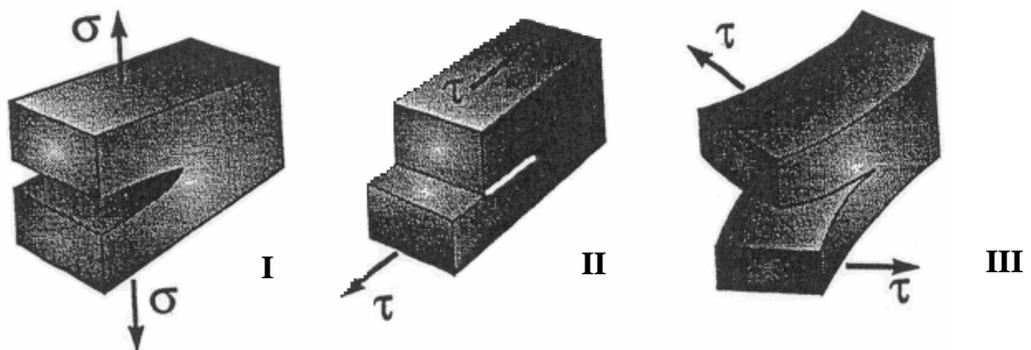


Figure II.7 Les modes de rupture I, II et III

On considère une plaque infinie contenant une fissure de longueur  $2a$  selon l'axe  $x$  et sollicitée en traction uniforme selon l'axe  $y$  (voir **Figure II.8**). Son comportement mécanique est élastique linéaire avec un module d'Young  $E$  et un coefficient de Poisson  $\nu$ . Ce modèle est applicable dès lors que les dimensions de la fissure sont de 10 à 20 fois plus faibles que celles de la plaque.

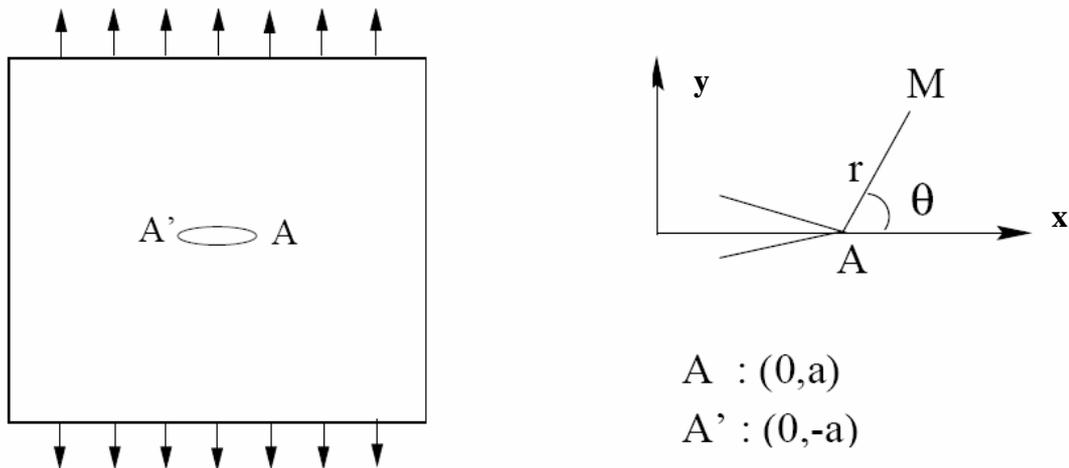


Figure II.8 : Plaque infinie en mode I

On peut montrer qu'il existe une solution analytique pour déterminer en élasticité linéaire la valeur des contraintes au voisinage de la pointe de la fissure. Un point au voisinage de la pointe de la fissure se caractérise par les deux paramètres  $r$  et  $\theta$  c'est-à-dire la distance par rapport à la pointe, et l'angle formé avec l'axe des  $x$ .

Pour une fracture de mode I, Westergaard [11] a déterminé les équations des contraintes (on se place ici dans le cas de contraintes planes) :

$$\sigma_{11} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) + \dots$$

$$\sigma_{22} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) + \dots$$

$$\sigma_{12} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} + \dots$$

Les points de suspension font référence à des termes supplémentaires qui deviennent négligeables pour les petites distances par rapport à la pointe de la fissure [5].

Pour des angles nuls, c'est-à-dire sur l'axe des  $x$ , les équations deviennent :

$$\sigma_{11(\theta=0)} = \sigma_{22(\theta=0)} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}$$

$K_I$  est le facteur d'intensité de contrainte correspondant au mode I. On peut montrer que :

$$K_I = \sigma_\infty \sqrt{\pi a}$$

Ce facteur dépend de la contrainte appliquée, et de la longueur de la fissure. Il permet donc de faire le lien entre l'état macroscopique de la contrainte (la contrainte externe  $\sigma_\infty$ ) et le tenseur des contraintes locales autour de la fissure. Une singularité apparaît quand la distance tend asymptotiquement vers 0. Dans ce cas, les contraintes tendent théoriquement vers l'infini.

Pour une contrainte locale critique suffisamment forte, une rupture des liaisons atomiques locales se produit, provoquant ainsi une croissance de la fissure. Le facteur d'intensité de contrainte critique pour lequel une fissure commence à se propager est appelé ténacité et est noté  $K_{IC}$ . La ténacité est reliée à la contrainte critique externe par la formule :

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\alpha\sqrt{\pi a}}$$

Le paramètre  $\alpha$  est ici introduit pour prendre en compte la géométrie réelle de la plaque.

D'autres systèmes d'équations ont été développées pour les modes II et III.

Cette approche conduit à introduire, par une vision des mécanismes à l'échelle locale, la contrainte critique pour laquelle la fracture se propage de façon catastrophique. Elle est complémentaire de l'approche précédente qui considérait le système sous une forme macroscopique.

Dans les deux cas les contraintes critiques obtenues sont les mêmes, puisque c'est la contrainte qui permet la fracturation du matériau. Une relation existe donc entre la ténacité et le taux critique de restitution de l'énergie sous la forme :

$$K_{IC}^2 = EG_C \text{ (en contrainte plane)}$$

$$K_{IC}^2 = (1 - \nu^2)EG_C \text{ (en déformation plane)}$$

## 1.5 Définition de la « process zone » (zone d'élaboration)

Pour résoudre le paradoxe de la divergence de la contrainte locale à proximité de la pointe de la fissure, Irwin et Orowan [12, 13] ont proposé indépendamment de distinguer deux zones à proximité de la pointe de la fissure : une zone dans laquelle le comportement du matériau reste élastique linéaire et une « *process zone* » correspondant à un comportement anélastique. Les déplacements atomiques dans la zone d'élaboration permettent d'accommoder les contraintes pour empêcher leurs divergences.

La taille de la *process zone* dépend du type de matériau et des modes de déformations plastiques. Pour un matériau fragile, la taille de la zone plastique reste faible, alors que pour un matériau ductile, les déformations plastiques et donc la taille de la « *process zone* » sont plus importantes.

Cette zone apparaît à proximité de la fissure lorsque la contrainte atteint la limite élastique (ou le seuil de plasticité  $\sigma_Y$ ). En utilisant les équations ci-dessus, on peut estimer la taille de cette zone :

$$\sigma_{22(\theta=0)} = \sigma_Y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r_p}} \rightarrow r_p = \frac{K_I^2}{2\pi\sigma_Y^2}$$

Au fur et à mesure de l'augmentation du facteur d'intensité de contrainte, les contraintes appliquées près du front de la fissure s'intensifient et la zone de plasticité s'agrandit pour accommoder les contraintes. Mais l'écoulement plastique, qui correspond à des réarrangements microstructuraux, ne peut être infini, et au-delà d'une contrainte locale critique, la fracture commence à se propager. Cet état est atteint lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint localement la ténacité  $K_{IC}$ .

## 2 Endommagement des matériaux poreux

Proposée par Kachanov, la mécanique de l'endommagement est une approche qui décrit tous les processus microscopiques avant la rupture du matériau [14]. Le matériau ductile est dégradé par les processus d'apparition, de croissance des micro-cavités (ou micro-fissures) et ensuite de coalescence. Les premiers modèles ont été proposés par Mc Clintock ou Rice et Tracey. Ces modèles ont décrit la déformation plastique autour d'une cavité isolée sans interaction avec les autres cavités du matériau. Dans ces modèles, la croissance de la cavité dépend de la déformation plastique et du taux de triaxialité des contraintes (la définition de la triaxialité est donnée plus loin). Le modèle ultérieur a pris en compte l'interaction des cavités et l'influence de la présence des cavités sur la loi de comportement du matériau. Ce modèle, proposé par Gurson et amélioré ensuite par Tveergard et Needleman, est devenu un modèle largement utilisé aujourd'hui. Dans ce paragraphe, nous allons décrire le modèle de Rice-Tracey, puis de Gurson-Tveergard-Needleman et de Rousselier.

### 2.1 Modèle de Rice-Tracey

Rice et Tracey [15] ont proposé un modèle pour quantifier la croissance d'une cavité isolée sphérique dans un matériau plastique. Suivant ce modèle, le comportement mécanique du matériau n'est pas affecté par l'endommagement.

La variation du rayon de la cavité  $R$  est déterminée par la formule :

$$\frac{dR}{dt} \frac{1}{R} = 0.283 \exp\left(\frac{3}{2} \frac{\sigma_m}{\sigma_{eq}}\right) \frac{d\varepsilon_{eq}}{dt}$$

avec  $\sigma_m$  la contrainte moyenne ( $\sigma_m = \text{tr}\sigma/3$ ),

$\sigma_{eq}$  la contrainte équivalente de Von Mises,

$\varepsilon_{eq}$  la déformation équivalente.

Le rapport  $\frac{\sigma_m}{\sigma_{eq}}$  que l'on appelle le taux de triaxialité des contraintes joue un rôle important dans un matériau plastique. Sa valeur peut atteindre 3.0 près de la pointe de la fissure.

En intégrant l'équation ci-dessus dans un matériau écrouissable, on obtient :

$$\log \frac{R}{R_o} = \int_0^{\varepsilon^p} 0.283 \exp\left(\frac{3}{2} \frac{\sigma_m}{\sigma_{eq}}\right) d\varepsilon_{eq}^p$$

Lorsque les cavités s'agrandissent, les zones de déformation plastique autour des cavités peuvent se rejoindre. Quand cette déformation atteint un seuil critique, les cavités coalescent pour conduire à la rupture [16]. La rupture se produit quand le rapport  $R/R_o$  atteint une valeur critique. Le critère de rupture s'écrit donc:

$$\frac{R}{R_o} = \left(\frac{R}{R_o}\right)_C$$

En trois dimensions, l'équation de Rice-Tracey devient [17]:

$$\frac{dV}{dt} \frac{1}{3V} = 0.283 \exp\left(\frac{3 \sigma_m}{2 \sigma_{eq}}\right) \frac{d\epsilon_{eq}}{dt}$$

Avec  $V$  le volume des cavités.

## 2.2 Modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman

En réalité le comportement mécanique dépend de l'état d'endommagement du matériau, c'est pourquoi Gurson [18] a ajouté un paramètre d'endommagement dans la condition régissant l'écoulement plastique. Ce paramètre est la fraction volumique des cavités  $f$ .

Gurson a considéré la déformation plastique autour d'une cavité sphérique dans un matériau ductile. À partir de différents tests, il a dérivé la condition d'écoulement plastique sous la forme :

$$\psi(\sigma) = \frac{\sigma_{eq}^2}{\sigma_o^2} + 2f \operatorname{ch}\left(\frac{3 \sigma_m}{2 \sigma_o}\right) - (1 + f^2) = 0$$

Avec  $\sigma_o$  le seuil d'écoulement plastique du matériau plein (ou la limite élastique). Si la fraction volumique est nulle, l'équation ci-dessus se réduit au critère de Von Mises. Cette condition exprime l'équilibre qui se crée entre la fraction de cavités et les conditions de contrainte du matériau. Néanmoins, le modèle de Gurson ne prend pas en compte la coalescence entre les cavités qui apparaît avant la rupture totale.

Tvergaard et Needleman [19, 20] ont modifié le modèle de Gurson pour prendre en compte la coalescence des cavités avant la rupture :

$$\psi(\sigma) = \frac{\sigma_{eq}^2}{\sigma_o^2} + 2f^* q_1 \operatorname{ch}\left(\frac{3}{2} q_2 \frac{\sigma_m}{\sigma_o}\right) - (1 + (q_1 f^*)^2) = 0$$

Les modifications de Tvergaard ont consisté à rajouter une fonction  $f^*$  de la fraction de cavités, et à distinguer les paramètres  $q_1$  et  $q_2$ .

Le paramètre  $q_1$  a été ajouté par Tvergaard lorsqu'il étudiait numériquement le comportement d'un matériau contenant périodiquement des cavités cylindriques ou sphériques à l'aide du critère de Gurson. La valeur optimale  $q_1=1.5$  a été proposée pour modéliser correctement la localisation de la déformation plastique et le processus de fracturation dans un matériau poreux. La valeur  $q_2$  a été fixée à 1 dans le modèle proposé par Tvergaard et Needleman. Corigliano [21] a étudié l'influence des valeurs de  $q_1$  et  $q_2$  sur le comportement du matériau ductile. Une grande valeur de  $q_1$  provoque une diminution de la résistance du matériau. Le seuil plastique s'abaisse lorsque  $q_2$  augmente. D'autre part, des valeurs importantes de  $q_1$  et  $q_2$  n'amènent pas de différences majeures sur l'évolution de la fraction des cavités au cours de la déformation [22].

La fonction de  $f^*(f)$  est introduite pour prendre en compte les processus de coalescence avant la rupture totale du matériau. Elle est définie par :

$$f^* = \begin{cases} f & , f \leq f_c \\ f_c + K(f - f_c) & , f > f_c \end{cases}$$

Le paramètre  $K = \frac{f_U^* - f_C}{f_F - f_C}$  avec  $f_C$  la fraction volumique poreuse critique à partir de laquelle la coalescence entre cavités commence à apparaître dans le matériau.  $f_F$  est la fraction volumique poreuse au moment de la rupture totale.  $f_U^*$  est la valeur de  $f^*$  quand la fraction  $f$  de cavités est égale à  $f_F$ .

L'équation de la condition de plasticité du matériau implique que  $f^*(f_F) = f_U^* = 1/q_1$  au moment de la rupture, c'est-à-dire quand la contrainte devient nulle [19].

D'autre part, on utilise le taux d'évolution de la fraction volumique poreuse comme critère pour décrire l'état d'endommagement du matériau jusqu'à la rupture [23]. Ce taux est décomposé en deux parties : une partie provenant des processus de nucléation des cavités et une partie provenant de la croissance des cavités.

$$\frac{df}{dt} = \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{nucléation}} + \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{croissance}}$$

Suivant le modèle de Gurson, l'évolution de la fraction volumique poreuse dépend de la déformation plastique  $\varepsilon^P$ .

$$\frac{df}{dt} = \Psi \left( f, \frac{d\varepsilon^P}{dt} \right)$$

Avec les matériaux métalliques, on utilise couramment les équations ci-dessous [24].

$$df_{\text{nucléation}} = A d\varepsilon_{eq}^P ; \quad df_{\text{croissance}} = (1-f)d(\text{tr}\varepsilon^P)$$

### 2.3 Modèle de Rousselier

Fondée sur la thermodynamique des processus irréversibles, l'approche de Rousselier [25, 26] est un autre modèle de l'endommagement d'un matériau plastique poreux. Le potentiel d'écoulement s'écrit :

$$\psi(\sigma) = \frac{\sigma_{eq}}{(1-f)\sigma_o} + \frac{\sigma_1}{\sigma_o} kf \exp\left(\frac{\sigma_m}{(1-f)\sigma_1}\right) - 1 = 0$$

Avec  $\sigma_1$  la résistance de la matrice à la déchirure ductile ( $\sigma_1=2\sigma_o/3$ ),  $k$  une constante d'intégration (entre 1.5 et 2) indépendante du matériau dans l'hypothèse d'une faible porosité [27].

## 3 Fracturation du verre à l'échelle nanométrique

### 3.1 Rupture du verre

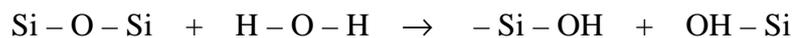
À l'échelle macroscopique, on considère le verre comme un matériau fragile et homogène. Sous l'effet de la traction, la rupture du verre est brutale si la valeur de la contrainte dépasse une valeur critique. Dans ce cas, la mécanique linéaire de la rupture est une bonne approche pour décrire la rupture fragile du verre. Mais à l'échelle atomistique, la structure du verre n'est pas homogène. Dans le verre de silice, la distribution des anneaux dans le réseau silicaté

conduit à l'existence de régions plus ou moins denses. Cette hétérogénéité devient plus importante dans les verres complexes. Le mélange entre les environnements des différents formateurs de réseau (silicium, bore, aluminium...) ainsi que la présence des atomes modificateurs (sodium, calcium...) conduisent à créer des sites variés qui se déforment de façon non homogène sous l'effet d'une contrainte. Pour caractériser l'hétérogénéité du verre à l'échelle nanométrique, la fractographie, que nous décrirons dans le paragraphe 3.2, est une bonne approche.

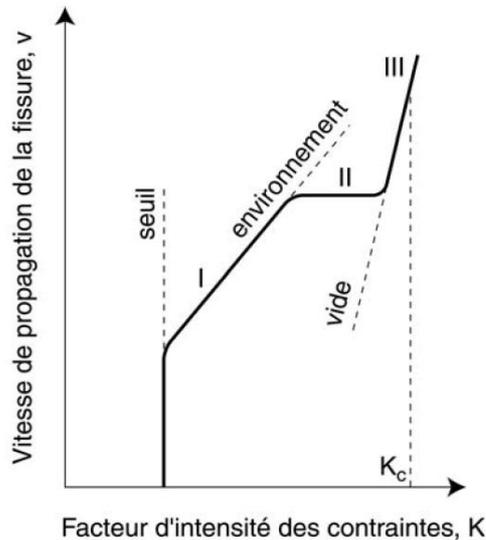
L'humidité a une grande influence sur le mécanisme de fracturation du verre. Ce phénomène qui provient de l'interaction des molécules d'eau avec les liaisons atomiques à la pointe de la fissure est appelé *corrosion sous contrainte*.

Considérons un échantillon pré-fissuré dans une atmosphère humide. Il est soumis à une contrainte dont le facteur d'intensité de contrainte reste inférieur à la valeur critique  $K_{IC}$ . Dans cette condition de chargement, la propagation d'une fissure peut se produire. Ce phénomène, appelé aussi "fatigue statique", s'explique par une propagation de la fissure sous l'effet des interactions chimiques entre l'atmosphère ambiante (typiquement les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère) et les microfissures superficielles du matériau mis en contrainte.

La réaction d'hydrolyse entre  $Si_2O$  et  $H_2O$  est la suivante:



Cette réaction entraîne l'ouverture des liaisons atomiques du verre. En l'absence de contrainte, la vitesse de réaction est très lente, mais lorsqu'une contrainte est appliquée, cette vitesse augmente rapidement (**Figure II.9**).



**Figure II.9 :** Diagramme typique de fissuration sous-critique

La **Figure II.9** montre la vitesse de fissuration  $V=da/dt$  en fonction du facteur d'intensité des contraintes  $K$  dans une atmosphère humide. On distingue généralement trois stades, I, II et III, avant d'atteindre une vitesse correspondant à la rupture brutale. Dans la région I, la propagation de la fissure est pilotée par la réaction chimique des molécules avec le fond de la fissure. La vitesse de croissance est contrôlée par la vitesse des réactions chimiques et la contrainte appliquée. Dans ce régime, la vitesse de transport des molécules du milieu environnant vers le fond de la fissure est supérieure à la vitesse à laquelle le réactif est consommé. Le début de cette région est caractérisé par des vitesses de propagation très lentes.

Dans de nombreux cas, on observe l'existence d'un seuil de non-propagation en dessous d'un facteur d'intensité des contraintes critique. Ce seuil est de  $0.25 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour les verres sodocalciques et de  $0.38 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour les verres borosilicatés [28]. Une loi décrivant la vitesse de fissuration pendant le stade I a été proposée par Evans et Wiederhorn [29]:

$$V = A.K^n$$

$A, n$  : constantes dépendant du matériau.

Dans la région II, la vitesse de propagation dépend très peu du facteur d'intensité des contraintes. En effet, le réactif est consommé plus rapidement que sa vitesse d'approvisionnement. Le facteur limitant est alors l'accessibilité du réactif au fond de la fissure. Le taux d'humidité de l'environnement a une forte influence dans cette zone. Plus la pression partielle relative de l'eau est importante, plus la valeur plateau de la vitesse de propagation sera élevée.

Dans la région III, il n'y a plus d'influence de l'environnement et c'est le chargement mécanique qui conduit à la rupture. Au voisinage et au-dessus de la ténacité, la vitesse augmente très rapidement avec le facteur d'intensité des contraintes jusqu'à une vitesse caractéristique.

La corrosion sous contrainte du verre a été étudiée dans une série d'ouvrages de Wiederhorn [30, 31]. Ce phénomène chimio-mécanique dépend de la composition du verre. La résistance à la corrosion sous contrainte du verre de silice est plus grande que celle des verres alkali-alumino-silicatés et borosilicatés.

### 3.2 La fractographie

La fractographie est couramment utilisée pour analyser les surfaces des matériaux après fracturation et remonter ainsi aux mécanismes élémentaires. Avec l'apparition du microscope à force atomique (AFM), une grande précision dans l'analyse des surfaces de fracturation a pu être atteinte. Une surface de fracturation est caractérisée par son coefficient de rugosité qui est relié aux déflexions successives qu'un matériau subit au cours de la propagation de la fissure. Une corrélation entre la ténacité du matériau et le coefficient de rugosité a été trouvée par J. Melcholsky et al. [32] avant qu'E. Bouchaud n'émette l'hypothèse de l'universalité des exposants de rugosité [33].

Deux résultats remarquables concernant les surfaces de fracturation méritent d'être soulignés.

D'une part, les surfaces de fracture sont invariantes lors d'une transformation auto affine. Une transformation auto affine peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$(x, y, z) \rightarrow (bx, by, b^\zeta z)$$

C'est-à-dire que la surface de fracture est invariante sous l'effet d'un facteur d'échelle  $b$  appliqué aux axes  $x$  et  $y$  (le plan de la fracture), et  $b^\zeta$  appliqué à l'axe  $z$  (l'axe de la hauteur de la surface).  $\zeta$  correspond au coefficient de rugosité encore dénommé exposant de Hurst. Plus ce coefficient est faible, et plus la surface est rugueuse. Au contraire, plus il est proche de 1 et plus la surface est régulière.

Pratiquement, il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'exposant de rugosité. Une méthode souvent utilisée consiste à déterminer la corrélation entre les hauteurs de la surface de fracture pour des points séparés d'une distance  $r$  :

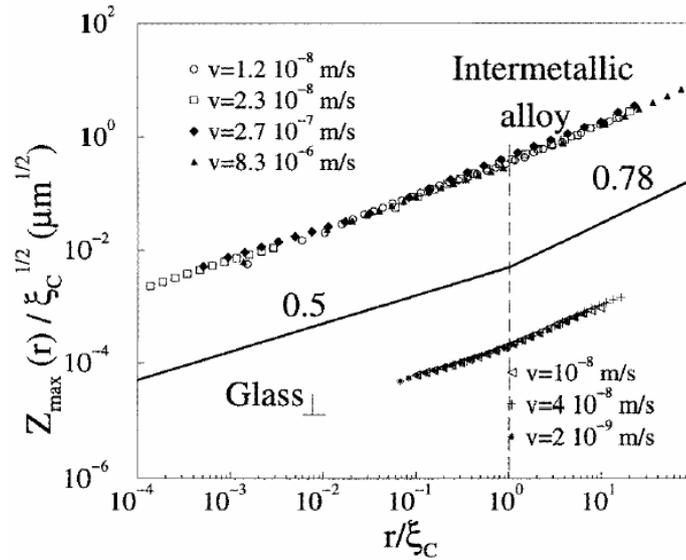
$$h(r) = \left\langle [z(r_0 + r) - z(r_0)]^2 \right\rangle_{r_0}^{1/2} \propto r^\zeta$$

Les signes  $\langle$  et  $\rangle$  signifient qu'une moyenne est faite pour déterminer la corrélation des hauteurs. Pour des surfaces invariantes par transformation auto affine, la corrélation sur les hauteurs est proportionnelle à  $r^\zeta$  ce qui permet de déterminer l'exposant de rugosité [33]. Cette méthode est d'autant plus précise que le coefficient de rugosité est faible.

Le second résultat remarquable concerne la valeur des exposants de rugosité. Tout d'abord, pour de nombreux matériaux très différents les uns des autres, les surfaces de fracture se caractérisent par un coefficient de rugosité proche de 0.8 indépendant du matériau, du mode de rupture ou de la ténacité. Initialement, B. Mandelbrot et al. ont trouvé une valeur de rugosité entre 0.7 et 0.85 pour une surface d'acier [34]. Une valeur proche de 0.87 pour plusieurs matériaux [35] a confirmé l'hypothèse de l'universalité de cet exposant [36].

L'anisotropie de la rugosité suivant la direction a été discutée par D. Bonamy [37]. En étudiant plusieurs types de matériaux et plusieurs modes de rupture [38, 39, 40], un exposant de rugosité de 0.6 a été mesuré suivant la direction parallèle à la propagation de la fissure et un exposant de rugosité de 0.8 a été mesuré suivant la direction perpendiculaire à la propagation de la fissure (parallèle au front de la fissure). Ces deux valeurs semblent universelles à petite échelle. À plus grande échelle, des valeurs universelles de 0.5 et 0.4 respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire à la propagation de la fissure ont été proposées [37]. La longueur de coupure pour laquelle il y a changement de régime de rugosité est une des caractéristiques du matériau étudié (quelques nanomètres dans les quasi-cristaux, une dizaine de nanomètres dans les verres, une centaine de micromètres dans les alliages métalliques) et dépend également de la vitesse à laquelle la fracture se propage. Cette longueur de coupure pourrait correspondre à la taille de la « process zone ».

D'autre part, on peut observer un exposant de rugosité proche de 0.5 à l'échelle plus petite. En utilisant le Microscope à Force Atomique et le Microscope Électronique à Balayage sur la surface de rupture d'un alliage à base de  $Ti_3Al$ , P. Daiguier et ses collaborateurs ont trouvé que la valeur 0.5 correspond à la zone de rupture quasi-statique (la vitesse de propagation de la fissure est proche de zéro) et 0.8 correspond à la zone de rupture dynamique (la fissure se propage d'une manière catastrophique à une vitesse très grande) [41]. La valeur 0.5 a été observée sur le verre sodo-calcique dans la thèse de B. Nghiem [42]. Entre les deux régimes de 0.5 et 0.8, seul un facteur d'échelle différencie le cas du verre de celui de l'alliage métallique (voir la **Figure II.10**). Le régime de rugosité avec un exposant de 0.5 s'observe sur une portée environ 1000 fois plus petite dans le verre, comparé à l'alliage métallique. L'existence de cette valeur de 0.5 est encore en discussion car elle n'a pas été retrouvée par des mesures AFM avec des vitesses de fracturation de quelques  $10^{-12}$  m/s dans plusieurs types de verres (sodo-calcique, silice, borosilicate, aluminosilicate) [39, 43]. Cette valeur pourrait être associée à de la rupture ductile [37].



**Figure II.10 :** Transition entre les 2 régimes auto-affines dans le métal (alliage à base de  $Ti_3Al$ ) et le verre sodo-calcique [42]

Récemment, E. Bouchbinder et ses collaborateurs [44] ont discuté sur la valeur universelle de rugosité à plus longue distance et sur le rayon de coupure entre les régimes de rugosité à partir d'un modèle à deux dimensions. Dans leur modèle, la propagation d'une fissure est simulée en représentant la formation aléatoire d'une cavité dans une région déformée plastiquement puis la coalescence de la fissure avec cette cavité. Le processus est réitéré de nombreuses fois pour simuler la progression de la fissure. Avec ce modèle, un exposant de rugosité de 0.64 est obtenu caractéristique de la région inter-cavité. Ils expliquent ainsi l'origine de l'exposant de rugosité le plus important par le profil formé par les différentes cavités par lesquelles la fissure progresse. La distance de coupure entre les régimes de rugosité est liée à la distance moyenne entre la pointe de la fissure et la cavité suivante qui permettra sa progression.

### 3.3 Mécanisme de fracturation à l'échelle nanométrique

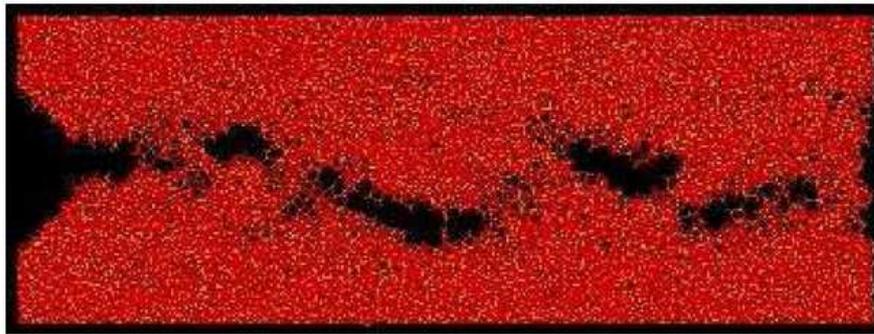
Depuis les années 90, la fracturation du verre à l'échelle nanométrique a été étudiée essentiellement par deux outils: la simulation atomistique et le Microscope à Force Atomique (AFM). Ci-dessous les résultats principaux sont présentés.

Dans toutes les simulations atomistiques présentées dans ce chapitre, les verres sont fabriqués par la méthode de trempe d'un liquide à haute température suivie d'une relaxation de la structure à la température ambiante et à pression nulle. Ces structures relaxées ont servi à la simulation de la fracturation. D'autre part, pour des raisons de temps de calcul, la vitesse de déformation dans les simulations atomistiques est plus grande que celle mise en œuvre expérimentalement.

#### 3.3.1 Verre de silice

En 1995, T. Swiler et al. [45] ont simulé la fracturation d'un verre de silice par Dynamique Moléculaire en utilisant les potentiels de Soules [46] ou de Feuston-Garofalini [47]. Sur une boîte atomique  $40\text{\AA} \times 20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$  sans fissure en condition périodique selon trois axes, la déformation uniaxiale (vitesse de déformation  $0.1-2.0 \text{ ps}^{-1}$ ) est imposée sur tous les atomes de la boîte. Ils ont montré que la courbe de contrainte-déformation est séparée en quatre zones : (1) zone élastique où la contrainte augmente linéairement suivant la déformation, (2) zone

plastique où la contrainte évolue lentement avec la déformation, (3) zone de rapide décroissance de la contrainte, (4) zone de décohesion où la contrainte est proche de zéro. La résistance du verre de silice dépend de la vitesse de traction ainsi que de l'agitation thermique des atomes. Pour une fracturation plus lente, une augmentation de l'angle Si-O-Si est induite par la rotation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [48]. Les cavités de taille d'environ  $4.5\text{\AA}$  ont été trouvées dans le verre de silice. Le mécanisme de coalescence des cavités conduit à la rupture du verre. Au contraire, la cristobalite se fracture par le bris progressif des liaisons. Les auteurs ont expliqué que la fluctuation de la densité entre les régions du verre était à l'origine du phénomène de coalescence. Simultanément, ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [49].

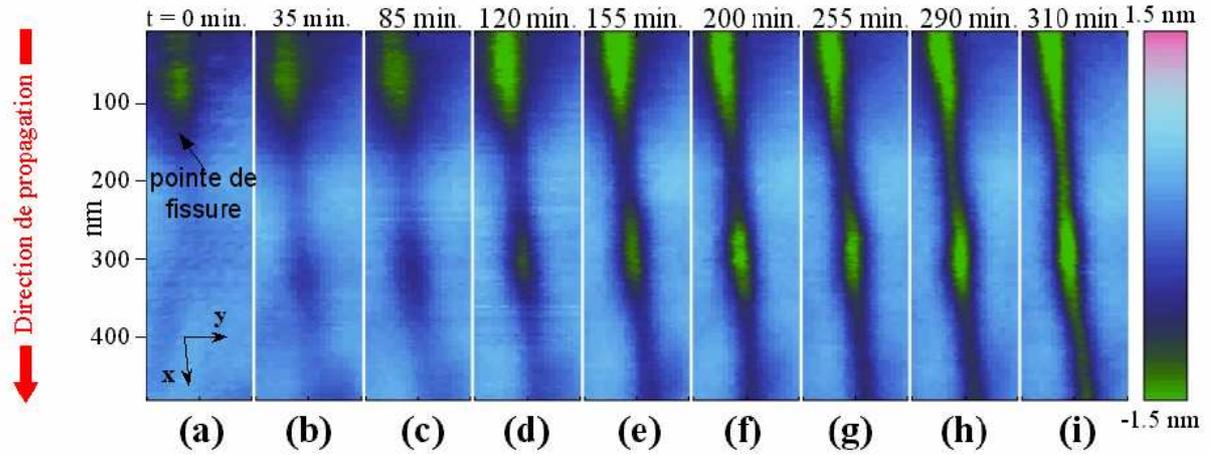


*Figure II.10 : Fracturation d'un verre de silice par Dynamique Moléculaire [50]*

L. Van Brutzel, pendant sa thèse [51], a simulé également la rupture d'un verre de silice de taille  $250\text{\AA} \times 42\text{\AA} \times 70\text{\AA}$  en utilisant les potentiels de type Born-Mayer-Huggins complétés par des termes à trois corps. Un champ de déformation uniaxiale (vitesse de traction  $40\text{ m/s}$ ) est imposé sur deux couches atomiques en haut et en bas de l'échantillon pré-fissuré (une encoche est initiée à un bord de l'échantillon). Les conditions périodiques sont utilisées pour les surfaces latérales. Un même mécanisme de croissance et coalescence des cavités entraîne la propagation des fissures. Durant la propagation de la fissure dans un verre de silice, la déformation de la structure locale reste faible : petit allongement des liaisons Si-O, et faible augmentation de l'angle Si-O-Si. Au contraire, dans le cas de la rupture de la cristobalite, des modifications plus importantes ont été observées pour les distributions angulaires Si-O-Si, O-Si-O et Si-Si-Si. La modification des anneaux de grande taille joue un rôle important dans la fracturation du verre de silice. À l'état relaxé, le verre de silice présente une hétérogénéité sous la forme de la fluctuation de densité des anneaux. Les zones de faible densité d'anneaux possèdent une résistance moins grande que celles de forte densité d'anneaux. Par conséquent la fluctuation de densité des anneaux conduit à former localement des zones de concentration des contraintes. Au-delà, L. Van Brutzel a observé que les cavités s'agrandissent progressivement dans les zones de faible densité d'anneaux.

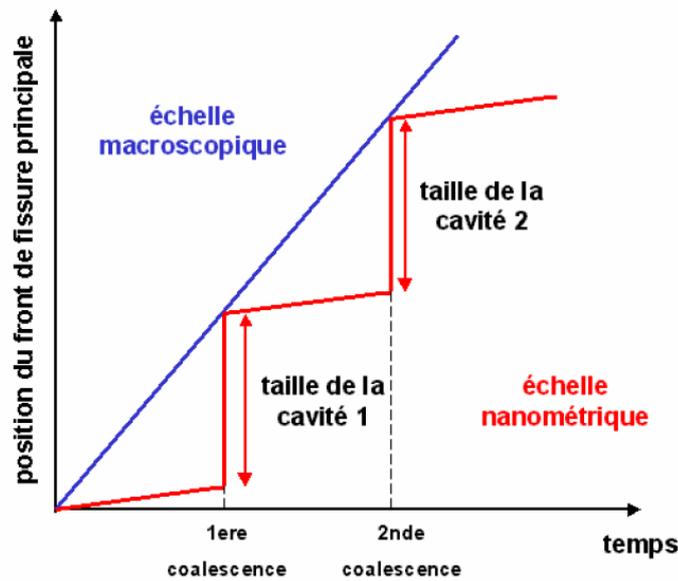
Le mécanisme de coalescence dans le verre de silice a été confirmé expérimentalement par S. Prades [1]. Tout d'abord, un échantillon de verre de type DCDC (Double Cleavage Drilled Compression) de taille  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 25\text{mm}$  avec un trou cylindrique central de diamètre  $1\text{mm}$  est mis sous compression (la contrainte augmente de plus en plus) pour initier une fissure. Lors de l'apparition d'une fissure, la contrainte est maintenue constante pour imposer un facteur d'intensité de contrainte inférieur à la ténacité. À partir de ce moment, on peut observer une propagation de la fissure selon le mode de corrosion sous contrainte (dans l'environnement humide). Dans ce mode, la vitesse de propagation de la fissure est estimée à

$4 \cdot 10^{-11}$  m/s. La croissance et la coalescence des cavités ont été observées *in situ* avec un Microscope à Force Atomique (AFM).



**Figure II.11 :** Croissance et coalescence des cavités dans un verre de silice (matériau en bleu, fissure et dépression en vert) [1]

La **Figure II.11** représente l’image obtenue par AFM en amont de la pointe de fissure dans un verre aluminosilicaté. La formation des cavités ainsi que l’avancée de la fissure apparaissent clairement (**Figure II.11d** et **e**). Ensuite la fissure se propage jusqu’à la rupture lorsque les cavités se rejoignent par coalescence (**Figure II.11h** et **i**). Il semble que dans le verre de silice, les cavités apparaissent progressivement au front de la fissure. La taille des cavités est de l’ordre de la centaine de nanomètres.



**Figure II.12 :** Schéma de la propagation d’une fissure à l’échelle nanométrique [1]

Au cours de l’expérience, S. Prades a mesuré également la vitesse de propagation d’une fissure dans un verre de silice. Il a trouvé une différence entre la vitesse macroscopique mesurée sur le déplacement de l’image AFM et la vitesse d’avancée de la fissure réelle. Tout d’abord, la fissure se propage lentement et avance soudain d’une centaine de nanomètres par la coalescence des cavités alentours. La vitesse macroscopique est la valeur moyenne de deux vitesses: la vitesse de propagation de la fissure quasi-statique (avant coalescence) et la vitesse

de propagation dynamique par coalescence. Un schéma a été proposé pour décrire l'avancée par à-coups de la fissure à l'échelle nanométrique (voir la **Figure II.12**).

Contrairement aux résultats ci-dessus, pour des plaques de silice et d'un verre sodosilicaté calcique de taille  $75\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$  pré-fissurées sur un bord, Wiederhorn et Guin [52, 53] n'ont pas observé de formation de cavités en amont de la pointe de fissure lors d'une propagation sous-critique ( $V=10^{-7}$  et  $10^{-3}$  m/s) en utilisant la technique de «double cantilever beam» (DCB) sous environnement humide. Le facteur d'intensité de contrainte est également maintenue constant au cours de l'expérience ( $K_I < K_{IC}$ ). Il est possible que la taille des cavités soit trop petites ( $< 3$  nm) ou qu'aucune cavité n'existe. Ils ont proposé que la vitesse de propagation plus lente dans l'étude de F. Célarié ( $10^{-11}$  m/s) puisse former de grandes cavités observables par AFM, contrairement à leur étude.

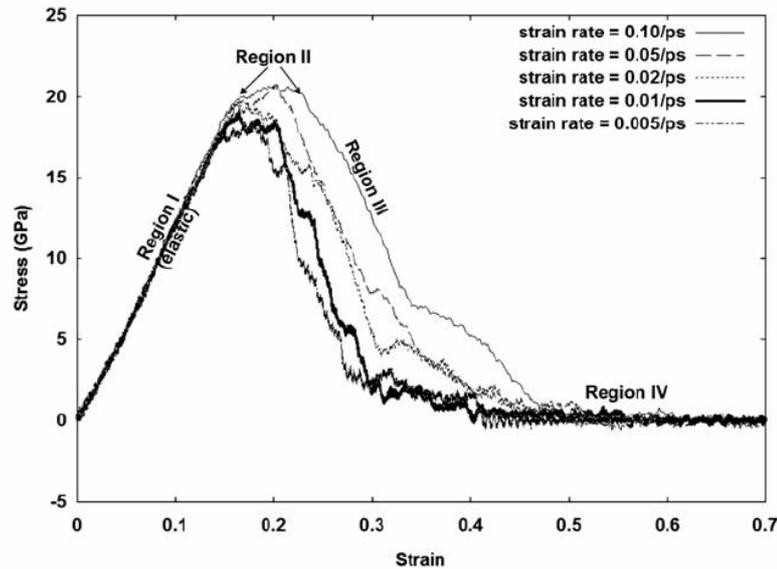
Concernant le comportement des cavités, K. Muralidharan et al. [54] ont considéré la taille des pores au cours de la fracturation. Des cubes non pré-fissurés de taille  $(37\text{Å})^3$  de verre de silice ont été fracturés par dynamique moléculaire classique en utilisant les potentiels BKS [55]. La démarche de simulation de Swiler et al. [45] a été utilisée : conditions périodiques selon les trois axes, champ de déformation uniaxial sur tous les atomes ( $V=0.005-0.1$  ps<sup>-1</sup>). La cavité est définie comme un volume sphérique vide dont le rayon est supérieur à la distance Si-O. Pour déterminer les pores, la boîte de simulation est maillée par une grille très fine ( $<1.6\text{Å}$ ). Pour chaque point de la grille, on calcule la distance avec les atomes voisins. Si la distance est plus petite que le rayon de coupure ( $1.6\text{Å}$  - distance Si-O), ce point est considéré comme « rempli » de matière. Finalement les points restants permettent de déterminer le rayon des pores. À l'aide de cette méthode, le rayon critique des pores avant la coalescence est estimé à  $4.5$  Å. Indépendamment, une valeur d'environ  $5\text{Å}$  pour le rayon critique a été mesurée dans une boîte de simulation de taille  $(54\text{Å})^3$  par A. Pedone et al. [56]. Il semble que cette valeur soit limitée par la taille de la boîte. D'autre part, on ne prend pas en compte la forme non sphérique des pores, ce qui est une source de minimisation du rayon. Concernant la structure locale, Muralidharan a observé la diminution de la distance Si-O et la diminution des angles Si-O-Si après la coalescence.

C. Rountree et al. ont calculé la taille des pores durant la fracturation d'un verre de silice par dynamique moléculaire classique [57] en utilisant les potentiels de Vashishta et al. [58]. Sur une boîte pré-fissurée de taille  $(120.6\text{nm})^3$ , le champ de déformation est imposé sur deux couches d'atomes en haut et en bas de l'échantillon ( $V=10, 300, 1300$  m/s). En utilisant la théorie de la percolation pour déterminer les tailles des pores, la boîte de simulation est divisée par des cellules dont la taille est de  $4.5\text{Å}$ . Si la cellule est vide, elle est considérée comme faisant partie du volume poreux. Le regroupement des cellules vides voisines permet d'estimer l'évolution de la taille des pores et de la porosité du verre au cours de la fracturation. C. Rountree a observé une forte concentration de pores formés près de la pointe de la fissure dans le verre de silice [59]. Ces pores permettent de délimiter la process zone autour de la fissure. La porosité accumulée dans la process zone augmente avant d'atteindre une valeur maximale, et ensuite décroît linéairement dans la zone élastique [57]. La fissure se propage lorsque ces pores coalescent. D'autre part, une valeur de la rugosité de  $0.5$  a été mesurée dans deux systèmes de  $15$  et  $113$  millions d'atomes. Il semble qu'on ne puisse pas atteindre la valeur de  $0.8$  dans le verre de silice par simulation de Dynamique Moléculaire classique du fait de tailles de boîte trop petites [59].

Afin d'étudier l'interaction entre les cavités, K. Nomura et ses collaborateurs [60] ont simulé la coalescence d'une paire de cavités sphériques de diamètre  $3$  nm. En utilisant les potentiels de Vashishta, la boîte de simulation de taille  $319.5 \times 296.7 \times 179.7$  nm<sup>3</sup> en condition

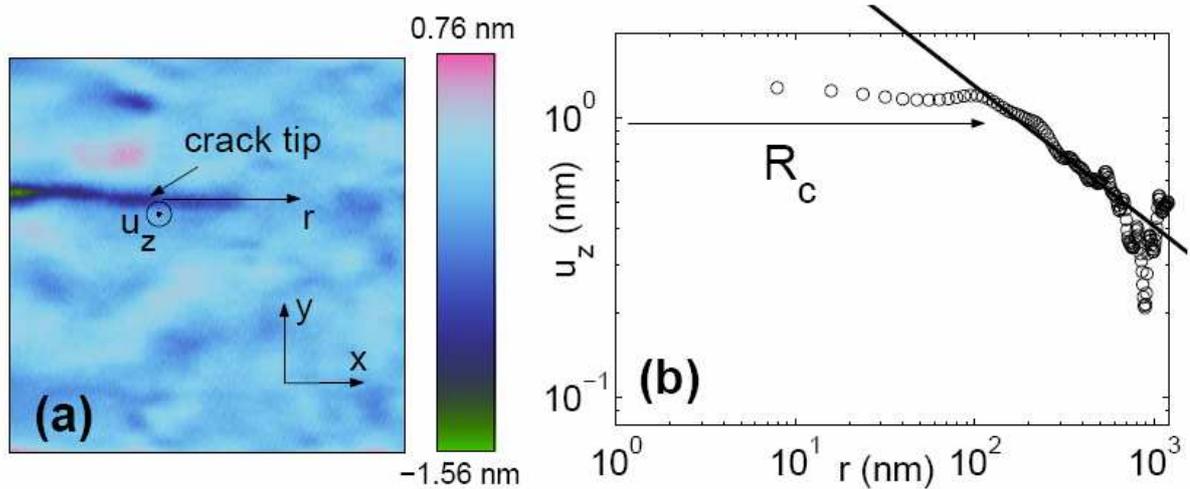
périodique est dilatée d'une manière uniforme selon trois axes. La rupture des liaisons Si-O pour former des atomes d'oxygène non-pontants permet d'augmenter la taille des anneaux -Si-O-Si-O-Si-. Ce mécanisme facilite la croissance et la coalescence des cavités. La coalescence des cavités entre deux modèles a été comparée : dans le premier modèle, les cavités sont réparties d'une manière ordonnée, dans le deuxième modèle, la répartition est aléatoire. Pour un même nombre de cavités, la coalescence dans le deuxième modèle apparaît plus tôt que dans le premier. L'hétérogénéité du verre joue ainsi un rôle clef sur la coalescence.

Sur la courbe contrainte-déformation au cours de la traction d'un verre de silice, plusieurs auteurs ont observé une saturation de la contrainte après la limite élastique par simulation de Dynamique Moléculaire (voir la **Figure II.13**) [51, 54]. On peut conclure que cette saturation correspond à la déformation plastique du verre à l'échelle nanométrique. En comparant l'énergie de surface, C. Rountree a trouvé que la valeur dans le verre de silice ( $5 \text{ J/m}^2$ ) fracturé par Dynamique Moléculaire (estimée par la théorie de Griffith) est grande par rapport à la valeur expérimentale ( $0.3 \text{ J/m}^2$ ). La différence entre ces deux valeurs provient de l'énergie dissipée par les déformations plastiques dans la process zone [57].



**Figure II.13** : Courbe contrainte-déformation lors d'une traction d'un verre de silice (Région 1 : élasticité, Région 2 : plasticité) [54]

Afin de déterminer la taille de la process zone, la topographie de la surface de rupture près de la pointe de la fissure a été examinée. Sur cette topographie, le déplacement hors plan a été mesuré et comparé avec la théorie de la mécanique linéaire. S. Prades [1] a observé expérimentalement que ce champ de déplacement est séparé en deux parties : la partie de la process zone (non élastique linéaire) et la zone élastique linéaire (le déplacement est proportionnel à  $r^{-0.5}$  suivant la mécanique linéaire de la rupture). La taille de la process zone dans les directions x et y est d'environ 100-300 nm, et 20 nm dans les expériences de corrosion sous contrainte; et de 10-25 nm, et 7-11 nm en dynamique moléculaire (voir la **Figure II.14**). Théoriquement, D. Bonamy a estimé la taille de la process zone à environ 10-40 nm dans le cas d'une fracturation dynamique et à 15-100 nm en corrosion sous contrainte [61].



**Figure II.14 :** Mesure de la process zone par la variation de déplacement  $u_z$  en fonction de la distance  $r$  à partir du front de fissure (les échelles sont logarithmiques) [61]

De la plasticité a été également observée lors d'une compression ou d'un cisaillement du verre. A. Perrott et al. [62] ont comparé les spectres Raman du verre de silice avant et après indentation. L'évolution des spectres a montré une densification dans la structure du verre dont une partie correspond à une déformation irréversible. La plasticité du verre provient de la restructuration locale d'un groupe d'atomes appelé la « transformation zone » (TZ) [63]. Lors du réarrangement de la TZ, la déformation est irréversible. En utilisant la Dynamique Moléculaire, le comportement du verre de silice sous compression a été étudié par A. Takada [64]. Une boîte atomique en condition périodique (taille  $(44\text{\AA})^3$ , potentiels TTAM [65]) est soumise des pressions jusqu'à 20 GPa. Entre 0 à 6 GPa, le volume de la boîte revient à la valeur initiale après la décharge. Mais à partir de 7 GPa, une densification apparaît dans la structure du verre. Cette densification provient de l'échange de liaisons Si-O grâce à la formation d'atomes de silicium de coordinence 5. Ce qui est une origine du flux plastique du verre de silice sous compression.

Dans un verre de silice (taille de  $12\text{nm}^3$ , conditions périodiques, potentiels de Vashishta) soumis à un cisaillement uniaxial par Dynamique Moléculaire, C. Rountree a observé également la déformation irréversible après la décharge [66]. De même, de la plasticité a été détectée autour des cavités sous l'effet du cisaillement. La formation de silicium tri-coordonnés et d'oxygène non-pontants dans les anneaux -Si-O-Si- facilite la germination des nanocavités [67].

### 3.3.2 Verre complexe

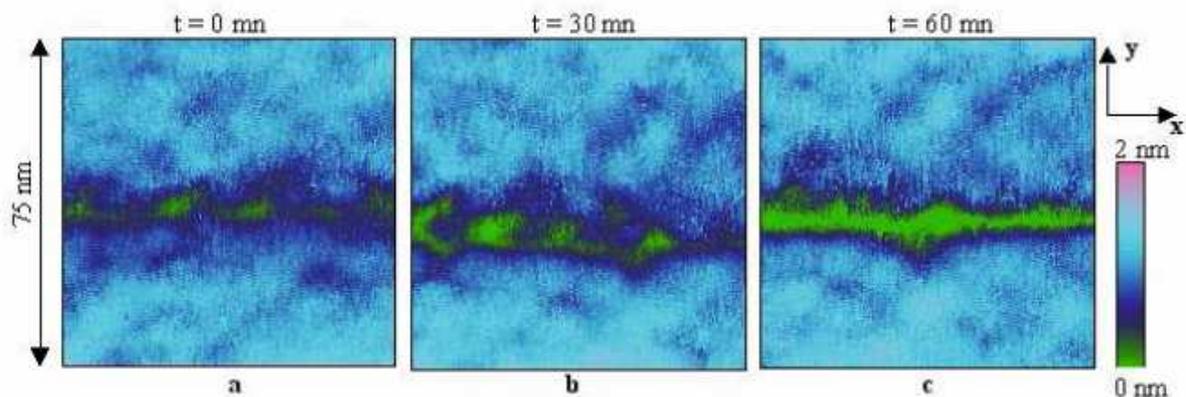
Au cours de la traction d'un verre complexe  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$  (potentiels de Matsui [68], échantillon non pré-fissuré, chargement uniaxial), Taniguchi et Ito [69] ont observé une expansion de l'angle Si-O-(Al, Si) et l'évolution de la distribution des anneaux (diminution des anneaux de taille 5 et 6). D'autre part, la formation des cavités se produit essentiellement dans les zones proches des oxygènes non pontants.

Dans le cas de la traction d'un verre alcalino-silicaté (15% d'alcalins), L. Van Brutzel a observé également un mécanisme de rupture par coalescence des cavités (la taille de l'échantillon et la démarche de simulation sont identiques à celles utilisées par L. Van Brutzel

pour un verre de silice). Mais de grandes différences entre les 2 types du verre (silice et verre alcalino-silicaté) apparaissent sur la distribution des cavités et la déformation maximale. Les cavités formées au cours de la fracturation se concentrent au centre de la boîte dans le verre de silice, alors qu'elles sont réparties de façon plus diffuse dans le verre alcalino-silicaté. D'autre part, la formation de cavités dans les chaînes d'alcalins aide à relaxer la contrainte locale, c'est pourquoi la déformation maximale avant rupture du verre alcalino-silicaté est plus grande que pour celle du verre de silice.

En utilisant la Dynamique Moléculaire, A. Takada [64] n'a trouvé aucune densification sur la structure d'un verre sodo-silicaté de taille  $(39 \text{ \AA})^3$  sous une compression jusqu'à 20 GPa (voir la démarche de simulation de Takada dans le paragraphe sur la silice). Son volume revient à la valeur initiale après la décharge, contrairement au verre de silice. Il est possible que dans le verre sodo-silicaté, la mobilité des atomes de sodium aide à relaxer les contraintes locales. D'autre part, sous une contrainte de cisaillement, le verre sodo-silicaté est plus plastique que le verre de silice. Au dessus de la limite élastique, la contrainte diminue progressivement dans le verre de silice, mais un plateau de saturation a été observé dans le verre sodo-silicaté. Tandis que la densification s'accompagne d'un écoulement plastique dans le verre de silice, il semble que la diffusion des atomes alcalins soit à l'origine de l'écoulement plastique dans le réseau alcalino-silicaté.

En 2003, le mécanisme de fracturation dans un verre complexe a été étudié par F. Célarié et al. [2, 70]. La démarche expérimentale est similaire à celle de S. Prades. Tout d'abord, la compression d'un échantillon d'un verre de lithium aluminosilicate (type DCDC, taille  $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ , trou cylindrique de diamètre 1mm) est faite jusqu'à l'initiation d'une fissure et ensuite la contrainte est maintenue constante pour observer optiquement la propagation de la fissure. En utilisant l'AFM, la croissance et la coalescence des cavités ont été observées. Sur la **Figure II.15**, on observe la formation des nombreuses cavités (**Figure II.15a** et **b**). Ensuite la rupture du verre est induite par le processus de coalescence (**Figure II.15c**). La différence entre le verre de silice et d'aluminosilicate réside dans la taille et la distribution des cavités. Il semble que dans le verre de silice, les cavités apparaissent progressivement au front de la fissure. Mais la nucléation des cavités en amont de la fissure s'étend dans un volume plus important dans le verre complexe. D'autre part, l'ordre de grandeur de la taille des cavités est la dizaine de nanomètres dans le verre aluminosilicaté, et la centaine de nanomètres dans le verre de silice. S. Prades a expliqué que cette différence vient de l'hétérogénéité du verre. Dans un verre complexe, la structure hétérogène facilite la germination des cavités.



**Figure II.15 :** (a) Croissance et (b) coalescence des cavités dans un verre lithium-alumino-silicaté (matériau en bleu, fissure et dépression en vert) [2]

Le comportement des atomes de sodium au cours de la corrosion sous contrainte ou de l'indentation a été étudié expérimentalement par certains auteurs [71, 72, 73]. En utilisant la technique de l'AFM, ils ont trouvé une diffusion significative des atomes de sodium dans le verre sous l'effet d'une contrainte. La mobilité des atomes de sodium aide ainsi à générer les flux plastiques dans le verre [73]. D'autre part, la diffusion des atomes de sodium sous l'effet de l'eau permet de former des nodules de Na dans le corps du verre et de changer la forme du front de fissure [72]. La croissance des nodules dépend de l'humidité de l'environnement. Ces nodules sont observables par les contrastes sur l'image AFM dans un verre sodo-calcique ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ) mais aucun phénomène similaire n'est mis en évidence dans un verre de lithium-alumino-silicaté. La diffusion des atomes de sodium joue ainsi un rôle important pour expliquer le comportement des verres complexes.

## 4 Références

---

- [1] S. Prades, Mécanisme de rupture du verre à l'échelle nanométrique, PhD thesis, Université Paris VI, 2004
- [2] F. Célarié, S. Prades, D. Bonamy, L. Ferrero, E. Bouchaud, C. Guillot, C. Malière, *Physical Review Letters* 90 (2003) 075504-1.
- [3] C.E. Inglis, *Transactions of the Institution of Naval Architects* 55 (1913) 219.
- [4] A. A. Griffith, *Philosophical Transactions, Serie A*, 221 (1920) 163.
- [5] D. Roylance, *Introduction to Fracture Mechanics* (private communication), 2001.
- [6] G. Irwin, *Journal of Applied Mechanics* 24 (1957) 361.
- [7] J.R. Rice, *Journal of Applied Mechanics* 35 (1968) 379.
- [8] J.-P. Bouchard, *Contribution à la Modélisation Numérique en Mécanique de la Rupture et Structures Multimatériaux*, PhD thesis, ENSMP (Paristech), 2000.
- [9] H.G. De Lorenzi, *Engineering Fracture Mechanics* 21 (1985) 129.
- [10] M. Bonnet, A. Frangi, *Analyse des solides déformables par la méthode des éléments finis*, Editions Ecole Polytechnique, 2006
- [11] H.M. Westergaard, *Journal of Applied Mechanics* 5 (1939) 49.
- [12] G.R. Irwin, *Fracture, Handbuch der Physik Vol. 6*, Springer-Verlag, Berlin (1958) 557.
- [13] E. Orowan, *Report of Progress in Physics* 12 (1949) 185.
- [14] D. François, *Endommagements et rupture de matériaux*, EDP Sciences, 2004.
- [15] J. R. Rice, D. M. Tracey, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 17 (1969) 202.
- [16] C. Berdin, J. Besson, *Local approach to fracture*, Presses des MINES, 2004.

- 
- [17] B. Liu, X. Qiu, Y. Huang, K.C. Hwang, M. Li, C. Liu, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51 (2003) 1171.
- [18] A.L. Gurson, *Journal of Engineering Materials and Technology* 99 (1977) 2.
- [19] V. Tvergaard, A. Needleman, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 157.
- [20] A. Needleman, V. Tvergaard, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 32 (1984) 461.
- [21] A. Corigliano, S. Mariani, B. Orsatti, *International Journal of Fracture* 104 (2000) 349.
- [22] S. Mariani, *Simulation of ductile fracture: materials models, computational aspects and parameter identification*, PhD thesis, Politecnico di Milano, 1998.
- [23] V. Tvergaard, *International Journal of Solids and Structures* 18 (1982) 659.
- [24] J.M. Alegre, F. Gurtierrez-Solana, *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* 27 (2004) 1171-1182
- [25] G. Rousselier, *Nuclear Engineering and Design* 105 (1987) 97-111.
- [26] G. Rousselier, "The Rousselier model for porous metal plasticity and ductile fracture", in *Handbook of Materials Behavior Models*, Ed. J. Lemaitre, Academic Press, pp. 436-445, 2001.
- [27] V. Le Corre, *Etude de la compétition déchirure ductile/rupture fragile: Application à la tenue mécanique des tubes en acier C-Mn et de leurs joints soudés*, PhD thesis, Ecole Centrale de Lille, 2006.
- [28] T. Fett, K. Germerdonk, A. Grossmüller, K. Keller, D. Munz, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 253-257.
- [29] A.G. Evans, S.M. Wiederhorn, *International Journal of Fracture*, 10 (1974) 379.
- [30] S.M. Wiederhorn, *Journal of the American Ceramic Society* 50 (1967) 407.
- [31] S.M. Wiederhorn, L. H. Bolz, *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970) 543.
- [32] J.J. Mecholsky, T.J. Mackin, D.E. Passoja, *Advanced Ceramic* 22 (1988) 127.
- [33] E. Bouchaud, G. Lapasset, J. Planès, *Europhysics Letters* 13 (1990) 73.
- [34] B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja, A.J. Paullay, *Nature* 308 (1984) 721-22.
- [35] K.J. Maloy, A. Hansen, E.L. Hinrichsen, S. Roux, *Physical Review Letters* 68 (1993) 213.
- [36] E. Bouchaud, *Journal of Physics : Condensed Matter* 9 (1997) 4319.
- [37] D. Bonamy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 214014.
- [38] L. Ponson, D. Bonamy, L. Barbier, *Physical Review B* 74 (2006) 184205.
- [39] L. Ponson, D. Bonamy, E. Bouchaud, *Physical Review Letters* 96 (2006) 035506.

- 
- [40] L. Ponson, D. Bonamy, H. Auradou, G. Mourot, S. Morel, E. Bouchaud, C. Guillot, J.P. Hulin, *International Journal of Fracture* 140 (2006) 27.
- [41] P. Daiguer, S. Hénaux, E. Bouchaud, F. Creuzet, *Physical Review E* 53 (1996) 5637.
- [42] B. Nghiem, *Fracture du verre et hétérogénéité à l'échelle submicronique*, PhD thesis, Université Paris VI (1998).
- [43] D. Bonamy, L. Ponson, S. Prades, E. Bouchaud, C. Guillot, *Physical Review Letters* 97 (2006) 135504.
- [44] E. Bouchbinder, J. Mathiesen, I. Procaccia, *Physical Review Letters* 92 (2004) 245505.
- [45] T. P. Swiler, J. H. Simmons, A.C. Wright, *Journal of Non-Crystalline Solids* 182 (1995) 68.
- [46] T.F. Soules, *Journal of Chemical Physics* 71 (1979) 4570.
- [47] B.P. Feuston, S.H. Garofalini, *Journal of Chemical Physics* 89 (1988) 5818.
- [48] R. Ochoa, T.P. Swiler, J.H. Simmons, *Journal of Non-Crystalline Solids* 128 (1991) 57.
- [49] A. Nakano, R. K. Kalia, P. Vashishta, *Physical Review Letters* 75 (1995) 3138.
- [50] R. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, C.L. Rountree, L. Van Brutzel, S. Ogata, *International Journal of Fracture* 18A (2003) 1941.
- [51] L. Van Brutzel, *Contribution à l'étude des mécanismes de rupture dans les amorphes : études par Dynamique Moléculaire de la rupture de verre de silice*, PhD thesis, Université Paris VI, 1999.
- [52] J.P. Guin, S.M. Wiederhorn, *Physical Review Letters* 92 (2004) 215502.
- [53] S.M. Wiederhorn, J.P. Guin, *International Journal of Fracture* 140 (2006) 15.
- [54] K. Muralidharan, J.H. Simmons, P.A. Deymier, K. Runge, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 1532.
- [55] B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Physical Review Letters* 64 (1990) 1955
- [56] A. Pedone, G. Malavasi, M.C. Menziani, U. Serge, A.N. Cormack, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4356.
- [57] C.L. Rountree, D. Bonamy, D. Dalmas, S. Prades, R.K. Kalia, C. Guillot, E. Bouchaud, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 51 (2010) 127.
- [58] P. Vashishta, R.K. Kalia, J.P. Rino, I. Ebbsjo, *Physical Review B* 41 (1990) 12197.
- [59] C.L. Rountree, S. Prades, D. Bonamy, E. Bouchaud, R. Kalia, C. Guillot, *Journal of Alloys and Compounds* 434-435 (2007) 60.
- [60] K. Nomura, Y.C. Chen, W. Weiqiang, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, L.H. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 214011.

- 
- [61] D. Bonamy, S. Prades, C.L. Rountree, L. Ponson, D. Dalmas, E. Bouchaud, K. Ravi-Chandar, C. Guillot, *International Journal of Fracture* 140 (2006) 3.
- [62] A. Perriot, V. Martinez, L. Grosvalet, Ch. Martinet, B. Champagnon, D. Vandembroucq, E. Barthel, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 596.
- [63] M. L. Falk, J.S. Langer, *Physical Review E* 57 (1998) 7192.
- [64] A. Takada, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 (2008) 880.
- [65] S. Tuneyuki, Y. Matsui, H. Aoki, M. Tsukada, *Nature* 339 (1989) 209.
- [66] C.L. Rountree, D. Vandembroucq, M. Talamali, E. Bouchaud, S. Roux, *Physical Review Letters* 102 (2009) 195501.
- [67] Y.C. Chen, K. Nomura, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Physical Review Letters* 103 (2009) 035501.
- [68] M. Matsui, *Computational Modeling of Crystals and Liquids in the System Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, Geophysical Monograph 101, American Geophysical Union (1998).
- [69] T. Taniguchi, S. Ito, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 (2008) 885.
- [70] F. Célarié, S. Prades, D. Bonamy, A. Dickel, E. Bouchaud, C. Guillot, C. Marlière, *Applied Surface Science* 212-213 (2003) 92.
- [71] T. Fett, J.P. Guin, S.M. Wiederhorn, *Engineering Fracture Mechanics* 72 (2005) 2774.
- [72] F. Célarié, M. Cicotti, C. Malière, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353(2007) 51.
- [73] A. Faivre, F. Despetis, F. Guillaume, P. Solignac, M. Ramonda, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 2986.



## Chapitre III

# Ajustement des potentiels



# 1 Potentiels actuels pour la modélisation des systèmes borosilicatés

La composition des verres nucléaires est très complexe et il est impossible de simuler à l'échelle atomistique un verre composé d'une trentaine d'oxydes. Néanmoins de nombreuses expériences montrent que les propriétés mécaniques de verres nucléaires simplifiés (CJ1, CJ3, CJ7) évoluent sous irradiation de façon similaire à celles des verres nucléaires réels. Ainsi des verres simplifiés ont été utilisés pour représenter par la simulation atomistique le verre nucléaire [1, 2].

Le cas du bore pose un problème particulier, car cet atome peut adopter deux types d'environnement local, en coordinence 3 ou en coordinence 4. Développer des potentiels qui permettent de représenter ces deux types d'environnements dans les bonnes proportions n'est pas une tâche facile. Quelques auteurs ont néanmoins proposé des modèles de potentiels pour les atomes de bore.

Un des objectifs de la thèse est de disposer de potentiels performants (c'est-à-dire à même de représenter correctement la structure et les propriétés mécaniques des verres) sur une large gamme de compositions, et capables en particulier de modéliser correctement l'anomalie du bore.

Nous décrivons dans ce chapitre l'état de l'art pour la modélisation des environnements des atomes de bore et le travail fait pour disposer de nouveaux potentiels adaptés aux verres nucléaires simplifiés.

## 1.1 Potentiels pour les systèmes boratés

En 1995, Takada, Catlow et Price [3, 4] ont développé un modèle pour simuler la structure des cristaux et du verre borate. Ils ont utilisé les potentiels de type Buckingham pour les liaisons B-B et O-O :

$$\phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre 2 atomes  $i$  et  $j$  ;

$q_i, q_j$  sont les charges effectives des atomes ;

$B_{ij}, \rho_{ij}$  et  $C_{ij}$  sont les paramètres des potentiels.

Le potentiel de Morse a été utilisé pour la liaison B-O :

$$\phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} \left(1 - \exp(-\beta_{ij}(r_{ij} - r_0))\right)^2$$

où  $r_0$  est la distance d'équilibre;

$D_{ij}, \beta_{ij}$  sont les paramètres ajustables des potentiels.

D'autre part, des termes à trois corps de type harmonique ont été ajoutés :

$$\phi(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} K_B (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

où  $\theta_{ijk}$  est l'angle entre les atomes  $i, j$  et  $k$  ;

$\theta_0$  est l'angle correspondant à l'énergie minimale ;

$K_B$  est un coefficient qui exprime la force de flexion de la liaison.

En utilisant des paramètres différents pour les  $^{[2]}\text{O}$ ,  $^{[3]}\text{O}$ ,  $^{[3]}\text{B}$  et  $^{[4]}\text{B}$ , ces potentiels simulent correctement la structure des cristaux  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$  (tous les bores sont tri-coordonnés) et  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  (tous les bores sont tétra-coordonnés). Ainsi différents potentiels ont été définis selon la coordinence locale des atomes.

Pour la structure du verre  $\text{B}_2\text{O}_3$ , une fonction permettant de passer de façon continue d'un potentiel à un autre a été ajoutée pour éviter la formation de bore tétra-coordonnés (dans le verre  $\text{B}_2\text{O}_3$  réel, tous les bores sont tri-coordonnés). La fonction s'écrit sous forme :

$$F_b = \begin{cases} 1 & r < (R - D) \\ 1 - \sin \frac{\pi(r - R)}{2D} & (R - D) \leq r \leq (R + D) \\ 0 & r > (R + D) \end{cases}$$

Lorsque la distance entre 2 atomes  $r$  est inférieure à  $R-D$ , l'interaction complète entre les atomes est considérée mais si  $r$  dépasse  $R+D$ , l'interaction est annulée. Dans la plage intermédiaire, l'interaction est considérée de façon partielle.

Une coordinence « étendue » est définie par la formule  $\sum_i F_{bi}$ . Quand toutes les interactions sont complètes, cette valeur équivaut à la coordinence. Quand une interaction est en train de se former (c'est-à-dire si sa distance est comprise entre  $R-D$  et  $R+D$ ), la coordinence est considérée de façon partielle.

Le potentiel d'une paire B-O est défini en fonction de la coordinence étendue de l'atome de bore. Voici ci-dessous le cas d'une coordinence comprise entre 2 et 3 :

$$\phi(r_{ij}) = (1 - \alpha)\phi_2(r_{ij}) + \alpha\phi_3(r_{ij}) ; \quad \alpha = F_c - 2 = \sum_i F_{bi} - 2$$

où  $\phi_2(r_{ij})$  est le potentiel pour un bore de coordinence 2 et  $\phi_3(r_{ij})$  le potentiel pour un bore de coordinence 3. Le paramètre  $\alpha$  passe de 0 à 1 quand la coordinence passe de 2 à 3 ce qui règle le basculement d'un potentiel à un autre.

Le potentiel de Takada-Catlow-Price (TCP) prend en compte la formation et la rupture des liaisons au cours de la simulation. C'est un avantage, mais la durée des calculs est allongée car il faut comptabiliser la coordinence des atomes à chaque pas de simulation.

Cormack et Park ont ajusté des potentiels pour le silicium et l'alcalin pour modéliser un système alcalino-borosilicaté. La boîte de simulation est limitée à 500 atomes [5].

Un autre modèle avec des charges variables, des paramètres variables pour le champ de force B-O, et des termes à 3 corps B-O-B et O-B-O a été développé et validé sur cinq cristaux  $\text{Li}_2\text{O}$ -

$B_2O_3$  par Maslyuk et ses collaborateurs [6]. Tout d’abord, la coordinence du bore est déterminée sur le réseau cristallin et des paramètres différents sont appliqués pour les interactions autour des  $^{[3]}B$  et des  $^{[4]}B$ . Ce modèle est utilisable pour des cristaux mais n’est pas applicable pour les verres car la coordinence du bore évolue avec la composition et avec l’historique de fabrication d’un verre, en particulier la vitesse de trempe.

En 2006, Huang et Kieffer [7, 8] ont également proposé un modèle de potentiel pour simuler le verre de borate  $B_2O_3$ . Ce potentiel utilise un terme à trois corps dont les paramètres sont fonction de la coordinence du bore et donc évolue au cours de la simulation. Dans ce modèle, les charges des atomes peuvent changer avec la coordinence en utilisant une fonction de transfert de charge. Mais ce modèle reste également complexe et difficilement utilisable dans le cadre d’une composition vitreuse ternaire et pour des systèmes de grande taille.

## 1.2 Potentiels pour les systèmes borosilicatés

Aujourd’hui, les potentiels qui sont utilisés couramment pour modéliser le système borosilicaté sont de type Born-Mayer-Huggins (BMH) complétés par des termes à trois corps de type Stillinger-Weber (SW) :

$$\text{Potentiel de paires (BMH)} : \phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)$$

avec  $q_i, q_j$  : charges entières des atomes

$B_{ij}, \rho_{ij}$  : paramètres correspondant à la force répulsive entre 2 atomes

$r_{ij}$  : distance entre 2 atomes  $i$  et  $j$

Potentiel à trois corps (SW):

$$\phi(r_{ijk}) = \lambda_i \exp\left(\frac{\gamma_i}{r_{ij} - r_{ic}} + \frac{\gamma_i}{r_{ik} - r_{ic}}\right) (\cos \theta_{ijk} - \cos \bar{\theta}_{ijk})^2$$

avec  $\lambda_i, \gamma_i$  : paramètres dépendant de la nature chimique de l’atome  $i$

$r_{ic}$  : rayon de coupure

$\bar{\theta}_{ijk}$  : angle du triplet  $(j,i,k)$  correspondant à l’énergie minimale

Avec ces potentiels BMH, les verres simulés reproduisent bien les caractéristiques structurales [9, 2]. Lors de la simulation de 3 verres sodo-borosilicatés, Gou et al. ont montré que la différence maximale pour le pourcentage de bore tétra-coordonnés entre la simulation et le modèle de Yun et Bray était d’environ 10% (**Tableau III.1**).

	Composition des verres (% molaire)		% <sup>[4]</sup> B	% <sup>[4]</sup> B	Différence (%)
	Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(BMH)	(Y&B)	
B30	70	30	70	70	0
B50	50	50	50	60	10
B70	30	70	40	30	10

**Tableau III.1:** Comparaison du pourcentage de bore entre la simulation par des potentiels BMH et le modèle de Yun et Bray [9]

D'autre part, l'utilisation de charges entières dans le modèle de Born-Mayer-Huggins conduit à des modules d'élasticité surestimés par rapport à l'expérience. N. Deladerrière et al. [10] avaient simulé la propagation des ondes acoustiques dans le verre CJ1 pour calculer ses propriétés mécaniques. Les valeurs des modules d'élasticité ont montré des écarts avec l'expérience (29-43% pour les vitesses de propagation des ondes acoustiques, 70% pour le module d'Young, 100% pour le module de compressibilité).

## 2 Ajustement des potentiels sur la structure et les propriétés élastiques

### 2.1 Nécessité de développer de nouveaux potentiels

Pour améliorer la représentation des verres simplifiés, une première étape du travail a consisté en l'ajustement de nouveaux paramètres pour obtenir une meilleure description des propriétés élastiques et structurales. Trois compositions de verres ont été choisies pour les ajustements (voir **Tableau III.2**). Afin de valider les paramètres des potentiels, des mesures expérimentales des modules d'élasticité ont été faites au Laboratoire d'Analyse des Interfaces et de Nanophysique (LAIN) de l'Université de Montpellier II. D'autre part, des expériences de diffraction de neutrons ont permis d'obtenir les facteurs de structure du verre CJ1.

	Composition des verres (% molaire)			Masse volumique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'Young E (GPa)	Module de compressibilité $K_b$ (GPa)
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O			
CJ1	67.73	18.04	14.23	2.45	82	45
SBN 12	59.66	28.14	12.20	2.37	71.8	42
SBN 55	55.30	14.71	29.99	2.54	69.4	48.6

**Tableau III.2 :** Compositions et propriétés élastiques des verres utilisés pour ajuster les potentiels

Il est également nécessaire que les potentiels reproduisent correctement l'effet de trempe. Ito et al [11] ont réalisé des calculs sur des verres trempés à différentes vitesses. Lorsque la vitesse de trempe augmente, la densité et le module d'Young du verre diminuent et la coordinence autour des atomes de bore décroît. On appelle ce phénomène l'effet de trempe thermique.

## 2.2 Choix des paramètres de départ

Nous avons tout d'abord utilisé les paramètres fournis dans la littérature pour des verres alcalino silicatés. Plusieurs potentiels ont été trouvés : le potentiel de Vessal utilisé pour les verres alcalino silicaté [12, 13] et les verres silicatés complexes de 3-5 oxydes [14, 15, 16], le potentiel de Matsui utilisé pour les cristaux, les liquides silicatés de 5 oxydes [17, 18, 19] et le verre sodo-calcique silicaté [20], et le potentiel Guillot-Sator utilisé pour les matériaux silicatés complexes [21]. Mais dans aucun des cas, le bore n'apparaît dans les compositions vitreuses.

A cause des charges entières, on ne peut pas utiliser le potentiel de Vessal. Les deux potentiels de Matsui et Guillot-Sator utilisent les mêmes valeurs de charge partielle, ils nous ont servi comme paramètres de départ. Nous avons choisi les paramètres de Guillot-Sator en raison de la forme classique du potentiel. Guillot et Sator (GS) ont ajusté des paramètres pour les liaisons Si-O, Na-O et O-O. Ces valeurs ont été validées sur les propriétés thermodynamiques de plusieurs matériaux silicatés géologiques ne contenant pas d'oxydes de bore. Nous sommes partis de cette base de potentiels, en cherchant un paramétrage adéquat pour la représentation des liaisons B-O.

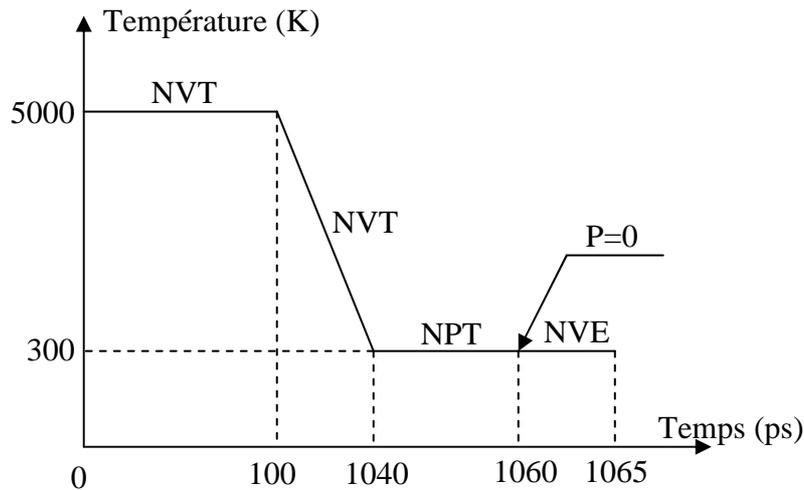
Pour les interactions B-O, nous avons cherché un potentiel de paires de type Buckingham plus un terme coulombien :

$$\phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

À partir des anciens paramètres des potentiels et de ceux développés par Guillot et Sator, une première version du champ de force B-O a été définie (voir **Tableau III.3**) puis modifiée pour reproduire au mieux les propriétés des trois verres.

Liaison	B (eV)	$\rho$ (Å)	C (eV. Å <sup>6</sup> )	Atome	q (e)
O-O	9027.03	0.265	85.0321	Si	1.89
B-O	80001.76	0.1443	30.6484	B	1.4175
Si-O	50329.69	0.161	46.1395	O	-0.945
Na-O	120360.22	0.17	0	Na	0.4725

**Tableau III.3:** Les paramètres initiaux des potentiels



**Figure III.1** : Schéma de simulation des verres

À l'aide du code de dynamique moléculaire classique DLPOLY [22], les trois verres du tableau III.2 ont été fabriqués. D'abord, une boîte cubique de 1000 atomes dans laquelle les atomes Si, B, O, Na sont placés d'une manière aléatoire est équilibrée pendant 100 ps à 5000 K. Ensuite, la structure est trempée par paliers jusqu'à la température ambiante (300 K). La différence de température entre deux paliers successifs est de 100K. La vitesse de trempe est égale à  $5 \times 10^{12}$  K/s. Après la trempe, le verre obtenu a été relaxé dans l'ensemble NPT (nombre d'atomes, pression et température constante) en imposant une pression nulle pendant 20 ps. La **Figure III.1** schématise les différentes étapes de fabrication du verre. Au cours des simulations, des conditions périodiques sont systématiquement appliquées. Pour le calcul des interactions coulombiennes, la sommation d'Ewald complète est considérée [23].

La détermination du potentiel B-O final a été effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, un potentiel à charges non entières mais constantes a été développé. Mais devant la difficulté à reproduire précisément toutes les propriétés des verres, une forme plus complexe du potentiel a été utilisée en faisant varier les charges avec la composition. Le premier modèle sera dénommé « potentiel simple » et le second modèle sera dénommé « potentiel affiné ». Les deux étapes du développement du potentiel final sont maintenant successivement présentées.

### 2.3 Modèle simple : Résultats et discussions

Une série de calculs par essais et erreurs avec les trois verres CJ1, SBN12, SBN55 a permis de reproduire correctement les environnements du bore et du silicium ( $d_{B-O} = 1.37 - 1.47 \text{ \AA}$  ;  $C_B = 3.73$  (CJ1), 3.43 (SBN12), 3.62 (SBN55) ;  $d_{Si-O} = 1.61 - 1.62 \text{ \AA}$  ;  $C_{Si} = 4$ ).  $C_i$  représente ici la coordinence de l'atome  $i$  et  $d_{I-J}$  la distance de premier voisin entre les espèces  $I$  et  $J$ . Les paramètres du potentiel simple sont listés dans le **Tableau III.4**. À noter qu'une modification des paramètres initiaux des interactions Si-O, et Si-Si a été apportée.

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux.

Liaison	$B$ (eV)	$\rho$ (Å)	$C$ (eV. Å <sup>6</sup> )	Atome	$q$ (e)
O-O	9027.03	0.265	85.0321	Si	1.89
B-O	221123.36	0.124	35.0019	B	1.4175
Si-O	45296.72	0.161	46.1395	O	-0.945
Na-O	120360.22	0.17	0	Na	0.4725
Si-Si	834.40	0.29	0		
Si-B	337.70	0.29	0		
B-B	121.10	0.29	0		

**Tableau III.4** : Les paramètres du modèle de potentiel simple

### 2.3.1 Les propriétés structurales

#### 2.3.1.1 L'environnement local du silicium

La fonction de distribution radiale entre deux types d'atomes  $\alpha$  et  $\beta$  est calculée sous la forme suivante :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_\alpha N_\beta} \sum_{i \in \{\alpha\}} \sum_{j \in \{\beta\}} \delta(r - r_{ij})$$

où  $N_\alpha$ ,  $N_\beta$  sont les nombres d'atomes de type  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $V$  le volume de la boîte de simulation. Grâce à la fonction de distribution radiale, on peut trouver la répartition des atomes de type  $\beta$  autour des atomes de type  $\alpha$ .

Sur les fonctions de distribution radiale des liaisons Si-O pour les trois verres, le pic montré sur la **Figure III.2** correspond à la distance de premier voisin Si-O. Cette distance a une valeur identique pour les trois verres ( $d=1.61$  Å) et celle-ci reproduit bien la valeur expérimentale ( $d_{\text{Si-O}} = 1.61$ Å [24],  $1.60$ Å [25],  $1.62$ Å [26]). La coordinence du silicium est toujours égale à 4 pour les trois verres. Cela montre que tous les atomes de silicium forment des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

L'environnement tétraédrique des Si se retrouve dans les distributions angulaires O-Si-O. Sur la **Figure III.3**, on observe que les trois distributions O-Si-O sont quasi identiques avec un maximum aux alentours de  $109.4^\circ$  en accord avec l'ordre intra tétraédrique déterminé expérimentalement (expérimentalement cet angle vaut entre  $109.5$  et  $109.7^\circ$  [27, 24]).

La distribution de l'angle Si-O-Si présente un étalement plus important (**Figure III.3**). Cet étalement a été confirmé par des expériences de diffraction. La position du maximum est en accord avec les résultats expérimentaux ( $144^\circ$ - $147^\circ$ ) [27, 28, 29]. La valeur moyenne de l'angle Si-O-Si des verres simulés est indiquée dans le **Tableau III.5**.

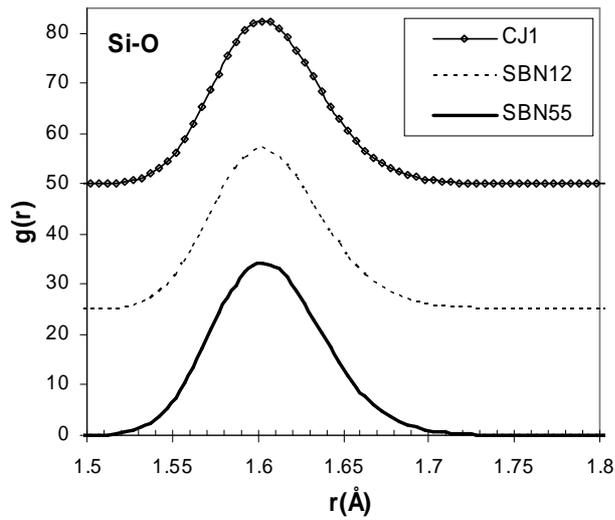


Figure III.2 : Les fonctions de distribution radiale Si-O des 3 verres (les valeurs des verres SBN12 et CJ1 sont décalées verticalement de 25 et 50)

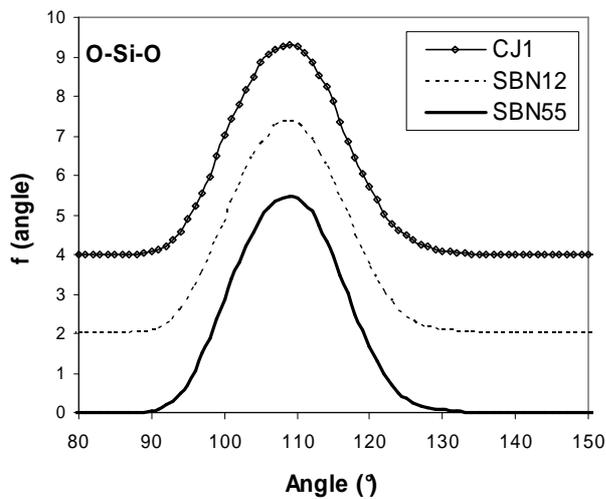
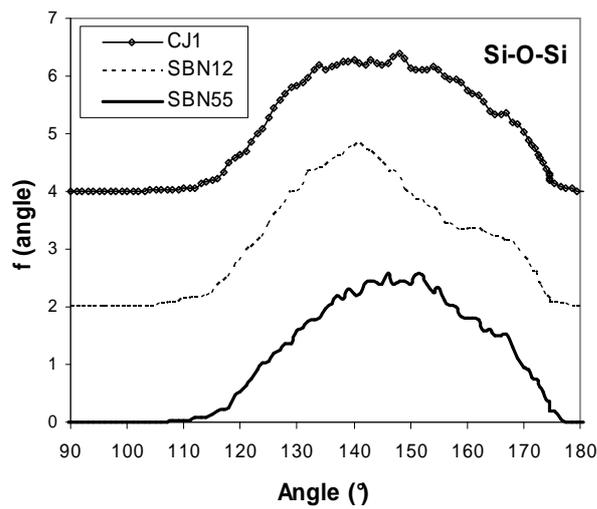
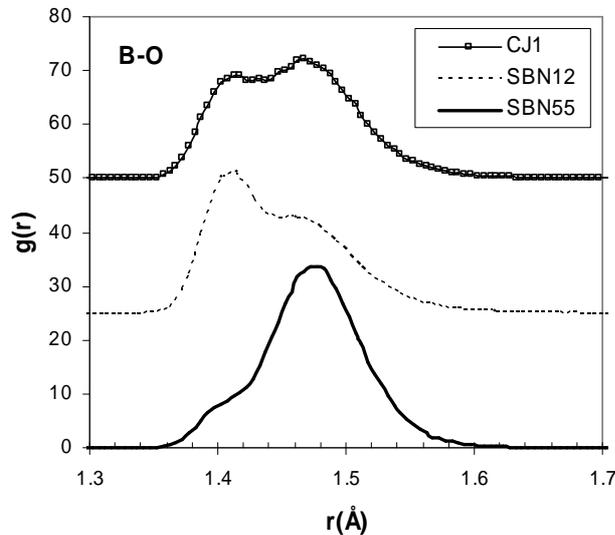


Figure III.3 : Les distributions angulaires Si-O-Si et O-Si-O des trois verres (les valeurs des verres SBN12 et CJ1 sont décalées verticalement de 2 et 4)

### 2.3.1.2 L'environnement local du bore et du sodium

Dans les verres borosilicatés, l'environnement local du bore est complexe. Quelques atomes de bore prennent un environnement tétraédrique comme  $\text{SiO}_4$  avec un ion qui joue le rôle de compensateur de charge (le sodium dans le verre CJ1). Les autres sont des bores tricoordonnés sans compensateur de charge dans un environnement triangulaire. Sur la fonction de distribution radiale de la liaison B-O du verre CJ1, nous observons une subdivision du premier pic en deux sous pics (voir **Figure III.4**). Le premier sous pic correspond aux bores tricoordonnés ( $d=1.42 \text{ \AA}$ ) et le deuxième sous pic aux bores tétracoordonnés ( $d=1.47 \text{ \AA}$ ). La valeur expérimentale de la distance B-O varie de  $1.37 \text{ \AA}$  (pour les  $^{13}\text{B}$ ) à  $1.47 \text{ \AA}$  (pour les  $^{11}\text{B}$ ) [30]. Expérimentalement, la distance moyenne B-O d'un verre borosilicaté dépend de la coordinence du bore. Ici, nous avons estimé la distance expérimentale à l'aide de la formule :  $d_{\text{B-O}} = 1.37(\%^{13}\text{B}) + 1.47(\%^{11}\text{B})$ .

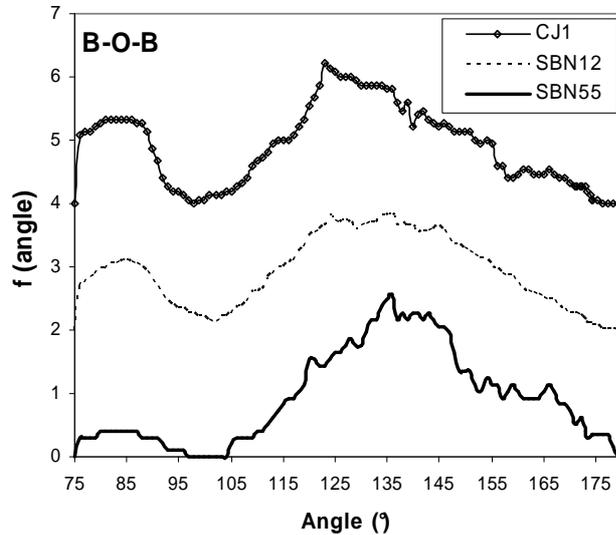
Dans le verre CJ1 simulé, la coordinence du bore est de 3.65. Cela explique pourquoi le deuxième sous pic est plus haut que le premier. Par contre, avec le verre SBN12 la coordinence simulée du bore vaut 3.55, d'où un premier sous pic plus intense que le second. Dans le cas du verre SBN55, le sous pic correspondant aux bores tricoordonnés a disparu car leur quantité est plus faible (12%  $^{13}\text{B}$ ). Dans tous les cas, on observe que la distance B-O augmente avec la coordinence du bore. Cela a été également confirmé dans des études expérimentales et de simulation avec des potentiels Born-Mayer-Huggins.



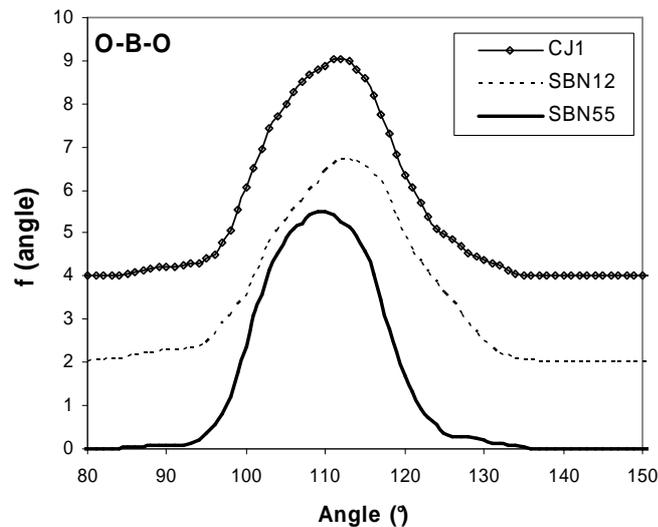
**Figure III.4** : Les fonctions de distribution radiale B-O des 3 verres (les valeurs des verres SBN12 et CJ1 sont décalées verticalement de 25 et 50)

Concernant les distributions angulaires autour du bore, la distribution des angles O-B-O des trois verres (voir **Figure III.5b**) se caractérise par un pic intense dont la position dépend de la coordinence du bore. Cela s'explique par le mélange de la forme triangulaire  $\text{BO}_3$  (Angle moyen O- $^{13}\text{B}$ -O =  $118.6^\circ$  dans le cristal  $\text{B}_2\text{O}_3$ -I [31], tous les bores sont tricoordonnés) et de la forme tétraédrique  $\text{BO}_4$  (Angle moyen O-B-O =  $111.6^\circ$  dans le cristal  $\text{B}_2\text{O}_3$ -II [32], tous les bores sont tétracoordonnés). Comme pour Si-O-Si, l'angle B-O-B présente un étalement plus important (voir **Figure III.5a**). La valeur expérimentale de l'angle B-O-B est comprise entre  $129.4^\circ$  dans le cristal  $\text{B}_2\text{O}_3$  [31] et  $143^\circ$  dans les verres borates [33]. Les valeurs moyennes des angles sont listées dans le **Tableau III.5**. Sur la **Figure III.5**, on observe quelques valeurs

d'angle B-O-B inférieures à  $100^\circ$ . Ces angles proviennent de structures exotiques autour des atomes de bore. Ce sont les anneaux de taille 2 contenant deux atomes d'oxygène tricoordonnés et deux atomes de bore tétra-coordonnés.



(a) Distributions angulaires B-O-B



(b) Distributions angulaires O-B-O

**Figure III.5** : Distributions angulaires B-O-B et O-B-O des trois verres (les valeurs des verres SBN12 et CJ1 sont décalées verticalement de 2 et 4)

Les propriétés structurales simulées reproduisent bien l'expérience (écart  $\leq 5\%$ , voir **Tableau III.5**) exceptée la coordinence du bore du verre SBN55 (écart = 7%). Les coordinences du bore sont déterminées par le modèle de Yun et Bray [34, 35, 36]. Suivant ce modèle, au fur et à mesure que R augmente, il y a disparition des bores tétra-coordonnés au profit des bores tricoordonnés dans des groupements de type métaborate et pyroborate. Ceci expliquerait la coordinence expérimentale plus faible du bore dans le verre SBN55 que dans le verre CJ1. Avec ce modèle de potentiel nous n'avons donc pas été capables de reproduire précisément la structure du verre SBN55.

Concernant la distance Na-O, sa valeur expérimentale dépend du rôle du sodium (compensateur ou modificateur). Elle varie de 2.29 Å (rôle de modificateur) à 2.62 Å (rôle de compensateur) [26, 37].

	$C_B$	$C_{Si}$	$d_{B-O}$ (Å)	$d_{Si-O}$ (Å)	$d_{Na-O}$ (Å)	Angle Si-O-Si (°)	Angle O-Si-O (°)	Angle B-O-B (°)	Angle O-B-O (°)
Verre CJ1									
Expérience	3.73	4.00	1.45	1.6- 1.62	2.29- 2.62	144-147	109.5- 109.7	129.4- 143	111.6- 118.6
Simulation	3.65	4.00	1.45	1.61	2.50	146.7	109.4	124.9	111.5
Verre SBN12									
Expérience	3.43	4.00	1.42	1.6- 1.62	2.29- 2.62	144-151	109.5- 109.7	129.4- 143	111.6- 118.6
Simulation	3.55	4.00	1.44	1.61	2.52	144.8	109.4	126.8	112.3
Verre SBN55									
Expérience	3.62	4.00	1.44	1.6- 1.62	2.29- 2.62	144-151	109.5- 109.7	129.4- 143	111.6- 118.6
Simulation	3.88	4.00	1.47	1.61	2.47	147.9	109.4	134.3	110.1

**Tableau III.5 :** Propriétés structurales simulées et expérimentales des verres ternaires

### 2.3.2 La densité et les modules élastiques

Tous les verres reproduisent bien les propriétés mécaniques avec des écarts classiques pour ce type de potentiel empirique (<20%) (voir **Tableau III.6**). Les modules d'élasticité des verres ont été calculés à l'aide de GULP [38] par la méthode de minimisation de l'énergie. Pour tester cette fonction, nous avons fabriqué un verre de silice avec les potentiels BKS [39]. Le module de compressibilité  $K_b$  et le module d'Young  $E$  calculés sont respectivement de 37.87 GPa et de 64.98 GPa avec de faibles écarts par rapport à l'expérience (36.9 GPa et 72.3 GPa [40]).

Ensuite l'effet de trempe a été testé. Lors de l'augmentation de la vitesse de trempe de  $5 \times 10^{12}$  K/s à  $10^{14}$  K/s, les densités et les modules d'élasticité des verres diminuent exceptée la densité du verre SBN12. Ce phénomène a été observé expérimentalement sur les fibres de verre d'un alumino boro silicate de calcium [41]. La diminution de la coordinence du bore dans les verres est soulignée dans le **Tableau III.6**. À noter que la densification des verres lors du ralentissement de la vitesse de trempe reste modeste comme cela a été montré par Ito et al [11].

		Vitesse de trempe	$C_B$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$K_b$ (GPa)	$E$ (GPa)
Verre CJ1	Expérience		3,73	2,45	45	82
	Simulation	$V_{\text{trempe}} = 5 \times 10^{12}$ K/s	3,65	2,47	40,21	71,63
		$V_{\text{trempe}} = 10^{14}$ K/s	3,55	2,45	36,8	65,49
Verre SBN12	Expérience		3,43	2,37	42	71,8
	Simulation	$V_{\text{trempe}} = 5 \times 10^{12}$ K/s	3,55	2,35	34,4	61,38
		$V_{\text{trempe}} = 10^{14}$ K/s	3,51	2,39	29,22	52,86
Verre SBN55	Expérience		3,62	2,54	48,6	69,4
	Simulation	$V_{\text{trempe}} = 5 \times 10^{12}$ K/s	3,88	2,54	40,5	63,69
		$V_{\text{trempe}} = 10^{14}$ K/s	3,78	2,53	36,36	61,44

**Tableau III.6 : Propriétés mécaniques des verres ternaires**

### 2.3.3 Conclusions sur le modèle simple de potentiel B-O

Cette première version du potentiel modélise correctement les propriétés mécaniques des verres et des cristaux. C'est un point positif dans l'optique de la simulation de la fracturation des verres. D'autre part, les structures des verres sont correctement modélisées, mise à part l'existence de certaines configurations exotiques (anneaux de taille deux et oxygènes tricoordonnés). La quantité de ces anneaux dépend de la configuration initiale du liquide. Environ 20 à 30% des atomes du bore et 3 à 5% des atomes d'oxygène participent à la formation de ces anneaux.

Nous avons fabriqué un verre de 200 atomes avec ce potentiel mais aucun anneau de taille deux n'a été trouvé. Donc il semble que l'apparition des anneaux de taille deux soit liée aux interactions à moyenne distance. Expérimentalement, il n'existe pas actuellement de confirmation de l'existence d'un tel type d'anneaux. Concernant les atomes d'oxygène tricoordonnés, leur existence dans les verres alcalino borosilicatés a été supposée par Zhao, Stebbins et al [42, 43]. Nous discuterons de la relation entre la quantité des atomes d'oxygènes tricoordonnés et la composition des verres plus loin.

Un inconvénient du modèle simple est son application à une gamme de composition limitée. Concrètement, on a essayé de simuler un verre 70%SiO<sub>2</sub>-30%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Expérimentalement tous les bores sont tricoordonnés mais dans la structure simulée, une grande quantité des atomes de bore se retrouvent dans un environnement tétra coordonné (~30%). D'autre part, la coordinence du bore dans le verre SBN55 reste trop élevée et la décroissance de la coordinence du bore pour les valeurs les plus élevées du rapport  $R$  n'est pas correctement modélisée. Malgré cela, ce potentiel reste utilisable dans le domaine des verres nucléaires (SBN12, CJ1).

Néanmoins, nous avons développé une nouvelle approche pour pallier les inconvénients précédents sous la forme d'un potentiel affiné.

## 2.4 Développement du modèle affiné

La conversion du bore tricoordonné en bore tétracoordonné est un processus qui regroupe plusieurs événements : allongement de la liaison (de 1.37 Å à 1.47 Å), changement de la forme triangulaire à la forme tétraédrique, modification de la structure électronique et donc de la charge locale ( $q_{B3} \neq q_{B4}$ ), arrivée d'un atome mobile en position de compensateur de charge. Cette particularité de l'environnement local du bore rend l'ajustement du potentiel sur une large gamme de compositions difficile.

Nous avons donc cherché un modèle adéquat pour un verre ternaire et dont l'application reste raisonnable du point de vue du temps de calcul, ce qui est important dans l'optique de la modélisation de la fracturation, la boîte contenant plusieurs dizaines à centaines de milliers d'atomes.

Pour l'ajustement de cette version affinée du potentiel, nous avons utilisé des verres supplémentaires pour considérer une gamme de compositions pour laquelle la variation de coordinence du bore est importante (voir **Tableau III.7**). Leurs propriétés élastiques ont été étudiées par Maynell et al [44, 45]. Leurs coordinences ont été calculées par le modèle de Yun et Bray. Ces verres nous serviront de base pour valider le modèle de potentiel affiné.

	Compositions de verres (% molaire)			$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	K <sub>b</sub> (GPa)	Coordinence de bore
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O				
SB	69.5	30.5	0	2.042	34.31	23.74	3.00
SBN 3	48	48.7	3.3	2.069	35.65	23.47	3.07
SBN 10	44.4	46.1	9.6	2.181	45.63	28.17	3.21

*Tableau III.7 : Compositions et propriétés élastiques des verres supplémentaires*

### 2.4.1 Modification des paramètres des potentiels

Avec le modèle de potentiel simple, la coordinence du bore dans le verre SBN55 simulé est trop élevée et la non linéarité de l'évolution de la coordinence des atomes de bore avec les rapports  $R$  et  $K$  n'est pas correctement reproduite.

Pour corriger ces écarts, une forme plus complexe de potentiel a été mise en œuvre, qui consiste à faire varier les paramètres d'ajustement avec la composition chimique du verre.

Cette forme nouvelle de potentiels tire son origine de la réalité physico-chimique des verres borosilicatés. Il a été montré d'une part, notamment par des calculs ab initio, que la structure électronique autour d'un atome de bore varie avec sa coordinence. Une analyse par la méthode de Mulliken a donné des valeurs différentes des charges du <sup>[3]</sup>B et du <sup>[4]</sup>B dans les groupements BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> et (BO<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sup>-</sup> [6]. L'utilisation de charges fonction de la coordinence du bore est une technique qui a déjà été expérimentée dans des modèles de potentiels antérieurs [5, 7] mais ces potentiels sont trop complexes pour modéliser de grands systèmes.

D'autre part, la coordinence moyenne des atomes de bore dépend de la composition du verre. Il devient alors naturel d'introduire une dépendance entre le champ de force autour d'un atome de bore et la composition du verre. C'est pourquoi nous avons considéré des charges variables dépendantes de la composition.

Dans notre modèle, la charge de l'atome de bore est ajustée selon la valeur du rapport  $R$ . Le choix de la forme analytique de la dépendance a été fait selon la procédure suivante. La coordinence moyenne des atomes de bore dans plusieurs compositions vitreuses a d'abord été calculée selon les règles déterminées par Yun, Dell et Bray. Les concentrations relatives en bore de coordinence 3 et 4 dans ces verres seront notées  $f_{B3}$  et  $f_{B4}$ . Nous avons également fait l'hypothèse que le rapport des charges des atomes de bore en coordinence respectivement 3 et 4 reste égal  $q_{B4}/q_{B3} = 1.14$  [6, 7], avec des rapports  $q_{B3}/q_O = -1.5$ , et  $q_{B4}/q_O = -1.71$ .

Nous avons ensuite fait l'hypothèse que le rapport de la charge moyenne de l'atome du bore et de la charge de l'oxygène dans un verre  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  de composition quelconque est fonction des rapports  $q_{B3}/q_O$  et  $q_{B4}/q_O$  pondérés par les concentrations relatives en bore de coordinence 3 et 4.

$$\left| \frac{q'_B}{q'_O} \right|_{YB} = f_{B3} \left| \frac{q_{B3}}{q_O} \right| + f_{B4} \left| \frac{q_{B4}}{q_O} \right|$$

$q'_B$  est ici la charge effective de l'atome de bore, c'est-à-dire celle qui sera prise en compte pour le calcul des interactions coulombiennes.

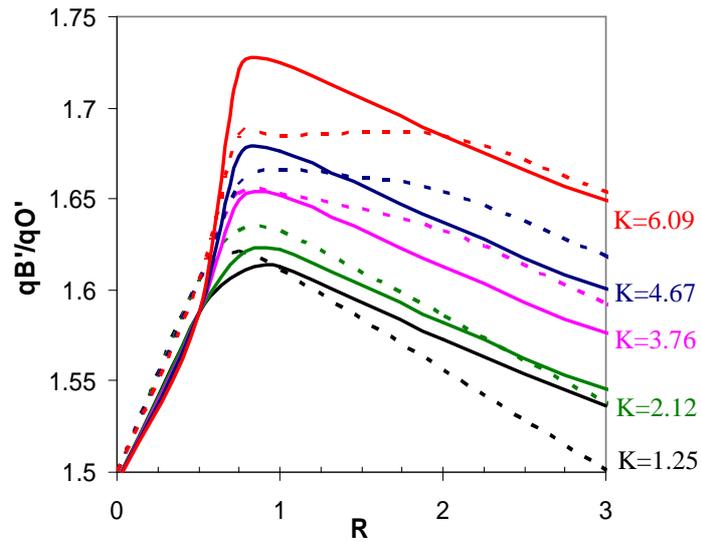
Grâce au modèle de Yun, Dell et Bray, les valeurs de  $f_{B3}$  et  $f_{B4}$  sont connues pour chaque verre. Comme les rapports  $\left| \frac{q_{B3}}{q_O} \right|$  et  $\left| \frac{q_{B4}}{q_O} \right|$  sont fixés, il devient possible de tracer l'évolution du rapport  $q'_B/q'_O$  en fonction du rapport  $R$ . Les courbes obtenues (**Figure III.6**) ont été ajustées par une relation non-linéaire de la forme :

$$q'_B = -q'_O \left( C_6 K^2 + \sum_{i=1}^5 C_i R^i + C_0 \right) \quad (1)$$

Le résultat de l'ajustement donne :

$C_0 = 1.49643$ ;  $C_1 = 0.29504$ ;  $C_2 = -0.2565$ ;  $C_3 = 0.08721$ ;  $C_4 = -0.01323$ ;  $C_5 = 0.00073$ ;  $C_6 = 0.00315$  (si  $R > 0.55$ ),  $C_6 = 0$  (si  $R \leq 0.55$ ).

Dans la **Figure III.6**, les valeurs de notre modèle reproduisent bien celles calculées sur le modèle de Yun et Bray. Les écarts sont systématiquement inférieurs à 3 %.



**Figure III.6 :** Modélisation de la dépendance des charges suivant la composition (---) : valeurs calculées sur le modèle de Yun et Bray ; (—) : valeurs ajustées par l'équation (1)

La charge des autres atomes sera calculée de la manière suivante :

Considérons une configuration qui contient  $N_{Si}$  atomes de Si,  $N_O$  atomes de O,  $N_B$  atomes de B,  $N_{Na}$  atomes de Na. La neutralité du système impose :

$$q_{Si} N_{Si} + q_O N_O + q_B N_B + q_{Na} N_{Na} = 0$$

Dans le cas du modèle de potentiel de Guillot-Sator, les valeurs suivantes sont utilisées :  $q_{Si} = 1.89$  ;  $q_O = -0.945$  ;  $q_B = 1.4175$  ;  $q_{Na} = 0.4725$ .

Les valeurs des charges qui seront utilisées dans notre modèle sont différentes mais continuent de respecter la neutralité globale du système. On les appelle  $q'_{Si}$  ,  $q'_O$  ,  $q'_{Na}$ . Elles sont déterminées à l'aide des équations :

$$q'_i = q_i - N_B \frac{q'_B - q_B}{N_{Si} + N_O + N_{Na}} ; i = Si, O, Na \quad (2)$$

Ces équations permettent de faire évoluer les charges de chacun des ions compte tenu de l'évolution de la charge de l'atome de bore tout en garantissant la neutralité globale.

L'ensemble des équations (1) et (2) ne possède qu'une solution (en faisant l'hypothèse que la charge des atomes d'oxygène est négative) et permet de déterminer sans ambiguïté la charge de chacun des ions pour une composition donnée.

Une fois les charges des ions déterminées, reste à ajuster les autres paramètres des potentiels de paires pour reproduire au mieux les structures et les propriétés mécaniques des verres alcalino-borosilicatés. Il est apparu nécessaire, au cours de cette étape, d'introduire une flexibilité supplémentaire dans le champ de force B-O en faisant varier les paramètres du terme répulsif avec la composition pour garantir une bonne reproduction de la distance B-O. Nous avons donc supposé que le paramètre  $A_{B-O}$  du potentiel B-O qui exprime l'intensité de la force répulsive entre le bore et l'oxygène évolue avec le rapport  $R^*$  selon :

$$A_{B-O} = f(R^*)$$

Le rapport  $R^*$  est défini par les formules :

$$R^* = \begin{cases} \min\left(R, \frac{K}{16} + 0.5\right), & R < \frac{K}{4} + 0.5 \\ 0, & R \in \left(\frac{K}{4} + 0.5, K + 2\right) \end{cases}$$

$R^*$  dépend donc des rapports  $R$  et  $K$ . Par une méthode essais - erreurs, la relation entre le paramètre  $A_{B-O}$  et le rapport  $R^*$  a été progressivement affinée. Finalement, nous avons obtenu un modèle définitif représenté par l'équation suivante :

$$A_{B-O} = \sum_{i=1}^5 a_i (R^*)^i + a_0$$

Avec  $a_0 = 180390.53$ ;  $a_1 = 47166.67$ ;  $a_2 = -43827.65$ ;  $a_3 = 210268.55$ ;  $a_4 = -52520.42$ ;  $a_5 = -139041.69$

Le

**Tableau III.8** contient les valeurs des paramètres ajustables des autres paires atomiques. Des termes répulsifs Si-Si, Si-B et B-B ont été ajoutés pour éviter la formation de structures exotiques de taille 2 ( $2^{[4]B}$  et  $2^{[3]O}$ ). Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus avec l'expérience.

Liaison	$A_{ij}$ (eV)	$\rho_{ij}$ (Å)	$C_{ij}$ (eV. Å <sup>6</sup> )
Si-O	45296.72	0.161	46.1395
Na-O	120360.22	0.17	0
O-O	9027.03	0.265	85.0321
Si-Si	834.40	0.29	0
Si-B	337.70	0.29	0
B-B	121.10	0.35	0

**Tableau III.8** : Paramètres des potentiels Si-O, Na-O, O-O, Si-Si, Si-B, et B-B

#### 2.4.2 Propriétés structurales

Pour la validation des potentiels empiriques, les six verres du tableau 2 sont utilisés. Les fonctions de distributions radiales et les distributions angulaires de ces 6 verres sont présentées sur les **figures III.7, III.8 et III.9**.

Concernant l'environnement local des atomes de silicium, comme pour le modèle simple, la distance de premier voisin Si-O, mesurée comme la position du premier pic sur la fonction de distribution radiale (voir **Figure III.7a**), conserve une valeur identique pour les six verres ( $d_{Si-O} = 1.61 \text{Å}$ ) en accord avec la valeur expérimentale  $d_{Si-O} = 1.60 - 1.62 \text{Å}$ . La coordinence des atomes de silicium reste toujours égale à 4 pour les six verres. Les valeurs simulées de la distance Si-Si (**Tableau III.9**) varient légèrement mais restent proches de la valeur expérimentale ( $d_{Si-Si} = 3.08 \text{Å}$  [24]).

Sur la **Figure III.9a**, on observe que les six distributions O-Si-O sont toutes quasi identiques. Le maximum est aux alentours de  $109.4^\circ$  (expérience :  $109.5$  et  $109.7^\circ$ ). Le désordre du réseau amorphe est plus visible sur l'étalement de la distribution des angles Si-O-Si (**Figure III.9b**). La position du maximum de l'angle Si-O-Si est en accord avec les résultats expérimentaux ( $144^\circ$ - $147^\circ$ ). La valeur moyenne de l'angle Si-O-Si des verres simulés varie de  $143.1^\circ$  à  $147.7^\circ$  (**Tableau III.9**).

Sur la fonction de distribution radiale de la paire B-O, nous observons également pour les trois verres CJ1, SBN55, SBN12 une subdivision du premier pic en deux sous pics (**Figure III.7b**). Le premier et le deuxième sous pic correspondent respectivement aux atomes de bore tri-coordonnés et de bore tétra-coordonnés. À noter que nous avons estimé la distance expérimentale à l'aide de la formule :  $d_{B-O} = 1.37(\%^{[3]B}) + 1.47(\%^{[4]B})$ . Les coordinences du bore quant à elles sont estimées à l'aide du modèle de Yun et Bray.

Dans le verre CJ1 simulé, la coordinence du bore est de 3.72. Il contient donc une majorité d'atomes de bore en coordinence 4 et cela explique pourquoi le second sous pic de la fonction de distribution radiale B-O est plus haut que le premier. En revanche, dans le verre SBN12, la coordinence simulée du bore vaut 3.41, d'où un premier sous pic plus intense que le second. Dans le verre SBN55 ( $C_B = 3.58$ ), l'intensité des deux sous pics est du même ordre, ce qui traduit le peu d'écart entre la concentration des atomes de bore tri-coordonnés et celle des atomes de bore tétra-coordonnés. Pour les verres présentant des faibles coordinences moyennes autour des atomes de bore (SBN10 :  $C_B = 3.23$  et SBN3 :  $C_B = 3.09$ ), le second sous pic décroît jusqu'à disparaître dans le cas du verre SB ( $C_B = 3.01$ ).

Dans tous les cas, on observe que la distance B-O augmente avec la coordinence du bore (**Tableau III.9**), ce qui est logique puisque les atomes d'oxygène sont plus éloignés d'un atome de bore de coordinence 4 que d'un atome de bore de coordinence 3. L'augmentation de la coordinence moyenne des atomes de bore se traduit par un décalage du premier pic sur les fonctions de distributions radiales B-B et Si-B (**Figure III.8a et b**). La distance B-B change de  $2.69 \text{ \AA}$  (verre SB) à  $2.80 \text{ \AA}$  (verre CJ1) et Si-B de  $2.80 \text{ \AA}$  à  $2.91 \text{ \AA}$  respectivement. L'allongement de la distance B-O localement se traduit par un éloignement supérieur entre cations en position de seconds voisins.

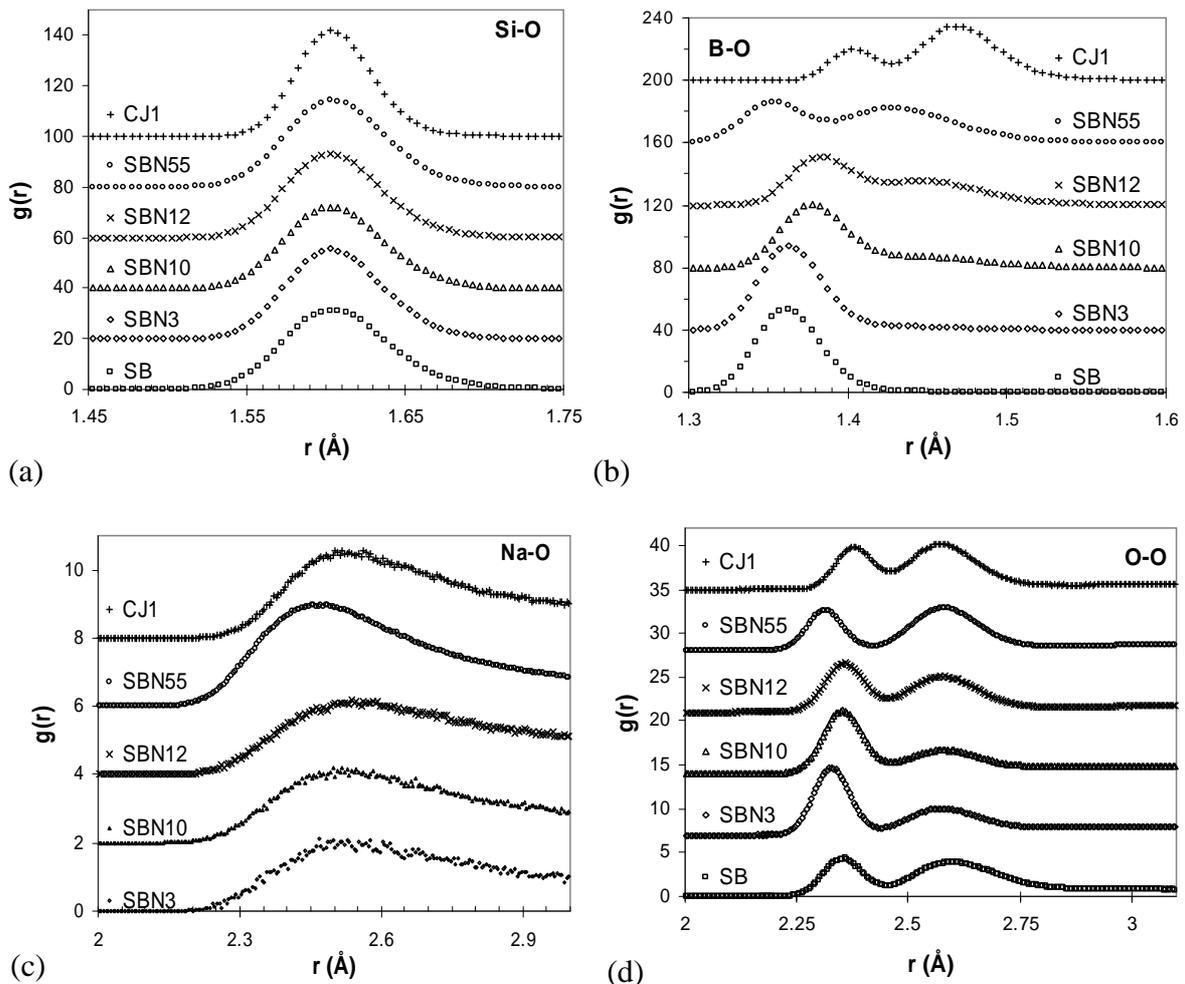
Concernant les distributions angulaires autour du bore, le pic maximum de la distribution des angles O-B-O des six verres (**Figure III.9c**) dépend de la coordinence du bore. Ceci s'explique logiquement par le mélange de la forme triangulaire  $BO_3$  et de la forme tétraédrique  $BO_4$ . Les valeurs moyennes des angles sont listées dans **Tableau III.9**.

L'environnement autour des atomes de sodium est de nature différente car cet ion est moins lié au réseau polymérisé et peut adopter soit un rôle de compensateur de charge ( $d_{Na-O} = 2.62 \text{ \AA}$ ), soit un rôle de modificateur ( $d_{Na-O} = 2.29 \text{ \AA}$ ). Takahashi et al. en étudiant les verres alcalino-borosilicatés de type  $xA_2O - B_2O_3 - rSiO_2$  ( $0.01 < x < 2.0$ ,  $r = 1$  et  $2$ ,  $A = Na$  et  $K$ ) [46] ont trouvé que les atomes de sodium sont essentiellement compensateurs autour des groupements  $BO_4$  dans la gamme  $x < 0.55$ - $0.6$ . Lorsque  $x$  dépasse ce seuil, le nombre d'atomes de sodium modificateurs augmente de plus en plus. Ici, la dépendance du rôle des atomes de sodium avec la composition est retrouvée. Dans les trois verres SBN3, SBN10, SBN12 ( $x = 0.07$  ;  $0.21$  ;  $0.43$ ), les atomes de sodium sont principalement compensateurs et la distance Na-O est égale à  $2.53 \text{ \AA}$ . Lorsque  $x = 0.78$  (verre CJ1), certains atomes de sodium deviennent modificateurs et la distance Na-O diminue légèrement ( $d_{Na-O} = 2.51 \text{ \AA}$ ). Les modificateurs deviennent majoritaires dans le cas du verre SBN55 ( $x = 2.04$ ), ce qui contribue à diminuer encore plus fortement la distance Na-O ( $d_{Na-O} = 2.46 \text{ \AA}$ ). Cette évolution de l'ordre local

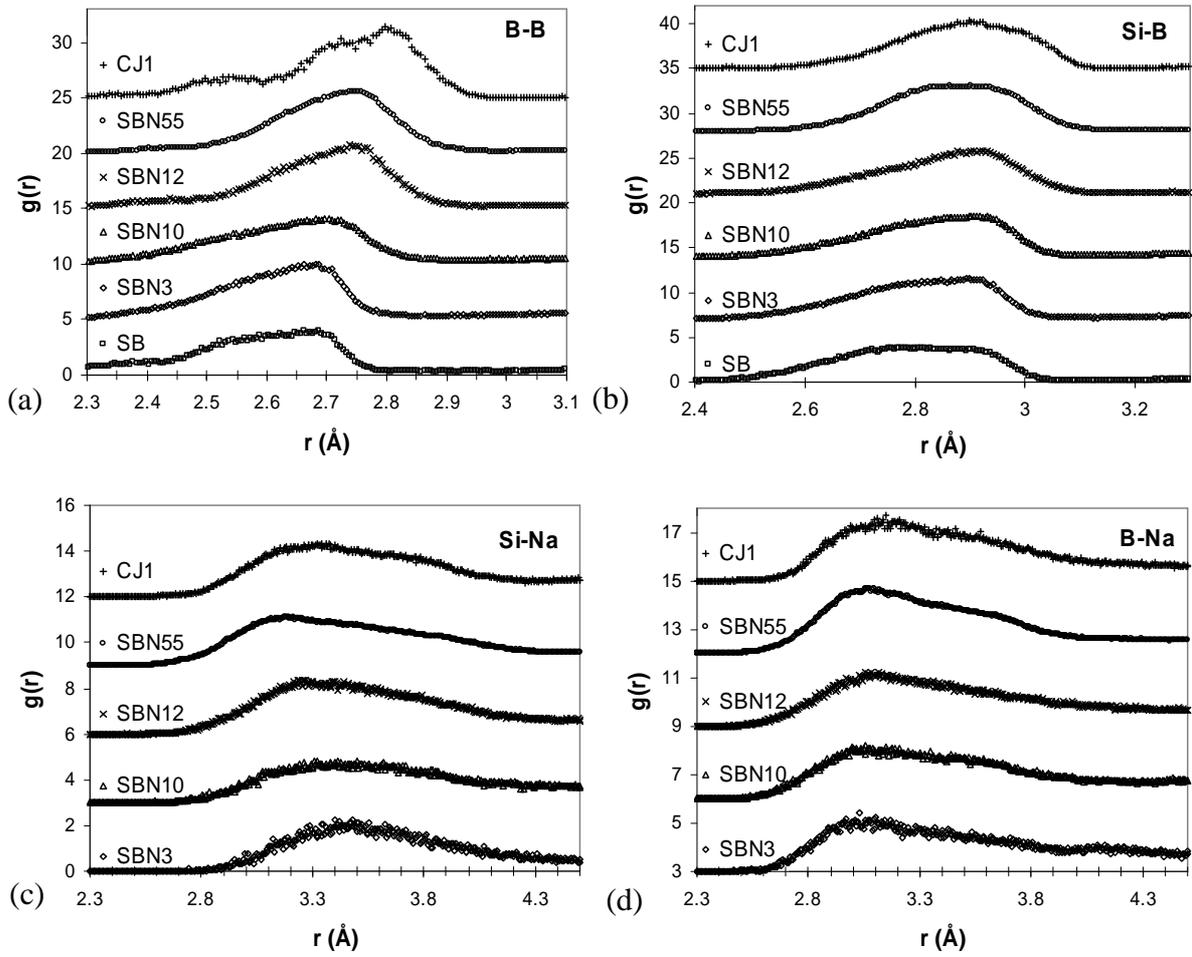
autour des atomes de sodium se retrouve dans les fonctions de distributions radiales Si-Na et B-Na (**Figure III.8c et d**). La distance B-Na dépend systématiquement du rôle du sodium. Quand il est compensateur, le sodium se positionne près d'un groupe  $\text{BO}_4$  et la distance B-Na est égale à 3.0 Å. En revanche, le sodium s'éloigne du bore quand il est modificateur ( $d_{\text{B-Na}} = 3.4\text{-}3.6$  Å). D'autre part, lorsqu'un atome de sodium joue un rôle de compensateur sur le réseau boraté (verres SBN3, SBN10, SBN12), la distance Si-Na qui dépend de l'environnement borate voisin est d'environ 3.2-3.4 Å. Mais si certains atomes de sodium deviennent modificateurs sur le réseau silicaté (verres CJ1, SBN55), il apparait un pic correspondant à la distance 3.8 Å. Cette distance coïncide avec la valeur expérimentale obtenue sur le verre sodo-silicaté dont tous les sodiums sont modificateurs [47].

Les fonctions de distributions radiales O-O (**Figure III.7d**) présentent deux sous pics du fait de la présence d'entités locales de natures différentes : tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{BO}_4$ ) et triangles ( $\text{BO}_3$ ). Le premier pic correspond aux distances O-O dans les entités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  et le second aux distances O-O dans les entités  $\text{SiO}_4$ .

Pour conclure, au point de vue des propriétés structurales, le modèle de potentiels mis en place présente de bonnes performances par rapport à ce qui est couramment observé dans la littérature avec des écarts systématiquement inférieurs à 5%.



**Figure III.7** : Fonctions de distributions radiales (a) Si-O, (b) B-O, (c) Na-O, (d) O-O (chaque courbe est décalée verticalement)



**Figure III.8** : Fonctions de distributions radiales (a) B-B, (b) Si-B, (c) Si-Na, (d) B-Na (chaque courbe est décalée verticalement)

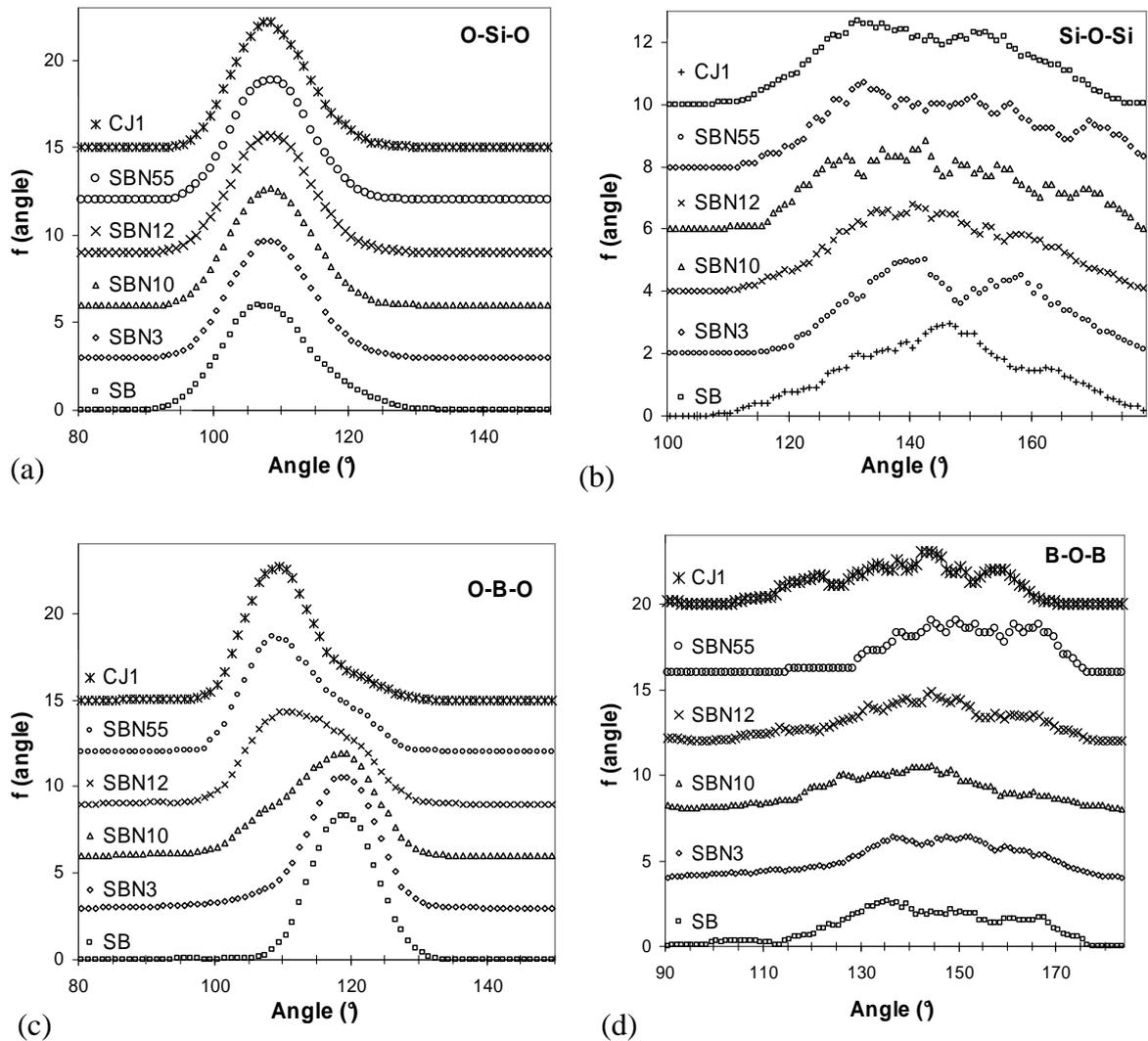


Figure III.9 : Distributions angulaires (a) O-Si-O, (b) Si-O-Si, (c) O-B-O, (d) B-O-B (chaque courbe est décalée verticalement)

Verres	$d_{B-O}$ (Å)		$C_B$		$d_{Na-O}$ (Å)	$d_{Si-Si}$ (Å)	Angle Si-O- Si (°)	Angle O-Si- O (°)	Angle B-O-B (°)	Angle O-B- O (°)
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.						
SB	1.37	1.37	3.01	3.0	-	3.06	143.1	109.35	143.4	119.4
SBN3	1.38	1.38	3.09	3.07	2.53	3.16	144.74	109.38	139.49	115.94
SBN10	1.39	1.39	3.23	3.21	2.53	3.08	144.57	109.37	140.24	115.63
SBN12	1.41	1.41	3.41	3.43	2.53	3.13	145.16	109.4	141.99	113.73
CJ1	1.45	1.44	3.72	3.73	2.51	3.15	145.73	109.39	138.41	111.14
SBN55	1.44	1.43	3.58	3.62	2.46	3.16	147.69	109.38	151.70	112.17
Expérience					2.29- 2.62	3.08	144- 147	109.5- 109.7	129.4- 143	111.6- 118.6

*Tableau III.9 : Propriétés structurales des verres simulés*

### 2.4.3 Comportement des oxygènes non pontants et tricoordonnés

Le **Tableau III.10** compare la concentration des oxygènes non pontants (ONP) estimée par le modèle de Yun et Bray avec celles des verres simulés. À noter que le modèle de Yun et Bray est un modèle théorique fondé sur les résultats expérimentaux de RMN. Il y a toujours des différences entre la coordinence du bore estimée par le modèle de Yun et Bray et la valeur expérimentale. Concrètement, selon Yun et Bray, dans le verre SBN12 tous les atomes de sodium sont compensateurs de charge. Mais la coordinence expérimentale des atomes de bore dans le verre SBN12 déterminée par RMN et XANES présente un écart avec celle issue du modèle de Yun et Bray (Y&B : 3.43 ; RMN : 3.34 ; XANES : 3.37) [48]. Donc dans le verre SBN12 réel, certains atomes de sodium se comportent en modificateurs de réseau, ce qui explique la coordinence expérimentale plus faible autour des atomes de bore. La concentration en ONP dans le verre SBN12 n'est donc pas nulle, ce que reproduit correctement le modèle de potentiel proposé ici.

De même, le nombre d'atomes d'oxygènes non pontants du verre CJ1 simulé est égal à 2,8%. Selon le modèle de Yun et Bray, le nombre d'oxygène non pontant dans le verre CJ1 serait d'environ 1%. Il y a également une différence entre ces valeurs mais l'écart est faible. D'autre part, la différence dans le cas du verre SBN55 est très faible.

Zhao et al. [49] ont étudié des verres à base de  $SiO_2-B_2O_3-BaO$  par résonance magnétique nucléaire MAS et 3QMAS (magic-angle spinning and triple quantum) pour analyser les sites des oxygènes non pontants et tricoordonnés. Ils trouvent que la concentration en oxygènes tricoordonnés dépend de la composition des verres (**Tableau III.11**) et des rapports  $R$  et  $K$ . Les potentiels développés ici simulent des structures qui contiennent également une faible proportion d'atomes d'oxygènes en coordinence 3 en accord avec l'expérience (**Tableau III.11**). Cet accord reste qualitatif car nous n'avons pas les moyens expérimentaux de quantifier la concentration en atomes d'oxygènes de coordinence 3 dans les verres.

Verre	R	K	% NBO		% <sup>13</sup> O
			Simulé	Y&B	
SBN3	0.07	0.99	0.97		0.64
SBN10	0.21	0.96	1.99		2.48
SBN12	0.43	2.12	2.64	0	1.81
CJ1	0.79	3.75	2.8	1	1.98
SBN55	2.04	3.76	23.17	23	0.18

**Tableau III.10** : Concentration d'atomes d'oxygène non pontants (ONP) et tricoordonnés <sup>13</sup>O dans les verres simulés

Verres	R=[BaO]/[B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	K=[SiO <sub>2</sub> ]/[B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	%NOB	% <sup>13</sup> O
BBS252	0,46	0,46	26-30,1%	5,6%
BBS352	0,58	0,5	5,1-6,8%	4,0%
BBS433	1,33	1,00	4,1-4,8%	1,3%

**Tableau III.11** : Concentration d'atomes d'oxygène non pontants (ONP) et de <sup>13</sup>O dans les verres SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO [49]

#### 2.4.4 Facteur de structure

Afin d'estimer la validité de la structure globale du verre simulé, une expérience de diffraction des neutrons a été réalisée sur le verre CJ1 au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, France). Le facteur de structure a ainsi été obtenu. D'autre part, le facteur de structure du verre simulé a été déterminé à l'aide de la formule de Faber – Ziman [50]:

$$S_{\alpha\beta}(q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^{\infty} r [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(qr) dr$$

où  $S_{\alpha\beta}(q)$  est le facteur de structure partiel correspondant à la paire  $\alpha - \beta$ ,  $\rho_0$  est la densité,  $q$  est le vecteur de diffusion,  $g_{\alpha\beta}(r)$  est la fonction de distribution radiale de la paire  $\alpha - \beta$ .

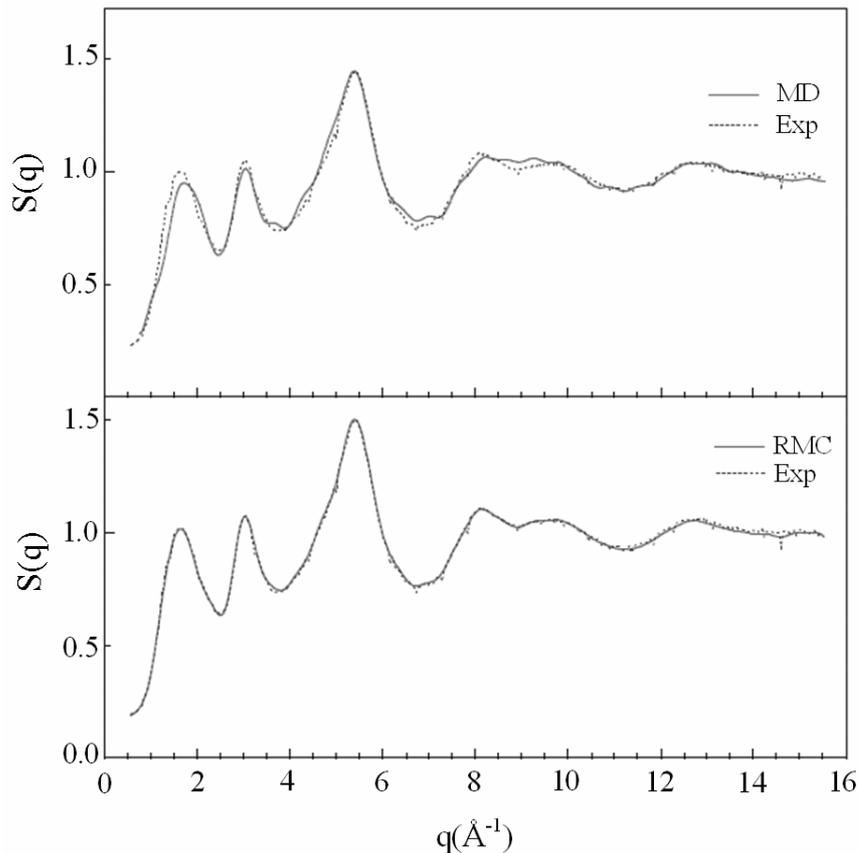
La courbe expérimentale correspond à :

$$S(q) = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} S_{\alpha\beta}(q)$$

avec  $c_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ ,  $N_{\alpha}$  est la concentration atomique de l'espèce  $\alpha$ ,  $N$  est le nombre total d'atomes,  $\bar{b}_{\alpha}$  et  $\bar{b}_{\beta}$  sont les longueurs de diffusion des neutrons pour les éléments  $\alpha$  et  $\beta$ . Les valeurs des longueurs de diffusion sont issues des bases de données [51].

On peut observer sur la **Figure III.10** que le facteur de structure du verre simulé reproduit bien l'expérience, avec un écart un peu plus important sur le premier pic. Ce décalage dans la région des petits vecteurs de diffusion a déjà été observé par d'autres auteurs. Il est possible que ce pic corresponde à des arrangements à plus longue distance difficiles à reproduire par les méthodes de simulation moléculaire pour des raisons de taille ou de temps.

Pour corriger les écarts entre les facteurs de structure expérimental et simulé, un ajustement par la méthode « Reverse Monte Carlo » a été fait par L. Cormier (IMPIC, Université Paris VI). La **Figure III.10** montre qu'il est possible de corriger le modèle atomique pour éliminer les écarts sur le facteur de structure. Il devient ainsi possible de comparer la structure « affinée » avec la structure atomique initiale pour mettre en évidence les modifications des fonctions de distribution radiales. Les fonctions de distribution radiales avant et après affinement ne montrent pas de différences majeures. D'autre part, l'écart des coordinences des atomes (bore, silicium), des angles et de la distribution des anneaux entre la structure atomique initiale et affinée sont faibles.



**Figure III.10** : Facteur de structure du verre CJ1 expérimental (Exp), simulé par Dynamique Moléculaire (MD), puis corrigé par la méthode « Reverse Monte Carlo » (RMC)

	Configuration initiale	Affinement par RMC
Coordinance de Si	4.0	3.99
Coordinance de B	3.7	3.61
Distance Si-O (Å)	1.61	1.62
Distance B-O (Å)	1.45	1.44
Distance Na-O (Å)	2.53	2.56
Angles (°)		
Si-O-Si	145.42	147.96
O-Si-O	109.39	108.89
B-O-B	127.46	123.24
O-B-O	111.18	110.85
Si-O-B	139.83	139.44
Pourcentage d'anneaux (%)		
Taille 2	2.76	2.48
Taille 3	6.04	5.50
Taille 4	27.12	27.48
Taille 5	47.15	45.21
Taille 6	13.30	15.07
Taille 7	3.11	2.66
Taille 8	0.35	1.24
Taille 9	0.17	0.35

**Tableau III.12** : Comparaison des propriétés structurales du verre CJI initial et affiné par RMC

#### 2.4.5 Densité et modules élastiques

Pour tous les verres, les propriétés mécaniques sont bien reproduites avec des écarts classiques (<20%) pour ce type de potentiel empirique (voir **Tableau III.13**).

Verres	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		$K_b$ (GPa)		E (GPa)	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
SB	1.98	2.04	19.0	23.7	30.0	34.3
SBN3	2.10	2.07	20.2	23.5	35.9	35.7
SBN10	2.24	2.18	24.9	28.2	45.6	45.6
SBN12	2.373	2.37	33.9	42	65.4	71.8
CJ1	2.457	2.45	40.6	45	76.0	82
SBN55	2.57	2.54	40.5	48.6	57.7	69.4

**Tableau III.13** : Propriétés mécaniques des verres simulés

#### 2.4.6 Validation du modèle sur un cristal de Reedmergnerite

Avec le potentiel mis au point, nous avons calculé les propriétés macroscopiques du réseau cristallin de la Reedmergnerite (composition  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  avec tous les atomes de bore en coordinence 4). Les propriétés expérimentales du réseau sont listées dans le tableau III.14 et comparées avec les valeurs simulées. Toutes les propriétés structurales reproduisent bien l'expérience [52].

Le module de compressibilité vaut 64.34 GPa, ce qui est inférieur d'environ 8-10% à la valeur expérimentale (68.7 GPa [53]). Pour le module d'Young, comme ce cristal est un matériau anisotrope, il se déforme différemment selon les axes. Lorsqu'une pression uniforme est appliquée au matériau, la déformation selon l'axe  $X$  représente 62% de la déformation totale ( $\epsilon_1/(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_3)=0,62$ ) [54]. Connaissant les valeurs des déformations de la Reedmergnerite lorsqu'une pression est appliquée [54], nous sommes en mesure d'estimer la valeur moyenne du module d'Young à environ 110.4 GPa. Celle-ci est proche de la valeur calculée. À noter que les résultats de la simulation reproduisent également l'anisotropie du cristal avec un module d'Young plus petit suivant l'axe  $X$  (44.5) et plus important pour les deux autres axes (146.4-165.1).

La densité du cristal a été calculée à l'aide du volume d'équilibre estimée par GULP. Le décalage entre la masse volumique simulée et expérimentale est de 0.05 g/cm<sup>3</sup> soit un écart de 2%. Le potentiel proposé ici donne donc de bons résultats pour le cristal de Reedmergnerite.

Propriétés	Expérience	Simulation
Longueurs du réseau a (Å) x b (Å) x c (Å)	7.84 x 12.37 x 6.81	7.41 x 12.66 x 6.80
Angles du réseau $\alpha$ (°) ; $\beta$ (°) ; $\gamma$ (°)	93.32 ; 116.37 ; 92.04	93.0 ; 115.7 ; 91.9
$d_{\text{Si-O}}$ (Å)	1.61	1.60
$d_{\text{B-O}}$ (Å)	1.47	1.47
$d_{\text{Na-O}}$ (Å)	2.54	2.60
Angle O-B-O (°)	109.41	109.46
Angle O-Si-O (°)	109.41	109.41
Angle Si-O-Si (°)	142.24	145.51
Angle Si-O-B (°)	135.57	135.88
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2.78	2.83
$K_b$ (GPa)	68.7	64.34
E (GPa)	110.4	119.4

**Tableau III.14** : Propriétés structurales et mécaniques du cristal de Reedmergnerite

## 2.5 Impact de la modification des charges

Afin d'analyser l'impact de la dépendance des charges avec la composition, deux verres, SBN12 et CJ1, dont les charges sont modifiées (on les appelle SBN12' et CJ1') ont été comparés avec deux verres SBN12 et CJ1 simulés en utilisant les charges initiales (les valeurs du modèle de Guillot-Sator). Les propriétés structurales des 4 verres sont rassemblées dans le **Tableau III.15**. Hormis la modification des charges, la simulation de la fabrication des deux verres a été effectuée avec les mêmes potentiels et dans les mêmes conditions.

Concernant l'environnement autour des atomes de silicium, une différence apparaît sur l'intensité du premier pic de la fonction de distribution radiale Si-O. La coordinence, la distance ainsi que les distributions angulaires présentent des valeurs quasi identiques (**Figure III.11** et **Figure III.12**). Par contre, l'environnement autour des atomes de bore est plus fortement modifié. L'élargissement des deux sous pics de la fonction de distribution radiale B-O des verres SBN12' et CJ1' amplifie la différence entre les atomes de bore tricoordonnés et tétracoordonnés. Le bore tétracoordonné est distant de 1.47 Å (CJ1') et 1.46 Å (SBN12') de l'oxygène tandis que la distance de <sup>[3]</sup>B-O est égale à 1.40 Å (CJ1') et 1.39 Å (SBN12'). La distance moyenne est plus proche de la valeur expérimentale dans le cas de la modification des charges. D'autre part, l'utilisation de charges dépendant de la composition permet d'éviter la formation de certaines structures locales exotiques (en particulier des anneaux de taille deux avec deux <sup>[4]</sup>B et deux <sup>[3]</sup>O).

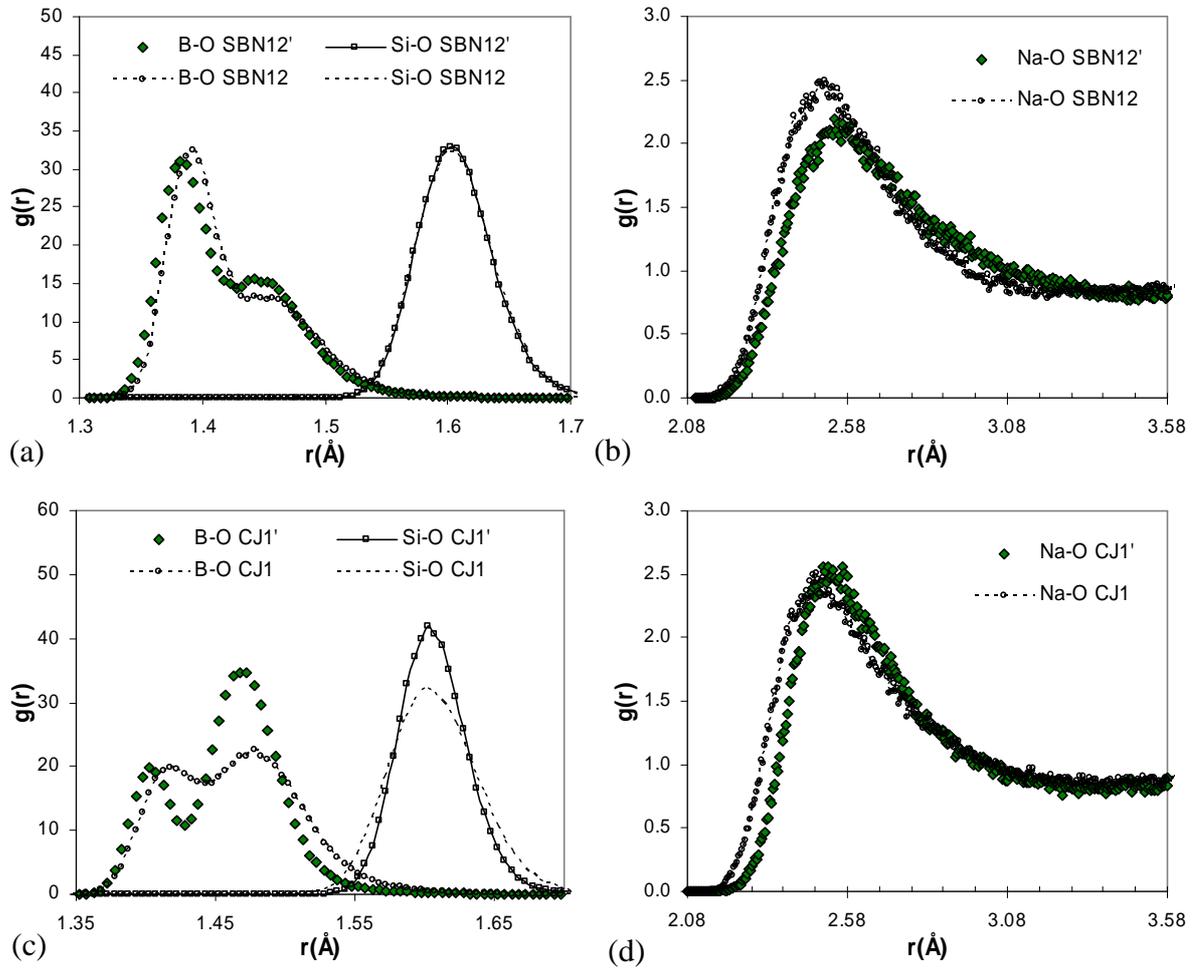
Le pic plus intense sur la distribution angulaire B-O-B montre un accroissement de l'ordre en second voisin autour du bore.

Sur la **Figure III.11b** et **d**, on observe une augmentation de la distance Na-O liée au nombre supérieur d'atomes de sodium en compensateur de charge dans les verres dont les charges dépendent de la composition.

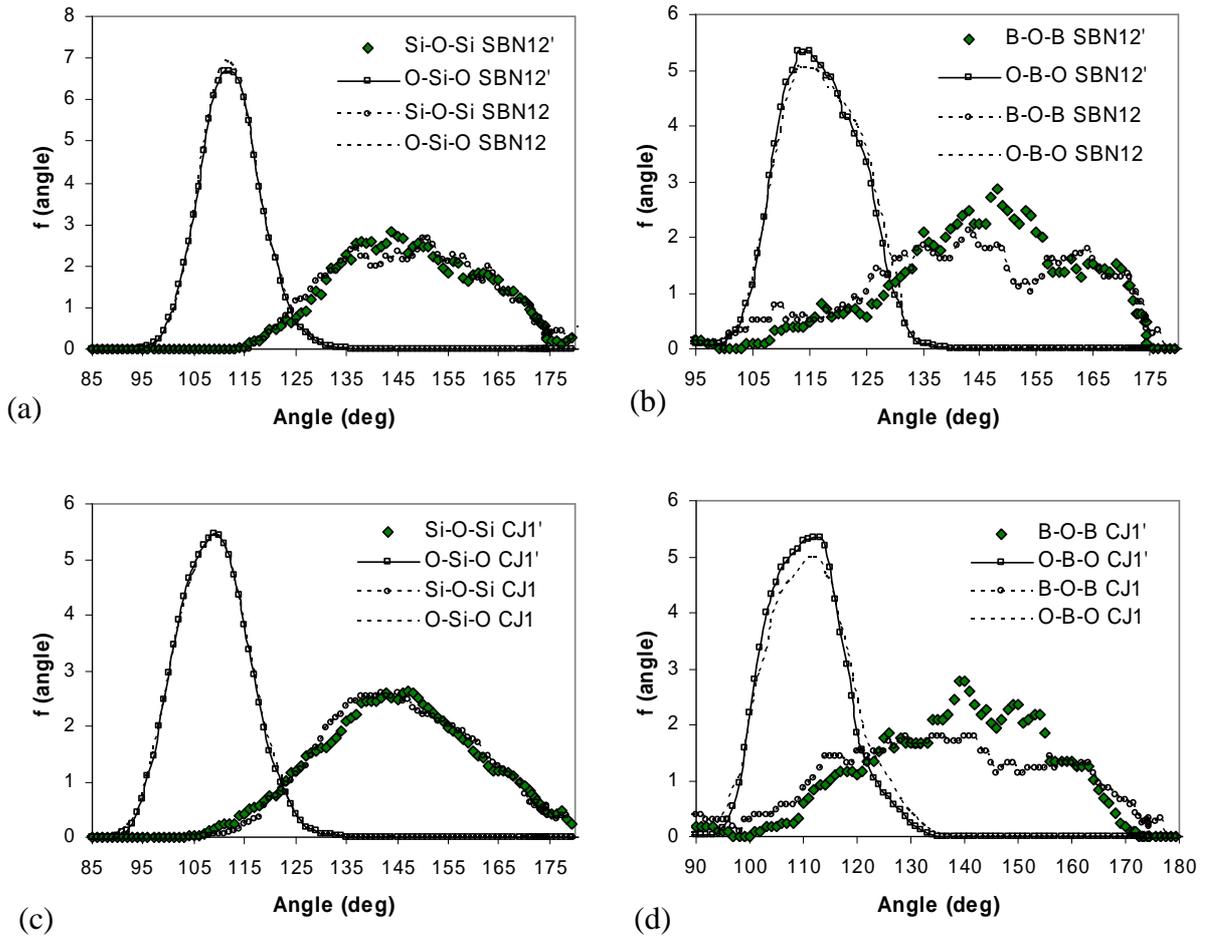
Verre	C <sub>B</sub>	C <sub>Si</sub>	d <sub>B-O</sub> (Å)	d <sub>Si-O</sub> (Å)	d <sub>Na-O</sub> (Å)	Angle Si-O- Si (°)	Angle O-Si- O (°)	Angle B-O-B (°)	Angle O-B-O (°)
Exp	3.43	4.00	1.41	1.6- 1.62	2.3- 2.62	144- 151	109.5- 109.7	120- 143	111.6- 120.3
SBN12	3.38	4.00	1.42	1.61	2.50	145.38	109.36	138.60	113.93
SBN12'	3.41	4.00	1.41	1.61	2.53	145.16	109.4	141.99	113.73

Verre	C <sub>B</sub>	C <sub>Si</sub>	d <sub>B-O</sub> (Å)	d <sub>Si-O</sub> (Å)	d <sub>Na-O</sub> (Å)	Angle Si-O- Si (°)	Angle O-Si- O (°)	Angle B-O-B (°)	Angle O-B-O (°)
Exp	3.73	4.00	1.44	1.6- 1.62	2.3- 2.62	144- 151	109.5- 109.7	120- 143	111.6- 120.3
CJ1	3.62	4.00	1.46	1.61	2.48	146.30	109.39	134.11	111.76
CJ1'	3.72	4.00	1.45	1.61	2.51	145.73	109.39	138.41	111.14

**Tableau III.15** : Propriétés structurales des verres SBN12, CJ1 (charges d'origine) et SBN12', CJ1' (charges dépendant de la composition)



**Figure III.11** : Fonctions de distributions radiales (a) Si-O, B-O des verres SBN12, SBN12', (b) Na-O des verres SBN12 et SBN12', (c) Si-O, B-O des verres CJ1, CJ1', (d) Na-O des verres CJ1 et CJ1'



**Figure III.12 :** Distributions angulaires (a) Si-O-Si et O-Si-O des verres CJ1 et CJ1', (b) B-O-B et O-B-O des verres CJ1 et CJ1', (a) Si-O-Si et O-Si-O des verres CJ1 et CJ1', (b) B-O-B et O-B-O des verres CJ1 et CJ1'

Les propriétés mécaniques des verres SBN12', CJ1' sont également légèrement mieux reproduites. Une baisse de la densité et une augmentation des modules d'élasticité sont observées lorsque le potentiel dépendant de la composition est utilisé (**Tableau III.16**). L'écart entre les valeurs simulées et expérimentales se réduit.

	SBN12	SBN12'	SBN12_exp	CJ1	CJ1'	CJ1_exp
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.378	2.373	2.37	2.473	2.457	2.45
$K_b$ (GPa)	33.39	33.9	42	40.48	40.56	45
E (GPa)	58.8	65.4	71.8	73.75	75.96	82

**Tableau III.16 :** Propriétés mécaniques des verres SBN12, CJ1 (charges d'origine) et SBN12', CJ1' (charges dépendant de la composition)

### 3 Conclusion sur l’ajustement des potentiels

Nous avons présenté les performances de potentiels empiriques dépendant de la composition pour des verres à base de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . L’introduction d’une dépendance des potentiels avec la composition s’est avérée nécessaire pour reproduire correctement l’anomalie du bore, c’est-à-dire l’évolution non linéaire de la coordinence des atomes de bore avec la composition. À la fois les charges et la partie répulsive du potentiel B-O sont rendues dépendantes de la composition ce qui nous a permis de reproduire avec une bonne précision les propriétés structurales et mécaniques d’un ensemble de verres dans une large gamme de rapports  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ . Pour l’un des verres, la structure globale a été correctement reproduite c’est-à-dire avec un facteur de structure simulé proche du facteur de structure expérimental.

D’une façon plus générale, la technique consistant à introduire une dépendance entre la charge des ions et la composition est une voie qui pourrait permettre d’améliorer la simulation d’autres compositions vitreuses contenant des formateurs de réseau susceptibles, à l’image des atomes de bore, d’adopter plusieurs types d’environnements locaux. D’autre part, la simplicité des potentiels permet de simuler des systèmes de grandes tailles.

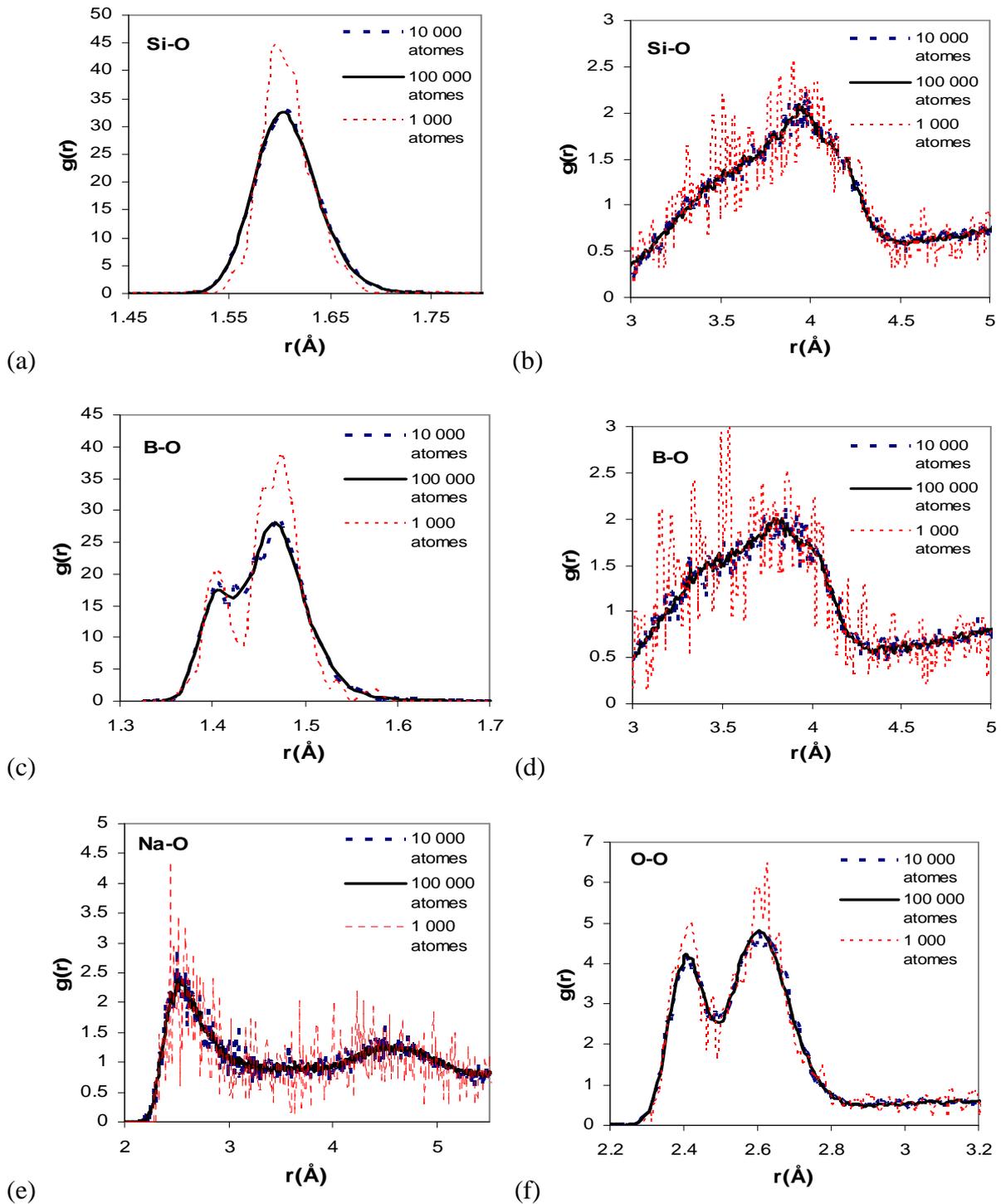
### 4 Simulation de grands systèmes

Dans la simulation de la fracturation du verre, on a besoin d’un système suffisamment grand pour reproduire correctement tous les processus structuraux ainsi que l’évolution mécanique. Nous avons donc testé l’effet de taille sur les différentes boîtes de simulation. Si la structure du verre est confirmée pour de plus grandes tailles, nous pourrions procéder à l’étape de fracturation.

Trois systèmes du verre CJ1 contenant respectivement 1000, 10 000, et 100 000 atomes ont été fabriqués en utilisant le schéma de la **Figure III.1**. La vitesse de trempe est égale à  $5 \times 10^{12}$  K/s. Nous allons analyser leur structure à courte, moyenne et longue distances.

Dans ce paragraphe, sont comparées les fonctions de distribution radiale instantanées entre les systèmes de taille différentes.

À courte et moyenne distances, nous considérons les distributions radiales et angulaires. Sur les distributions radiales Si-O, B-O et O-O (**Figure III.13**), nous observons une différence sur le premier pic entre 1000 et 10 000 atomes. Ce pic possède une intensité plus grande et une forme plus étroite dans le cas du verre de 1000 atomes. Sur les seconds pics des  $g(r)$  Si-O et B-O, une fluctuation plus importante est observée dans le cas du système de 1000 atomes. Elle provient d’un effet statistique. Les seconds voisins oxygène autour du silicium ou du bore sont moins nombreux dans le cas du système de 1000 atomes. La distribution radiale Na-O fluctue également davantage dans le verre de 1000 atomes (**Figure III.13**). L’effet de taille est donc notable dans le cas du verre de 1000 atomes. D’autre part, on ne constate pas d’effet de taille entre 10 000 et 100 000 atomes sur les distributions Si-O, B-O, Na-O et O-O.



**Figure III.13** : Distributions radiales (a)-(b) 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> pic de Si-O, (c)-(d) 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> pic de B-O, (e)Na-O et (f) O-O

La **Figure III.14** compare les autres distributions radiales entre le système de 10 000 et 100 000 atomes. Le système de 10 000 atomes présente pour les  $g(r)$  Si-Si, B-B, et Si-B une petite fluctuation qui devient plus importante pour les  $g(r)$  Si-Na, B-Na et Na-Na. Il est possible que le nombre de sodium trop petit soit responsable de cet effet statistique. D'autre part, on observe un étalement sur le premier pic des  $g(r)$  Si-Na et B-Na. Cet étalement est issu des environnements complexes des polyèdres autour du sodium.

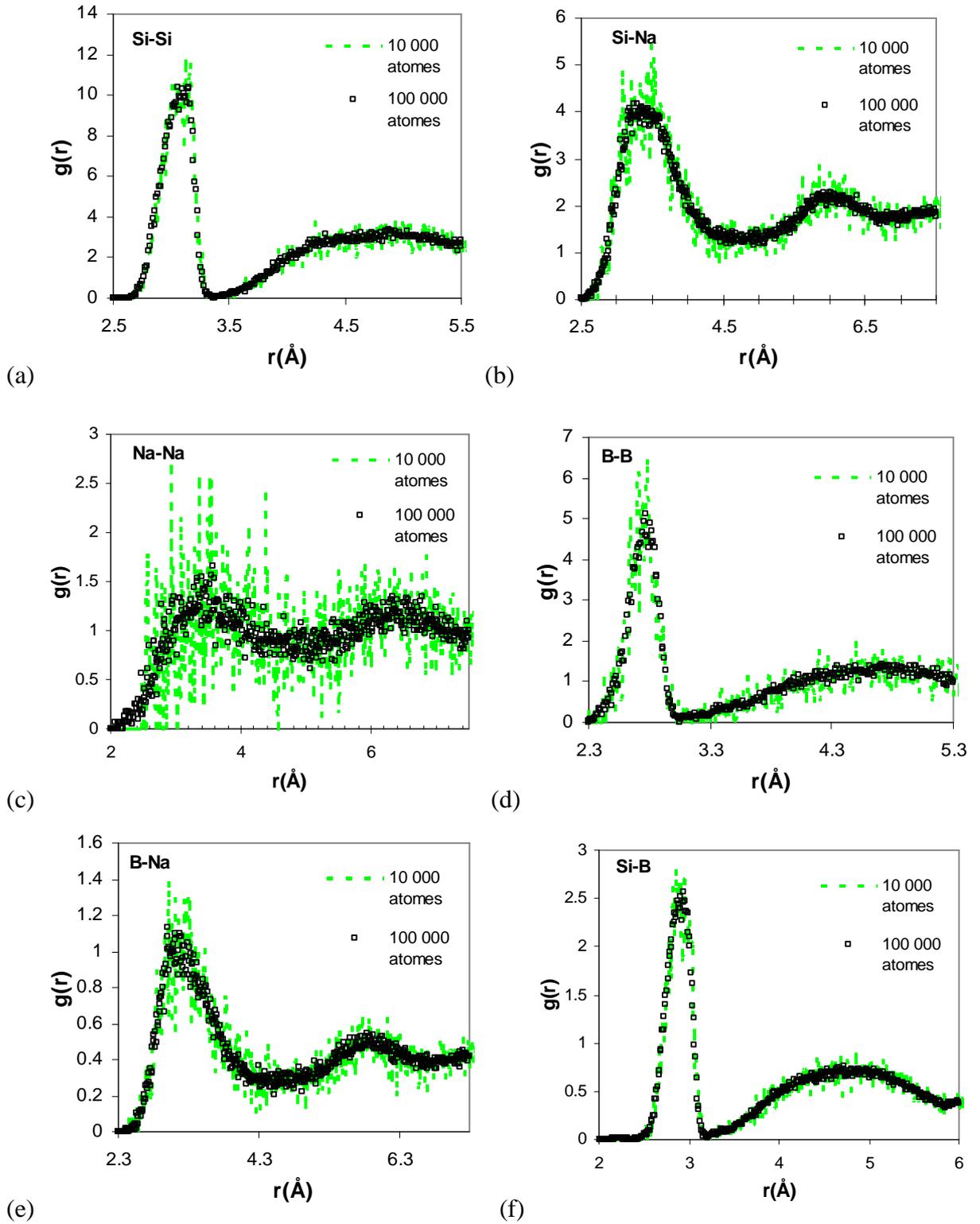
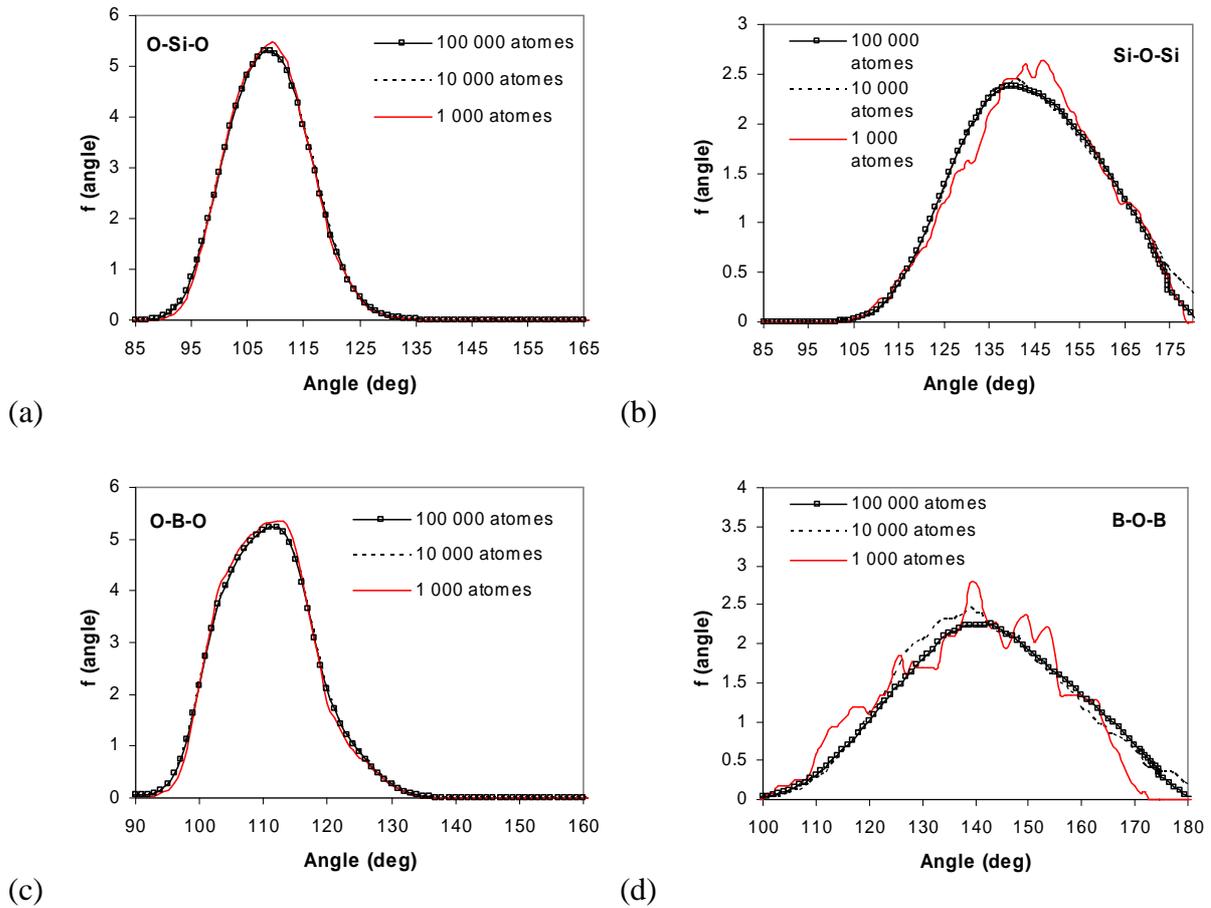


Figure III.14 : Distributions radiales (a)Si-Si, (b)Si-Na, (c)Na-Na, (d)B-B, (e)B-Na et (f) Si-B



**Figure III.15** : Les distributions angulaires (a) O-Si-O, (b) Si-O-Si, (c) O-B-O, (d) B-O-B des systèmes du verre CJ1

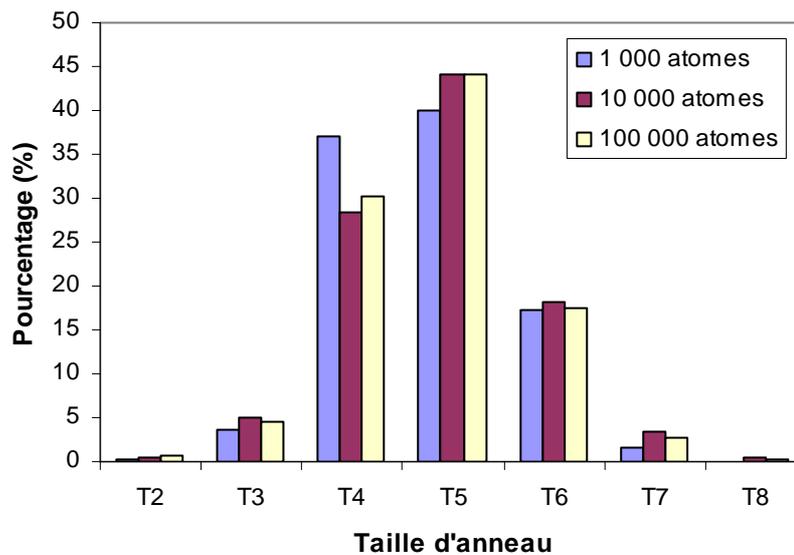
Sur les distributions angulaires (**Figure III.15**), aucun effet de taille n’a été trouvé pour les angles O-Si-O et O-B-O. Pour les angles Si-O-Si et B-O-B, nous observons la stabilisation du résultat à partir de 10 000 atomes. La structure du verre n’évolue plus au-delà de cette taille.

À longue distance, nous avons analysé la distribution de taille des anneaux. Sur la **Figure III.16** et le **Tableau III.17**, nous ne trouvons pas de différence majeure entre les systèmes de 10 000 et 100 000 atomes.

D’autre part, on peut observer des petites différences des valeurs des coordinences, des distances, et des angles entre les systèmes de 1000 et 10000 atomes. Les écarts entre ces valeurs deviennent presque nuls lorsque le nombre d’atomes varie de 10000 à 100000 atomes. En conclusion, la structure du verre reste stable entre 10 000 et 100 000 atomes.

	Système de 1000 atomes	Système de 10000 atomes	Système de 100000 atomes
Coordinance de Si	4	4	4
Coordinance de B	3.72	3.69	3.7
Distance Si-O (Å)	1.61	1.61	1.61
Distance B-O (Å)	1.455	1.446	1.447
Distance Na-O (Å)	2.51	2.5	2.5
Angle Si-O-Si (°)	145.72	145.4	145.08
Angle O-Si-O (°)	109.39	109.38	109.38
Angle B-O-B (°)	138.41	138.91	140.51
Angle O-B-O (°)	111.14	111.27	111.2
Angle Si-O-B (°)	142.44	142.72	142.72
Distribution des anneaux			
Taille 2 (%)	0.34	0.48	0.66
Taille 3 (%)	3.56	5.07	4.44
Taille 4 (%)	37.12	28.31	30.30
Taille 5 (%)	40.00	44.13	44.12
Taille 6 (%)	17.29	18.27	17.55
Taille 7 (%)	1.69	3.33	2.67
Taille 8 (%)	0.00	0.38	0.25
Taille 9 (%)	0.00	0.02	0.02

**Tableau III.17** : Les propriétés structurales du verre CJI pour des systèmes de 1000, 10000 et 100000 atomes



*Figure III.16 : Les distributions de la taille d'anneaux des systèmes du verre CJ1*

## 5 Références

- 
- [1] J.-M. Delaye, D. Ghaleb, *Journal of Non-Crystalline Solids* 195 (1996) 239.
- [2] J.-M. Delaye, V. Louis-Achille, D. Ghaleb, *Journal of Non-Crystalline Solids* 210 (1997) 232.
- [3] A. Takada, C.R.A. Catlow, G.D. Price, *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995) 8659.
- [4] A. Takada, C.R.A. Catlow, G.D. Price, *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995) 8693.
- [5] A.N. Cormack, B. Park, *Physics and Chemistry of Glasses* 41 (2000) 272.
- [6] V.V. Maslyuk, T. Bredow, H. Pfnur, *European Physical Journal B* 41 (2004) 281.
- [7] L. Huang, J. Kieffer, *Physical Review B* 74 (2006) 224107.
- [8] L. Huang, J. Nicholas, J. Kieffer, J. Bass, *Journals of Physics : Condensed Matter* 20 (2008) 075107.
- [9] F.Gou, G.N. Greaves, W. Smith, R. Winter, *Journal of Non-Crystalline Solids* 293-295 (2001) 539.
- [10] N. Deladerriere, J.M. Delaye, F. Augereau, G. Despau, S. Peugot, *Journal of Nuclear Materials* 375 (2008) 120.
- [11] S. Ito, T. Taniguchi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 349 (2004) 173.
- [12] W. Smith, G.N. Greaves, *Journal of Chemical Physics* 103 (1995) 3091.

- 
- [13] W. Smith, T.R. Forester, G.N. Greaves, S. Hayter, M.J. Gillan, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 331.
- [14] B. Park, H. Li, L.R. Corrales, *Journal of Non-Crystalline Solids* 297 (2002) 220.
- [15] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M.C. Menziani, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9753.
- [16] L. Linati, G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M.C. Menziani, P. Mustarelli, U. Segre, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 4989.
- [17] M. Matsui, *Geophysical Research Letters* 23 (1996) 395.
- [18] M. Matsui, *Physics and Chemistry of Minerals* 23 (1996) 345.
- [19] M. Matsui, *Computational Modeling of Crystals and Liquids in the System Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, *Geophysical Monograph* 101, American Geophysical Union (1998).
- [20] T. Taniguchi, S. Ito, *Physics and Chemistry of Glasses* 43 (2002) 493.
- [21] B. Guillot, N. Sator, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 1249.
- [22] W. Smith, The DL\_POLY Molecular Simulation Package ([http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL\\_POLY/](http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/)).
- [23] S.W. De Leeuw, J.W. Perram, E.R. Smith, *Proceedings of the Royal Society of London A* 373 (1980) 27.
- [24] D.I. Grimley, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* 119 (1990) 49.
- [25] V. Petkov, S.J.L. Billinge, S.D. Shastri, B. Himmel, *Phys. Rev. Lett* 85 (2000) 3436
- [26] M. Fabian, P. Jovari, E. Svab, G. Meszaros, T. Proffen, E. Veress, *J. Phys-Condens. Mat.* 19 (2007) 335209.
- [27] H.F. Poulsen, J. Neuefeind, H.B. Neumann, J.R. Schneider, M.D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Solids* 188 (1995) 63.
- [28] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 164.
- [29] F.L. Galeener, *Philos. Mag. B* 51 (1985) L1.
- [30] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 251.
- [31] G.E. Gurr, P.W. Montgomery, C.D. Knutson, B.T. Gorres, *Acta Cryst. B: Struct. Sci.* 26 (1970) 906
- [32] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, *Acta Cryst. B: Struct. Sci.* 24 (1968) 869
- [33] W. Soppe, C. van der Marel, W.F. van Gunsteren, H.W. den Hartog, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 201.
- [34] Y.H. Yun, P.J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids* 27 (1978) 363.
- [35] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, *Journal of Non-Crystalline Solids* 58 (1983) 1.
- [36] J. Zhong, P.J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids* 111 (1989) 67.

- 
- [37] D.A. McKeown, G.A. Waychunas, G.E. Brown, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 325.
- [38] J.D. Gale, General Utility Lattice Program (<https://www.ivec.org/gulp/>).
- [39] B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Physical Review Letters* 64 (1990) 1955
- [40] A. Polian, D. Vo-Thanh, P. Richet, *Europhysics Letters* 57 (2002) 375-381.
- [41] P.K. Gupta, M.L. Lui, P.J. Bray, *Journal of American Ceramic Society* 68 (1985) C-82.
- [42] P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* 276 (2000) 122.
- [43] J.F. Stebbins, P. Zhao, S.K. Lee, J.V. Oglesby, *Journal of Non-Crystalline Solids* 293-295 (2001) 67.
- [44] C.A. Maynen, G.A. Saunders, S. Scholes, *Journal of Non-Crystalline Solids* 12 (1973) 271.
- [45] A. Abd El-Moneim, *Physica B* 325 (2003) 319.
- [46] K. Takahashi, A. Osaka, R. Furuno, *J. Non-Cryst. Solids* 55 (1983) 15
- [47] J. Jupille, A.M. Flank, P. Lagarde, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 1041.
- [48] G. Bureau, Compréhension structurale des effets d'auto-irradiation  $\alpha$  dans les verres : couplage entre études spectroscopiques et modélisation atomistique, Ph. D. thesis, Université Paris VI (2008).
- [49] P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 276 (2000) 122.
- [50] X. Zhang, D.A. Drabold, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15695.
- [51] *Neutron News* 3 (1992) 29 (<http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>).
- [52] R.T. Downs, H. Yang, R.M. Hazen, L.W. Finger, and C.T. Prewitt, *Am. Mineral.* 84, 333 (1999).
- [53] T.P. Hackwell, R.J. Angel, *European Journal of Mineralogy* 4 (1992) 1221.
- [54] I. Parsons, *Feldspars and their actions*, Kluwer Academic Publishers (1994).



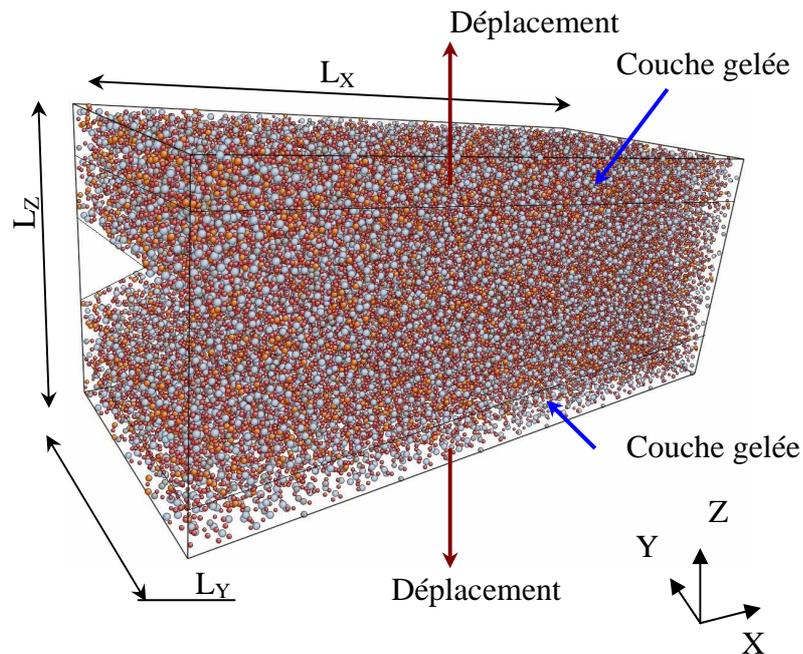
## Chapitre IV

Simulation de la fracturation  
des verres : méthode et  
analyse phénoménologique



## 1 Simulation de la fracturation des verres par Dynamique Moléculaire

Pour simuler la fracturation des verres nucléaires simplifiés, nous avons commencé par utiliser la Dynamique Moléculaire classique. La faisabilité de la fracturation d'un verre par Dynamique Moléculaire a été démontrée dans des études antérieures [1, 2]. L'utilisation de cette méthode nous permettra d'analyser le comportement du matériau à l'échelle atomique lors de la fracturation. Il est possible de simuler de grands systèmes de plusieurs milliers à millions d'atomes en utilisant DLPOLY 3, un code de calcul libre dont les performances sont optimisées pour des calculs en parallèle.



*Figure IV.1 : L'échantillon du verre pour la fracturation en DM*

L'échantillon a une forme de parallélépipède rectangle. Les dimensions de l'échantillon sont  $L_X \times L_Y \times L_Z$ . Une encoche initiale est créée en enlevant un certain nombre d'atomes sur l'un des bords de l'échantillon. La profondeur et la hauteur de l'encoche valent  $P_E$  et  $H_E$ . Dans le **Tableau IV.1**,  $N$  représente le nombre total d'atomes. Les caractéristiques des échantillons utilisés pour la fracturation sont listées dans le tableau ci-dessous.

N° du verre	Type de verre	Vitesse de traction (Å/fs)	Nombre d'atomes N	Dimensions (Å)			Encoche	
				L <sub>X</sub>	L <sub>Y</sub>	L <sub>Z</sub>	P <sub>E</sub> (Å)	H <sub>E</sub> (Å)
1	CJ1	4.10 <sup>-4</sup> ; 12.10 <sup>-4</sup>	98000	248.7	49.7	99.5	30	20
2	SBN12	4.10 <sup>-4</sup>	98000	247.9	49.6	99.2	30	20
3	SBN55	4.10 <sup>-4</sup>	98000	247.1	49.4	98.8	30	20

**Tableau IV.1 : Paramètres des échantillons des verres sains**

Les potentiels utilisés sont ceux décrits au chapitre précédent. Les conditions aux limites sont périodiques selon les axes X et Y. Nous avons supprimé les conditions périodiques le long de l'axe Z pour permettre l'application d'une contrainte extérieure. Supprimer les conditions périodiques le long de cet axe engendre des effets de surface. Afin d'éviter ces effets, nous avons gelé deux couches atomiques sur les surfaces basse et haute de l'échantillon. L'épaisseur de chaque couche gelée doit être supérieure au rayon de coupure des potentiels et nous avons choisi une épaisseur de 11,5 Å. Chaque couche contient environ 11 000 atomes.

Pour appliquer la traction à l'échantillon, on impose des déplacements progressifs sur les atomes des couches gelées selon la direction Z. Le déplacement a été appliqué à chaque pas selon la vitesse de traction choisie. La démarche d'application de la déformation est similaire avec celle utilisé par L. Van Brutzel [1] et C. Rountree [3]. Pour éviter de rajouter des effets thermiques au processus de fracturation, nous avons imposé une température de 5 K à l'ensemble de la boîte de simulation.

## 2 Méthode d'analyse de la fracturation des verres

### 2.1 Calcul des contraintes et de la taille de la process zone

#### 2.1.1 La contrainte globale

Afin d'analyser le comportement mécanique de l'échantillon au cours de la fracturation, il est utile de déterminer la contrainte à l'échelle atomistique. En 1950, Irving et Kirkwood [4] ont proposé une formule de calcul de la contrainte fondée sur le théorème de viriel de Clausius [5]. Ensuite, certains auteurs [6,7] ont utilisé cette définition pour calculer la contrainte dans un système simulé par Dynamique Moléculaire. Ultérieurement, cette définition a été utilisée couramment en simulation atomistique pour comprendre le comportement mécanique des matériaux [8, 9, 10].

La contrainte de viriel (*virial stress*) dans un volume  $V$  se compose de deux parties : la partie potentielle contenant les termes de forces et la partie cinétique contenant les termes de vitesse:

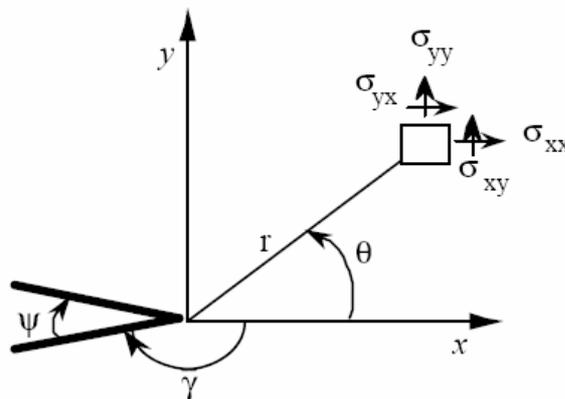
$$\sigma_{ij}^V = -\frac{1}{V} \sum_m \left[ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N x_i^{mn} f_j^{mn} + m^m v_i^m v_j^m \right]$$

où  $i, j$  sont les directions ( $x, y$  ou  $z$ ) ;  $N$  le nombre des atomes voisins de l'atome  $m$ ,  $f_j^{mn}$  la force (suivant la direction  $j$ ) engendrée par l'atome  $n$  sur l'atome  $m$ ,  $x_i^{mn}$  la  $i$ ème coordonnée du vecteur reliant les atomes  $m$  et  $n$ ,  $V$  le volume total,  $m^m$  la masse et  $v^m$  la vitesse de l'atome  $m$ .

Certains auteurs ont étudié l'équivalence entre la contrainte de viriel et la contrainte de Cauchy. En 2003, M. Zhou [11] a conclu que la seule partie potentielle était équivalente à la contrainte de Cauchy, mais, ultérieurement, d'autres auteurs ont infirmé cette conclusion en montrant qu'il était nécessaire de prendre en compte les termes potentiels et cinétiques de la contrainte pour retrouver la contrainte de Cauchy dans un fluide [12] ou un solide en thermo-élasticité [13]. Dans nos simulations, la température est fixée à une valeur très basse (5K), par conséquent le terme cinétique n'affecte pas beaucoup la valeur de la contrainte.

### 2.1.2 Détermination de la process zone à l'aide du champ de déplacement

Considérons la traction d'un échantillon de verre avec une entaille aiguë en V (voir la **Figure IV.2**).



**Figure IV.2 :** Schéma d'une entaille en V aiguë

En pointe de l'entaille, il existe une zone de singularité des contraintes. À cause de la concentration des contraintes, le comportement du matériau peut dépasser le seuil d'élasticité dans cette zone et il se forme une zone de plasticité. Au delà de cette zone, le matériau présente toujours un comportement élastique linéaire.

Dans la première approche, l'évolution du champ de déplacement suivant le rayon  $r$  est utilisé pour déterminer la zone de plasticité qui se crée à la pointe de la fissure. Suivant la mécanique linéaire de la rupture en mode I, le champ de déplacement autour du front de la fissure vérifie la formule :

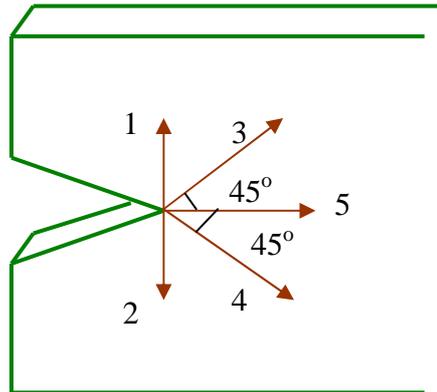
$$u_i(r, \theta) = \frac{K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} g_i(\theta) \quad \text{avec } i = x \text{ ou } y$$

Cette formule ci-dessus n'est valable que dans la zone d'élasticité, zone dans laquelle le champ de déplacement est proportionnel à  $r^{0.5}$ . Le champ de déplacement au front de la fissure a été estimé par la valeur moyenne du déplacement des atomes contenus dans un volume fini autour de la pointe de la fissure. Et nous pouvons donc déterminer à la fois la position de la

process zone et vérifier la validité de la théorie de la mécanique linéaire de la rupture à l'échelle atomistique.

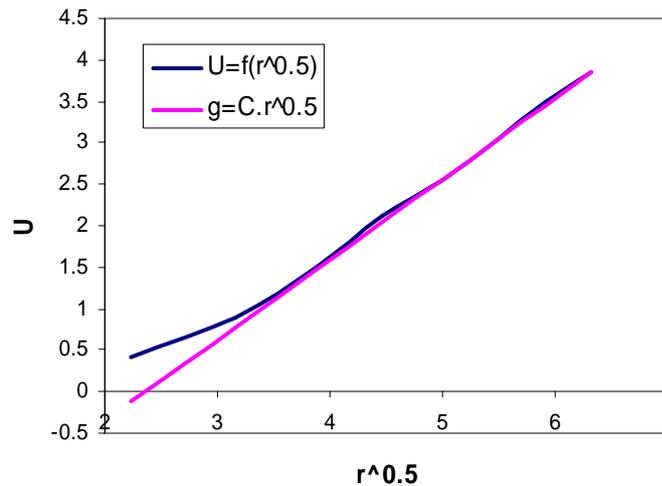
Afin de déterminer la taille de la process zone, nous avons considéré un échantillon entaillé de verre CJ1 à l'état déformé ( $\epsilon=8\%$ ). Jusqu'à cette déformation, la fissure ne se propage pas et il existe systématiquement une zone plastique au front de la fissure.

La taille de la process zone a été déterminée par la valeur moyenne des tailles suivant cinq directions comme l'explique la figure ci-dessous.



**Figure IV.3 :** Calcul de la taille de la process zone

La **Figure IV.4** représente l'évolution du déplacement  $U$  suivant une direction en fonction de  $r^{0.5}$ . En comparant avec la fonction  $g=C.r^{0.5}$  où  $C$  est ajusté sur la pente de  $U$  à grande distance, nous avons déterminé la taille de la process zone suivant cette direction. La taille de la process zone est la valeur moyenne de celle déterminée dans les 5 directions. Son rayon moyen vaut  $17 \text{ \AA}$ .



**Figure IV.4 :** Estimation de la taille de la process zone à partir du champ de déplacement

### 2.1.3 Détermination de la process zone à l'aide du champ de la contrainte locale

Dans la seconde approche, nous avons utilisé un critère de plasticité classiquement utilisé en mécanique des milieux continus pour définir la zone plastique au front de la fissure. Notre objectif est de développer une méthode de détermination de l'état élastique ou plastique du volume fini dans le corps du matériau suivant le champ local de la contrainte.

Pour cela, nous avons calculé les contraintes locales dans un volume  $V_{loc}$  localisé près de la zone de la fissure. À l'intérieur d'un volume donné, la contrainte équivalente de Von Mises a été utilisée pour différencier les comportements localement plastique et élastique. La contrainte équivalente de Von Mises est définie comme suit :

$$\sigma_{vm} = \sqrt{3J_2}$$

où  $J_2$  est le deuxième invariant du déviateur du tenseur des contraintes  $s_{ij}$  :

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{tr(\sigma_{ij})}{3} \delta_{ij}$$

$$J_2 = \frac{1}{2} s_{ij} s_{ji} = \frac{1}{6} \left[ (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 \right] + \sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{xz}^2$$

Le critère de plasticité s'écrit :  $\sigma_{vm} \geq R_e$  où  $R_e$  est la limite d'élasticité du matériau. Puisque cette approche est fondée sur la mécanique des milieux continus, la limite élastique a été déterminée par la courbe contrainte-déformation de l'échantillon.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons la méthode choisie pour le calcul de la contrainte locale et son application dans la détermination de la taille de la process zone.

Notre but est ici de disposer d'un critère fondé sur la contrainte locale et permettant de mesurer la taille de la process zone au front de la fissure. Il a été nécessaire de développer un nouveau critère car, comme nous allons le montrer, les niveaux de contraintes calculés avec les méthodes existantes n'ont pas permis d'estimer de façon cohérente la taille de la zone plastique.

Tout d'abord, nous avons utilisé la définition de la contrainte de viriel pour calculer la contrainte locale dans un volume fini contenant  $N$  atomes:

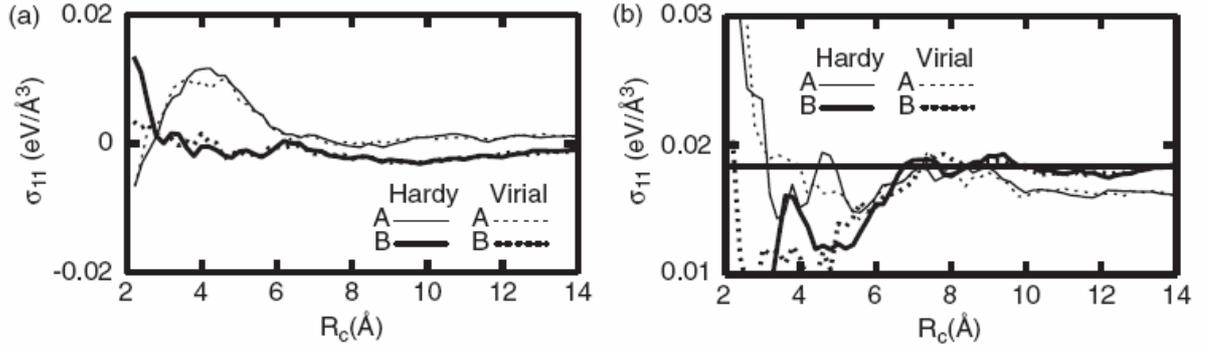
$$\sigma_{ij}^{loc-Viriel} = -\frac{1}{V_{loc}} \sum_m \left[ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N x_i^{mn} f_j^{mn} + m^m v_i^m v_j^m \right]$$

Le calcul de la contrainte à l'échelle locale en utilisant la formule de viriel présente une grande fluctuation dans la simulation atomistique [14], ce qui a été vérifié dans notre calcul. L'origine de cette dernière provient des déplacements permanents des atomes qui peuvent traverser dans un sens ou dans un autre régulièrement les frontières d'un volume fini  $V$  au cours de la simulation. En 1982, R.J. Hardy [15] a proposé une formule de calcul de la contrainte locale en ajoutant une fonction de localisation pour réduire la fluctuation. La contrainte en un point  $x$  au centre d'un volume fini  $V$  s'écrit dans cette approche :

$$\sigma_{ij}^V(x) = -\sum_m \left[ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N x_i^{mn} f_j^{mn} B^{mn}(x) + m^m v_i^{loc} v_j^{loc} \Phi(x^m - x) \right]$$

où  $\varphi(x^m - x)$  est la fonction de localisation,  $v^{loc} = v^m - v$ ,  $v$  est la vitesse moyenne de l'ensemble des atomes dans le volume de calcul et  $B^{mm}(x) = \int_0^1 \varphi(\lambda x^{mm} + x^n - x) d\lambda$ .

Les vitesses des atomes sont corrigées pour éliminer les éventuels mouvements de dérives qui ne correspondraient pas à de l'agitation thermique.



**Figure IV.5 :** Comparaison de la contrainte locale de Hardy et de viriel (a) à pression nulle et (b) à 2% de déformation (A, B des points spatiaux) [14]

La **Figure IV.5** représente la comparaison entre la contrainte locale de viriel et de Hardy calculée dans un volume fini d'un cristal de cuivre dont la forme est sphérique avec un rayon  $R_c$ . Un petit écartement a été observé sur le système à pression nulle. Avec un système présentant 2% de déformation, la contrainte de Hardy converge plus vite que la contrainte de viriel. La convergence de la contrainte de Hardy est nette à partir de 6 Å, mais pour la contrainte de viriel, il faut attendre 8 Å. La définition de la contrainte locale de Hardy est complexe à implanter dans un code [16], c'est pourquoi la contrainte de viriel est utilisée dans plusieurs ouvrages pour le calcul des contraintes dans un volume local. Dans la littérature, la validité de la définition de Hardy a été testée uniquement sur un réseau ordonné de cuivre [14] ou de graphène [17]. Nous n'avons trouvé aucun exemple sur un matériau plus complexe (multi-composants, amorphe...).

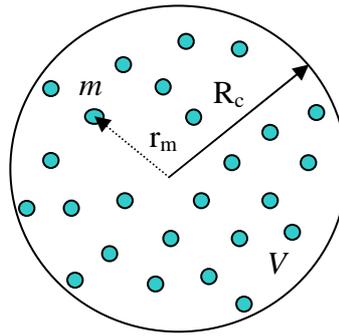
Afin de pallier les problèmes de la fluctuation des valeurs de la contrainte, nous avons développé une nouvelle définition de la contrainte locale en introduisant une fonction de localisation sur la contrainte correspondant à chaque atome. La contrainte correspondant à un atome  $m$  dans ce volume s'écrit d'une façon générale :

$$\sigma_{ij}^m = - \left( \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N x_i^{mn} f_j^{mn} + m^m v_i^m v_j^m \right)$$

La contrainte locale sur le volume  $V$  est déterminée à l'aide de la formule :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{m=1}^N \sigma_{ij}^m \psi(r) = - \frac{1}{V} \sum_{m=1}^N \left( \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N x_i^{mn} f_j^{mn} + m^m v_i^m v_j^m \right) \psi(r)$$

Où  $\psi(r)$  est une fonction de localisation,  $r = r^m/R_c$  (voir la **Figure IV.6**),  $r^m$  est la distance entre l'atome  $m$  et le centre du volume,  $R_c$  est une distance de coupure au-delà de laquelle les atomes ne sont plus pris en compte,  $V$  est le volume support de la fonction de localisation.



**Figure IV.6 :** Schéma de calcul de la contrainte locale

La formule ci-dessus est plus simple que la définition de Hardy. Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus par notre approche et par la contrainte de viriel. Pour cela, deux structures du verre seront utilisées : l'une équilibrée à pression nulle et l'autre déformée de 3% de façon uniaxiale. Dans le corps de la structure, deux points sont choisis aléatoirement au centre de volumes sphériques de rayon  $R_c$ . Nous avons calculé les contraintes locales pour des valeurs de  $R_c$  variant de 5 à 13 Å.

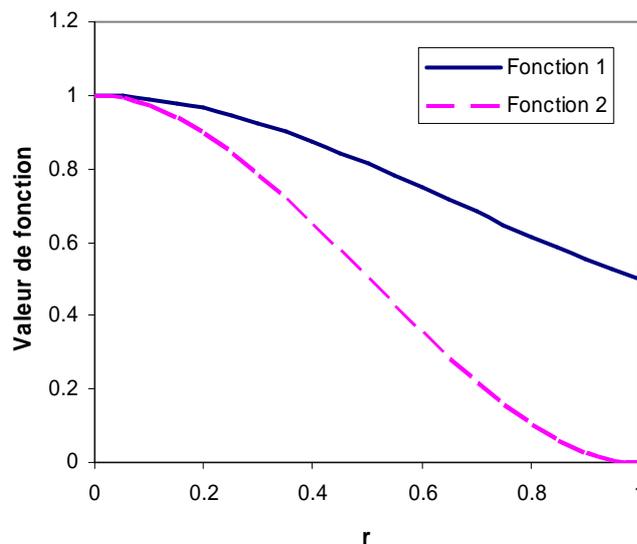
Afin de développer une nouvelle définition de la contrainte locale, une famille de fonctions de localisation a été choisie :

$$\Psi(r) = 1 - Ar^2 + Br^3$$

Ces fonctions nous aident à réduire l'impact du mouvement des atomes au travers de la frontière du volume fini. Nous avons choisi les deux fonctions ci-dessous pour tester notre nouvelle approche de calcul de la contrainte locale :

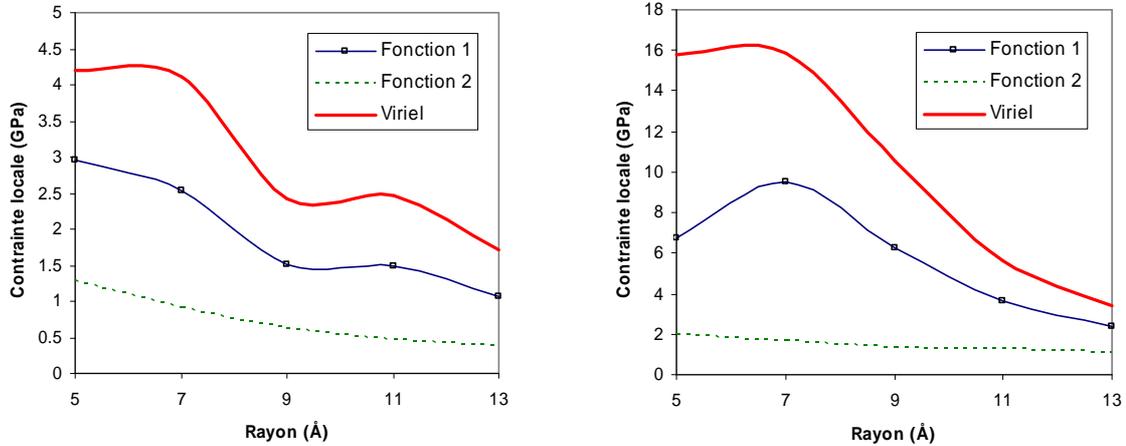
$$\Psi_1(r) = 1 - r^2 + 0.5r^3$$

$$\Psi_2(r) = 1 - 3r^2 + 2r^3$$

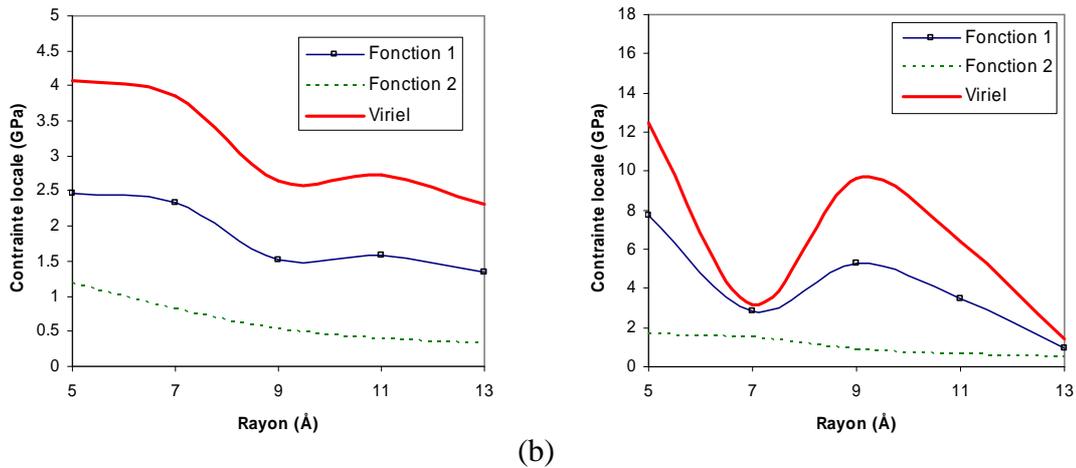


**Figure IV.7 :** Fonctions de localisation

La comparaison de la contrainte de viriel avec celles calculées par notre nouvelle méthode est représentée sur les figures ci-dessous. Nous avons utilisé la contrainte équivalente de Von Mises pour avoir un critère qui tient compte de toutes les composantes de la contrainte locale.



(a) (b)  
**Figure IV.8 :** Contraintes locales sur une structure à pression nulle (a) Point 1 (b) Point 2



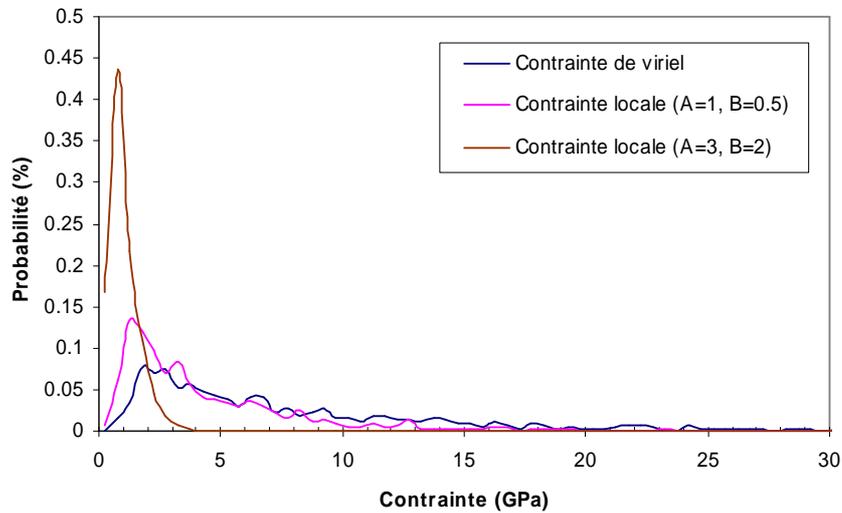
(a) (b)  
**Figure IV.9 :** Contraintes locales sur une structure déformée de 3% de façon uniaxiale (a) Point 1 (b) Point 2

On observe que dans les deux cas (relaxé ou déformé), l'emploi d'une fonction de localisation permet de diminuer la fluctuation de la contrainte locale. D'autre part, dans l'état relaxé, la contrainte locale, pour les deux points choisis, n'est pas nulle. Ce phénomène provient de la fluctuation des densités locales associée à l'hétérogénéité de la structure à l'échelle nanométrique. Cette hétérogénéité de la structure a donc une influence importante sur les propriétés mécaniques locales du verre.

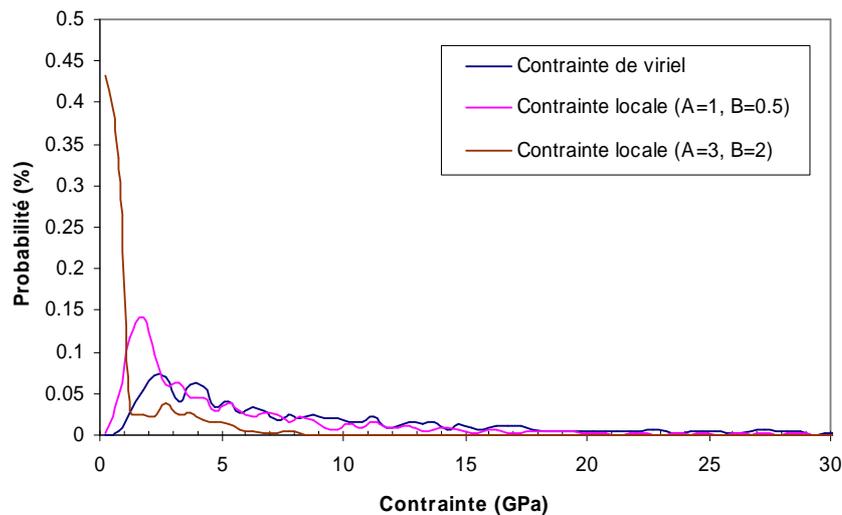
Il est nécessaire de bien choisir les paramètres A, B de la fonction de localisation. Dans le cas de la deuxième fonction (A=3, B=2), nous avons obtenu des valeurs trop faibles de la contrainte qui ne permettaient pas de mettre en évidence les zones plastiques au cours de la fracturation (en effet, la contrainte reste toujours inférieure à la limite élastique quelque soit la déformation). Au contraire, si les valeurs A et B sont trop petites, la valeur de la contrainte

locale est de plus en plus proche de celle obtenue avec la formule de viriel (ce qui se comprend car la fonction de localisation tend vers 1). Et l'analyse des valeurs montre qu'il existe plusieurs sites ayant atteint un état plastique dans le verre relaxé, ce qui n'est pas logique.

La **Figure IV.10** représente la distribution des valeurs de la contrainte de Von Mises locale dans une structure du verre à l'état relaxé ou déformé. La structure du verre est divisée par un maillage selon 3 axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ . La distance entre 2 nœuds du maillage vaut  $10 \text{ \AA}$  et toutes les valeurs de contrainte aux nœuds ont été calculées. Sur cette figure, on observe qu'avec les paramètres  $A=3$ ,  $B=2$ , la contrainte locale ne présente pas de grandes variations, et le pic maximum se décale de façon surprenante vers la gauche après déformation. D'autre part, les contraintes locales calculées avec les paramètres  $A=1$ ,  $B=0.5$  présentent une fluctuation plus faible que celle de la contrainte de viriel. Le décalage du maximum reproduit correctement l'évolution de la contrainte sous la déformation.



(a)



(b)

**Figure IV.10** : Distribution des contraintes locales (a) sur une structure relaxée (b) sur une structure déformée de 3% de façon uniaxiale

Pour ajuster les paramètres A et B, nous avons cherché à retrouver une taille pour la zone plastique (process zone) identique à celle obtenue sur la base du champ des déplacements pour une déformation de 8%. Cette approche utilise le critère de plasticité de Von Mises pour identifier les sites plastiques.

Le **Tableau IV.2** fournit les valeurs de la taille de la process zone lorsque les paramètres A et B varient. Des valeurs correctes pour A et B sont obtenues respectivement pour 1 et 0.5.

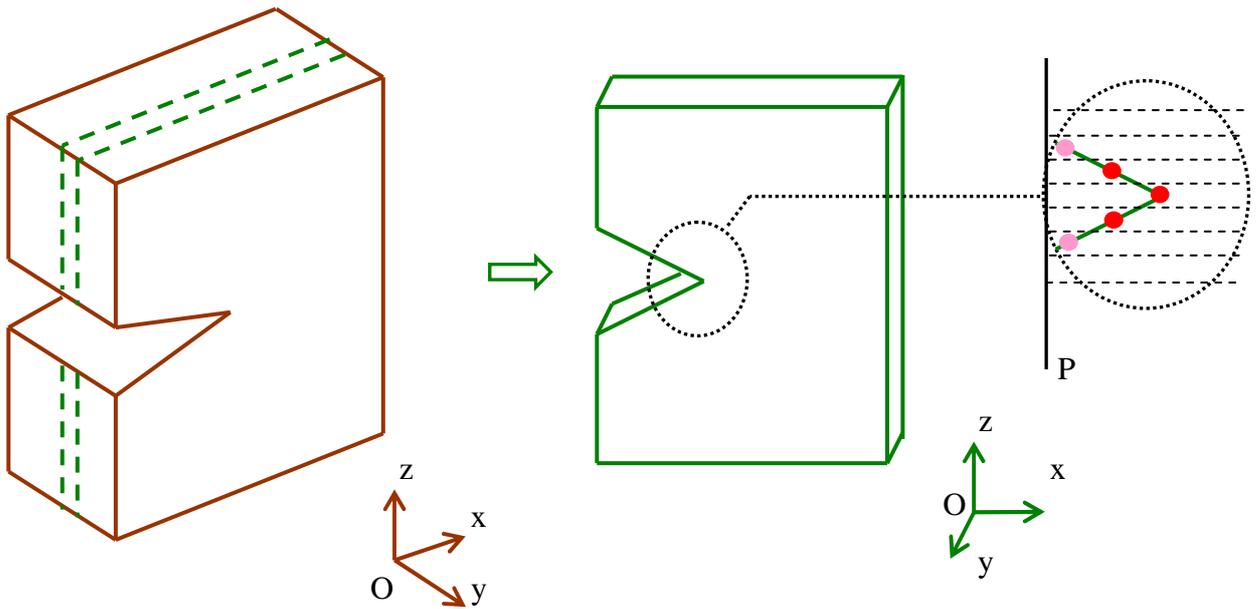
Approche	Paramètre A	Paramètre B	Taille de la process zone
Déplacement local			<b>17 Å</b>
Contrainte locale	1.5	0.75	6 Å
	1.2	0.6	14 Å
	1.1	0.55	15 Å
	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>17 Å</b>

*Tableau IV.2 : Taille de la process zone suivant les deux approches*

Sur la base du calcul de la taille de la process zone, nous avons déterminé les paramètres de la fonction de localisation utilisée pour le calcul de la contrainte locale. Cette approche a été rendue nécessaire car l'utilisation de la définition du 'virial stress' sur un volume fini est difficile à mettre en œuvre en raison des grandes fluctuations des contraintes locales sur un réseau désordonné comme celui du verre. Cette nouvelle définition est facilement applicable et nous a permis d'obtenir de bons résultats.

## 2.2 Détermination du front de la fissure

Afin de comprendre la propagation de la fissure, il est nécessaire de déterminer le déplacement du front de la fissure au cours de la fracturation. Pour déterminer la position de la pointe de la fissure, l'échantillon a été coupé en plusieurs couches orthogonales à l'axe Oy. Pour chaque couche, on analyse au cours du temps la zone autour de la pointe de fissure sur la base des positions atomiques. Ensuite cette zone est à nouveau divisée en plusieurs sous couches d'épaisseur 1.5 Å (voir la **Figure IV.11**) et on peut déterminer le bord de la fissure pour chaque sous couche en utilisant les distances entre les atomes et un plan P choisi (l'atome le plus proche représente le bord de la fissure). La position atomique la plus éloignée du plan P est définie comme la pointe de la fissure. Plus précisément, le déplacement du front de la fissure est défini par 2 méthodes : (1) par le déplacement du point le plus éloigné du plan P, (2) par la valeur moyenne du déplacement des 3 points les plus éloignés (les points rouges de la **Figure IV.11**). À noter que cette méthode est convenable pour une forme simple de la fissure. Si la forme de la fissure devient complexe (incliné...), une barre d'erreur apparaît systématiquement dans la détermination du bord de la fissure. Dans ce cas, il faut déterminer au préalable le sens de propagation de la fissure pour choisir un plan P convenable.



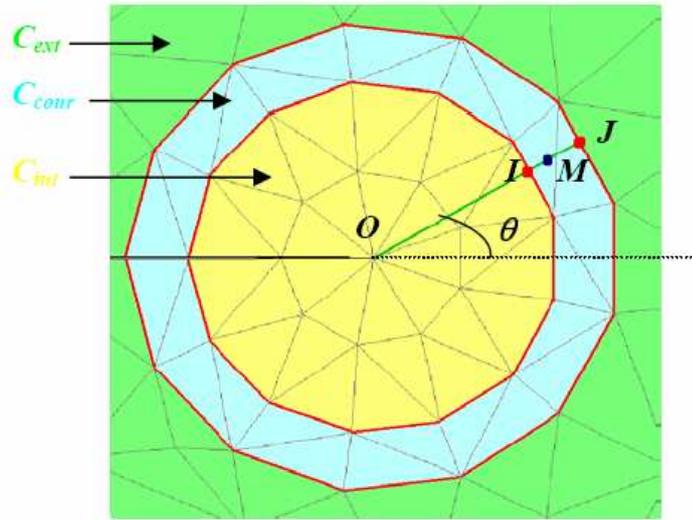
*Figure IV.11 : Détermination du front de la fissure*

### 2.3 Calcul de la ténacité

La ténacité est une propriété importante pour déterminer la résistance contre la rupture d'un matériau. Certains auteurs ont développé des méthodes pour calculer la ténacité à l'échelle atomistique pour les matériaux fragiles en 2D: saphir [18], graphène [19]. L'estimation de cette propriété à l'échelle atomistique est un problème abordé depuis peu pour les matériaux complexes (hétérogènes ou plastiques). Le verre se comporte comme un matériau désordonné et plastique à l'échelle nanométrique, c'est pourquoi il est difficile d'estimer sa ténacité. Ici, nous présentons la méthode que nous avons utilisée pour calculer la ténacité des verres.

À l'échelle nanométrique, le verre se fracture par la croissance et la coalescence des cavités. Au cours de leur nucléation et croissance, les cavités permettent de relaxer localement la structure du verre, ce qui réduit la concentration de la contrainte au front de la fissure et limite ainsi sa propagation. Si nous calculons directement la ténacité en utilisant le déplacement du front de la fissure, la valeur obtenue est toujours surestimée. C'est pourquoi, il est nécessaire de choisir une méthode qui ne nécessite pas de connaître le déplacement exact de la pointe de la fissure. Nous avons donc choisi la méthode de l'intégrale  $G\theta$ .

L'intégrale  $G\theta$  est mesurée sur une couronne d'épaisseur non nulle entourant la pointe de la fissure. La **Figure IV.12** représente le schéma de calcul de l'intégrale  $G\theta$  par la méthode des Eléments Finis.



**Figure IV.12** : Contour épais typique utilisé pour le calcul de l'intégrale  $G\theta$  [20]

L'intégrale  $G\theta$  est calculée à l'aide de la formule :

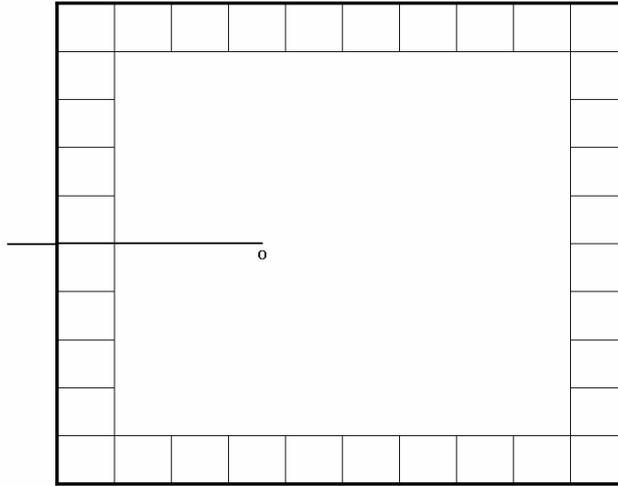
$$G = \int_{\Omega} Tr(\sigma \nabla u \nabla \theta) d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\Omega} Tr(\sigma \nabla u) div(\theta) d\Omega$$

Avec le vecteur  $\theta$  ( $\theta_1, \theta_2$ ) :

$$\theta_1 = \left(1 - \frac{IM}{IJ}\right) \cos \theta ; \quad \theta_2 = \left(1 - \frac{IM}{IJ}\right) \sin \theta$$

La méthode mise en place consiste à définir plusieurs contours d'épaisseur non nulle et parallélépipédiques de taille croissante autour de la pointe de la fissure. Les contours sont suffisamment étendus pour éviter la prise en compte des déformations plastiques. D'autre part, puisque l'épaisseur de l'échantillon est relativement courte par rapport aux autres dimensions, nous pouvons calculer l'intégrale  $G\theta$  dans un schéma 2D. Cela permet de simplifier la démarche de calcul.

Chaque contour est divisé en un ensemble d'éléments carrés tous identiques comme le montre la **Figure IV.13**. L'épaisseur de chaque élément est égale à celle de l'échantillon. Pour chaque élément, l'ensemble des atomes qu'il contient sont déterminés.



**Figure IV.13 :** Contour épais utilisé pour la détermination de l'intégrale  $G\theta$  (la fissure est représentée par un trait horizontal et le point  $O$  représente la pointe de la fissure)

Afin de calculer  $G\theta$ , il est nécessaire de déterminer le tenseur des contraintes et des déformations sur chaque élément. Au cours de la fracturation, les déplacements de chaque atome entre l'état initial et l'instant  $t$  sont connus. En se fondant sur ces déplacements, Gullett et al [21] et ensuite Zimmermann et al. [22] ont développé une méthode pour déterminer la déformation autour de chaque atome. Ci-dessous nous allons présenter la méthode de Zimmermann.

Le calcul du tenseur des déformations sur chaque atome est fondé sur la modification des distances entre atomes premiers voisins.

Si  $x = \{x_1, x_2, x_3\}$  correspond aux positions finales et  $X = \{X_1, X_2, X_3\}$  correspond aux positions initiales, le gradient de déformation en un point se définit comme :

$$F_{il} = \frac{\partial x_i}{\partial X_l}$$

Pour une paire d'atomes voisins  $\alpha$ - $\beta$ , la modification des différences entre les coordonnées s'écrit :

$$x_i^{\alpha\beta} = F_{il} X_l^{\alpha\beta}$$

Mais un même tenseur  $F$  ne peut pas être appliqué à toutes les paires de voisins autour d'un atome en raison des déplacements inhomogènes de l'ensemble des atomes.

La méthode consiste à rechercher le tenseur  $F^\alpha$  qui minimise l'expression précédente pour tous les atomes premiers voisins autour de l'atome considéré :

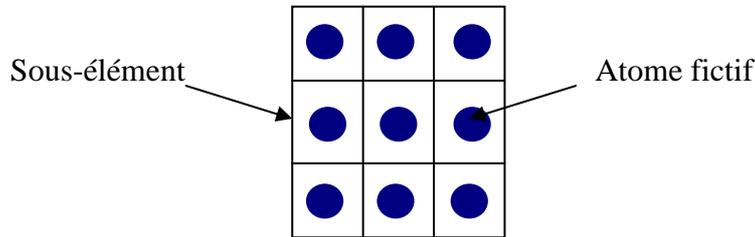
$$B_i^\alpha = \sum_{\beta=1}^n (x_i^{\alpha\beta} - F_{il}^\alpha X_l^{\alpha\beta})^2$$

La somme est faite sur les  $n$  premiers voisins autour de l'atome considéré. On peut montrer que le tenseur  $F^\alpha$  vaut dans ces conditions :

$$F_{il}^{\alpha} = \omega_{iM}^{\alpha} (\eta^{\alpha})_{MI}^{-1}$$

$$\text{avec } \omega_{iM}^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^n x_i^{\alpha\beta} X_M^{\alpha\beta} \quad \text{et} \quad \eta_{IM}^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^n X_I^{\alpha\beta} X_M^{\alpha\beta}$$

Le désordre du verre provoque également une fluctuation si la déformation des atomes est moyennée dans un volume fini. Afin d'éviter cette fluctuation, chaque volume élémentaire du contour utilisé pour le calcul de l'intégrale  $G\theta$  est divisé en 9 sous-éléments (calcul en 2D) pour lesquels des atomes fictifs sont définis. Chaque atome fictif est placé au centre d'un sous-élément. La position de chaque atome fictif est déterminée en fonction du temps comme la moyenne des positions des atomes du sous-élément. Le tenseur  $F^{\alpha}$  a été calculé à partir des positions des atomes fictifs au cours de la fracturation. Cette méthode permet de définir le tenseur de déformation pour chaque volume élémentaire du contour.



**Figure IV.14 :** Détermination des atomes fictifs sur les sous-éléments

On peut calculer la contrainte locale sur chaque élément par la méthode que nous avons développée ci-dessus. Cette méthode a donné une valeur de contrainte équivalente à celle de Cauchy à l'échelle locale. Mais au cours de la déformation, il est difficile d'estimer précisément le volume déformé de chaque élément, particulièrement dans le cas d'un matériau désordonné comme le verre. Une surestimation du volume déformé peut conduire à une erreur sur la valeur de la ténacité. C'est pourquoi, nous avons utilisé une méthode de calcul des contraintes qui ne nécessite pas de connaître la valeur du volume déformé des éléments.

Suivant l'approximation de Cauchy-Born, l'énergie potentielle  $\Phi$  d'un ensemble d'atomes est une fonction du gradient de déformation  $F$  :

$$\Phi = f(F)$$

Si tous les atomes dans chaque élément se déplacent d'une manière uniforme selon le gradient de déformation  $F$ , on peut calculer le tenseur des contraintes  $P$  associé à  $F$  à l'aide de la formule [23]:

$$P = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Phi}{\partial F}$$

On appelle  $P$  le premier tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff,  $\Omega$  est le volume de l'ensemble des atomes dans la configuration de référence (l'instant initial).

L'énergie potentielle de l'ensemble des atomes s'écrit  $\Phi = \frac{1}{2} \sum_m \phi(r^m)$  dont  $r^m$  désigne la distance d'une paire d'atomes.

En dérivant l'énergie potentielle suivant  $F$  :

$$P = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Phi}{\partial F} = \frac{1}{\Omega} \sum_m \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial r^m} \frac{\partial r^m}{\partial F} ; \quad \frac{\partial r^m}{\partial F} = \frac{r^m \otimes r^m}{|r^m|} F^{-T}$$

$$P = \frac{1}{2\Omega} \sum_m \frac{\partial \phi}{\partial r^m} \frac{r^m \otimes r^m}{|r^m|} F^{-T}$$

Afin de réduire la fluctuation des valeurs des contraintes, on utilise une fonction de localisation  $\varphi_{loc}$  :

$$P = \frac{1}{2\Omega} \sum_m \frac{\partial \phi}{\partial r^m} \frac{r^m \otimes r^m}{|r^m|} \varphi_{loc} F^{-T}$$

En utilisant la loi de conservation de la puissance des efforts intérieurs (associée aux contraintes internes et à la déformation) de la mécanique des milieux continus :

$$P : \dot{F} d\Omega = \sigma : grad v . d\omega$$

avec  $v = du/dt$ ,  $\omega$  le volume de l'ensemble des atomes à l'instant  $t$  ( $d\omega = d\Omega \cdot \det F$ ). Les contraintes de Cauchy en sont déduites :

$$\sigma = \frac{1}{\det F} P F^T$$

Grâce à l'utilisation des contraintes de Piola-Kirchoff, il n'est pas nécessaire de calculer le volume déformé de chaque élément au cours de la fracturation. D'autre part, les valeurs des contraintes de Cauchy calculées par la méthode ci-dessus sont accessibles grâce à la connaissance du tenseur du gradient de déformation  $F$  et du tenseur de Piola-Kirchhoff.

Le taux de restitution d'énergie calculé par la méthode  $G\theta$  est indépendant du contour si les déformations prises en compte sont purement élastiques ce qui est le cas si le contour est suffisamment étendu pour contenir l'ensemble des déformations plastiques. Ainsi pour chaque élément, sont connus le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations. Il devient alors possible de calculer l'intégrale  $G\theta$ .

Pratiquement, le centre de chaque élément constituant le contour épais est utilisé pour déterminer le vecteur  $\theta$  intervenant dans l'expression de l'intégrale  $G\theta$ . Les contraintes et les déformations moyennées sur l'ensemble des atomes contenus dans un élément déterminent la contrainte et la déformation locale de cet élément. La détermination de l'intégrale  $G\theta$  se réduit à la sommation de la contribution de chaque élément.

Cette méthode a été mise en place pour déterminer le taux de restitution de l'énergie et par extension le facteur d'intensité des contraintes. Si le calcul est fait pour la configuration correspondant au moment où la fissure commence à se propager, il est possible d'estimer la ténacité du matériau.

## 2.4 Comportement des cavités

### 2.4.1 Analyse des cavités

Afin d'analyser la croissance des cavités, nous avons quantifié deux paramètres différents : la taille des cavités et la fraction volumique des cavités.

Pour définir une cavité dans une boîte atomique, il existe plusieurs méthodes dont la théorie de la percolation [24, 25] qui a été utilisée récemment pour un verre de silice [26]. Cette méthode consiste à diviser la cellule de simulation en volumes élémentaires cubiques d'arête  $L$  suffisamment grande pour ne pas comptabiliser des sites interstitiels en plus des volumes poreux. La taille des sites interstitiels étant de moins de 3 Å, nous avons donc choisi  $L = 4$  Å. Ensuite les volumes élémentaires vides et voisins les uns des autres sont regroupés pour identifier les pores en cours de croissance. Il devient ainsi possible de déterminer le nombre de pores et leurs tailles.

### 2.4.2 Modélisation de la croissance des cavités

La croissance des cavités est un phénomène important au cours de l'endommagement du verre. Afin de modéliser ce comportement, nous avons utilisé le modèle d'endommagement que Gurson, Tvergaard et Needleman (GTN) ont développé pour un matériau plastique poreux.

Dans une première étape, nous avons essayé d'appliquer le modèle original GTN sur nos verres mais ce dernier ne peut que modéliser qualitativement la nucléation et la croissance des cavités. Nous avons donc modifié le modèle pour reproduire correctement tous les processus concernant les cavités (nucléation plastique, croissance, coalescence et décohesion). L'adaptation du modèle de Gurson sera présentée dans le chapitre 5.

## 2.5 La rugosité

Après la rupture totale de l'échantillon en deux parties, le verre continue à s'équilibrer jusqu'à ce que tous les atomes atteignent leur site d'équilibre. La surface de rupture a été analysée pour calculer la rugosité après relaxation.

Pour cela, la surface de rupture est quadrillée par un maillage comme le montre la **Figure IV.15**. Sur chaque maille d'arête 4.5 Å, nous avons fait la statistique des atomes en surface. Pour mieux se rapprocher de ce qui est mesuré par AFM et limiter les fluctuations issues de la discontinuité du système atomistique, l'atome le plus éloigné de la surface supérieure (pour la partie haute de l'échantillon) ou de la surface inférieure (pour la partie basse) a été choisi comme atome représentatif de la maille. Le calcul des positions des atomes représentatifs nous permet d'obtenir une image de la surface de rupture. Un profil de cette surface suivant une direction est donné sur la **Figure IV.16**.

Entre les points de chaque profil, on détermine la différence des hauteurs en fonction de l'écartement. La méthode de corrélation des hauteurs 1D est appliquée sur chaque profil de la surface de fracture. Pour des points séparés d'une distance  $r$ , le calcul de la corrélation des hauteurs est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$h(r) = \langle [z(r_0+r) - z(r_0)]^2 \rangle_{r_0}^{1/2} \propto r^\zeta$$

$\langle f \rangle$  désigne la valeur de  $f$  moyennée le long du profil,  $\zeta$  définit l'exposant de rugosité. La statistique est faite sur tous les profils de la surface pour déterminer la valeur de la rugosité.

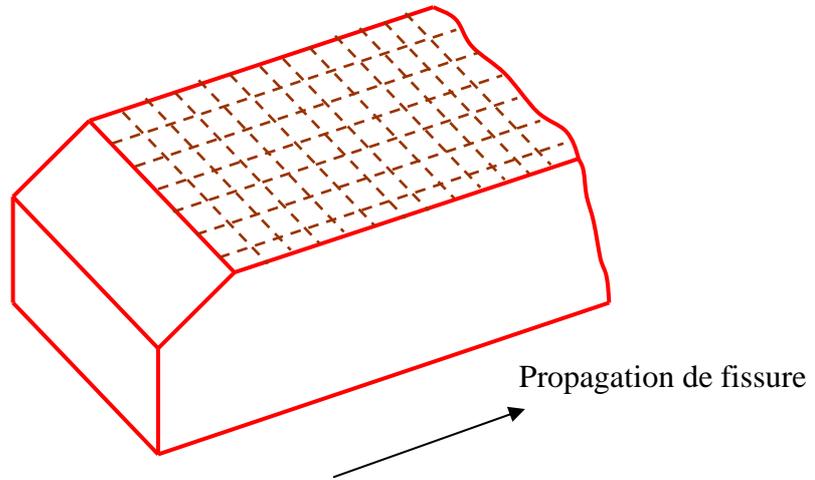


Figure IV.15 : Schéma de calcul de la rugosité

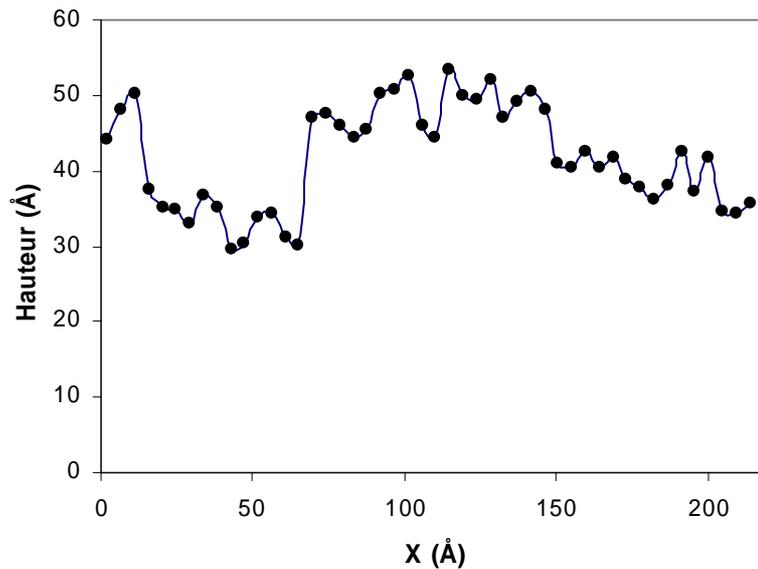


Figure IV.16 : Un profil de la surface de la fracture du verre suivant la direction de propagation de la fissure (les cercles noirs sont les atomes représentatifs)

### 3 Analyse phénoménologique de la fracturation des verres

Afin de comprendre le mécanisme de la fracturation du verre à l'échelle atomistique, nous allons analyser ce qui se passe dans un échantillon pré-entailé entre l'état initial non déformé et l'état correspondant à la rupture totale. Nous avons choisi un échantillon de verre CJ1 sain contenant 98 000 atomes pour étudier la phénoménologie de la fracturation d'un verre sodoborosilicaté.

### 3.1 Mécanismes de fracturation

La **Figure IV.18** représente des instantanés pris au cours de la fracturation d'un échantillon de verre CJ1 de 98000 atomes soumis à une traction de  $4.10^{-4}$  Å/fs. La fracturation se passe en 2 étapes : quasi-statique et dynamique.

De 0 picoseconde à 22 picosecondes ( $\epsilon = 8.8 \%$ ), les liaisons entre les atomes s'allongent, certaines se brisent ce qui engendre la formation de petits pores dans le corps du verre. L'influence de ces pores sur les propriétés mécaniques est donc faible en raison de leur petite taille et de leur faible nombre. À partir de 24 picosecondes ( $\epsilon = 9.6 \%$ ), le front de fissure commence à avancer d'une manière stable (l'étape avant la coalescence appelé quasi-statique). La nucléation des pores devient un phénomène important. Nous avons analysé l'origine de ces pores.

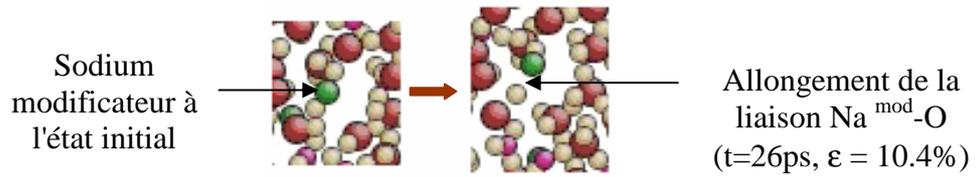
On constate qu'un pore est généré à partir des anneaux de grande taille. À l'état initial, il existe déjà de grands anneaux. Sur la figure ci-dessous (**Figure IV.17a**), on observe la déformation d'un anneau de taille 6. Ce type d'anneau associé à un atome de sodium modificateur s'élargit systématiquement plus facilement que les anneaux qui ne présentent pas d'atome de sodium à proximité. Sous l'effet de la déformation, l'atome d'oxygène est de plus en plus éloigné de l'atome de sodium. La faiblesse de la liaison Na-O permet d'élargir le volume vide au cœur de l'anneau pour former un petit pore.

Un autre mécanisme est observé. Dans la structure initiale, certains atomes de sodium sont rassemblés pour former des clusters. Cette particularité de la structure est conforme au modèle proposé par Greaves [27] supposant l'existence de chaînes de sodium dans le verre. Sous l'effet de la déformation, le cluster s'élargit car il constitue une zone de faible résistance. Une cavité est ainsi formée facilement dans cette zone et pour de faibles seuils de déformation. Après 32 picosecondes ( $\epsilon = 12.8 \%$ ), de grandes cavités sont observées clairement dans le verre (**Figure IV.17**). Les clusters de sodium jouent donc un rôle très important dans la formation des cavités qui accompagnent la fracturation d'un verre sodo-borosilicaté.

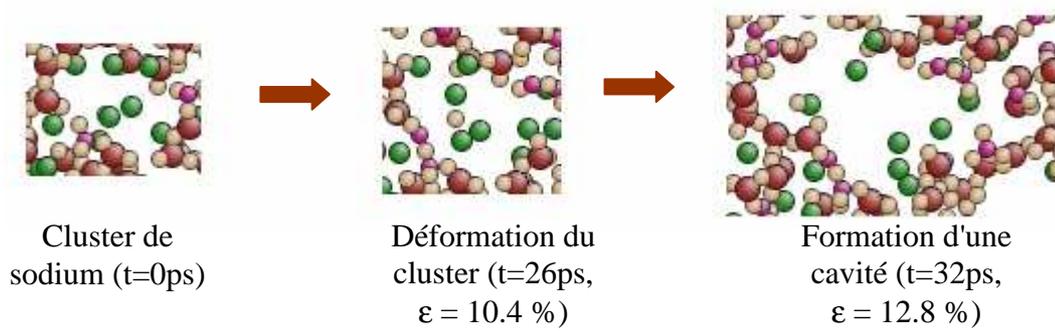
À partir de 34 picosecondes ( $\epsilon = 13.6 \%$ ), la fracturation se déroule d'une manière catastrophique par la croissance et la coalescence des cavités (on appelle ce mode, le mode dynamique). Il apparaît des cavités plus grandes au sein du verre suite à la coalescence de certaines nanocavités. La coalescence est systématiquement observée après 34 picosecondes. À cet instant, de nombreuses liaisons ont été brisées. Après 40 picosecondes ( $\epsilon = 16 \%$ ), de larges cavités se forment suite à l'accélération de la vitesse de coalescence. Cette coalescence permet d'altérer rapidement la partie du matériau située entre les cavités et le front de fissure. La nucléation des cavités et la coalescence à cet instant (40-42 picosecondes,  $\epsilon = 16-16.8\%$ ) entraînent une brusque avancée du front de fissure (44 picosecondes,  $\epsilon = 17.6 \%$ ) jusqu'à la rupture complète de l'échantillon et la séparation en deux parties de la structure.

Le mécanisme de formation des cavités puis de coalescence a déjà été observé dans plusieurs types de verres par la simulation ou l'expérience. Dans le verre sodo-borosilicaté, l'hétérogénéité joue un rôle important sur le mécanisme de fracturation. La première coalescence apparaît entre des cavités générées loin de la fissure autour des clusters de sodium. Aux premiers moments de la coalescence, il semble que la fissure ne se propage plus. Ensuite la propagation se passe brusquement. La discontinuité de la propagation du front de

fissure confirme le schéma de rupture nanométrique proposé par D. Bonamy et S. Prades [28, 29].

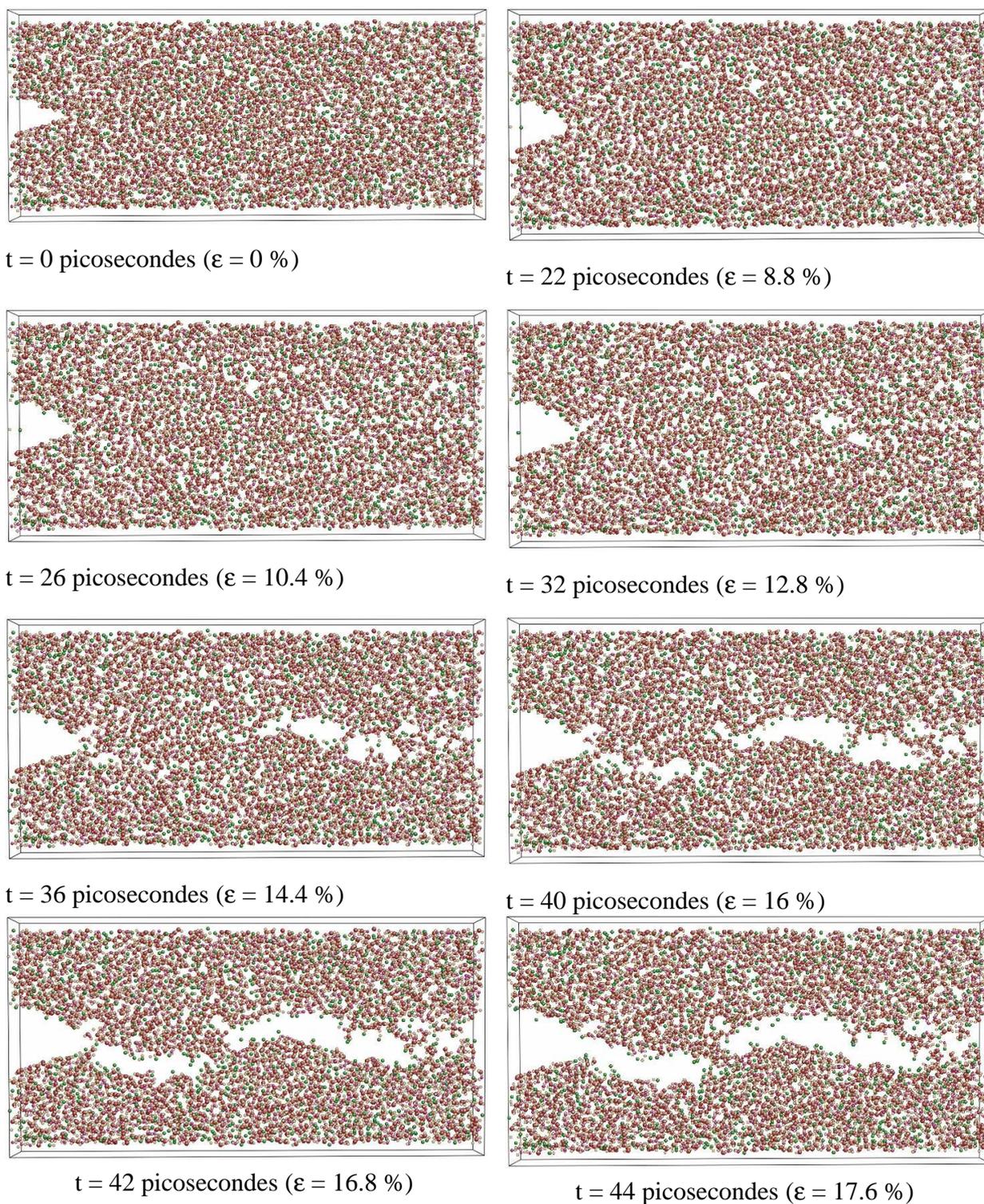


(a) *Elargissement du anneau de taille 6*



(b) *Formation d'une cavité autour d'un cluster de sodium*

**Figure IV.17** : Mécanismes de formation des pores dans un verre CJI (sodium : vert, silicium : brun, bore : rosé, oxygène : rouge)



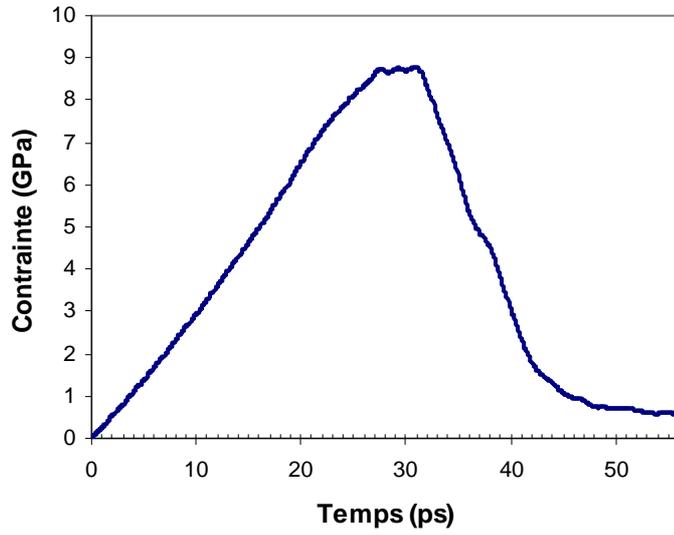
**Figure IV.18** : Instantanés de la fracturation du verre CJ1 avec une boîte contenant 98000 atomes

### 3.2 Comportement mécanique du verre au cours de la fracturation

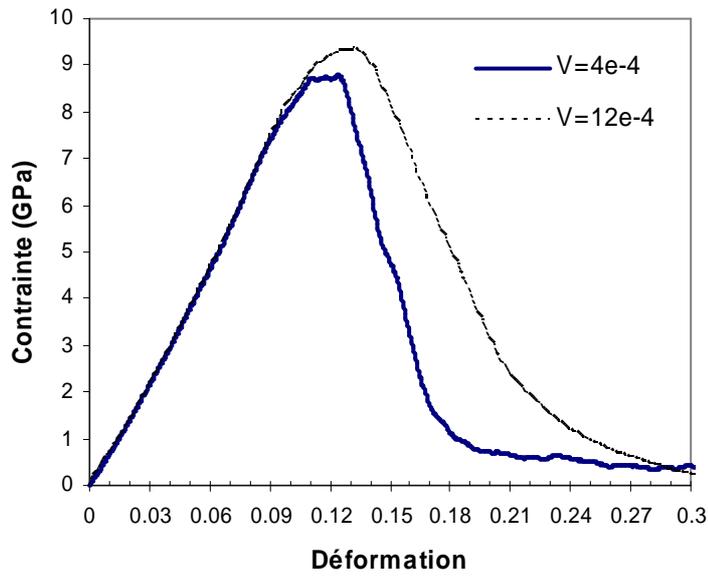
La courbe exprimant l'évolution de la contrainte au cours de la fracturation est représentée sur la **Figure IV.19**. Sur cette courbe, on observe le comportement du verre de l'instant initial jusqu'à la rupture. D'abord, le verre présente un comportement élastique linéaire. La limite d'élasticité est atteinte après 24 picosecondes. Ensuite le matériau adopte un comportement plastique. Dans la région du comportement plastique, la croissance de la déformation s'accompagne d'un faible changement de la contrainte. C'est dans cette région plastique que commence à apparaître les nanocavités. Au delà d'un certain seuil de déformation (34 picosecondes,  $\epsilon = 13.6\%$ ), les premières coalescences se produisent. Grâce à ces coalescences, et aux relaxations qui les accompagnent, la structure locale autour des cavités est moins déformée et la contrainte locale est réduite. En conséquence, on observe un petit changement de la vitesse de décroissance de la contrainte entre 36 et 38 picosecondes. Au-delà de 38 picosecondes, la deuxième phase de coalescence intervient. La rupture se traduit par une brusque diminution de la contrainte pour les déformations les plus importantes. Dans cette zone, la coalescence des cavités s'accélère et la fissure se propage jusqu'à la rupture totale.

Sur la **Figure IV.20**, nous avons calculé le module d'Young du verre CJ1. La valeur du module d'Young est donnée par la pente de la courbe contrainte – déformation dans la partie élastique. Puisque la contrainte est calculée d'une manière instantanée, la courbe est presque linéaire dans la phase élastique et la valeur de la pente varie entre 61 et 81 GPa. Ainsi nous proposons de calculer le module Young comme la valeur moyenne des pentes au cours du temps. La valeur obtenue vaut 74.05 GPa. Cette valeur est proche de celle calculée par GULP (76 GPa) avec une boîte de 1000 atomes ainsi que de la valeur expérimentale (82 GPa).

La limite d'élasticité correspond au point final de la partie linéaire de la courbe de contrainte déformation (24 picosecondes). Cette limite est égale à 7,87 GPa. Afin de vérifier cette valeur, nous avons comparé la courbe contrainte-déformation lorsque la vitesse de traction varie de  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $12 \cdot 10^{-4}$  Å/fs. Sur la **Figure IV.20**, on observe coïncidence entre les deux courbes jusqu'à 24 picosecondes. Cet instant correspond à la fin de la partie élastique dans le cas d'une vitesse de traction de  $4 \cdot 10^{-4}$  Å/fs. Une faible augmentation de la limite d'élasticité a été trouvée suivant la vitesse de traction ( $V=12 \cdot 10^{-4}$  Å/fs,  $R_e = 8.27$  GPa). Il est possible que cette augmentation provienne de l'existence d'un temps caractéristique nécessaire pour enclencher les processus de rupture. Les calculs sont détaillés dans une annexe.



*Figure IV.19 : Évolution de la contrainte en fonction du temps dans le verre CJI au cours de la fracturation*



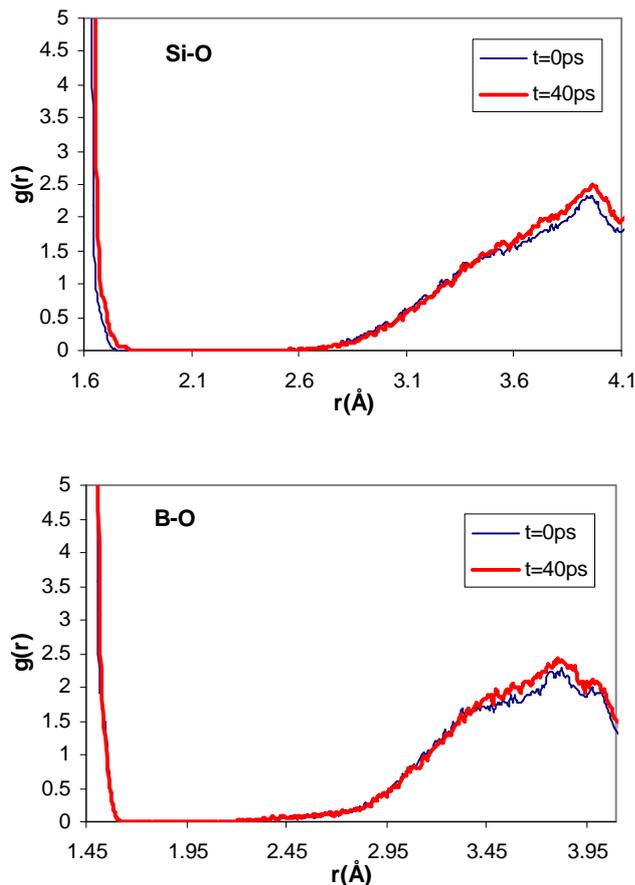
*Figure IV.20 : Courbe contrainte-déformation du verre CJI pour une vitesse de traction de  $4 \cdot 10^{-4}$  et  $12 \cdot 10^{-4}$  Å/fs*

### 3.3 Évolution de la structure

#### 3.3.1 Les distributions radiales

Afin d'analyser le mécanisme de la rupture, nous avons observé l'évolution des fonctions de distribution radiale au cours de la fracturation. Puisque la connectivité du réseau atomique est assurée par les liaisons Si-O, B-O et Na-O, leurs fonctions de distribution radiale sont représentées ci-dessous.

Sur les fonctions de distribution radiale Si-O et B-O, il existe un intervalle entre le premier pic et les suivants dans lequel les fonctions s'annulent. Cette caractéristique topologique permet de délimiter autour d'un Si ou d'un B donné, les O premiers voisins des autres (**Figure IV.21**). Une liaison F-O (F = Si, B) sera considérée comme brisée si l'atome d'oxygène quitte la couronne des premiers voisins. Un critère de bris des liaisons peut ainsi être défini de façon géométrique. Les rayons de coupure choisis pour identifier les premiers voisins autour des Si et des B valent respectivement 2.1 Å et 1.9 Å. La diminution du nombre des liaisons Si-O et B-O au cours du temps permet de comptabiliser le nombre de liaisons brisées pendant la fracturation. D'autre part, la distance critique permet de calculer la coordinence du silicium et du bore.



**Figure IV.21** : Région de l'intensité nulle sur les fonctions de distribution radiale

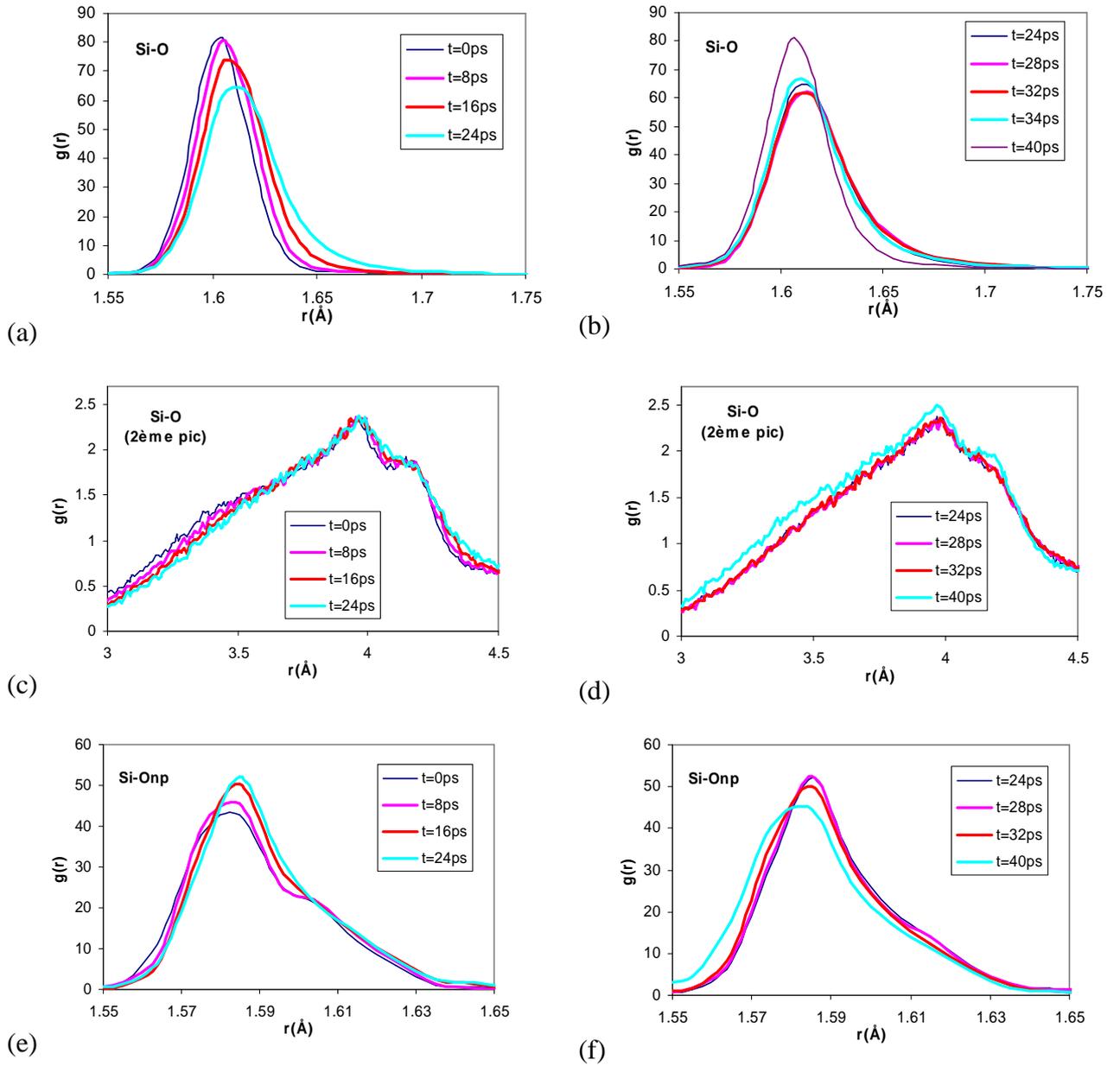
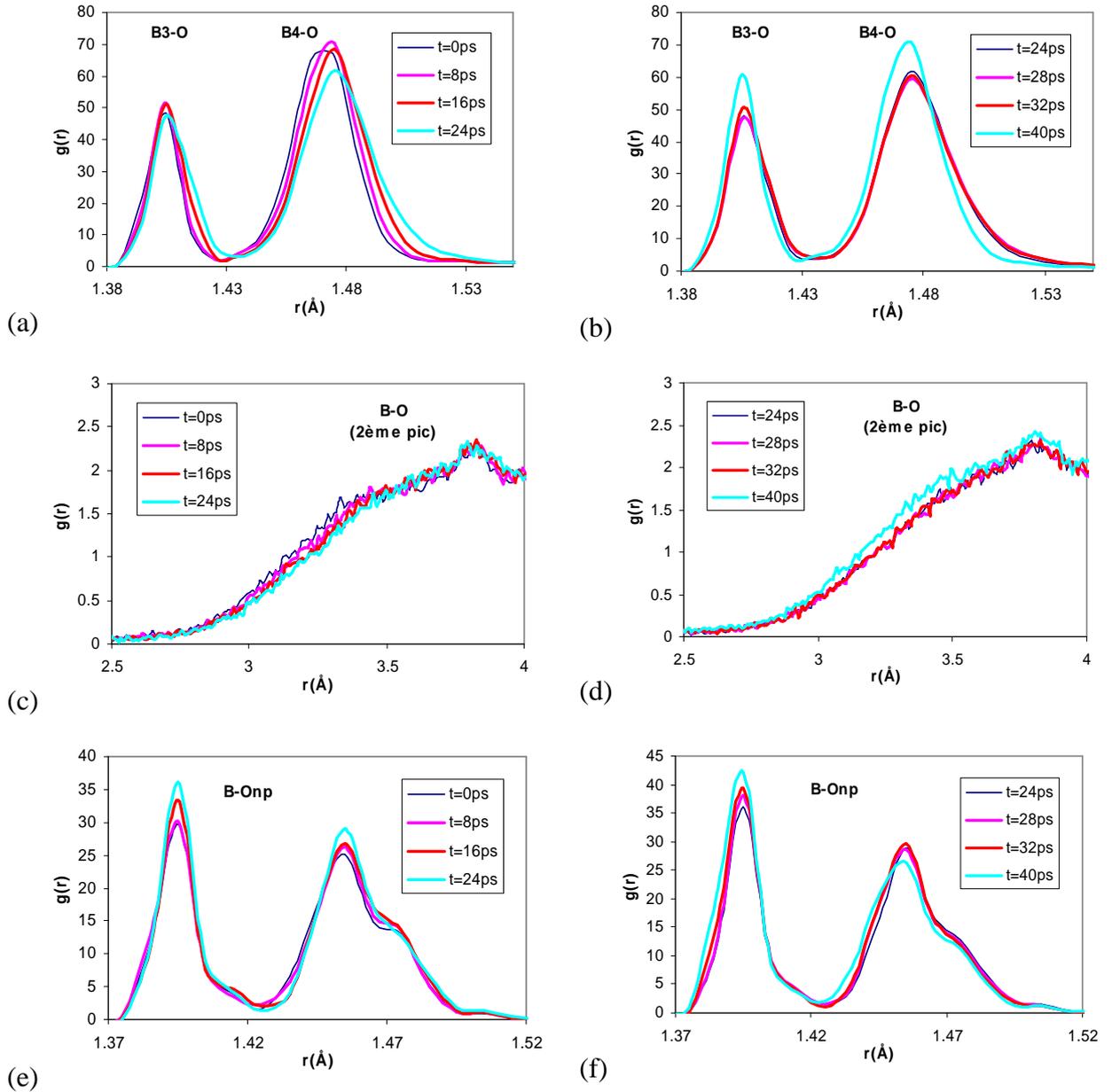


Figure IV.22 : Évolution de la distribution radiale Si-O au cours de la fracturation

Sur la **Figure IV.22a**, on observe que le premier pic de la fonction de distribution radiale Si-O a une forme très symétrique à l'instant initial (0 picoseconde). Après 8 picosecondes, ce pic devient de plus en plus dissymétrique et le maximum se décale, ce qui traduit l'allongement de certaines liaisons. Cette dissymétrie s'accroît après 16 picosecondes sous la forme d'un étalement du pic vers les plus grandes distances. De 24 à 32 picosecondes (**Figure IV.22b**), la distribution radiale Si-O évolue peu et la position du maximum reste inchangée. Cela correspond à l'état plastique du matériau. La modification de l'intensité entre 24 et 28 picosecondes peut être induite par quelques bris de liaisons Si-O.

Après 32 picosecondes, un grand nombre de liaisons sont brisées. Ce seuil de bris de liaisons (32 picosecondes) correspond à la contrainte maximale sur la courbe contrainte-déformation. À partir de ce moment, la croissance des cavités s'accélère à cause de la rupture des liaisons. Ces cavités permettent de relaxer le réseau atomique, ce qui explique le raccourcissement des liaisons comme le montre le recul de la distribution radiale Si-O après 32 picosecondes. Après 36 picosecondes, la coalescence des cavités provoque un fort endommagement de l'échantillon et le pic redevient peu à peu très symétrique avec une distance Si-O proche de sa valeur initiale (40 picosecondes). Concernant le deuxième pic de la distribution de Si-O, l'allongement de la distance durant la phase élastique (**Figure IV.22c**) et le recul (**Figure IV.22d**) suivant ont été observés. Après la coalescence (40 picosecondes), on observe une augmentation de l'intensité du deuxième pic de Si-O (**Figure IV.22d**). Donc, après le bris d'une liaison, l'atome d'oxygène libéré migre pour occuper une position de second voisin du silicium.

Concernant la distribution entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène non pontants (ONP), on observe un allongement de la liaison au cours de la phase élastique (**Figure IV.22e**). Mais contrairement à la fonction de distribution radiale Si-O totale, l'intensité du pic de Si-ONP augmente sous la déformation. Il est possible que quelques liaisons Si-O soient brisées avant la phase plastique pour former des oxygènes non pontants. D'autre part, après la coalescence, l'intensité du pic diminue (**Figure IV.22f**). Il est possible que certaines liaisons soient reformées, c'est-à-dire l'oxygène non-pontant est transformé en oxygène pontant par migration d'un sodium. Le bris et la reformation des liaisons Si-O ont été confirmés par l'observation de l'évolution du nombre des liaisons Si-O et de la coordinence du silicium (voir la **Figure IV.25** et **Figure IV.26**) que nous allons analyser dans les paragraphes suivants.



**Figure IV.23 :** Évolution de la distribution radiale B-O au cours de la fracturation

Concernant la liaison B-O (**Figure IV.23**), la distribution radiale correspondant à  $^{14}\text{B-O}$  (pic à 1.47Å) évolue d'une manière similaire à celle de Si-O : allongement durant la phase élastique (**Figure IV.23a**), stabilisation durant la phase plastique et recul après la coalescence (**Figure IV.23b**). Ce seuil de bris des liaisons  $^{14}\text{B-O}$  et Si-O coïncide avec le moment où la contrainte est maximale. Au delà de ce seuil, le matériau perd progressivement de sa résistance au moment de la croissance des cavités et de la coalescence conduisant à la rupture finale. Après le bris des liaisons B-O, l'oxygène passe en second voisin du bore, ce que l'on peut observer sur l'augmentation du second pic vers 3.6Å (**Figure IV.23d**).

Contrairement à la distribution radiale  $^{14}\text{B-O}$ , la distribution correspondant à  $^{13}\text{B-O}$  évolue peu au cours de la phase élastique (**Figure IV.23a**). Il semble que le bris de liaisons associe principalement l'environnement des  $^{14}\text{B}$ . Les entités  $\text{BO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  jouent un rôle important pour absorber la contrainte.

Sur les distributions radiales B-ONP, une augmentation de l'intensité traduit la formation d'oxygènes non pontants au cours de la phase élastique (**Figure IV.23e**). Cette augmentation est corrélée au bris des liaisons autour des entités  $\text{BO}_4$ , ce qui a été observé sur la décroissance de la coordinence du bore au cours de la fracturation (**Figure IV.26**). D'autre part, l'allongement des liaisons B-ONP n'apparaît pas, contrairement au cas de la liaison Si-ONP (allongement avant la rupture). Le groupement -B-ONP-Na- dont le sodium est modificateur est associé à la phase de déformation plastique. Après la coalescence, on observe la diminution de l'intensité du pic  $^{14}\text{B-ONP}$  (**Figure IV.23f**), ce qui traduit la conversion de ONP en OP (reformation des liaisons). Parallèlement à la reformation des liaisons, on observe une croissance de la coordinence du bore après la coalescence (**Figure IV.26**).

Pour comprendre le comportement des sodiums au cours de la fracturation, les distributions radiales entre le sodium et l'oxygène pontant (OP) et non pontant (ONP) seront présentées ci-dessous. Sur les distributions radiales Na-OP (**Figure IV.24a et b**), on observe un petit allongement avant le bris des liaisons. La liaison Na-O est donc plus faible que Si-O ou  $^{14}\text{B-O}$ . Après la coalescence, le recul de la distance Na-O est similaire à celui de Si-O et B-O (**Figure IV.24b**).

Contrairement aux liaisons Na-OP, les liaisons Na-ONP ne s'allongent pas (**Figure IV.24c et d**). Il est possible que ce phénomène provienne des degrés de liberté plus importants des clusters de sodiums modificateurs. Les angles entre le sodium et l'oxygène peuvent évoluer plus librement sans modification de la distance de la liaison.

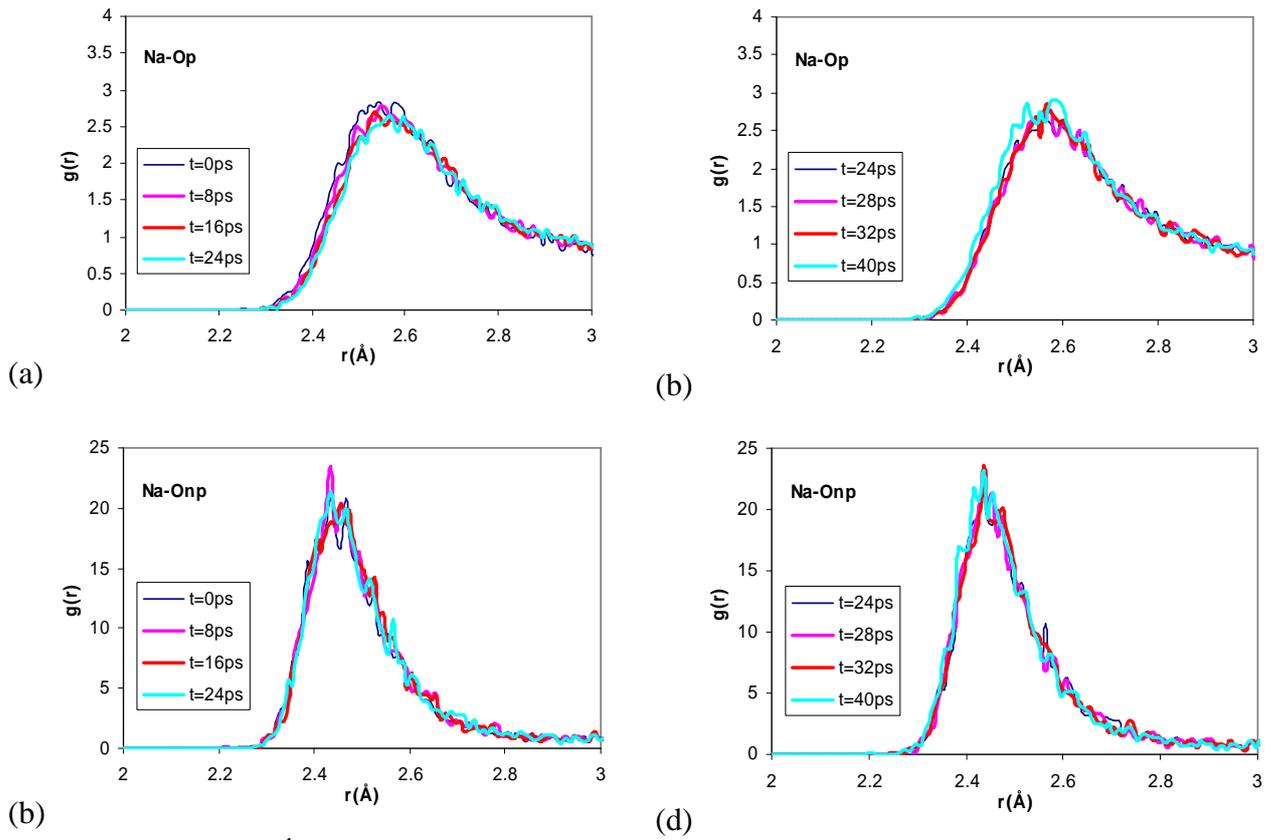


Figure IV.24 : Évolution de la distribution radiale Na-O au cours de la fracturation

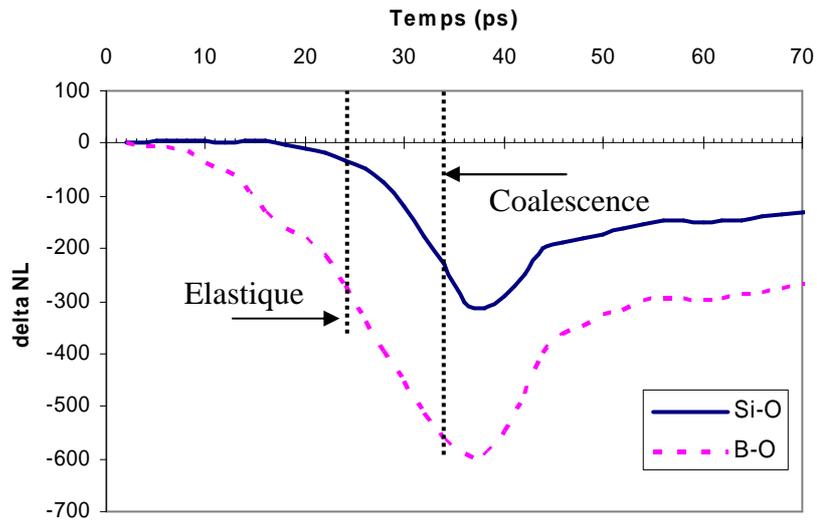
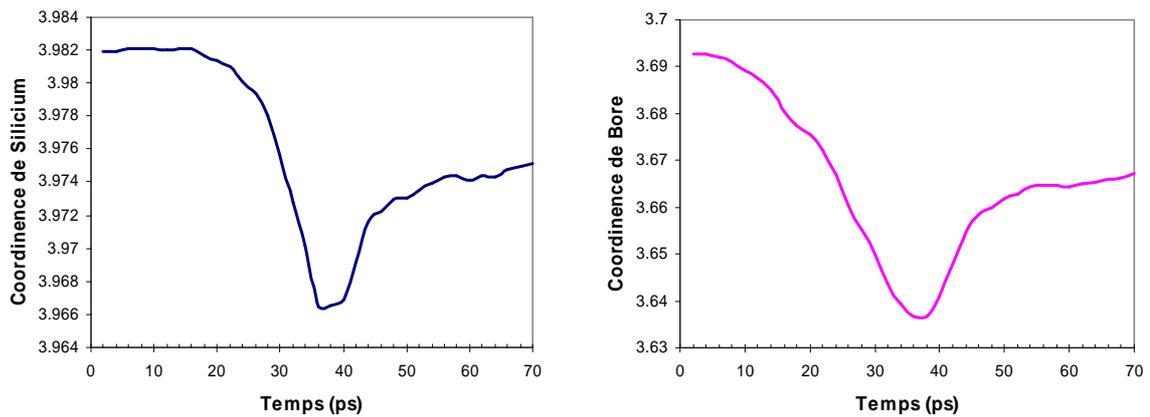


Figure IV.25 : Évolution du nombre des liaisons au cours de la fracturation



**Figure IV.26** : Évolution de la coordinence du Silicium et du Bore au cours de la fracturation

Sur la **Figure IV.25**, nous avons tracé l'évolution du nombre des liaisons Si-O et B-O au cours de la fracturation :

$$\Delta NL = NL(t) - NL(0)$$

où  $NL(t)$  et  $NL(0)$  sont respectivement le nombre de liaisons à l'instant  $t$  et à l'instant initial.

À partir de 8 picosecondes, certaines liaisons B-O ont été brisées au sein des groupements  $BO_4$ , ce qui traduit le passage d'un état tétra-coordonné à un état tri-coordonné. Donc, les liaisons autour des  $^{41}B$  sont plus faibles que celles autour du silicium, et elles sont brisées plus facilement que Si-O. À partir de 17 picosecondes, quelques liaisons Si-O commencent à se briser. Après le bris des Si-O, la vitesse de bris des liaisons B-O diminue. Entre 17 et 24 picosecondes (phase élastique), le bris des liaisons B-O est plus rapide que celui des liaisons Si-O. Les liaisons brisées jusqu'à 24 picosecondes (limite élastique) permettent de créer de nouveaux pores ou d'élargir des cavités dans le corps de l'échantillon. À partir de 28 picosecondes, correspondant à la contrainte maximale, une chute brutale du nombre des liaisons Si-O confirme la perte de résistance de l'échantillon. Dans l'étape de plasticité (de 24 à 34 picosecondes), la vitesse de bris des liaisons Si-O est également plus lente que celle des liaisons B-O.

Un deuxième seuil apparaît à 34 picosecondes, ce qui correspond à la première coalescence. Le nombre des liaisons brisées a atteint son maximum. La coalescence permet une relaxation de la structure au cours de laquelle certaines liaisons se reforment jusqu'à se stabiliser avant la rupture totale. Dans cette phase, la reformation des liaisons Si-O et B-O présente un comportement similaire, mais la vitesse de reformation est plus grande dans le cas des liaisons B-O.

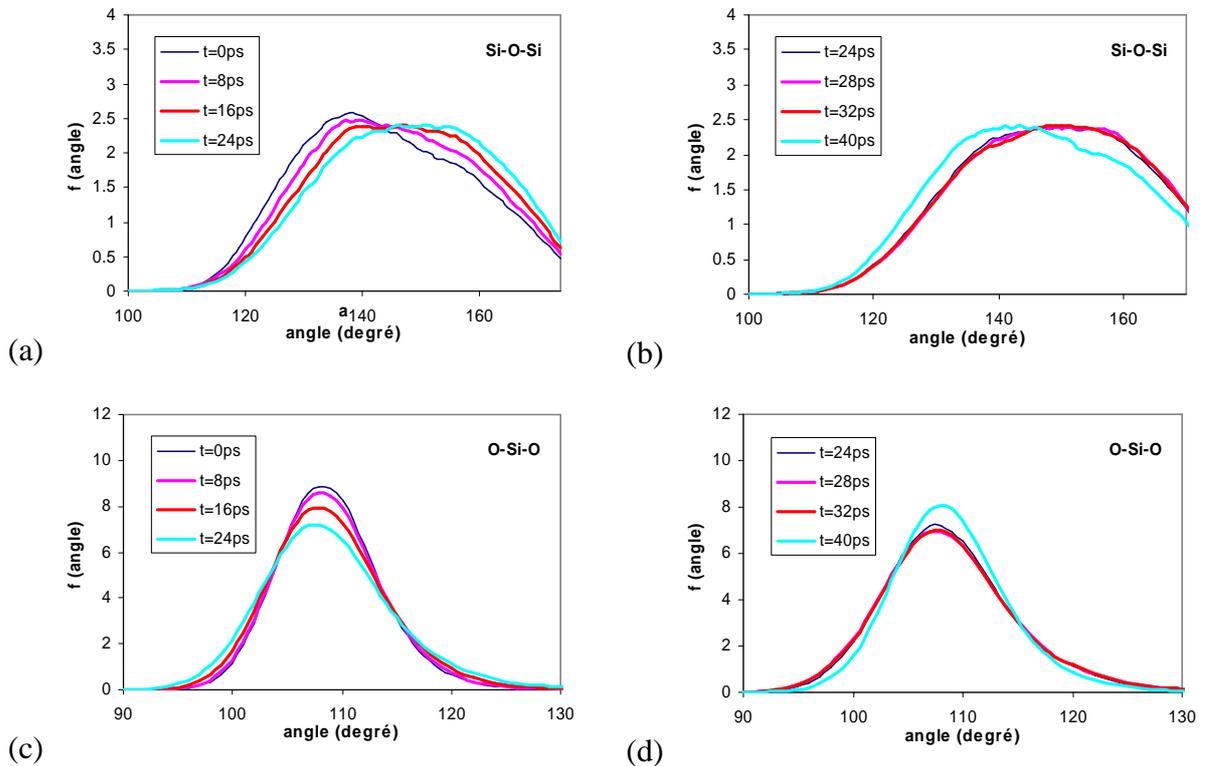
L'analyse de la rupture des liaisons donne une image du comportement du réseau vitreux à l'échelle nanométrique. Le réseau borosilicaté n'est pas aussi rigide que celui du verre de silice et son caractère plastique est associé aux liaisons B-O qui sont facilement brisées sous l'effet de la déformation et reformées après la coalescence. La liaison B-O est donc déformée lors de processus plastiques tandis que la liaison Si-O l'est par un processus plus élastique. D'autre part, la présence des sodiums qui forment des groupements F-ONP-Na (F=Si ou B) ou des clusters d'atomes de sodium permet d'élargir facilement les petits pores. Par conséquent, le réseau du verre est partiellement relaxé sous contrainte.

### 3.3.2 Les distributions angulaires

Dans l'étape élastique (de 0 à 24 picosecondes), on observe un grand décalage du maximum des distributions angulaires Si-O-Si, B-O-B et Si-O-B (**Figure IV.27a, e et i**). Cela montre un élargissement des angles inter-tétraédriques entre les  $\text{SiO}_4$  et les  $\text{BO}_4$ . Un résultat similaire a été observé par L. Van Brutzel dans le cas du verre de silice [1].

D'autre part, les angles intra-tétraédriques O-Si-O et O-B-O sont plus étalés après déformation. Contrairement à O-Si-O, on observe un élargissement moins net des angles O-B-O car la déformation, plus que d'élargir les angles, induit des transformations  $\text{BO}_4$  vers  $\text{BO}_3$  (**Figure IV.27g**). Néanmoins, l'intensité du pic correspondant à O- $^{13}\text{B}$ -O évolue peu au cours de la fracturation. À noter que les distributions radiales et angulaires autour des espèces  $\text{BO}_3$  changent peu sous l'effet de la déformation. La souplesse locale associée à leur plus faible coordinence est sans doute à l'origine de ce phénomène.

Dans la phase plastique, toutes les distributions angulaires conservent une forme identique. Ensuite un recul du maximum est observé après la coalescence (**Figure IV.27b, d, f, h**).



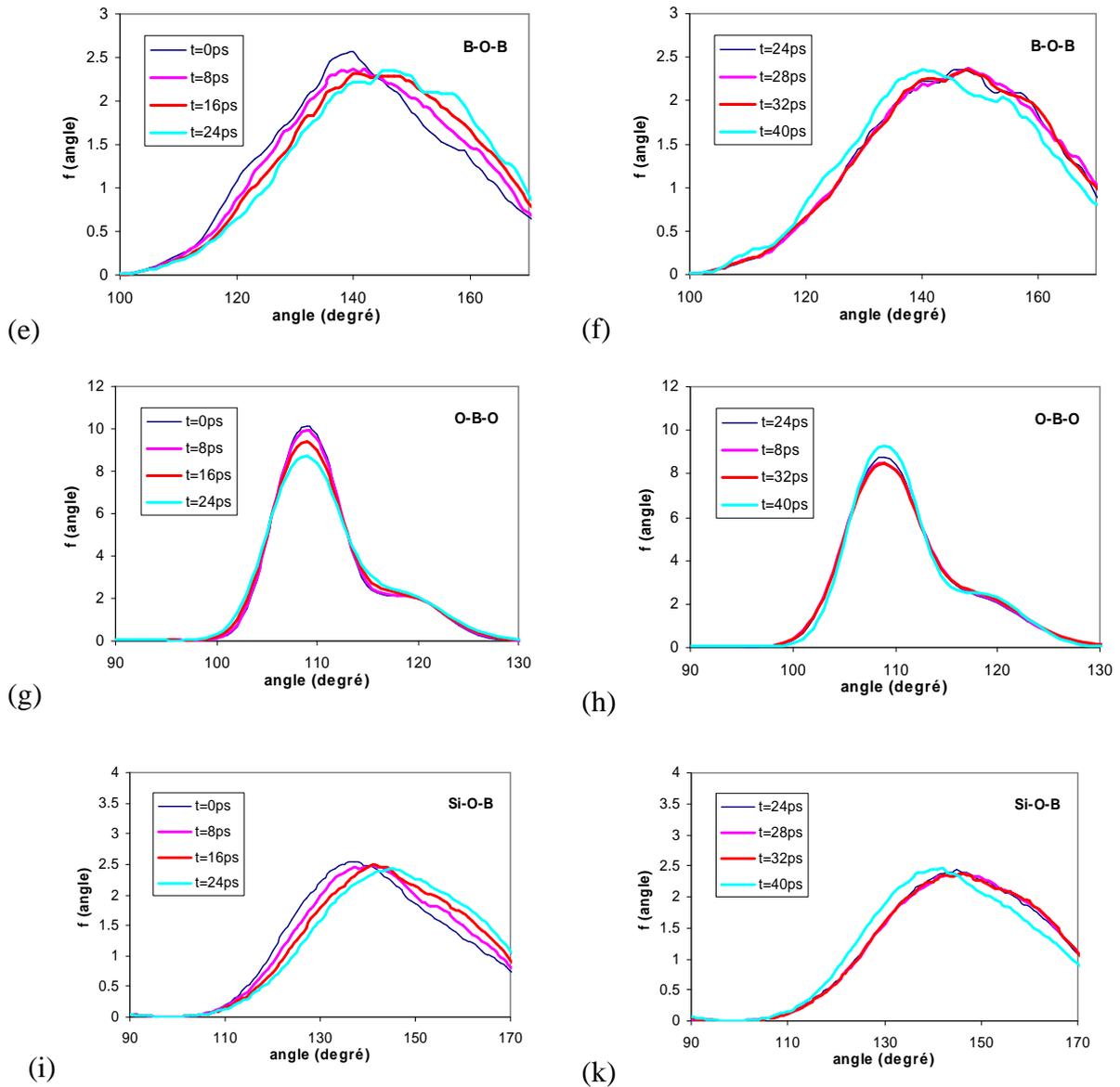


Figure IV.27 : Évolution des distributions angulaires au cours de la fracturation

### 3.3.3 Distribution des anneaux

L'évolution du nombre des anneaux est calculée à l'aide de la formule :

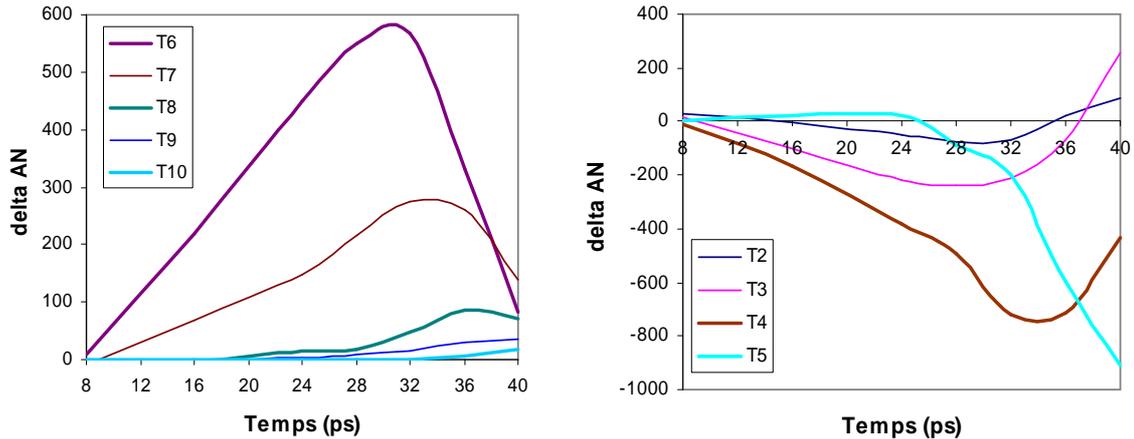
$$\Delta AN_i = AN_i(t) - AN_i(0) \quad ; i = 2..10$$

avec  $AN_i(t)$  et  $AN_i(0)$  respectivement le nombre des anneaux de taille  $i$  à l'instant  $t$  et à l'instant initial.

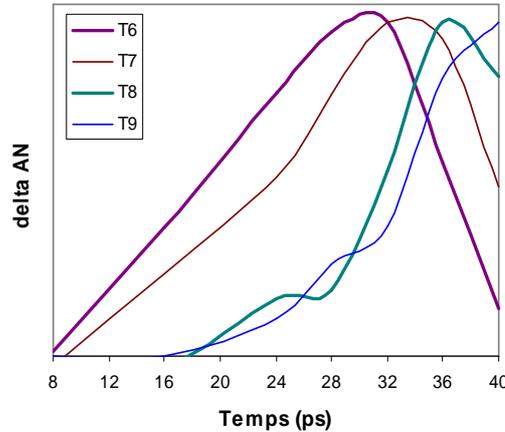
Durant la phase élastique, on observe une augmentation des anneaux de taille 6 et 7 et une diminution des anneaux de taille 2, 3, 4 (**Figure IV.28**). Donc les anneaux s'élargissent sous l'effet de la déformation. Dans les régions de forte déformation, les anneaux de petite taille s'agrandissent par le jeu des ruptures de liaisons. Sur la figure ci-dessous, on observe que les anneaux de taille 6 et 7 jouent le rôle le plus important dans la formation des cavités. Au-delà de la limite élastique (24 picosecondes), la formation des anneaux de taille 7 s'accélère. Le nombre des anneaux de taille 6 diminue après la contrainte maximale (32 picosecondes) et

celui de taille 7 se réduit après la coalescence (34 picosecondes). Il apparait un nombre notable d'anneaux de taille 8, 9 et 10.

En normalisant l'évolution des nombres d'anneaux par leur valeur maximale, on observe un décalage selon la taille (**Figure IV.29**). Assez logiquement, les bris de liaisons contribuent dans un premier temps à accroître les nombres d'anneaux de taille 6, puis 7, puis 8, puis 9. L'ouverture des volumes libres sous l'effet de la contrainte est donc progressive, conduisant à la formation d'anneaux de taille de plus en plus grande.



**Figure IV.28** : Évolution des anneaux de taille 2-10 (T2-T10) au cours de la fracturation



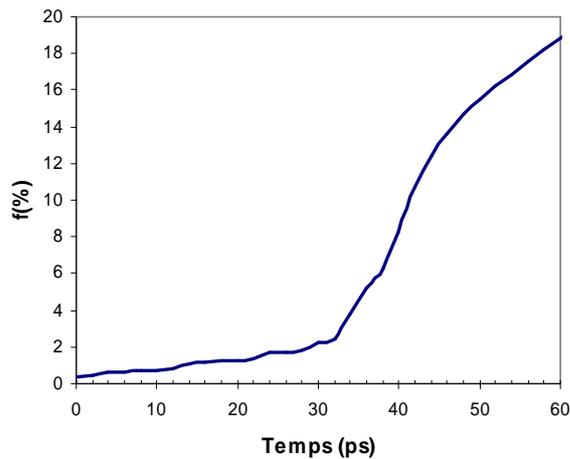
**Figure IV.29** : Normalisation de l'évolution des nombres d'anneaux selon leur taille

### 3.4 Croissance des cavités au cours de la fracturation

Sur la **Figure IV.30**, l'évolution avec le temps de la fraction volumique occupée par les cavités (la porosité) se subdivise en quatre régions : la germination, la croissance, la coalescence et la décohesion. Dans la première région, la fraction poreuse augmente de façon linéaire. Au niveau des seuils de bris des liaisons (8ps pour les liaisons B-O et 17 ps pour les liaisons Si-O), on observe des petits paliers de stabilisation dans lesquels la porosité change peu en raison de la relaxation de la structure autorisée par le bris des liaisons. À partir de 24

picosecondes, la vitesse de croissance commence à évoluer fortement puisque le matériau entre dans une phase plastique. À partir de 32 picosecondes (l'instant de la contrainte maximale), la vitesse de croissance augmente fortement, ce qui correspond à une chute de la contrainte. Après la première coalescence (35 picosecondes), le volume poreux s'agrandit de plus en plus. La vitesse maximale est entre 38 et 42 picosecondes. Après la décohésion locale, la vitesse de croissance diminue jusqu'à la rupture totale (de 44 à 60 picosecondes).

À l'échelle nanométrique, le mécanisme de rupture d'un verre s'apparente à celui d'un matériau ductile : nucléation, croissance, puis coalescence des cavités jusqu'à la décohésion totale.



**Figure IV.30** : Évolution de la fraction volumique occupée par les cavités au cours de la fracturation

La **Figure IV.31** représente la distribution de la taille des cavités au cours de la fracturation. Dans la phase élastique (0-24 picosecondes), le nombre de cavités dont la taille est comprise entre 3.9 Å à 6.9 Å augmente d'une manière progressive. Il apparaît quelques cavités de grande taille (7.8-12.4 Å) mais elles sont peu nombreuses. Les cavités dans le verre sont générées par deux mécanismes : élargissement des anneaux ou déformation des clusters de sodiums. Dans le verre non déformé, les sodiums modificateurs sont moins nombreux et l'augmentation du nombre des cavités de petite taille provient essentiellement de l'élargissement des anneaux. En revanche, la génération des grandes cavités provient de la déformation des clusters de sodium, de plus en plus importants au fur et à mesure de la déformation.

Dans la phase plastique (24-32 picosecondes), le nombre de cavités de taille 3.9 Å diminue tandis que les autres tailles augmentent. L'apparition des grandes cavités dans le verre aide à relaxer la déformation locale. Dès la première coalescence (36 picosecondes), les petites cavités sont de plus en plus regroupées pour former de grandes cavités. Ce qui conduit à une diminution du nombre des cavités de taille 3.9-5.9 Å et une croissance des cavités de taille supérieure à une dizaine d'Å. Pendant la deuxième phase de coalescence, la concentration en cavités de taille 18-23 Å devient brusquement importante.

On peut analyser le processus de nucléation et de croissance des cavités à l'aide de l'évolution du nombre et de la taille moyenne des cavités au cours de la fracturation (**Figure IV.32**). Sur ces courbes, la nucléation apparaît intense dans la phase élastique (0-24 ps). Jusqu'à 30 picosecondes, la taille moyenne des cavités évolue peu. Après le seuil du bris des liaisons Si-

O (17 ps), la nucléation des cavités s'accélère jusqu'à la limite d'élasticité (24 ps). Dans la phase plastique, la nucléation des cavités sature mais leur taille moyenne augmente. Au delà d'une taille critique, la coalescence démarre vers 34 picosecondes, ce qui entraîne une décroissance du nombre des cavités.

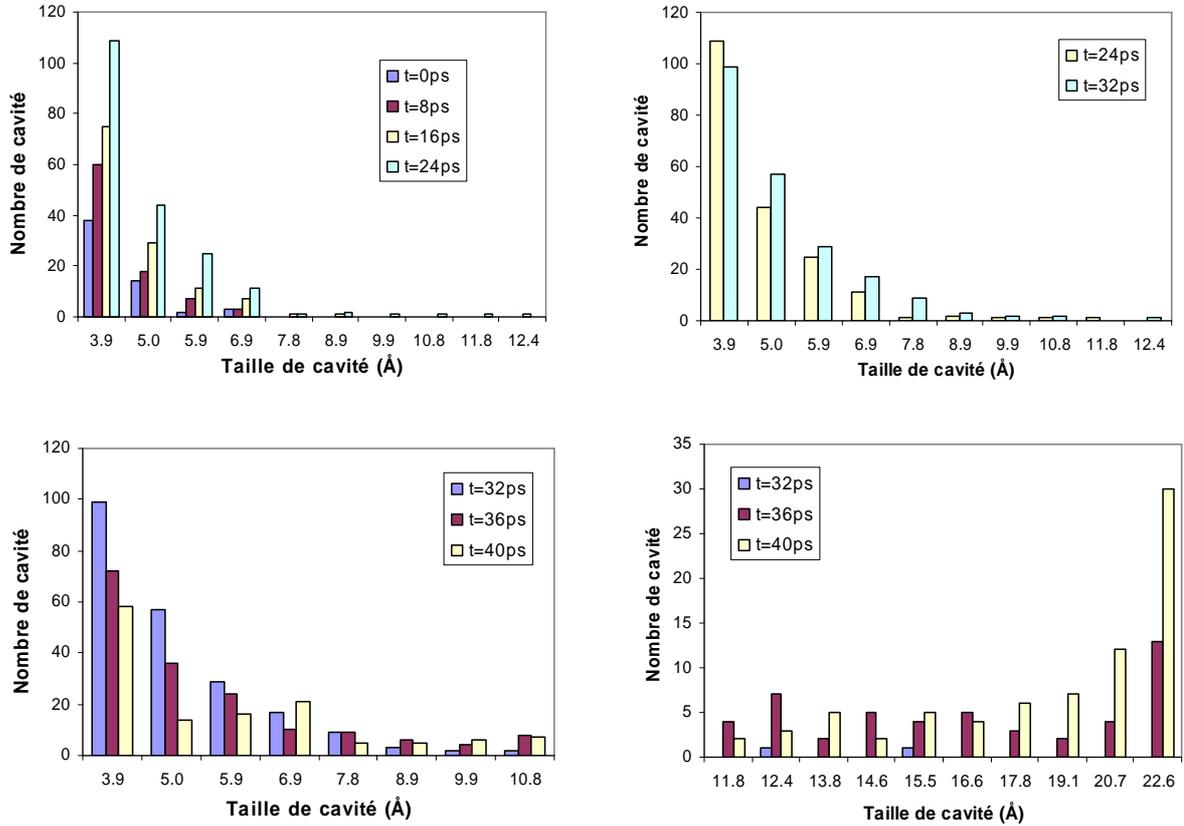


Figure IV.31 : Évolution de la taille des cavités au cours de la fracturation

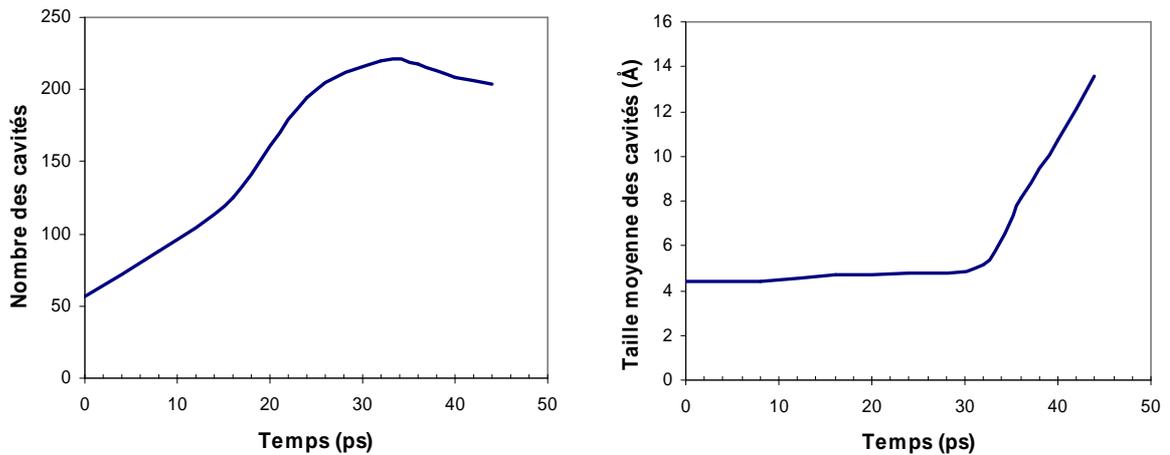
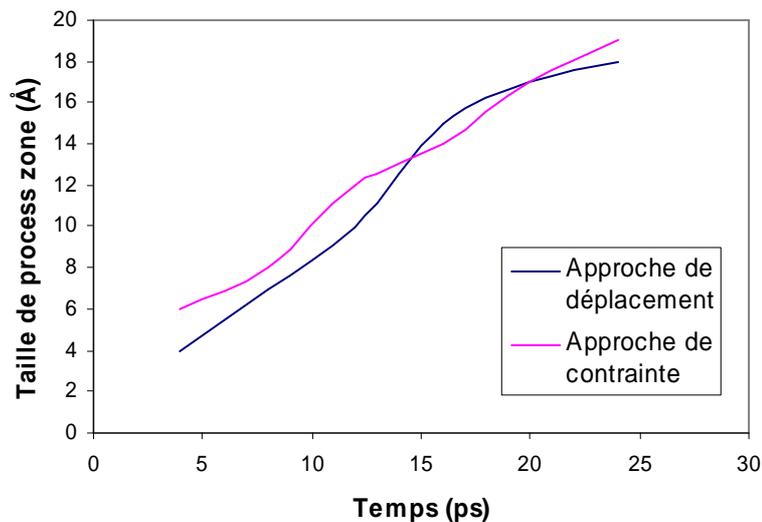


Figure IV.32 : Évolution du nombre des cavités et de la taille moyenne des cavités au cours de la fracturation

### 3.5 Évolution de la process zone (zone d'élaboration)

La taille de la process zone au cours de la fracturation a été estimée à l'aide de deux approches : le déplacement et la contrainte locale. Les deux approches donnent des résultats très proches (**Figure IV.33**). La taille de la process zone évolue de façon linéaire entre 4 et 16 picosecondes. À partir de 20 picosecondes, la process zone s'agrandit plus lentement jusqu'à la propagation de la fissure à 22 picosecondes. Ici, nous avons uniquement considéré la taille de la process zone dans la phase élastique. Dans la phase plastique, il apparaît de plus en plus de zones locales plastiques autour des cavités, par conséquent il devient difficile de calculer la taille de la process zone à l'échelle nanométrique.



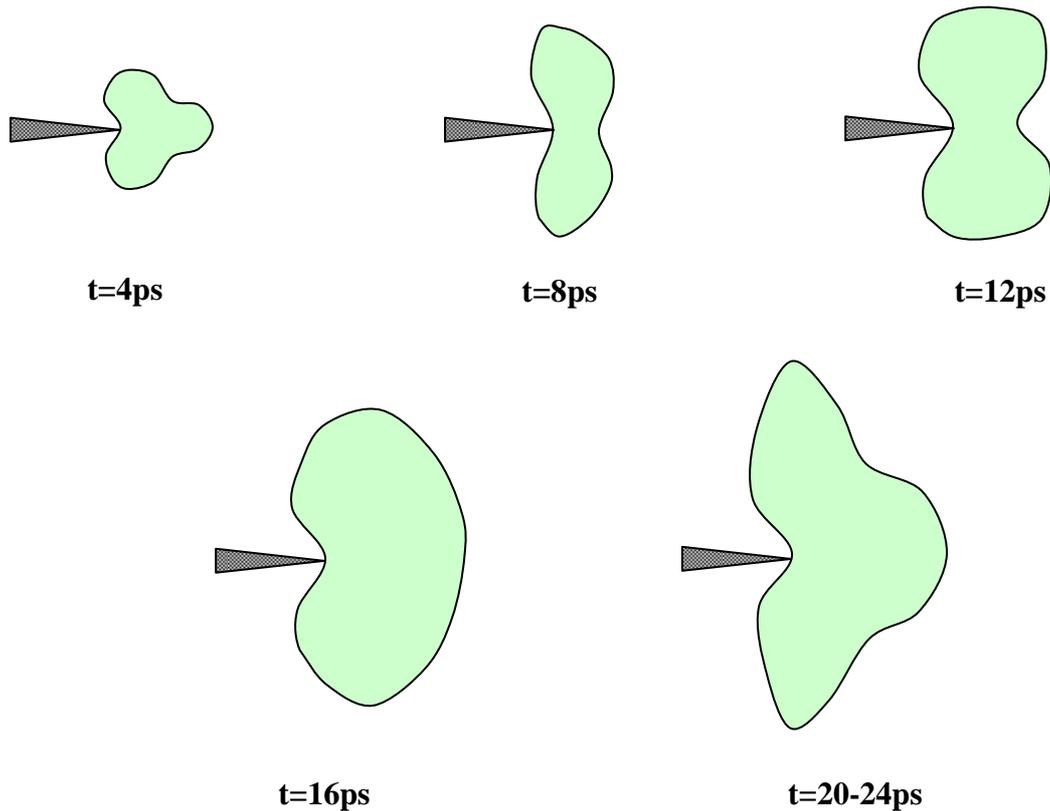
**Figure IV.33** : Évolution de la taille de la process zone au cours de la phase élastique

Afin de définir la forme de la process zone, on va déterminer la taille de la process zone suivant trois directions : perpendiculaire, avec une inclinaison de  $45^\circ$  et parallèle à la direction de propagation de la fissure (voir la **Figure IV.3**). Grâce aux tailles de la process zone suivant ces cinq directions, on peut visualiser d'une manière qualitative l'évolution de la forme de la process zone sur la **Figure IV.34** pour déterminer le mode de la rupture (en contrainte plane ou en déformation plane).

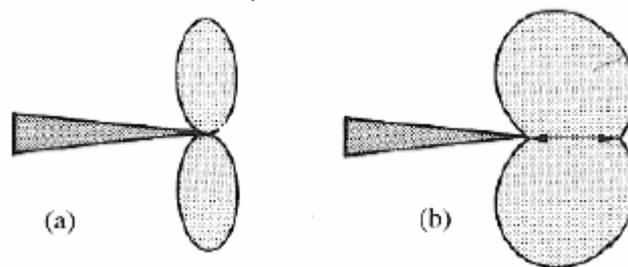
Tout d'abord, après 4 picosecondes, il existe une petite process zone en tête de la fissure dont la taille suivant la direction parallèle à la propagation est plus grande. À cet instant, la contrainte dans l'échantillon est encore faible. Après 8 picosecondes, la contrainte de tension est de plus en plus grande, et logiquement la process zone s'étend dans la direction de la traction (perpendiculaire de la direction de propagation de fissure). En conséquence, la taille relative suivant les autres directions diminue. La forme de la process zone après 8 picosecondes ressemble à la forme de la zone plastique en contrainte plane (voir la **Figure IV.35**), décrite par McClintock – Irwin [30]. Après 12 picosecondes, la process zone s'élargit suivant les directions inclinées de  $45^\circ$  et parallèle tandis que la taille reste identique suivant la direction perpendiculaire. Ensuite à 16 picosecondes, la progression est prédominante suivant les deux directions parallèle et perpendiculaire mais elle semble s'arrêter dans la direction inclinée de  $45^\circ$ . À 20-24 picosecondes, la forme de la process zone ressemble à celle à 4 picosecondes à un facteur d'échelle près. De 16 à 24 picosecondes, la taille de la process

zone diminue suivant la direction inclinée et augmente progressivement suivant les deux directions perpendiculaire et parallèle à la direction de propagation de la fissure.

En conclusion, à l'échelle nanométrique la forme de la process zone évolue au cours de la fracturation. À certains moments, cette forme ressemble à celle prédite en contraintes planes, selon le schéma proposé par McClintock-Irwin.



**Figure IV.34** : Evolution qualitative de la forme de la process zone au cours de la fracturation



**Figure IV.35** : Forme de la zone plastique (a) déformation plane (b) contrainte plane [30]

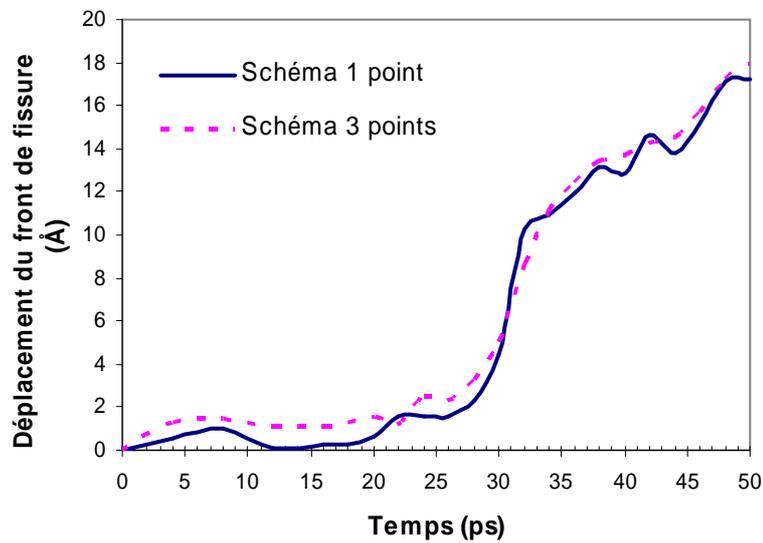
### 3.6 Évolution du front de la fissure

La **Figure IV.36** représente le déplacement du front de la fissure identifié par deux méthodes : (1) la valeur moyenne du déplacement des trois points au front de la fissure et (2) la valeur du déplacement de la pointe de la fissure.

Sous l'effet de la déformation, on observe un émoussement du front de la fissure dans la phase élastique. Dans le schéma utilisant trois points, le front de la fissure est déplacé d'environ 1 Å et se stabilise entre 5 et 22 picosecondes. Si on prend en compte un seul point, il semble que le front de fissure se relâche sous l'effet de la déformation (il se déplace entre 0 et 12 picosecondes et recule vers la valeur initiale entre 12 et 18 picosecondes).

Avec le schéma utilisant 3 points, la fissure se propage à partir de 24 picosecondes, tandis que l'instant de la propagation est de 22 picosecondes si on prend en compte seulement le front de fissure.

À partir de 22-24 picosecondes, le déplacement du front de la fissure progresse rapidement jusqu'à 32 picosecondes. Cette propagation se déroule d'une manière quasi-statique. Entre 32 et 34 picosecondes, la vitesse de propagation de la fissure ralentit car il apparaît des cavités dans le verre qui consomment l'énergie fournie. Ces cavités aident à relaxer une partie de la déformation locale et limitent l'avancée du front de la fissure. À partir de 34 picosecondes, la fracturation devient dynamique. Des fluctuations sont observées dans la phase 38-50 picosecondes. Leur origine est liée à la coalescence et à la décohésion locale qui modulent l'avancée du front de la fissure.



*Figure IV.36 : Déplacement du front de la fissure au cours de la fracturation*

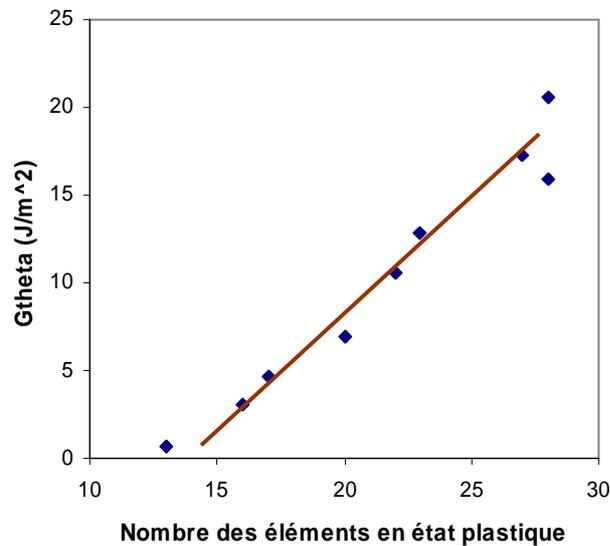
### 3.7 Calcul de la ténacité

Pour déterminer la valeur de l'intégrale  $G\theta$ , nous avons utilisé une couronne comme cela a été décrit dans le paragraphe 2.3. Cette couronne contient 50 éléments ( $2 \times 20$  horizontaux +  $2 \times 5$  verticaux). La taille de chaque élément est de  $11 \times 11$  Å à l'instant initial. Au cours de la

fracturation, la déformation et la contrainte sur chaque élément ont été calculées, et on peut mesurer l'évolution de l'intégrale  $G\theta$ .

La difficulté de cette approche est de définir une couronne dont tous les éléments se trouvent dans la zone de déformation élastique. Plusieurs couronnes ont été testées mais il reste toujours certains éléments traversant des zones déformées plastiquement. Nous avons choisi une couronne le plus loin de la process zone pour que le nombre des éléments en état élastique soit maximal.

La **Figure IV.37** représente l'évolution de l'intégrale  $G\theta$  en fonction du nombre des éléments dans la zone plastique. Sur cette figure, l'intégrale  $G\theta$  évolue de façon linéaire avec le nombre des éléments « plastiques ». Cette évolution nous permet d'estimer la valeur de l'intégrale  $G\theta$  par extrapolation sur les éléments déformés de façon élastique.



**Figure IV.37** : Évolution de  $G\theta$  en fonction du nombre des éléments « plastiques »

Supposons que la valeur de  $G\theta$  se compose de 2 parties : une partie élastique et une partie plastique :

$$G\theta = G\theta_{\text{élastique}} + G\theta_{\text{plastique}} = \sum^{N_{\text{élas}}} G\theta_i + \sum^{N_{\text{plas}}} G\theta_i$$

où  $N_{\text{élas}}$ ,  $N_{\text{plas}}$  sont respectivement le nombre d'éléments élastiques, et plastiques.

Donc, la partie élastique de  $G\theta$  s'écrit sous la forme :

$$G\theta_{\text{élastique}} = \sum^{N_{\text{élas}}} G\theta_i$$

Le facteur d'intensité de contrainte est calculé selon la formule :

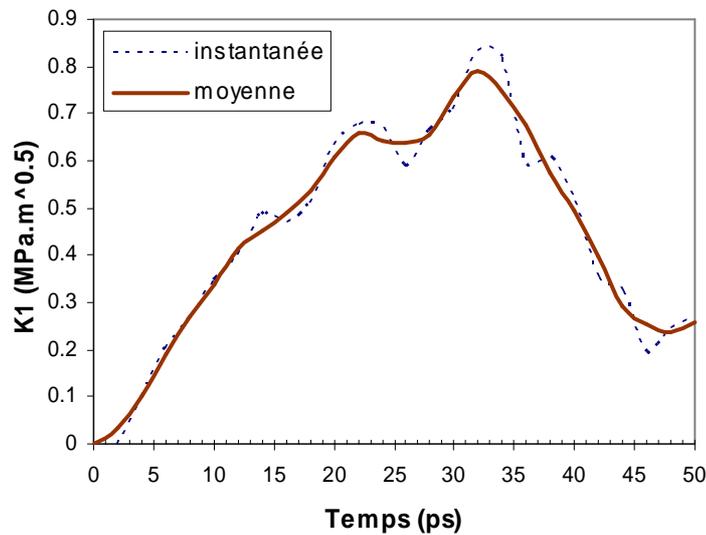
$$K_I = \sqrt{G\theta_{\text{élastique}} \cdot E} \quad (\text{en contrainte plane})$$

L'évolution du facteur d'intensité de contrainte au cours de la fracturation est représentée sur la **Figure IV.38**. Une petite fluctuation est observée sur la courbe des valeurs instantanées,

c'est pourquoi nous avons utilisé une moyenne temporelle pour estimer la ténacité. La valeur moyenne est calculée de la façon suivante :

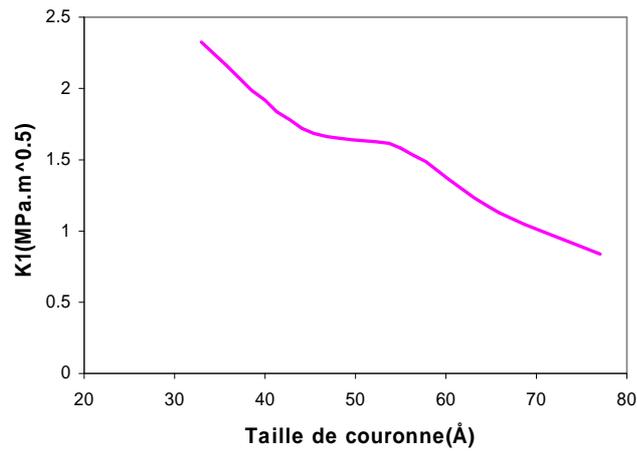
$$K_I^{\text{moy}}(t) = \frac{K_I(t-1) + K_I(t) + K_I(t+1)}{3}$$

Au cours de la traction, le facteur d'intensité de contrainte augmente jusqu'à 22 picosecondes. Après le commencement de l'avancée de la fissure (22 ps), le facteur d'intensité de contrainte se réduit. La propagation de la fissure influence nettement l'évolution du facteur d'intensité de contrainte. Dans l'étape suivante (28-32ps), le facteur  $K_I$  augmente jusqu'à sa valeur maximale correspondant à la ténacité. La ténacité du verre CJ1 est égale à  $0.83 \text{ MPa.m}^{1/2}$  (valeur instantanée) et  $0.79 \text{ MPa.m}^{1/2}$  (moyenne temporelle).



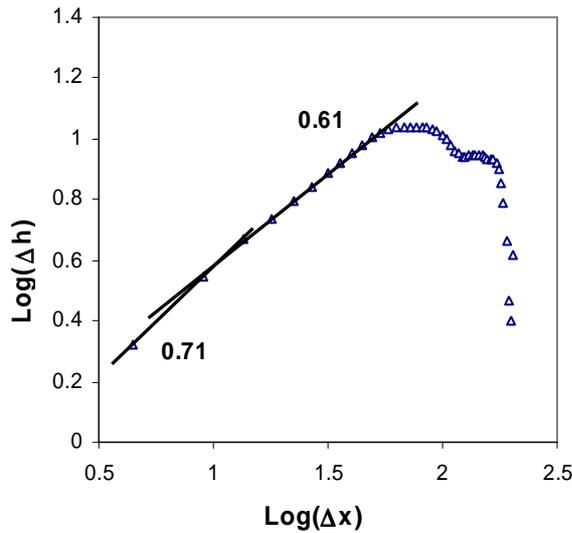
**Figure IV.38** : Évolution du facteur d'intensité de contrainte au cours de la fracturation

Sur la **Figure IV.39**, on observe la dépendance du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la taille de la couronne. Ici, la taille s'exprime par la hauteur des couronnes (la largeur des couronnes est constante). Lorsque la hauteur augmente, la zone calculée s'éloigne de plus en plus de la process zone. C'est pourquoi, une diminution du facteur d'intensité de contrainte a été observée. Théoriquement la valeur du facteur d'intensité de contrainte est indépendante de la taille de couronne dans les régions suffisamment éloignées de la process zone. Pour des boîtes de simulation de 100000 atomes, cette région n'est pas atteinte. Dans le chapitre 5, nous présenterons une estimation du facteur d'intensité de la contrainte pour une boîte de simulation plus grande (1 million d'atomes). Nous observerons effectivement une indépendance de la valeur avec le contour.



*Figure IV.39 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte à 32 ps en fonction de la taille de couronne*

### 3.8 La rugosité



*Figure IV.40 : Rugosité de la surface de rupture du verre CJ1*

La **Figure IV.40** représente la relation  $\log(\Delta h)$ - $\log(\Delta x)$  de la surface de rupture du verre CJ1 suivant la direction de propagation de la fissure. Sur cette courbe, on peut déterminer la rugosité par la pente de la courbe. La rugosité du verre CJ1 (0.61) est proche de la valeur universelle de la rugosité suivant la direction de propagation de la fissure 0.6 [31]. À courte distance (sur les trois premiers points), nous avons obtenu une valeur supérieure de la rugosité 0.71.

Afin de vérifier l'auto-affinité de la surface de rupture, nous avons appliqué la formule :

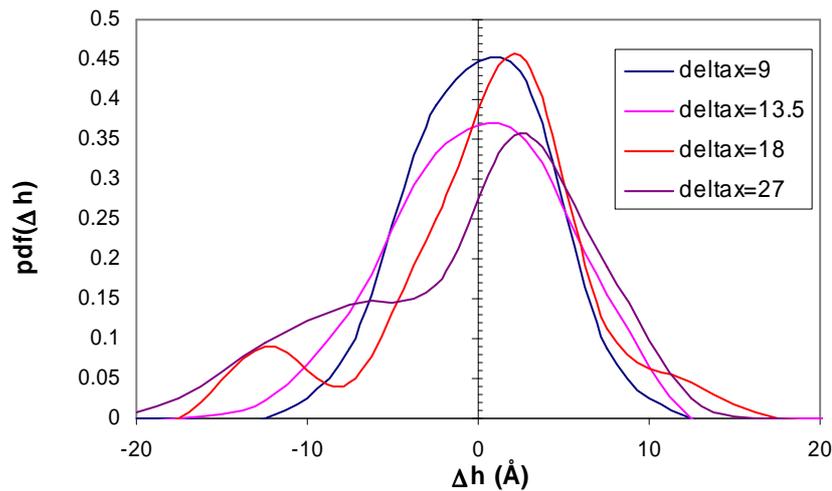
$$pdf(\Delta h(\Delta x)) = \Delta x^{-\zeta} \cdot f\left(\frac{\Delta h(\Delta x)}{\Delta x^{\zeta}}\right)$$

où  $pdf(\Delta h)$  est la densité de probabilité des hauteurs  $\Delta h$ . Sur la **Figure IV.41** est tracée la variation de la densité de probabilité  $pdf(\Delta h)$  pour différentes valeurs de  $\Delta x$ .

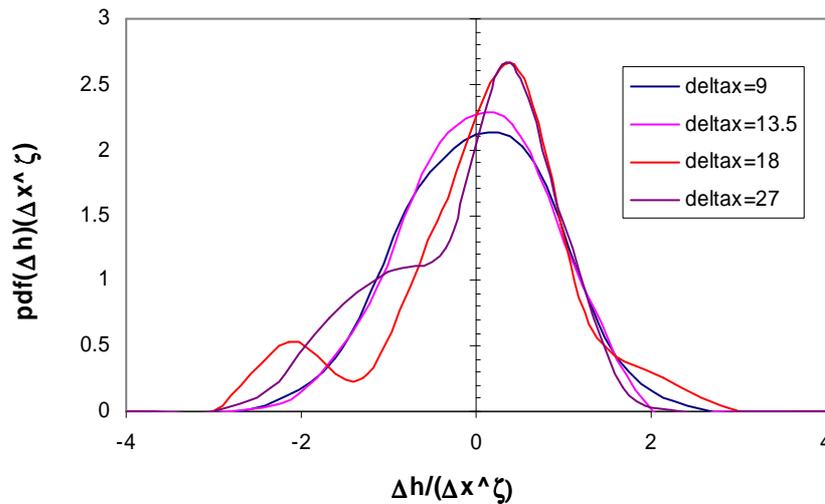
Il est nécessaire de tracer les courbes de  $pdf(\Delta h(\Delta x)) \cdot \Delta x^{\zeta}$  en fonction de  $\Delta h(\Delta x) / \Delta x^{\zeta}$  pour vérifier l'indépendance de l'évolution de ces courbes avec la valeur de  $\Delta x$ .

Sur la **Figure IV.42**, deux régimes auto-affines sont trouvés. Les courbes correspondant à  $\Delta x=9\text{\AA}$  et  $\Delta x=13.5\text{\AA}$  ont une forme similaire et cela correspond à la valeur de rugosité 0.71. Le deuxième régime (rugosité de 0.61) est observé à partir de  $\Delta x=18\text{\AA}$ . Dans ce régime, les courbes normalisées de la densité de probabilité coïncident.

En raison de la taille assez petite de la boîte atomique, le nombre des points pour la statistique reste faible et on observe la fluctuation sur les courbes de la densité de probabilité. Ces courbes ne présentent pas une forme parabolique idéale obtenue en utilisant l'AFM.



**Figure IV.41** : Densité de probabilité de  $\Delta h$  pour différentes valeurs de  $\Delta x$



*Figure IV.42 : Normalisation de la densité de probabilité de  $\Delta h$  pour différentes valeurs de  $\Delta x$*

## 4 Références

- 
- [1] L. Van Brutzel, Contribution à l'étude des mécanismes de rupture dans les amorphes : étude par dynamique moléculaire de la rupture de verre de silice, Ph.D. thesis, Université Paris VI (1999).
  - [2] R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, C.L. Rountree, L. Van Brutzel, S. Ogata, International Journal of Fracture 121 (2003) 71.
  - [3] C.L. Rountree, S. Prades, D. Bonamy, E. Bouchaud, R. Kalia, C. Guillot, Journal of Alloys and Compounds 434-435 (2007) 60.
  - [4] J.H. Irving, J.G. Kirkwood, Journal of Chemical Physics 18 (1950) 817.
  - [5] R. Clausius, Philosophical Magazine 40 (1870) 122.
  - [6] D.H. Tsai. Virial theorem and stress calculation in molecular-dynamics. Journal of Chemical Physics, 70 (1979) 1375.
  - [7] J.F. Lutsko, Journal of Applied Physics 64 (1988) 1152.
  - [8] S.J.V. Frankland, V.M. Harik, G.M. Odegard, D.W. Brenner, T.S. Gates, Composites Science and Technology 63 (2003) 1655.
  - [9] L.M. Xiong, Y.P. Chen, J.D. Lee, Theoretical and Applied Fracture Mechanics 46 (2006) 202.
  - [10] A. Adnan, C.T. Sun, H. Mahfuz, Composites Science and Technology 67 (2007) 348.
  - [11] M. Zhou, Proceedings of the Royal Society A 459 (2003) 2347.

- 
- [12] W.G. Hoover, C.G. Hoover, J.F. Lutsko, *Physical Review E* 79 (2009) 036709.
- [13] A.K. Subramaniyan, C.T. Sun, *International Journal of Solids and Structures* 45 (2008) 4340.
- [14] J.A. Zimmerman, E.B. Webb III, J.J. Hoyt, R.E. Jones, P.A. Klein, D.J. Bammann, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 12 (2004) S319.
- [15] R.J. Hardy, *Journal of Chemical Physics* 76 (1982) 622.
- [16] S. Li, M.S. Sellers, C. Basaran, A.J. Schultz, D.A. Kofke, *International Journal of Molecular Sciences* 10 (2009) 2798.
- [17] J.L. Tsai, S.H. Tzeng, Y.J. Tzou, *International Journal of Solids and Structures* 47 (2010) 503.
- [18] W. Wunderlich, H. Awaji, *Materials and Design* 22 (2001) 53.
- [19] Y. Jin, F.G. Yuan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005) 2099.
- [20] J.-P. Bouchard, *Contribution à la Modélisation Numérique en Mécanique de la Rupture et Structures Multimatériaux*, PhD thesis, ENSMP (Paristech), 2000.
- [21] P.M. Gullett, M.F. Horstemeyer, M.I. Baskes, H. Fang, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 16 (2008) 015001.
- [22] J.A. Zimmerman, D.J. Bammann, H. Gao, *International Journal of Solids and Structures* 46 (2009) 238.
- [23] E.B. Tadmor, M. Ortiz, R. Phillips, *Philosophical Magazine A* 73 (1996) 1529.
- [24] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, Washington, DC (1992).
- [25] D. Stauffer, G. Coniglio, M. Adam, *Advances in Polymer Science* 44 (1982) 103.
- [26] C.L. Rountree, D. Bonamy, D. Dalmas, S. Prades, R.K. Kalia, C. Guillot, E. Bouchaud, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 51 (2010) 127.
- [27] G.N. Greaves, *Journal of Non-Crystalline Solids* 71 (1985) 203.
- [28] D. Bonamy, S. Prades, C.L. Rountree, L. Ponson, D. Dalmas, E. Bouchaud, K. Ravi-Chandar, C. Guillot, *International Journal of Fracture* 140 (2006) 3.
- [29] S. Prades, *Mécanisme de rupture du verre à l'échelle nanométrique*, Ph.D. thesis, Université Paris VI (2004).
- [30] F.A. Mc Clintock, G.R. Irwin, *Fracture toughness testing and its application*, ASTM STP 381, Philadelphia: ASTM (1964) 84.
- [31] D. Bonamy, *Journal of Physics D : Applied Physics* 42 (2009) 214014.



Chapitre V  
Effet d'irradiation  
sur la fracturation des verres



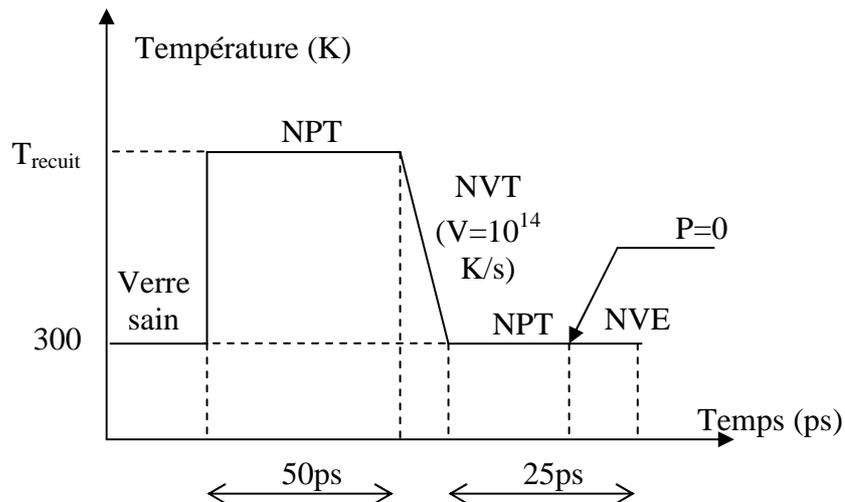
# 1 Modélisation de la structure des verres irradiés

## 1.1 Description de la méthode

Dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire de simuler des verres nucléaires simplifiés sains et irradiés pour analyser le mécanisme de fracturation et l’influence des irradiations sur leur ténacité. Avec les potentiels développés précédemment, la simulation des verres sains de grande taille est réalisable, cependant la question de la simulation de structures irradiées de grande taille dans un temps raisonnable se pose. Nous avons utilisé l’analogie entre l’effet de trempe et l’effet d’irradiation pour simuler le verre irradié (voir le Chapitre 1).

Concernant la méthode d’irradiation par une série de cascades de déplacements initiées par des ions lourds [1], le temps nécessaire pour irradier complètement le volume est long, et ce d’autant plus que la boîte de simulation est grande. Pour les verres de plusieurs dizaines de milliers d’atomes utilisés pour les calculs de fracturation, il est impossible d’obtenir de grands volumes irradiés par cette approche.

Nous avons donc développé une nouvelle approche pour simuler rapidement une structure équivalente à celle d’un verre irradié. Cette approche est présentée sur la **Figure V.1**. Tout d’abord, un verre sain, préparé selon une méthode classique, est recuit à la température  $T_{\text{recuit}}$  à pression nulle ( $P = 0$ ) pendant 50 ps. Ensuite il est trempé avec une vitesse de trempe d’environ  $10^{14}$  K/s jusqu’à la température ambiante (300 K). Après la trempe, le verre obtenu est relaxé dans l’ensemble NPT ( $P=0, T=300\text{K}$ ) pendant 20 ps. Au cours des simulations, des conditions périodiques ainsi que la sommation d’Ewald totale sont appliquées.



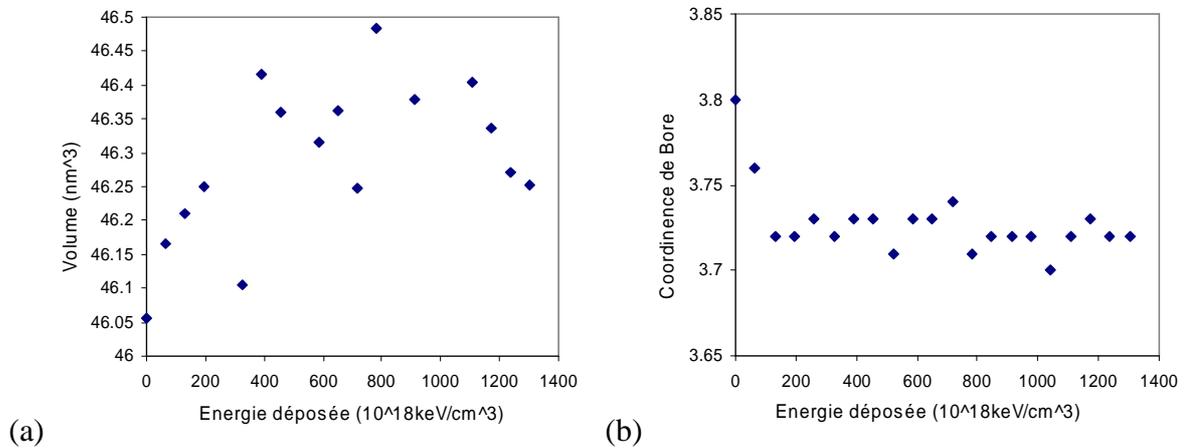
**Figure V.1 :** Schéma de dépolymérisation du verre

## 1.2 Comparaison avec la méthode des cascades de déplacements

### 1.2.1 Verre CJI irradié par des cascades de déplacements

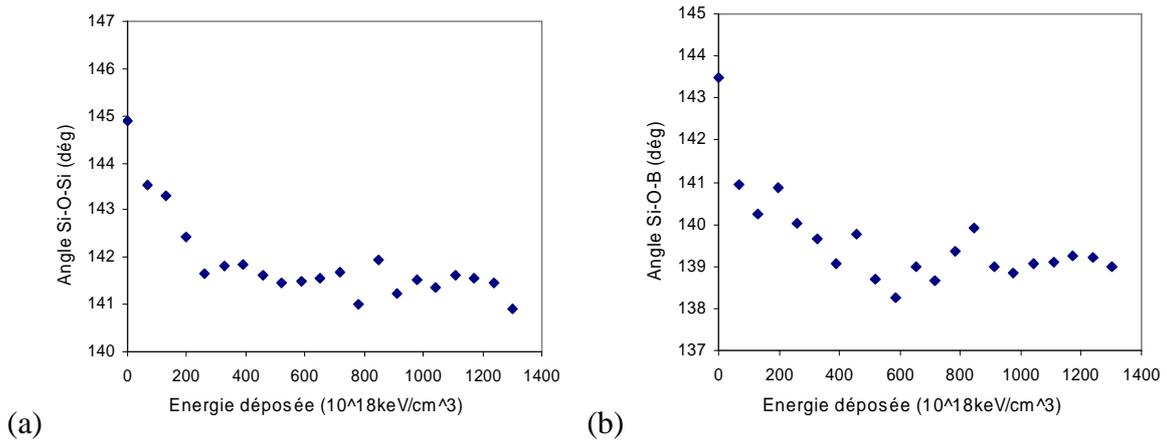
Nous allons comparer le verre obtenu par cette nouvelle approche avec le verre irradié par une série de cascades de déplacements. Pour cela, un verre CJI de 4000 atomes a été fabriqué par une trempe de  $5 \times 10^{12}$  K/s avec les nouveaux potentiels, et a été ensuite soumis à une série de cent cascades de déplacements de 600 eV.

Sous l’effet des cascades de déplacements, on observe un gonflement du verre (voir la **Figure V.2a**). Le volume du verre augmente puis sature pour une dose d’environ  $5 \times 10^{20}$  keV/cm<sup>3</sup>. La valeur à saturation du gonflement est d’environ 1%. Parallèlement, une dépolymérisation du réseau vitreux est observée sous la forme d’une décroissance de la coordinence du bore (voir la **Figure V.2b**).

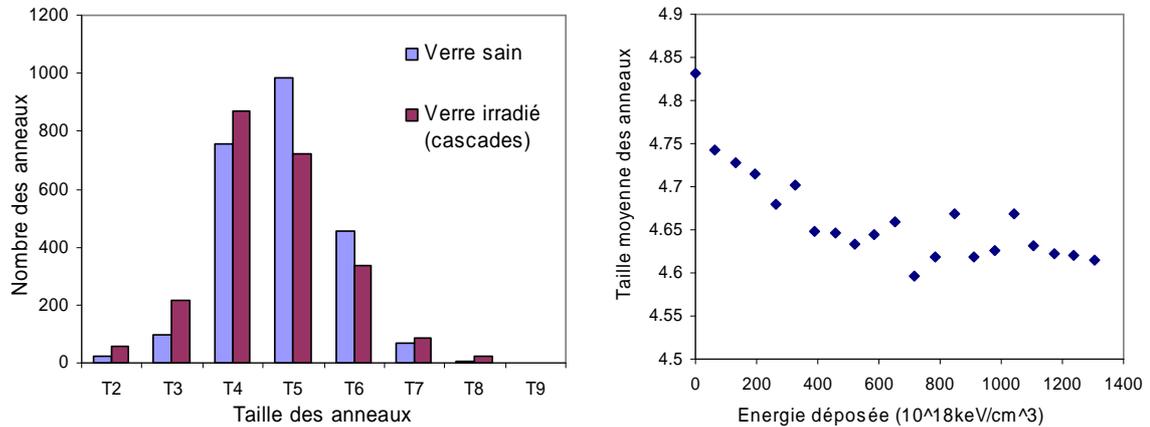


**Figure V.2 :** Évolution (a) du volume et (b) de la coordinence du bore du verre CJI soumis à une série de cascades de déplacements

Les angles Si-O-Si et Si-O-B diminuent (**Figure V.3**). Le palier de stabilisation pour la coordinence du bore et pour les angles Si-O-Si, et Si-O-B est aux alentours de  $5 \times 10^{20}$  keV/cm<sup>3</sup>. La structure du verre soumis aux cascades de déplacements devient plus désordonnée, ce qui s’exprime par un élargissement de la distribution des tailles d’anneaux (**Figure V.4**) : augmentation des anneaux de petite et grande tailles (T2, T3, T4, T7, T8) et diminution des anneaux de taille moyenne (T5, T6). Globalement, la taille moyenne des anneaux diminue sous la série des cascades de déplacements.



**Figure V.3 :** Évolution (a) de l'angle Si-O-Si et (b) de l'angle Si-O-B du verre CJ1 soumis à une série de cascades de déplacements



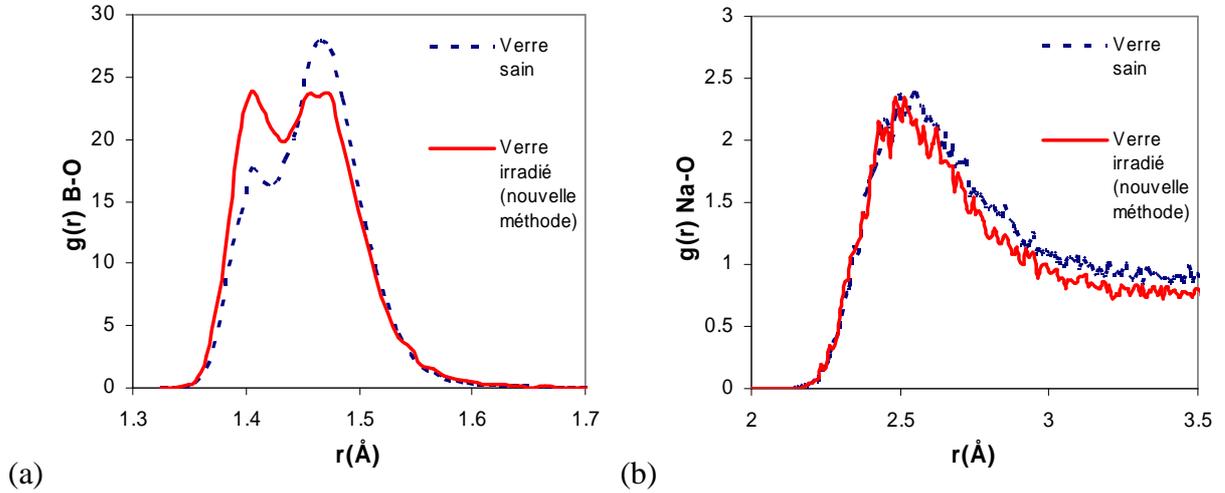
**Figure V.4 :** Évolution de la distribution des tailles d'anneaux du verre CJ1 soumis une série de cascades de déplacements

Avec les nouveaux potentiels, l'effet d'une série de cascades de déplacements dans un verre CJ1 donne des résultats similaires à ceux obtenus avec les potentiels Born-Mayer-Huggins (BMH) précédemment utilisés [2], mais il existe des écarts quantitatifs. Ces différences sont issues de l'intensité des champs de force. Les potentiels BMH utilisent des charges entières, ce qui conduit à des modules élastiques plus grands qu'avec les nouveaux potentiels (les écarts entre les modules élastiques simulés par les potentiels BMH et expérimentaux sont entre 70 et 100% [3]). Le gonflement et la dépolymérisation en sont favorisés.

### 1.2.2 Verre CJ1 simulé par la nouvelle approche

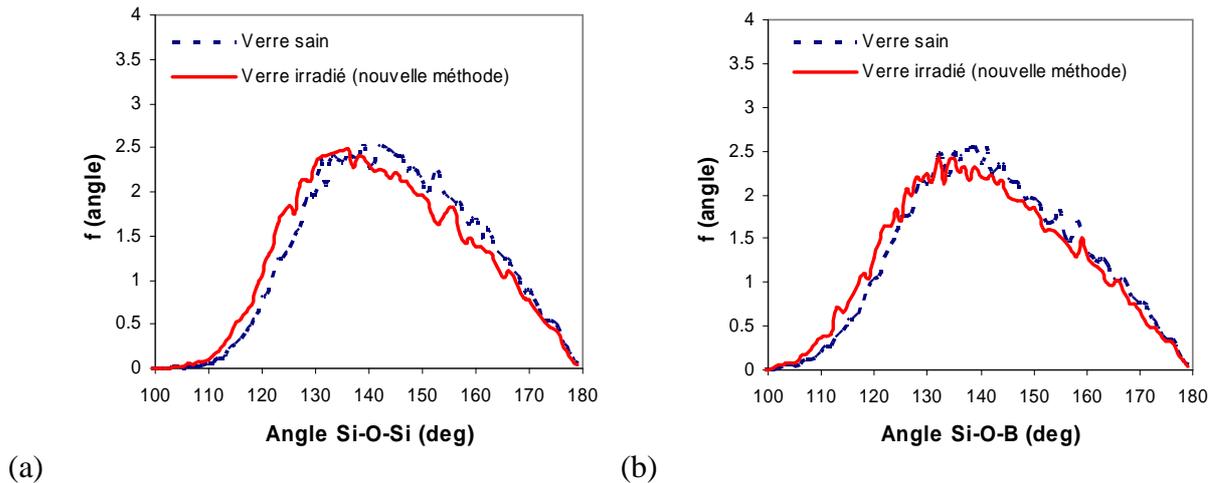
Une structure du verre CJ1 de 100000 atomes a été recuite à la température de 3000 K et trempée rapidement selon le schéma de la **Figure V.1**.

Sur la distribution radiale B-O (**Figure V.5a**), on observe une augmentation de l'intensité du sous pic  $^{[3]}$ B-O et une diminution de celle du sous pic  $^{[4]}$ B-O, ce qui traduit une conversion des espèces  $\text{BO}_4$  en  $\text{BO}_3$ . Le pourcentage de bore tri-coordonnés augmente de 10%. Par conséquent, certains sodiums deviennent modificateurs, d'où une distance Na-O réduite (**Figure V.5b**).

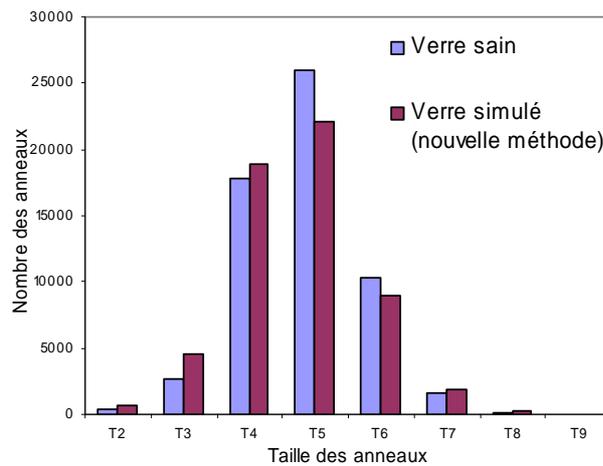


**Figure V.5 :** Évolution de la distribution radiale (a) B-O et (b) Na-O du verre CJI simulé par la nouvelle méthode

Sur la **Figure V.6**, le maximum de la distribution angulaire Si-O-Si et Si-O-B est décalé vers la gauche. Cela signifie une diminution des angles moyens Si-O-Si et Si-O-B. Les distributions angulaires Si-O-Si et Si-O-B deviennent également plus larges. L'élargissement de la distribution des tailles d'anneaux est également observé (**Figure V.7**).



**Figure V.6 :** Évolution de la distribution angulaire (a) Si-O-Si et (b) Si-O-B du verre CJI simulé par la nouvelle méthode



*Figure V.7 : Évolution de la distribution des tailles d’anneaux du verre CJI simulé par la nouvelle méthode*

### 1.2.3 Comparaison

Les structures du verre CJI irradié par la méthode des cascades de déplacements et traité thermiquement par la nouvelle méthode présentent des analogies : gonflement, dépolymérisation du réseau, diminution des angles Si-O-Si, Si-O-B, élargissement de la distribution des tailles d’anneaux (voir le **Tableau V.1**). La nouvelle méthode reproduit donc les effets de l’irradiation par une série de cascades de déplacements [2] ainsi que les effets expérimentaux de l’irradiation par des ions lourds [4]. Il subsiste des écarts avec l’expérience, mais cette méthode permet d’obtenir rapidement une structure représentative d’un verre irradié.

	Nouvelle méthode par traitement thermique	Effet d’irradiation (série de cascades de déplacements)	Expérience
Gonflement	7 %	1 %	2.3 %
Augmentation du % de <sup>[3]</sup> B	10 %	10 %	17 %
Diminution de l’angle Si-O-Si	2.2°	3.5°	2.2°
Diminution de l’angle Si-O-B	2°	4.4°	

*Tableau V.1 : Comparaison du verre CJI simulé par la nouvelle méthode avec les verres irradiés*

En utilisant la nouvelle méthode, des échantillons de 100 000 atomes de deux autres types de verre SBN12 et SBN55 ont été simulés. L’évolution de leurs propriétés structurales est listée

dans le **Tableau V.2**. Ici, la valeur du gonflement et l’augmentation du pourcentage de bore tri-coordonné dépend de la température de recuit. Plus cette température est grande, et plus le gonflement et la dépolymérisation sont importants. La température de recuit est choisie pour retrouver au mieux la valeur de la polymérisation par rapport à l’expérience.

	Nouvelle méthode par traitement thermique	Expérience
Verre SBN12 ( $T_{\text{recuit}} = 3000 \text{ K}$ )		
Gonflement	2.4 %	
Augmentation du % de $^{[3]}\text{B}$	3 %	3 %
Diminution de l’angle Si-O-Si	1.7°	
Diminution de l’angle Si-O-B	1.7°	
Verre SBN55 ( $T_{\text{recuit}} = 1600 \text{ K}$ )		
Gonflement	6 %	
Augmentation du % de $^{[3]}\text{B}$	11 %	7 %
Diminution de l’angle Si-O-Si	1.1°	
Diminution de l’angle Si-O-B	1.0°	

*Tableau V.2 : Modélisation des verres SBN12 et SBN55 par la nouvelle méthode de traitement thermique*

## 2 Effet d’irradiation sur la fracturation

Afin d’examiner l’effet de l’irradiation sur le comportement à la fracturation, nous avons modélisé des verres par la nouvelle méthode décrite ci-dessus. Par abus de langage, ces verres seront appelés « verres irradiés » dans la suite du chapitre. La démarche de simulation de la fracturation (décrite au Chapitre IV) a été appliquée à l’échantillon irradié avec la même vitesse de déformation que pour le verre sain. Nous avons utilisé trois types de verre CJ1, SBN12 et SBN55 pour étudier l’influence de l’irradiation sur la fracturation. Les paramètres des échantillons sont listés dans le **Tableau V.3**. Le nombre d’atomes de tous les échantillons est de 98 000. La profondeur et la hauteur de l’encoche valent respectivement 30Å et 20Å.

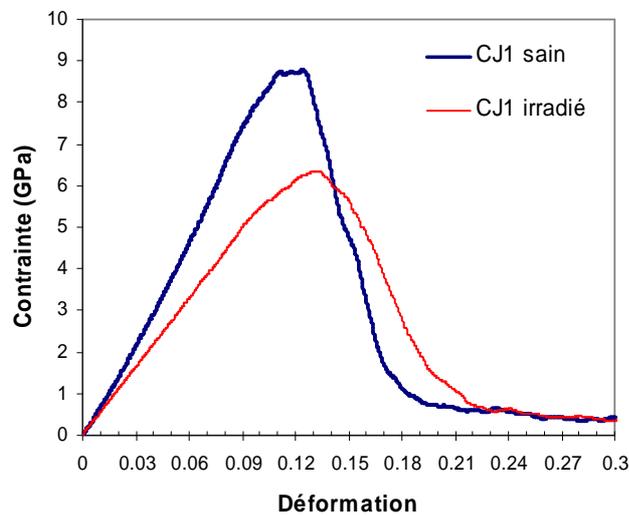
	Type de verre	Vitesse de déformation (fs <sup>-1</sup> )	Dimensions (Å)			Coordinnence du bore
			L <sub>X</sub>	L <sub>Y</sub>	L <sub>Z</sub>	
1	CJ1 sain	4.10 <sup>-6</sup>	248.7	49.7	99.5	3.70
	CJ1 irradié	4.10 <sup>-6</sup>	254.9	51	102	3.60
2	SBN12 sain	4.10 <sup>-6</sup>	247.9	49.6	99.2	3.41
	SBN12 irradié	4.10 <sup>-6</sup>	249.8	50	99.9	3.38
3	SBN55 sain	4.10 <sup>-6</sup>	247.1	49.4	98.8	3.61
	SBN55 irradié	4.10 <sup>-6</sup>	251.3	50.3	100.5	3.50

*Tableau V.3 : Paramètres des échantillons des verres sains et irradiés*

## 2.1 Verre CJ1

### 2.1.1 Comportement mécanique

La *Figure V.8* représente la courbe contrainte-déformation des verres CJ1 sain et irradié.



*Figure V.8 : Courbes contrainte-déformation des verres CJ1 sain et irradié*

Comme pour l'analyse de la courbe contrainte-déformation proposée au chapitre IV, on peut diviser cette courbe en quatre parties : phase élastique, phase plastique, phase de coalescence, décohésion.

À noter que dans la phase de coalescence, il se produit également des écoulements plastiques. Ce qui est dénommé phase plastique ne recouvre donc pas l'intégralité des écoulements plastiques.

Dans le **Tableau V.4**, nous avons estimé la durée de ces quatre phases. Entre le verre sain et le verre irradié, on observe une diminution du module d’Young. Les modules d’Young des verres sain et irradié valent respectivement 74.05 GPa et 51.63 GPa, soit une diminution de 30%.

Notons que dans le verre R7T7 dopé au curium, une diminution du module d’Young sous irradiation a été observée par différents auteurs : 15% [5], 30% [6,7]. En raison du comportement similaire sous irradiation du verre R7T7 et du verre CJ1 (dureté, gonflement), on peut conclure que l’évolution du module d’Young telle qu’elle est simulée ici est conforme à l’expérience. On observe également une diminution de la limite élastique dans le verre irradié. Donc la structure du verre perd en élasticité sous irradiation.

Concernant la phase plastique, on observe une zone de plasticité plus large dans le cas du verre irradié. La durée de la phase plastique du verre irradié est de 13ps contre 10 ps pour le verre sain. Il se produit une augmentation de la plasticité sous irradiation. L’écoulement plastique dans le verre irradié limite l’élargissement des cavités dans la phase plastique. C’est la raison pour laquelle la première coalescence apparaît plus tard, après 40 ps contre 34 ps dans le verre sain.

Dans le verre sain, la coalescence est très rapide. La durée totale de la phase de coalescence dans le verre sain est de 8 ps contre 12 ps pour le verre irradié. En raison de sa plus faible plasticité, le verre sain est plus fragile que le verre irradié. Pour une même vitesse de déformation, la décohésion apparaît après 42 ps pour le verre sain, et après 52 ps pour le verre irradié.

	CJ1 sain	CJ1 irradié
Limite élastique	$R_e = 7.87 \text{ GPa}$	$R_e = 5.49 \text{ GPa}$
Module d’Young	$E = 74.05 \text{ GPa}$	$E = 51.63 \text{ GPa}$
Phase élastique	$t = 0-24 \text{ ps } (\epsilon = 0-9.6\%)$	$t = 0-27 \text{ ps } (\epsilon = 0-10.8\%)$
Plateau plastique pur	$t = 24-34 \text{ ps } (\epsilon = 9.6-13.6\%)$	$t = 27-40 \text{ ps } (\epsilon = 10.8-16\%)$
Phase de coalescence	$t = 34-42 \text{ ps } (\epsilon = 13.6-16.8\%)$	$t = 40-52 \text{ ps } (\epsilon = 16-20.8\%)$
Seuil de décohésion	$t = 42 \text{ ps } (\epsilon = 16.8\%)$	$t = 52 \text{ ps } (\epsilon = 20.8\%)$

**Tableau V.4** : Analyse des phases des courbes contrainte-déformation du verre CJ1

### 2.1.2 Évolution du nombre de liaisons

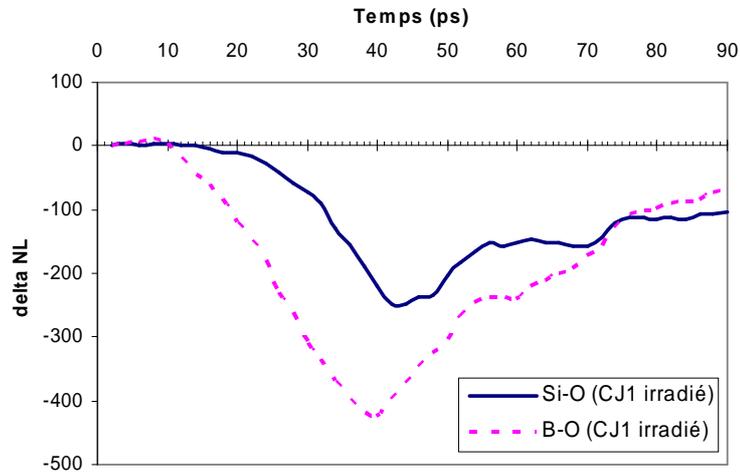
L’évolution du nombre des liaisons a été calculée par différence entre l’instant  $t$  et l’instant initial (voir le paragraphe 3.3.1 du chapitre IV). Dans le verre irradié (**Figure V.9**), le seuil de bris des liaisons est de 7ps pour B-O et de 16ps pour Si-O.

Afin de comparer le comportement des verres sain et irradié, nous avons calculé la vitesse d’évolution du nombre de liaisons :

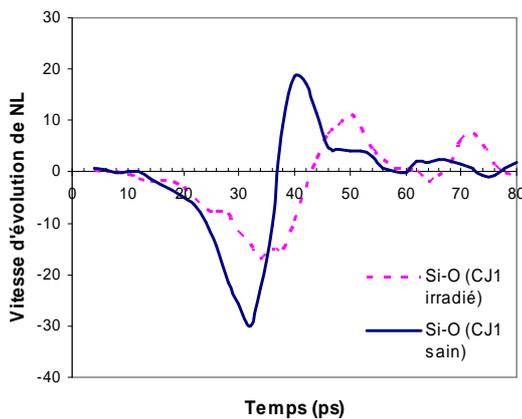
$$V_{liaison}(t) = \frac{V_{inst}^{NL}(t-1) + V_{inst}^{NL}(t) + V_{inst}^{NL}(t+1)}{3} ; V_{inst}^{NL}(t) = \frac{NL(t) - NL(t-1)}{\Delta t}$$

avec  $V_{inst}^{NL}(t)$ ,  $V_{inst}^{NL}(t+1)$ ,  $V_{inst}^{NL}(t-1)$  les vitesses d’évolution instantanées du nombre de liaisons aux instants  $t$ ,  $t+1$  et  $t-1$ . Un lissage temporel est utilisé pour limiter les fluctuations. Une valeur négative de la vitesse correspond au bris des liaisons et une valeur positive correspond à leur reformation.

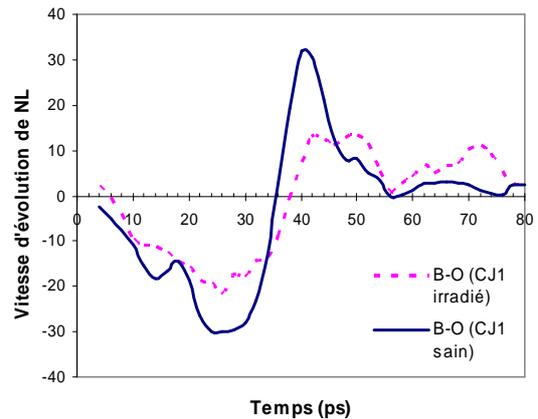
Il est intéressant de noter que le bris des liaisons commence avant la fin de la phase élastique. Sur la **Figure V.10**, nous avons comparé la vitesse d’évolution du nombre des liaisons Si-O et B-O entre le verre sain et le verre irradié. La vitesse de bris des liaisons Si-O et B-O dans le verre irradié est toujours inférieure à celle du verre sain. D’autre part, la vitesse de reformation des liaisons du verre sain est plus grande que dans le verre irradié dans la phase de coalescence en raison d’une coalescence plus rapide.



**Figure V.9** : Évolution du nombre des liaisons du verre CJ1 irradié



(a)



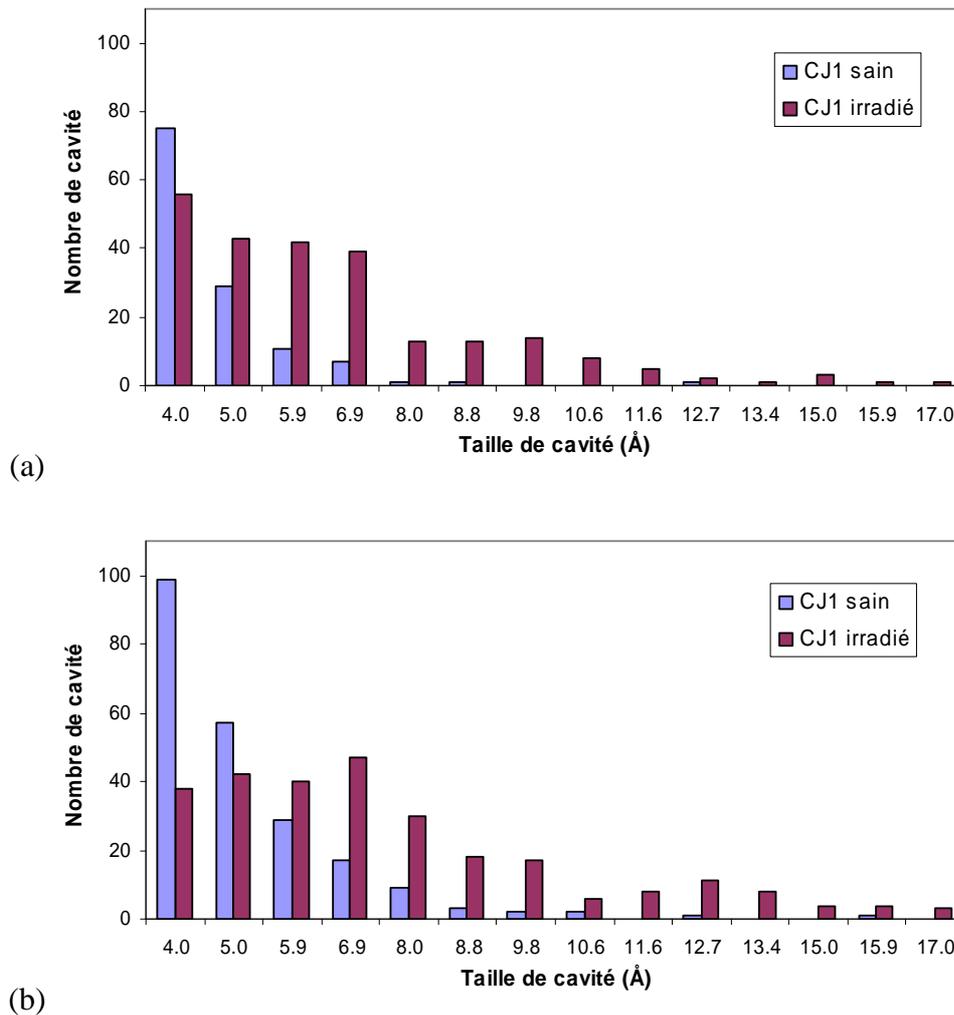
(b)

**Figure V.10** : Comparaison de la vitesse d’évolution du nombre des liaisons (a) Si-O et (b) B-O du verre CJ1 sain et irradié

2.1.3 Comportement des cavités

2.1.3.1 Évolution du nombre et de la taille des cavités

La **Figure V.11** représente la distribution de la taille des cavités dans le verre CJ1 sain et irradié après 16 ps (phase élastique) et 32 ps (phase plastique). Si les cavités de petite taille (4-6 Å) sont nombreuses dans le verre sain, la taille des cavités présente une distribution différente dans le verre irradié. Lorsque le verre devient plastique, l'évolution du nombre des cavités de petite taille est prédominante dans le verre sain. Au contraire, dans le verre irradié, le nombre des cavités de petite taille diminue tandis que les nombres de cavités de moyenne et de grande taille augmentent.

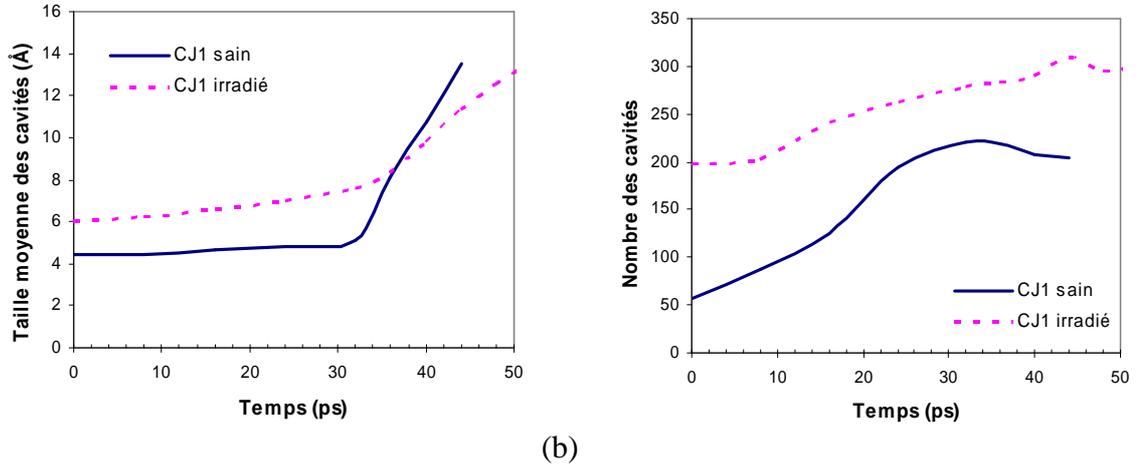


**Figure V.11 :** Distribution de la taille des cavités dans les verres CJ1 sain et irradié (a) dans la phase élastique (16 ps) (b) dans la phase plastique (32ps)

L'évolution de la taille moyenne et du nombre total des cavités (**Figure V.12**) permet de comprendre la phase de nucléation et de croissance des cavités. Pour le verre sain, dans la phase élastique, la taille moyenne des cavités évolue peu et une grande vitesse de nucléation est observée. Donc, dans le verre sain, les phases de nucléation et de croissance sont séparées : la nucléation a lieu entre 0 à 30ps, et la croissance à partir de 30 ps. Par contre, la séparation entre ces deux phénomènes n'est pas observée aussi nettement dans le verre irradié. Entre 0 et

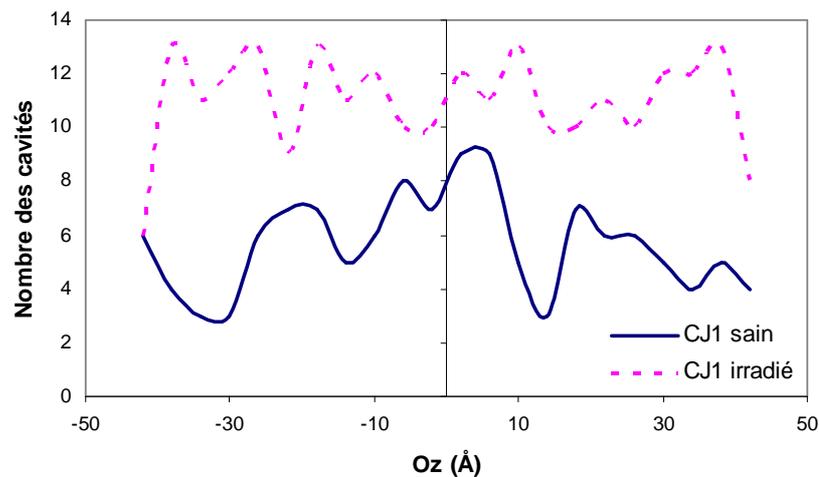
30 ps, on observe à la fois la nucléation de nouvelles cavités et la croissance des cavités déjà existantes.

Dans la phase de coalescence, la taille moyenne des cavités augmente plus rapidement dans le verre sain et le nombre des cavités diminue à partir de 34 picosecondes. Dans le verre irradié, le phénomène est similaire mais la taille des cavités augmente plus lentement.



**Figure V.12 :** Évolution de la taille moyenne et du nombre total des cavités dans les verres CJ1 sain et irradié au cours de la fracturation

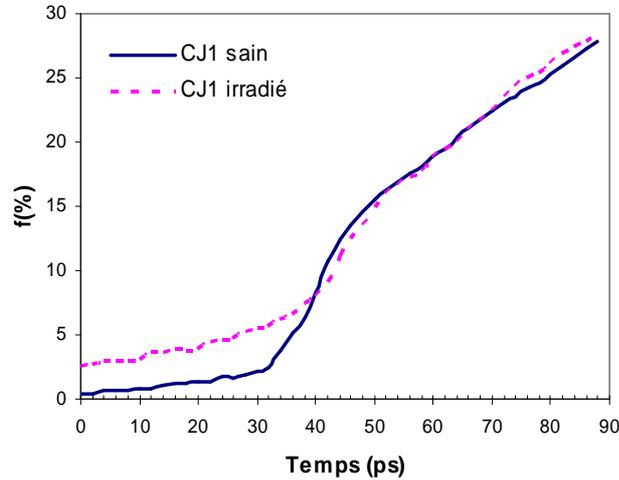
La **Figure V.13** représente la distribution du nombre des cavités selon l'axe Oz (correspondant à la hauteur de l'échantillon). À noter que la section centrale de l'échantillon correspondant à la pointe de la fissure est la plus faible, et la théorie prévoit la germination des cavités dans cette section. Dans le verre sain, on trouve effectivement un grand nombre de cavités dans la section centrale, alors que les cavités sont réparties de façon plus diffuse dans le verre irradié. Cela explique pourquoi la coalescence est plus lente dans le verre irradié, car la séparation moyenne entre les cavités est plus importante.



**Figure V.13 :** Distribution du nombre des cavités selon l'axe Oz dans les verres CJ1 sain et irradié à 16 ps (l'abscisse nulle correspond à la section centrale)

### 2.1.3.2 Évolution de la fraction volumique poreuse

Sur la **Figure V.14**, on observe l'évolution de la fraction volumique des cavités  $f$  (porosité) au cours de la fracturation. On retrouve sur ces courbes les quatre phases : nucléation des cavités, croissance des cavités, coalescence et décohésion.



**Figure V.14 :** Évolution de la porosité des verres CJI sain et irradié

À l'état initial, la fraction volumique poreuse du verre sain est de 0.4%. Cette faible valeur signifie que le verre CJ1 est dense. Certaines cavités existent mais leur taille est faible ( $< 7 \text{ \AA}$ ). Sous irradiation, la porosité augmente de 2.1%. Initialement, la taille des cavités est de l'ordre de  $13 \text{ \AA}$  dans le verre irradié ( $f=2.5\%$ ).

Afin d'analyser l'évolution des cavités, la vitesse d'évolution de la fraction poreuse  $f$  est calculée sous la forme :

$$V_{\text{cavité}}(t) = \frac{V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t-1) + V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t) + V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t+1)}{3} ; V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t) = \frac{f(t) - f(t-1)}{\Delta t}$$

avec  $V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t)$ ,  $V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t+1)$ ,  $V_{\text{inst}}^{\text{CA}}(t-1)$  les vitesses d'évolution instantanées aux instants  $t$ ,  $t+1$  et  $t-1$ . Le lissage temporel est utilisé pour limiter les fluctuations.

Dans la phase de nucléation des cavités, on observe que la porosité évolue de façon presque linéaire, mais le calcul de la vitesse montre une évolution plus saccadée (**Figure V.15**). Son origine provient de la structure atomistique. La vitesse d'évolution diminue avant le seuil de bris de liaisons (B-O : 7 ps pour les verres sain et irradié ; Si-O : 20 ps pour le verre sain - 16 ps pour le verre irradié), et systématiquement la germination des cavités rebondit après le seuil de bris de liaisons. Ce qui s'exprime par un changement notable de la vitesse d'évolution du nombre des cavités après les seuils de bris des liaisons B-O et Si-O sur la **Figure V.12**. On peut distinguer dans la phase de nucléation des cavités, l'influence du bris des entités boratées puis celle du bris des entités borosilicatées.

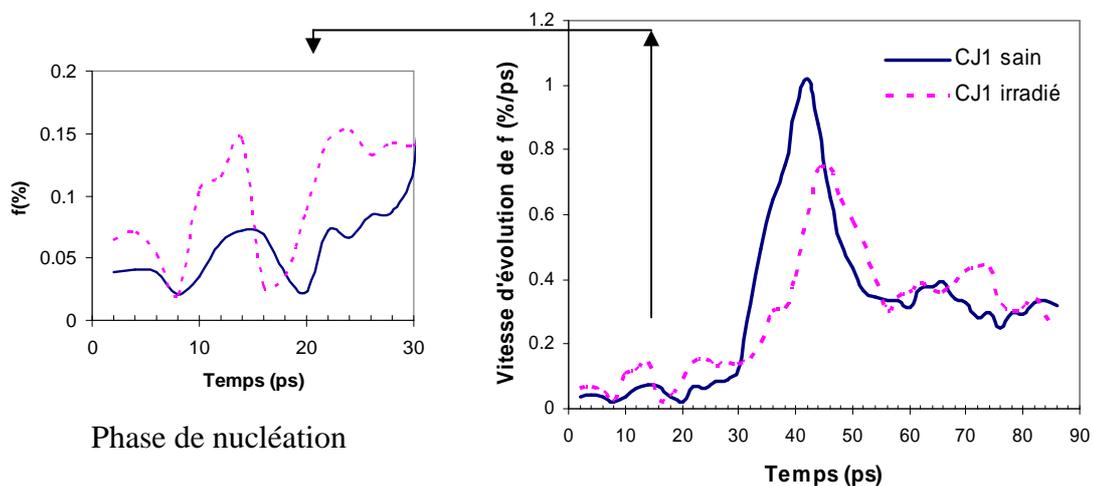
La nucléation des cavités commence au cours de la phase élastique. En comparant le verre sain et le verre irradié, nous trouvons que la vitesse d'évolution de la porosité dans la phase de nucléation est plus grande dans le verre irradié. La raison de cette différence est le mélange de

nucléation et croissance des cavités dans le verre irradié, ces deux phénomènes influençant la porosité.

Après la limite élastique (24 ps avec le verre sain, 27 ps avec le verre irradié), la germination des cavités se poursuit parallèlement à leur croissance. À partir d’un seuil de contrainte (proche de la contrainte maximale à 28 ps pour le verre sain, et 32 ps pour le verre irradié), la croissance des cavités devient importante. On appelle cette phase, la phase de croissance pour la différencier de la phase de nucléation. Dans le verre sain, la vitesse d’évolution de cette phase augmente plus vite que dans le verre irradié. La valeur maximale de la vitesse dans cette phase est 0.5 %/ps pour le verre sain et 0.41 %/ps pour le verre irradié (voir le **Tableau V.5**).

Le verre irradié est plus plastique que le verre sain. C’est pourquoi le commencement de la coalescence se passe plus tard dans le verre irradié. Dans la phase de coalescence, on observe une différence notable entre les verres sain et irradié. Dans le verre sain, après la première phase de coalescence très courte (sa durée est de 2ps), la vitesse d’évolution augmente rapidement. La valeur maximale de la vitesse correspond à la fin de la deuxième phase de coalescence. Par contre, avec le verre irradié, la vitesse s’accélère dans la première phase, et atteint sa valeur maximale à la fin de la première phase. Dans la deuxième phase, la vitesse d’évolution diminue progressivement jusqu’à la décohésion.

La phase de décohésion induit de grandes fluctuations sur la courbe de la vitesse. Après chaque décohésion locale, certaines régions se relaxent. C’est la raison pour laquelle les cavités dans ces régions peuvent diminuer, ce qui limite la vitesse d’évolution de la porosité.



**Figure V.15 :** Vitesse d’évolution de la porosité des verres CJ1 sain et irradié

	CJ1 sain	CJ1 irradié
Nucléation des cavités	- 1 <sup>ère</sup> phase : V = 0.068 %/ps - 2 <sup>ème</sup> phase : V = 0.069 %/ps	- 1 <sup>ère</sup> phase : V = 0.12 %/ps - 2 <sup>ème</sup> phase : V = 0.14 %/ps
Croissance des cavités	V = 0.085 - 0.5 %/ps	V = 0.14 - 0.41 %/ps
Coalescence des cavités	- 1 <sup>ère</sup> phase : V = 0.5 - 0.65 %/ps - 2 <sup>ème</sup> phase : V = 0.75 - 1.01 %/ps	- 1 <sup>ère</sup> phase : V = 0.41 - 0.74 %/ps - 2 <sup>ème</sup> phase : V = 0.65 - 0.52 %/ps

**Tableau V.5 :** Comparaison de la vitesse d'évolution de la porosité entre le verre CJ1 sain et irradié

### 2.1.3.3 Diffusion des atomes de sodium

Comme pour l'analyse présentée au chapitre IV, la nucléation des cavités provient de deux origines : l'élargissement des anneaux et la déformation des clusters d'atomes de sodium modificateurs. Dans le verre irradié, la dépolymérisation du réseau boraté, c'est-à-dire la conversion de  $^{14}\text{B}$  en  $^{13}\text{B}$ , contribue à libérer les atomes de sodium des groupes  $\text{BO}_4\text{Na}$ . Le sodium devient modificateur. Or, il est connu que les atomes de sodium modificateurs diffusent plus vite que les atomes de sodium compensateurs de charge [8, 9].

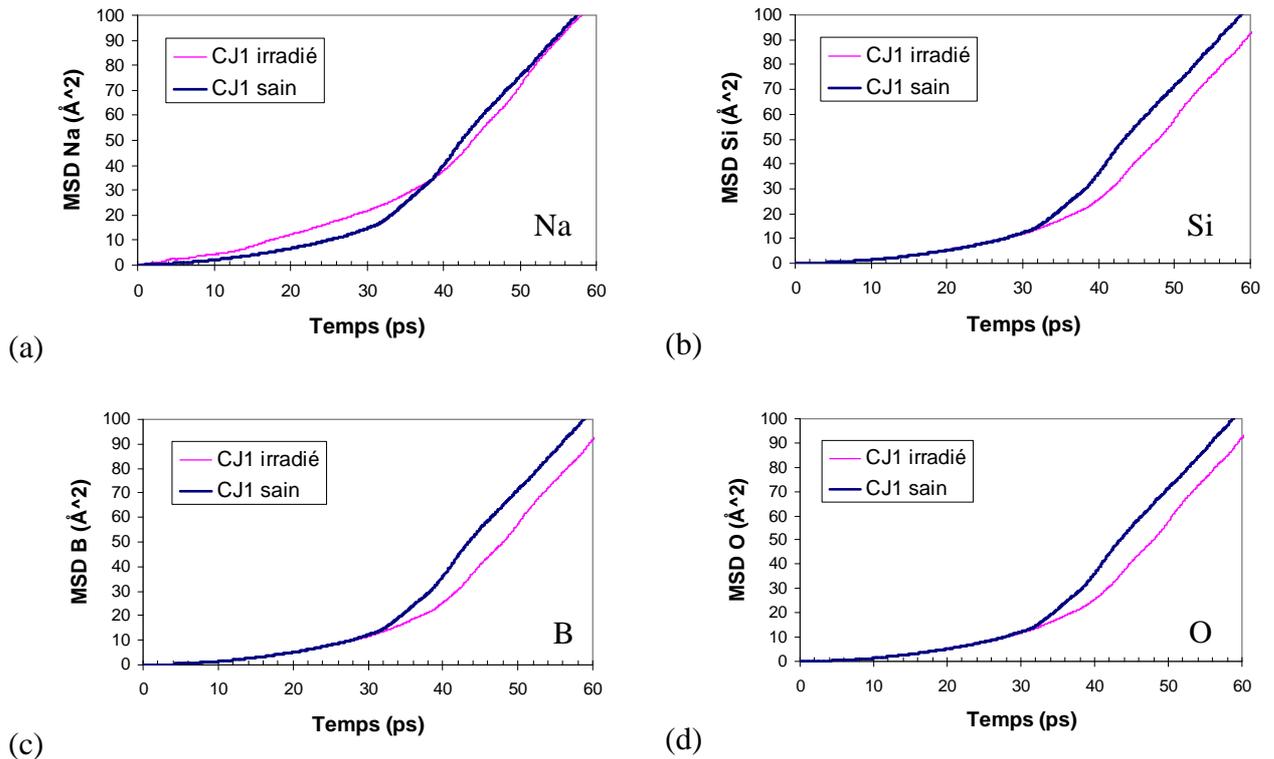
Afin d'examiner la diffusion des atomes, nous avons utilisé le déplacement carré moyen (MSD) :

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

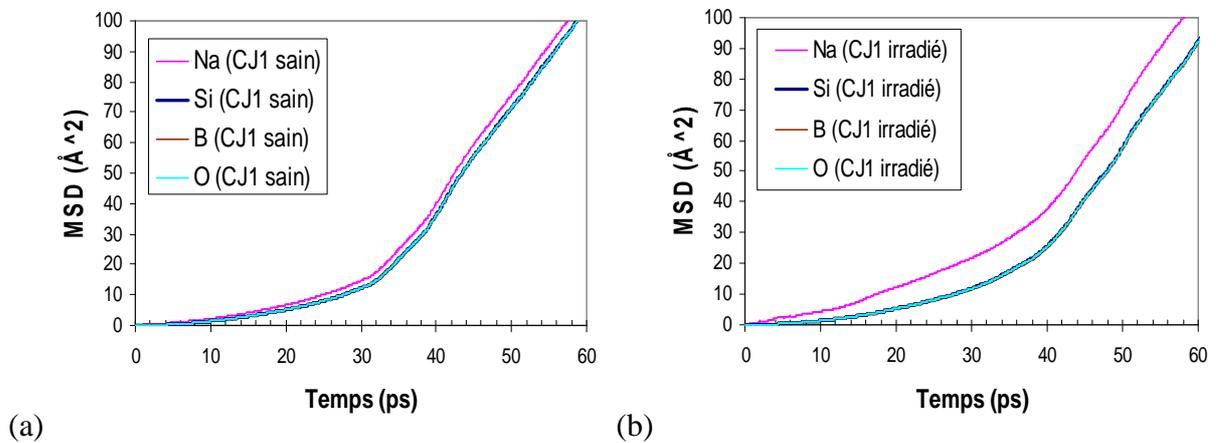
où  $r(t)$ ,  $r(0)$  sont les positions de l'atome aux instants  $t$  et à l'instant initial,  $\langle \rangle$  signifie la valeur moyenne sur tous les atomes de chaque type (Si, B, O, Na).

La **Figure V.16** représente l'évolution du MSD de chaque type d'atome dans les verres CJ1 sain et irradié. Dans la phase de nucléation des cavités, les sodiums du verre irradié sont plus mobiles que ceux du verre sain. Ceci est dû à la plus forte concentration de Na modificateurs. Au contraire, on n'observe aucune différence pour le MSD des atomes de silicium, de bore, et d'oxygène entre les verres sain et irradié dans la phase de nucléation.

Lors de la croissance et de la coalescence des cavités, l'évolution des MSD s'accélère. La croissance et la coalescence des cavités dans le verre sain se déroulent plus vite que dans le verre irradié. C'est pourquoi dans cette phase, le MSD de tous les types d'atome du verre sain devient plus grand que dans le verre irradié.



**Figure V.16 :** Déplacement carré moyen (a) des atomes de sodium (b) de silicium, (c) de bore, (d) d'oxygènes dans les verres CJ1 sain et irradié



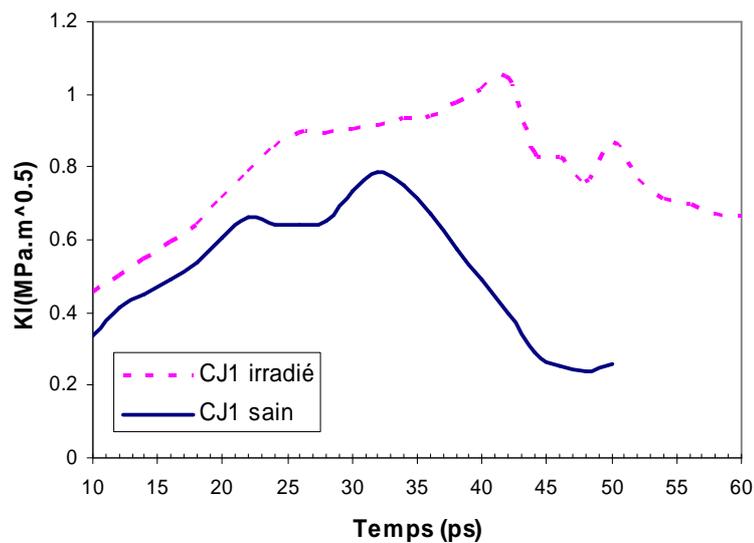
**Figure V.17 :** Déplacement carré moyen des atomes (a) dans les verres CJ1 sain et (b) CJ1 irradié

### 2.1.4 La ténacité

La ténacité du verre CJ1 irradié est calculée à l'aide de la méthode  $G\theta$  décrite dans le chapitre IV. Sur la **Figure V.18**, nous avons comparé l'évolution temporelle du facteur d'intensité de contrainte entre le verre sain et irradié. Pour que la comparaison soit correcte, nous avons choisi une couronne de même taille et suffisamment loin de la process zone.

On observe que le facteur d’intensité de contrainte du verre sain est toujours inférieur à celui du verre irradié. Dans le **Tableau V.6**, une augmentation de 27-32% de la ténacité est observée après irradiation.

Dans le verre sain, après avoir atteint la valeur maximale (la ténacité), le facteur d’intensité de contrainte diminue plus rapidement que dans le verre irradié. Ce qui traduit une plus grande fragilité du verre sain. Ensuite le facteur d’intensité de contrainte du verre sain reste à une valeur très faible après la décohésion. Cela signifie que la décohésion conduit rapidement à la rupture totale de l’échantillon. Par contre, on n’observe pas ce phénomène dans le verre irradié. La durée de la décohésion du verre irradié jusqu’à la rupture totale est plus longue.



**Figure V.18 :** Comparaison du facteur d’intensité de contrainte (valeur moyenne temporelle) des verres CJ1 sain et irradié

	CJ1 sain	CJ1 irradié	Évolution
Valeur instantanée	$K_{IC} = 0.83 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 1.05 \text{ MPa.m}^{1/2}$	27%
Valeur moyenne temporelle	$K_{IC} = 0.79 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 1.04 \text{ MPa.m}^{1/2}$	32%

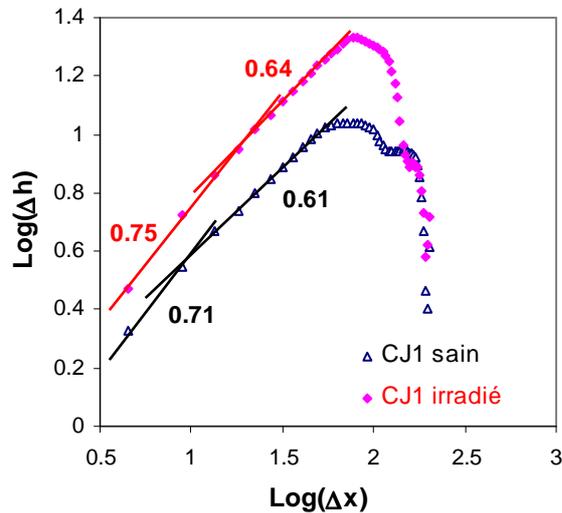
**Tableau V.6 :** Comparaison de la ténacité des verres CJ1 sain et irradié

### 2.1.5 La rugosité

La **Figure V.19** représente la rugosité de la surface de rupture des verres CJ1 sain et irradié, déterminée par la méthode de corrélation des hauteurs 1D. Sur chaque courbe, on observe deux valeurs de rugosité : une grande valeur à petite échelle et une valeur plus faible à grande échelle. Dans les verres sain et irradié, la partie correspondant à la grande valeur est très courte, c’est pourquoi l’existence de ce régime de rugosité est encore incertain.

Sous irradiation, les deux valeurs de la rugosité augmentent. Il semble que l’augmentation de la rugosité provient de la distribution différente des cavités. Dans le paragraphe 2.1.3.1, nous

avons analysé la distribution des cavités selon l'axe Oz. Dans le verre sain, les cavités sont concentrées autour de la section centrale tandis que les cavités sont réparties de façon plus diffuse dans le verre irradié. La surface de rupture est créée par la coalescence des cavités, et la concentration des cavités autour de la section centrale conduit sans doute à une surface moins rugueuse.



*Figure V.19 : Comparaison de la rugosité de la surface de rupture des verres CJ1 sain et irradié ( $\Delta x$  et  $\Delta h$  en Å)*

## 2.2 Verre SBN12

### 2.2.1 Comportement mécanique

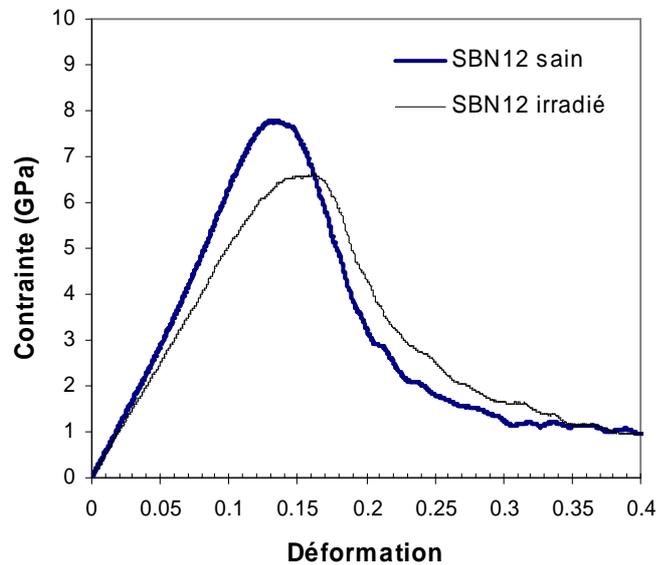
En analysant l'évolution de la courbe contrainte-déformation, comme pour le verre CJ1, on peut distinguer quatre phases pour le verre SBN12 (**Figure V.20**) : élastique, plastique, phase de coalescence, phase de décohésion. Dans la phase élastique, une évolution linéaire est observée. Le module d'Young diminue d'environ 12% et la limite élastique est abaissée sous irradiation. L'effet de l'irradiation est donc similaire pour les verres SBN12 et CJ1, même s'il est moins marqué pour le verre SBN12.

Dans le verre SBN12 irradié, la zone plastique est plus large (**Tableau V.7**), mais la différence de la durée de la phase plastique entre le verre sain et irradié n'est que de 1ps (verre sain : 14ps, verre irradié : 15 ps).

Dans la phase de coalescence, on n'observe pas de différence majeure entre les vitesses de décroissance de la contrainte entre les verres SBN12 sain et irradié, mais la durée de la phase de coalescence est plus longue dans le verre sain. Les seuils de décohésion des verres sain et irradié sont très proches (58ps pour le verre sain et 59ps pour le verre irradié). Mise à part la diminution du module d'Young, aucune modification majeure n'apparaît suite à l'irradiation.

En comparaison avec le verre CJ1, la diminution du module d'Young sous irradiation du verre SBN12 est plus faible. Sous irradiation, le gonflement du verre SBN12 n'est que de 2,4% par rapport à 7% pour le verre CJ1, tandis que la conversion du  $^{14}\text{B}$  en  $^{13}\text{B}$  dans le verre SBN12

est de 3% par rapport de 10% dans le verre CJ1. La diminution du module d’Young semble corrélée au gonflement et à la dépolymérisation du verre sous irradiation. D’autre part, la durée de la phase plastique ainsi que celle de la phase de coalescence du verre SBN12 est plus longue que pour le verre CJ1. Le verre SBN12 est donc plus plastique que le verre CJ1.



**Figure V.20 :** Comparaison de la courbe contrainte-déformation des verres SBN12 sain et irradié

	SBN12 sain	SBN12 irradié
Limite élastique	$R_e = 6.37$ GPa	$R_e = 5.73$ GPa
Module d’Young	$E = 57.31$ GPa	$E = 50.31$ GPa
Phase élastique	$t = 0-25$ ps ( $\epsilon = 0-10\%$ )	$t = 0-29$ ps ( $\epsilon = 0-11.6\%$ )
Plateau plastique pur	$t = 25-39$ ps ( $\epsilon = 10-15.6\%$ )	$t = 29-44$ ps ( $\epsilon = 11.6-17.6\%$ )
Phase de coalescence	$t = 39-58$ ps ( $\epsilon = 15.6-23.2\%$ )	$t = 44-59$ ps ( $\epsilon = 17.6-23.6\%$ )
Seuil de décohésion	$t = 58$ ps ( $\epsilon = 23.2\%$ )	$t = 59$ ps ( $\epsilon = 23.6\%$ )

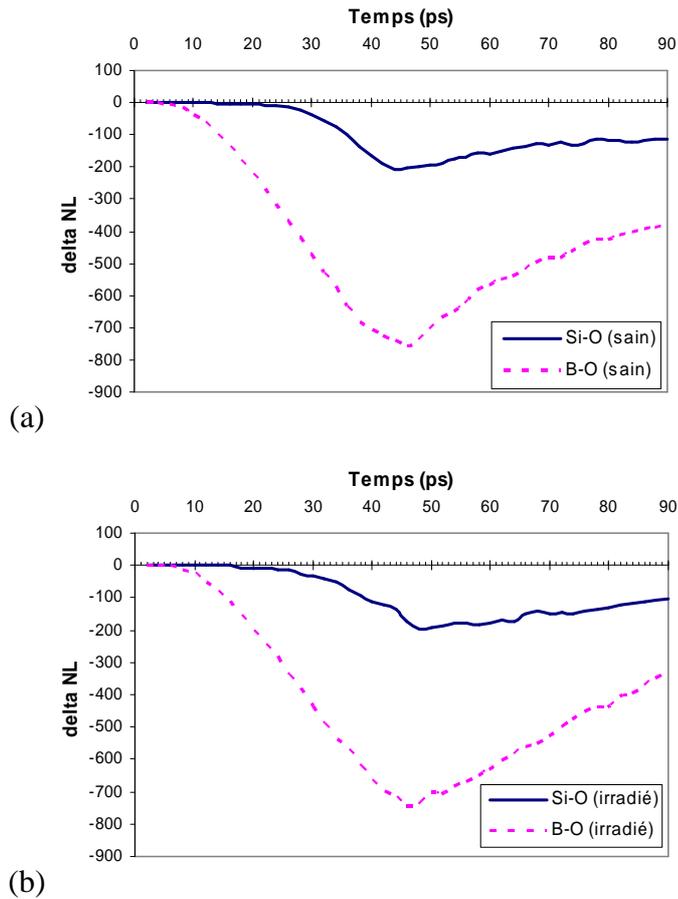
**Tableau V.7 :** Analyse des phases sur la courbe contrainte-déformation du verre SBN12

### 2.2.2 Évolution du nombre de liaisons

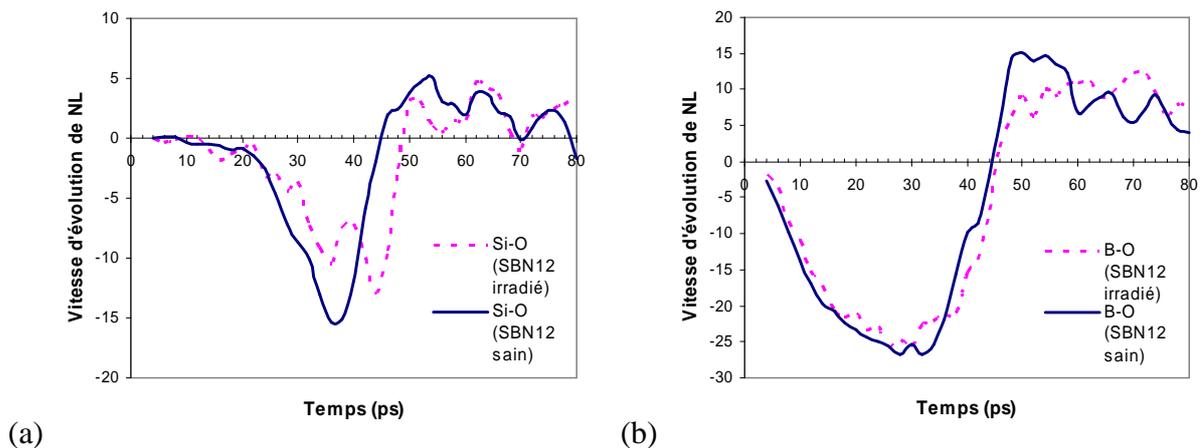
Dans les verres SBN12 sain et irradié, on observe une grande différence entre l’évolution du nombre des liaisons Si-O et B-O (**Figure V.21**). Sous l’effet de la déformation, le réseau silicaté évolue peu, contrairement au réseau boraté. Le réseau boraté se déforme fortement et la vitesse de bris des liaisons B-O est très grande par rapport à celle des liaisons Si-O. Le seuil de bris de liaisons est de 5ps pour B-O et 25ps pour Si-O. La différence entre les seuils de bris de liaisons B-O et Si-O du verre SBN12 est de 20ps (dans le verre CJ1, cette différence était

de 13ps). Dans le verre SBN12 ( $R=[Na_2O/B_2O_3]=0.43$ ), selon le modèle de Yun et Bray [10, 11], il n'y a aucun mélange entre les structures borates et silicates. Le réseau boraté étant moins coordonné que le réseau tétraédrique de silicium, il est davantage déformé.

Sur la **Figure V.22**, on observe une phase de stabilisation de la vitesse d'évolution du nombre des liaisons B-O dans les verres sain et irradié. Elle correspond au plateau plastique. Donc, l'écoulement plastique aide à limiter l'augmentation de la vitesse de rupture des liaisons autour des entités boratées. D'autre part, aucune différence majeure n'a été observée sur l'évolution de la vitesse de bris et de reformation de B-O dans les verres sain et irradié (contrairement à Si-O) sur la **Figure V.22**. C'est la raison pour laquelle la plasticité du verre SBN12 change peu sous irradiation.



**Figure V.21** : Évolution du nombre des liaisons des verres SBN12 (a) sain (b) irradié



**Figure V.22 :** Comparaison de la vitesse d'évolution du nombre des liaisons (a) Si-O et (b) B-O des verres SBN12 sain et irradié

### 2.2.3 Comportement des cavités

#### 2.2.3.1 Évolution du nombre et de la taille des cavités

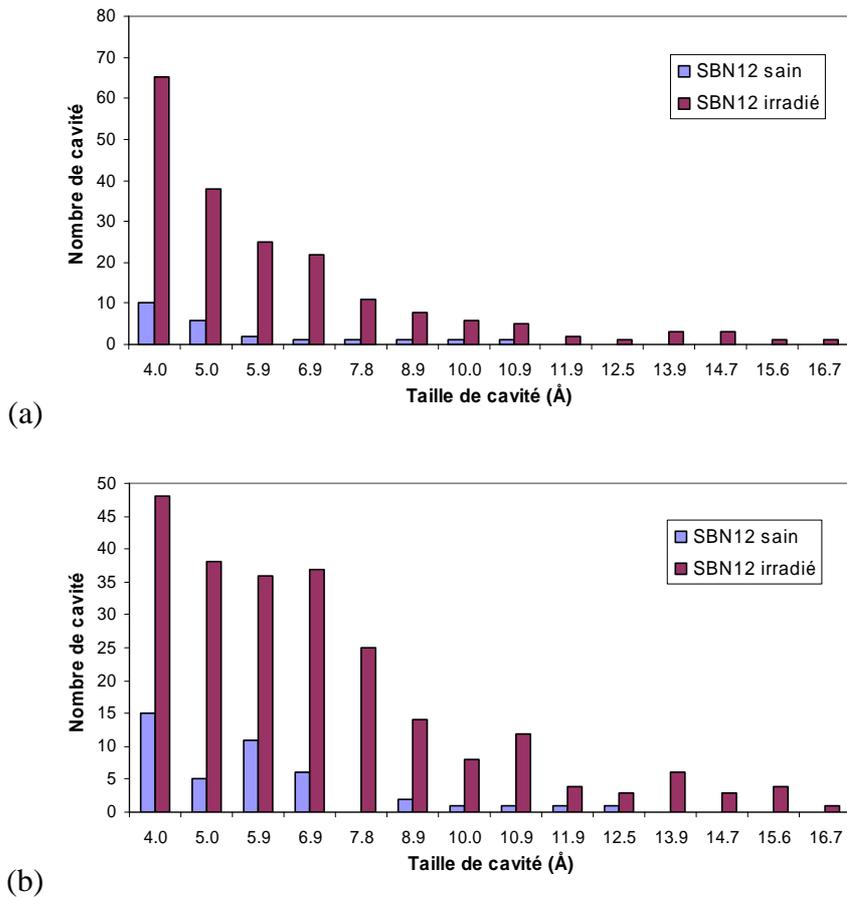
Au cours de la phase élastique ou plastique, les cavités sont toujours plus nombreuses dans le verre irradié (**Figure V.23**). Dans le verre sain, l'ensemble de la distribution des cavités augmente progressivement avec la déformation. Dans le verre irradié, le nombre des cavités de taille 4 Å diminue, alors que les cavités de taille supérieure augmentent.

Durant la phase élastique, la taille moyenne des cavités évolue peu mais le nombre des cavités augmente avec une vitesse notable (**Figure V.24**). Jusqu'à 18 picosecondes, la vitesse d'évolution du nombre des cavités dans le verre irradié est plus grande que dans le verre sain. Cet effet est inverse à celui observé dans le verre CJ1 (la nucléation était plus lente dans le verre irradié).

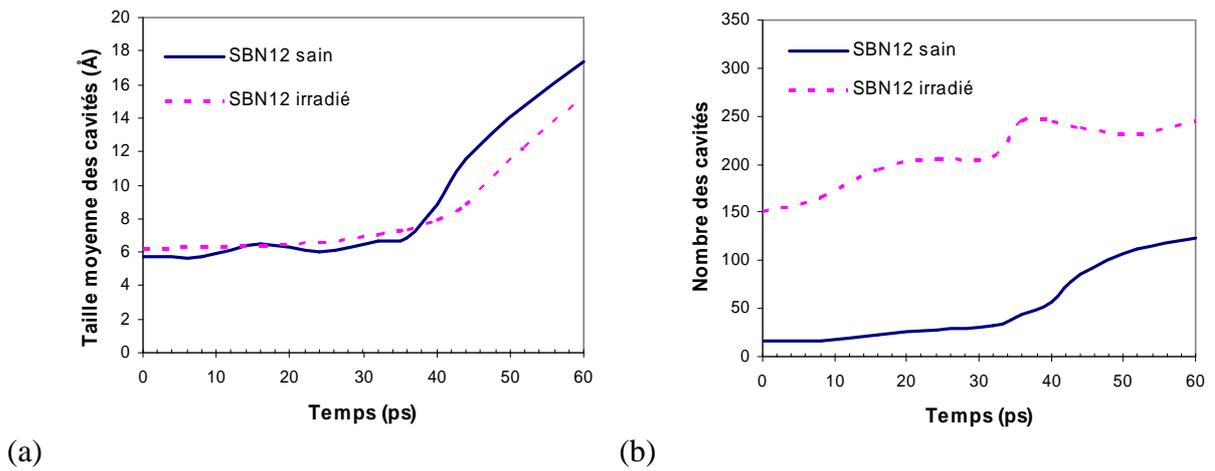
La **Figure V.25** représente la distribution du nombre des cavités selon l'axe Oz à 24 ps. Dans les verres SBN12 sain et irradié, on observe une répartition diffuse des cavités selon l'axe Oz. Ce qui est différent du cas du verre CJ1 (les cavités étaient concentrées autour de la section centrale dans le verre CJ1 sain et réparties de façon plus diffuse dans le verre CJ1 irradié).

Durant la phase de croissance des cavités, la taille moyenne des cavités évolue plus vite dans le verre sain (**Figure V.24**). Un nombre plus important de cavités permet de relaxer localement la déformation du réseau, c'est pourquoi la croissance des cavités dans le verre irradié est plus lente. D'où le retard du premier seuil de coalescence.

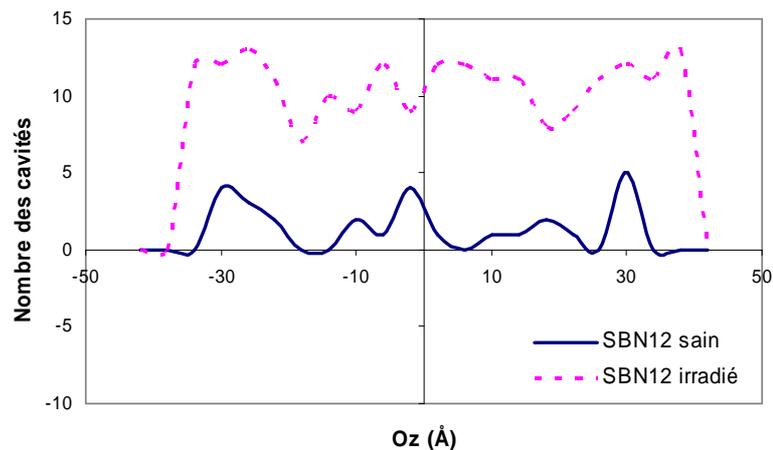
Durant la phase de coalescence, la vitesse d'évolution de la taille moyenne des cavités des verres sain et irradié est égale (**Figure V.24**).



**Figure V.23 :** Distribution de la taille des cavités dans les verres SBN12 sain et irradié (a) dans la phase élastique (16 ps) (b) dans la phase plastique (36ps)



**Figure V.24 :** Évolution de la taille moyenne et du nombre total des cavités dans les verres SBN12 sain et irradié au cours de la fracturation



**Figure V.25 :** Distribution du nombre des cavités selon l'axe  $Oz$  dans les verres SBN12 sain et irradié à 24 ps (le point 0 correspond à la section centrale)

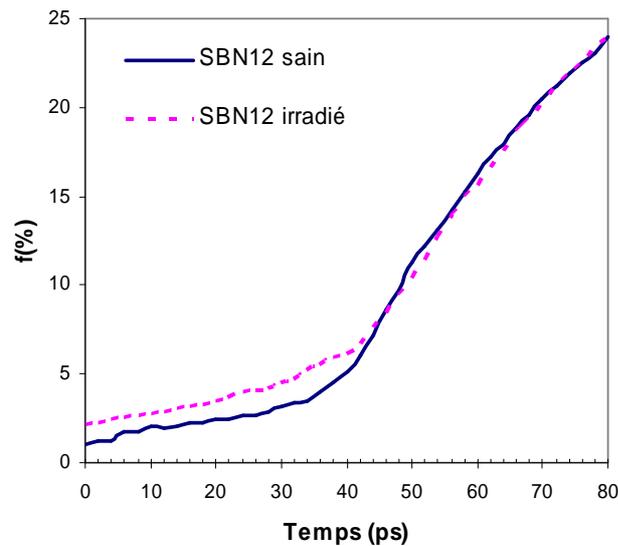
### 2.2.3.2 Évolution de la porosité

La porosité initiale des verres SBN12 sain et irradié vaut respectivement 1.1% et 2.2% (**Figure V.26**). La différence entre l'augmentation de cette fraction (1.1%) et le gonflement macroscopique (2.4%) est donc faible. La taille des cavités reste inférieure à 8 Å dans le verre sain et inférieure à 13 Å dans le verre irradié.

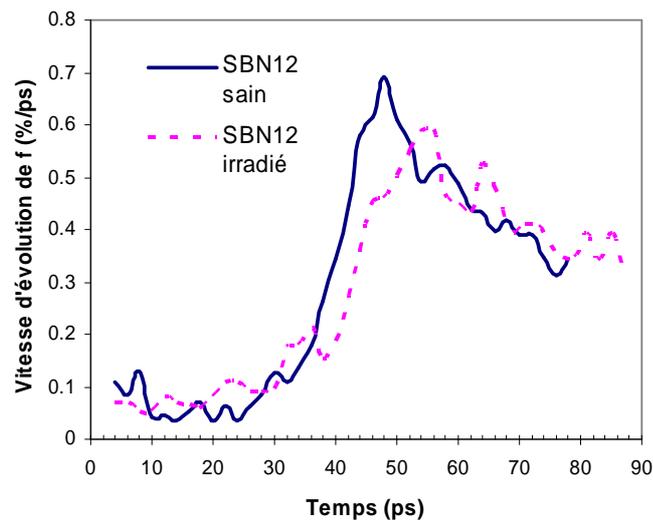
Sur les courbes de vitesse d'évolution de la porosité (**Figure V.27**), on observe une vitesse d'ouverture de la porosité plus grande dans le verre irradié, ce qui confirme notre analyse ci-dessus. Dans la phase de croissance des cavités, la vitesse est plus faible dans le verre irradié. Cette diminution de la vitesse d'évolution est cohérente avec le retard du premier seuil de coalescence.

Pour résumer, l'effet de l'irradiation sur le comportement des cavités dans le verre SBN12 est triple : les cavités formées sont plus nombreuses, la croissance des cavités est plus lente et le premier seuil de coalescence est retardé.

À noter que les courbes de la porosité des verres SBN12 sain et irradié coïncident quasiment à partir de 52 picosecondes soit pour la dernière partie de la phase de coalescence (**Figure V.26** et **Figure V.27**). C'est la raison pour laquelle les seuils de décohesion des verres sain et irradié sont très proches (58 et 59 ps). D'autre part, on n'observe pas d'inflexion aussi marquée lors du passage de la coalescence à la décohesion sur la **Figure V.26**, contrairement au cas du verre CJ1.



*Figure V.26 : Évolution de la porosité du verre SBN12 sain et irradié*



*Figure V.27 : Vitesse d'évolution de la porosité des verres SBN12 sain et irradié*

### 2.2.3.3 Diffusion des sodiums

La **Figure V.28** représente le déplacement carré moyen (MSD) des sodiums dans les verres SBN12 sain et irradié. On n'observe pas de différence entre le verre sain et irradié dans la phase de nucléation des cavités (0-30 ps). À noter que le nombre de sodium en modificateur dans les verres SBN12 sain et irradié est faible, par conséquent la formation de clusters enrichis en sodium modificateurs est limitée. D'autre part, il y a une différence mineure entre les MSD des sodiums et des autres types d'atomes dans les verres sain et irradié (**Figure V.29**). La nucléation des cavités provient majoritairement de l'élargissement des anneaux et l'effet de nucléation autour des clusters de sodiums reste marginal.

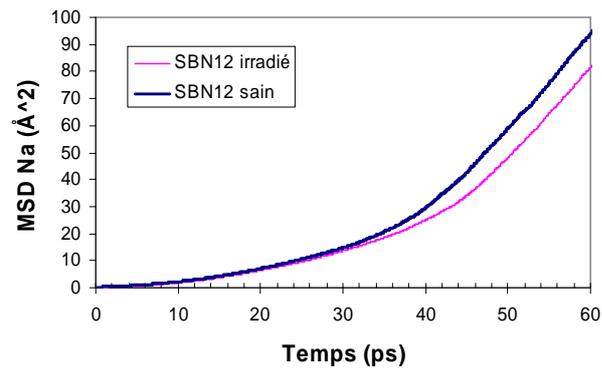


Figure V.28 : Déplacement carré moyen des sodiums dans les verres SBN12 sain et irradié

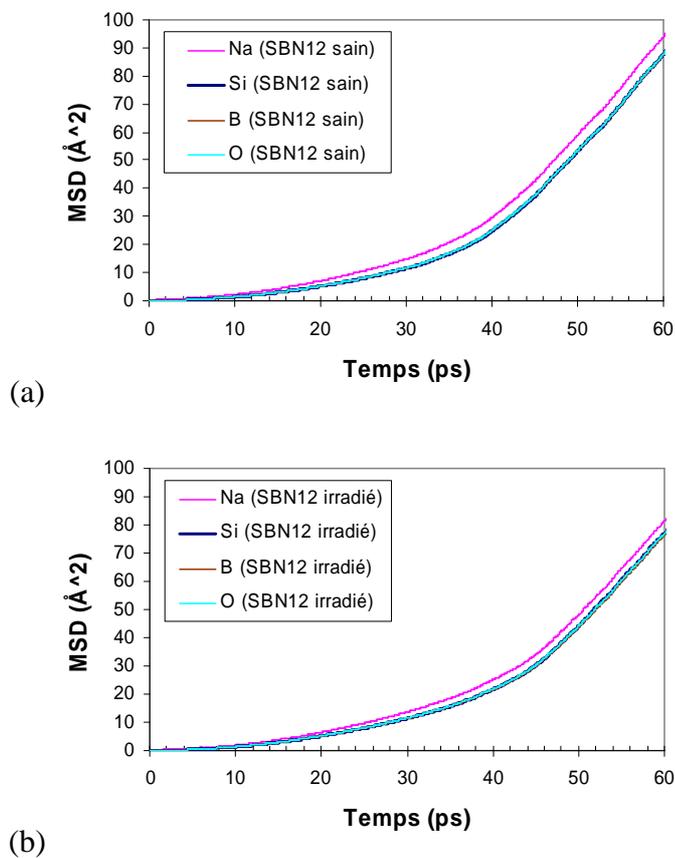
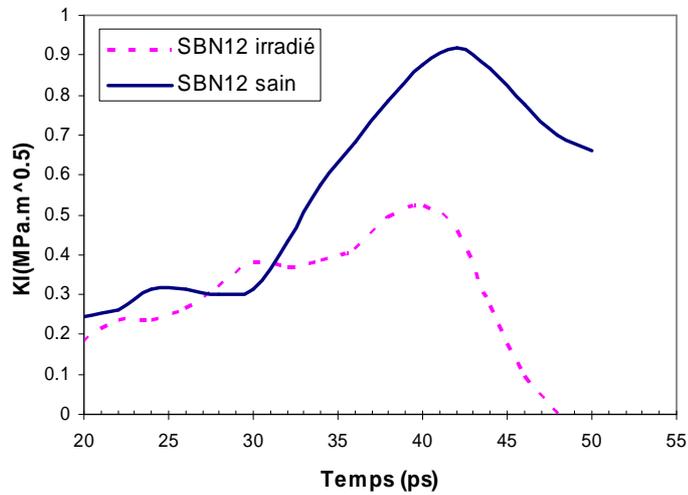


Figure V.29 : Déplacement carré moyen des atomes dans les verres SBN12 (a) sain et (b) irradié

#### 2.2.4 La ténacité

En utilisant la méthode  $G\theta$ , nous avons calculé la ténacité du verre SBN12. La ténacité des verres SBN12 sain et irradié vaut  $0.96 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  et  $0.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Sur la courbe d'évolution du facteur d'intensité de contrainte du verre SBN12 (Figure V.30), on n'observe pas une forte diminution après l'atteinte de la valeur maximale, contrairement au verre CJ1. La diminution progressive exprime bien le caractère plastique du verre SBN12.

Sous irradiation, la ténacité du verre SBN12 diminue (42%). Puisque les phénomènes plastiques du verre SBN12 semblent identiques avec ou sans irradiation, la diminution de la ténacité provient essentiellement de la décroissance de l'élasticité.



**Figure V.30 :** Comparaison du facteur d'intensité de contrainte (valeur moyenne temporelle) des verres SBN12 sain et irradié

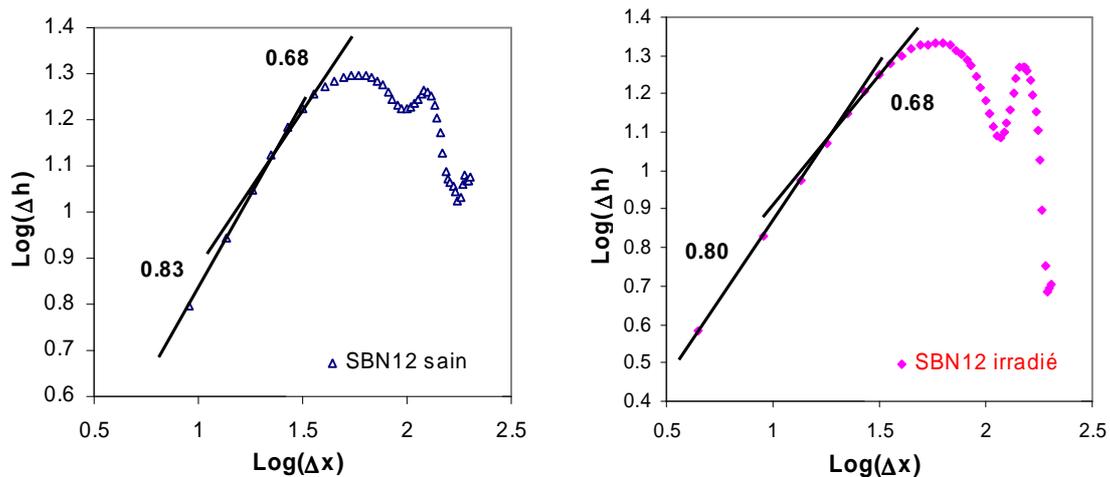
	SBN12 sain	SBN12 irradié	Évolution
Valeur instantanée	$K_{IC} = 0.96 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 0.56 \text{ MPa.m}^{1/2}$	- 42%
Valeur moyenne temporelle	$K_{IC} = 0.92 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 0.53 \text{ MPa.m}^{1/2}$	- 42%

**Tableau V.8 :** Comparaison de la ténacité des verres SBN12 sain et irradié

### 2.2.5 La rugosité

La **Figure V.31** compare les valeurs de rugosité des verres SBN12 sain et irradié. Sous irradiation, la rugosité diminue faiblement. Les cavités dans le verre sain et irradié sont réparties de façon diffuse, c'est la raison pour laquelle la rugosité est peu affectée par l'irradiation.

Sur la surface de rupture du verre SBN12, il existe deux régimes de rugosité comme pour le verre CJ1. La rugosité du verre SBN12 sain (0.83 et 0.68) est plus grande que celles du verre CJ1 (0.71 et 0.61). Là encore la répartition plus diffuse des cavités en est la cause.



**Figure V.31 :** Comparaison de la rugosité de la surface de rupture des verres SBN12 sain et irradié ( $\Delta x$  et  $\Delta h$  en Å)

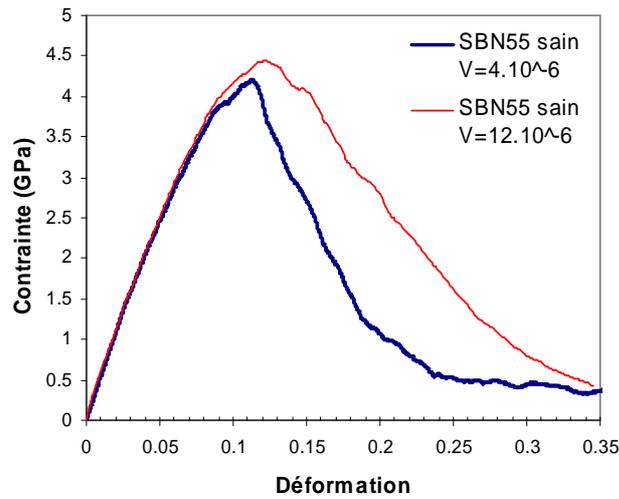
## 2.3 Verre SBN55

### 2.3.1 Comportement mécanique

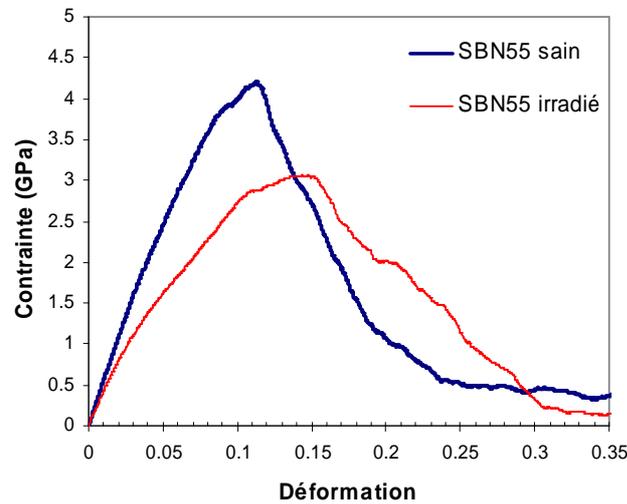
La **Figure V.32** représente les courbes contrainte-déformation du verre SBN55. On observe un comportement différent par rapport aux verres CJ1 et SBN12 pour la phase élastique. En effet, une courbure notable de la pente initiale apparaît. Afin de vérifier la pertinence de la phase élastique, une fracturation avec une vitesse de déformation plus grande ( $12 \cdot 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ ) a été faite. On peut observer une coïncidence entre les phases élastiques sur la **Figure V.32b**.

Sous irradiation, une diminution du module d'Young et un abaissement de la limite élastique sont observés. Le plateau plastique du verre SBN55 s'élargit sous irradiation. La différence entre le verre sain et irradié est de 5ps (10 ps et 15ps). Le verre irradié devient plus plastique que le verre sain.

Le **Tableau V.9** montre que la durée de la coalescence dans le verre irradié est plus longue que dans le verre sain. Par conséquent, la décohésion apparaît plus tard dans le verre irradié (62 ps contre 46 ps dans le verre sain), ce qui est similaire avec le comportement sous irradiation du verre CJ1. D'autre part, la vitesse de diminution de la contrainte dans la phase de coalescence du verre SBN55 irradié fluctue.



(a)



(b)

**Figure V.32 :** (a) Courbe de contrainte-déformation du verre SBN55 en fonction de la vitesse de traction (b) Comparaison de la courbe contrainte-déformation des verres SBN55 sain et irradié

	SBN55 sain	SBN55 irradié
Limite élastique	$R_e = 3.74 \text{ GPa}$	$R_e = 2.79 \text{ GPa}$
Module d'Young	$E = 50.26 \text{ GPa}$	$E = 33.72 \text{ GPa}$
Phase élastique	$t = 0-21 \text{ ps } (\epsilon = 0-8.4\%)$	$t = 0-26 \text{ ps } (\epsilon = 0-10.4\%)$
Plateau plastique pur	$t = 21-31 \text{ ps } (\epsilon = 8.4-12.4\%)$	$t = 26-41 \text{ ps } (\epsilon = 10.4-14.4\%)$
Phase de coalescence	$t = 31-46 \text{ ps } (\epsilon = 12.4-18.4\%)$	$t = 41-62 \text{ ps } (\epsilon = 16.4-24.8\%)$
Seuil de décohésion	$t = 46 \text{ ps } (\epsilon = 18.4\%)$	$t = 62 \text{ ps } (\epsilon = 24.8\%)$

**Tableau V.9 :** Analyse des phases sur la courbe contrainte-déformation des verres SBN55 sain et irradié

### 2.3.2 Évolution du nombre de liaisons

Au cours de la fracturation, le nombre de liaisons Si-O et B-O évolue d'une manière différente. Les liaisons Si-O évolue peu, tandis qu'un grand nombre de liaisons B-O sont brisées. Dans le verre sain, cette différence est très importante, le nombre des liaisons B-O brisées est 10 fois supérieur à 40 ps. Un découplage des réseaux boraté et silicaté est possible.

Selon le modèle de Yun et Bray, le réseau borate dans la structure du verre SBN55 contient des unités métaborate et pyroborate. Dans ce verre, les unités reedmergnerite (mélange entre  $\text{SiO}_4$  et  $\text{BO}_4$ ) sont converties en unités pyroborate, et deux oxygènes non pontants sont associés à chaque tétraèdre de silicium restant. Le modèle prédit l'existence de deux zones, une riche en bore et une riche en silicium. La zone riche en bore apparait plus friable que celle riche en silicium.

Les atomes de sodium en position de modificateurs sont nombreux (le pourcentage de ONP est de 23% dans le verre sain), et leur comportement joue un rôle important au cours de la fracturation. Dans le verre sain, on observe quelques liaisons B-O (moins de 10) qui se forment entre 0 et 20 ps avant la phase de bris des liaisons (**Figure V.33a**). C'est-à-dire que les premières étapes de la déformation conduisent à la conversion de bore tri-coordonnés à tétra-coordonnés. Dans le verre irradié, le nombre de conversions de  $^{31}\text{B}$  à  $^{41}\text{B}$  est plus grand (autour de 15) (**Figure V.33b**). C'est un nouveau phénomène qui n'a été observé que pour le verre SBN55. Deux explications sont possibles : l'existence de zone de compression locale au cours de la fracturation dans le réseau boraté permet la conversion de  $^{31}\text{B}$  en  $^{41}\text{B}$  (cette conversion a été confirmée expérimentalement dans le verre boraté sous compression [12]), ou la diffusion des atomes de sodium sous l'effet de la déformation conduit à la formation des  $\text{BO}_4$ .

Durant la phase de bris des liaisons, la vitesse de bris des liaisons de B-O est plus faible dans le verre irradié (**Figure V.34b**). Cette vitesse est très faible dans la phase de coalescence (**Figure V.33b**), ce qui est cohérent avec une coalescence plus longue. D'autre part, on n'observe pas clairement de phase de stabilisation de la vitesse pendant la phase plastique, contrairement au verre SBN12. Cela confirme que le verre SBN55 est moins plastique que le verre SBN12.

Dans la dernière phase, le verre sain présente une vitesse de reformation plus faible que dans le verre irradié (**Figure V.34b**).

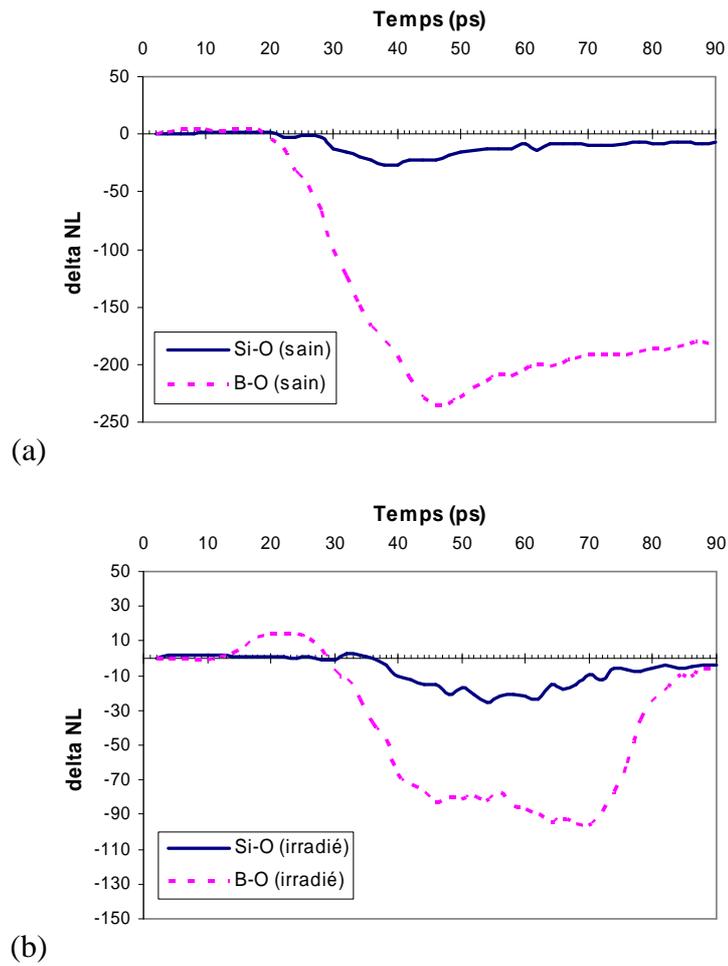


Figure V.33 : Évolution du nombre des liaisons des verres SBN55 (a) sain (b) irradié

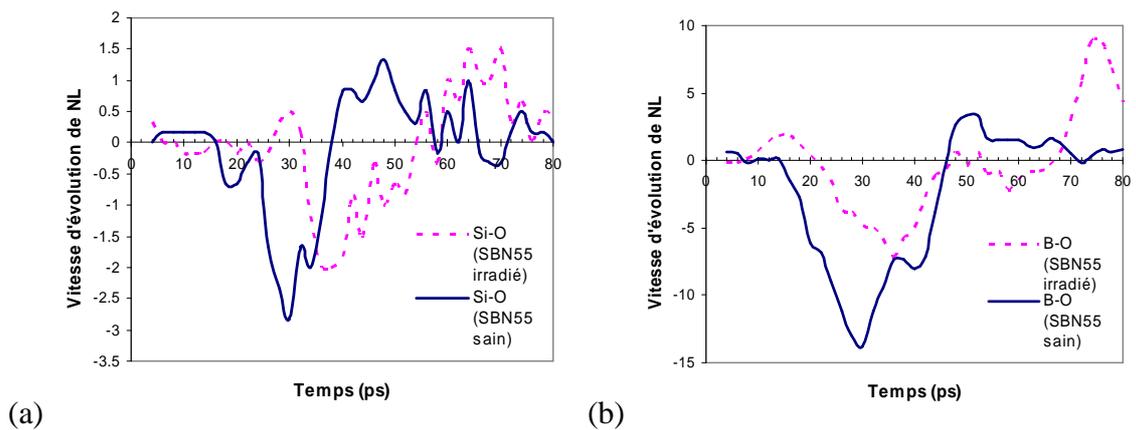
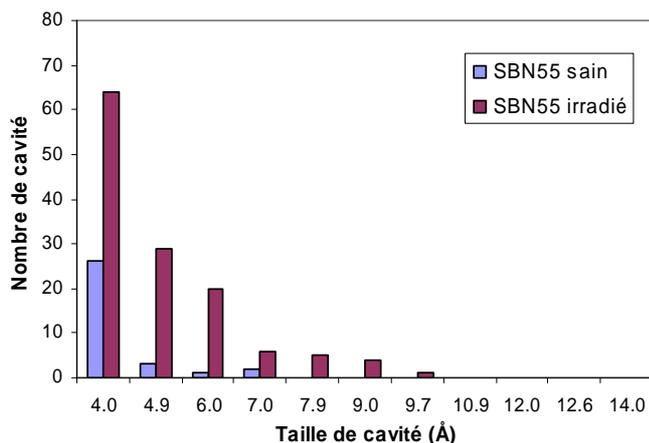


Figure V.34 : Comparaison de la vitesse d'évolution du nombre des liaisons (a) Si-O et (b) B-O des verres SBN55 sain et irradié

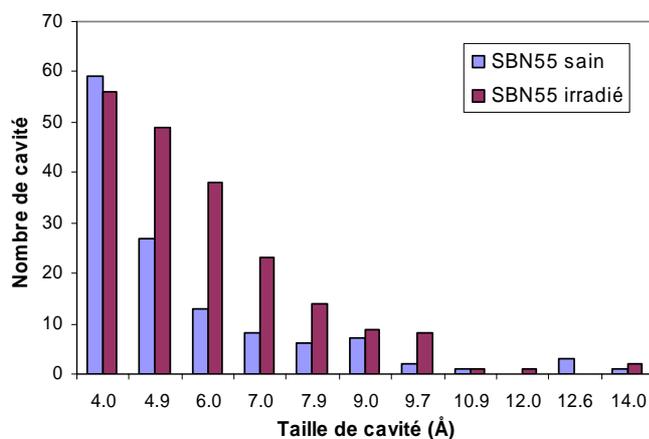
### 2.3.3 Comportement des cavités

#### 2.3.3.1 Évolution du nombre et de la taille des cavités

Dans la phase élastique, les cavités sont plus nombreuses dans le verre irradié (*Figure V.35a*). Un grand nombre de cavités présentent une taille inférieure à 7 Å. Dans la phase plastique, le nombre des cavités de petite taille (<7 Å) augmente fortement. Il apparaît des cavités de taille moyenne et peu de cavités de grande taille (>14 Å). Comme pour le verre SBN12, la nucléation des cavités de petite taille est prédominante dans le verre SBN55.



(a)



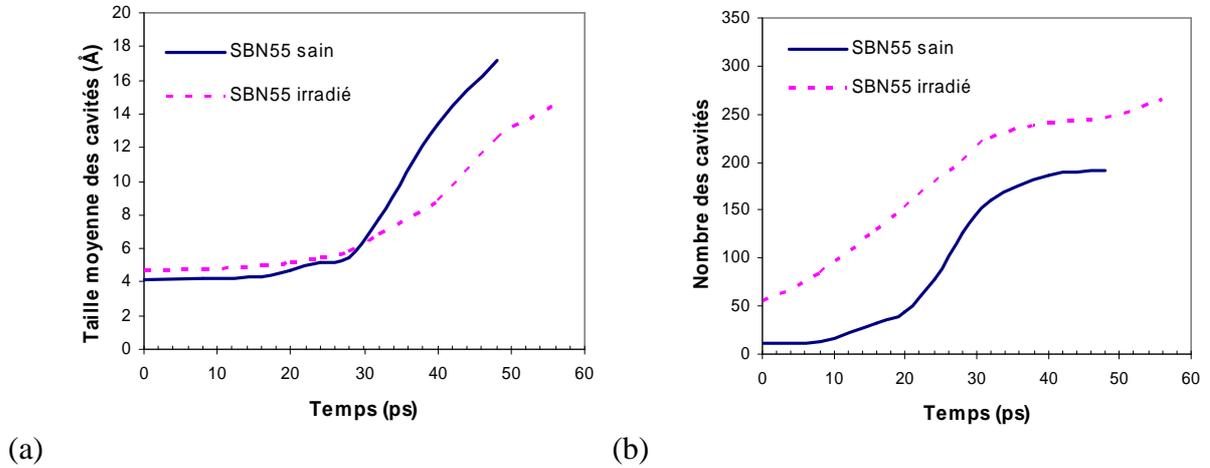
(b)

**Figure V.35 :** Distribution de la taille des cavités dans le verre SBN55 sain et irradié (a) dans la phase élastique (16 ps) (b) dans la phase plastique (28ps)

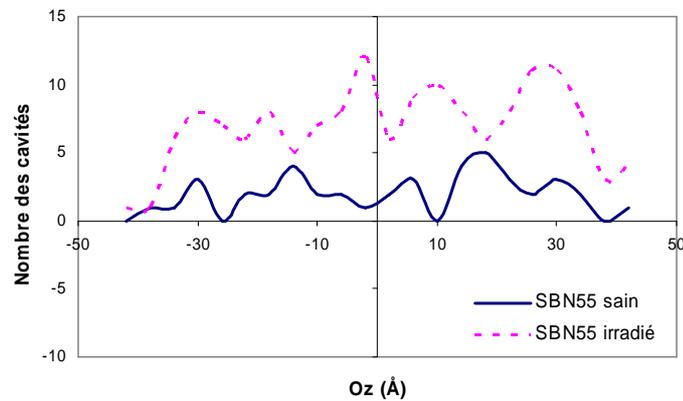
Durant la phase élastique (0-21ps pour le verre sain, 0-26ps pour le verre irradié), la taille moyenne des cavités des verres SBN55 sain et irradié évolue peu, tandis que le nombre des cavités augmente linéairement (*Figure V.36*). Cette phase permet donc la nucléation des cavités. La vitesse de nucléation est plus grande dans le verre irradié.

Durant la phase plastique, la taille moyenne des cavités commence à évoluer, ce qui traduit leur croissance. Pendant la coalescence, l'accroissement du nombre de cavités ralentit puis se stabilise lors de la décohésion.

Concernant la distribution du nombre des cavités selon l'axe Oz, comme pour le verre SBN12 et contrairement au verre CJ1, les cavités dans les verres SBN55 sain et irradié sont réparties de façon diffuse le long de l'axe Oz (*Figure V.37*).



*Figure V.36 : Évolution de la taille moyenne et du nombre total des cavités dans les verres SBN55 sain et irradié au cours de la fracturation*



*Figure V.37 : Distribution du nombre des cavités selon l'axe Oz dans les verres SBN55 sain et irradié à 20 ps (l'abscisse nulle correspond à la section centrale)*

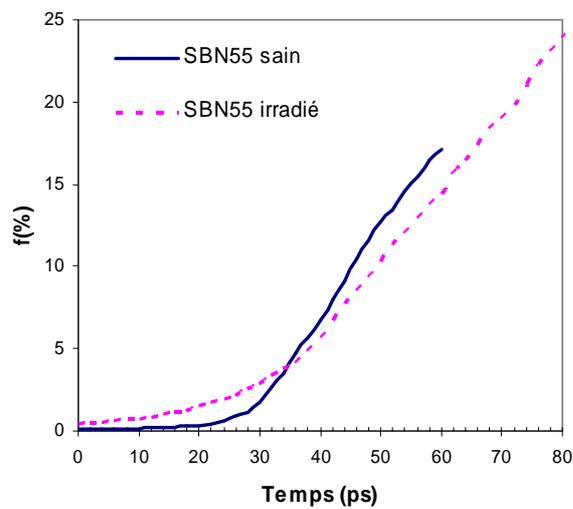
### 2.3.3.2 Évolution de la porosité

À l'état initial, la porosité du verre SBN55 est très faible (0.07% dans le verre sain et 0.4% dans le verre irradié). En raison de sa composition (davantage de sodium que dans les verres CJ1 et SBN12), le verre SBN55 est plus homogène, et sa porosité est plus faible que celle des autres verres (CJ1 :  $f = 0.4\%$  et SBN12 :  $f = 1.1\%$ ). D'autre part, suite au gonflement de 6% sous irradiation, l'augmentation de la porosité n'est que de 0.33%. La taille des cavités est inférieure respectivement à 5 Å et 7 Å dans les verres sain et irradié.

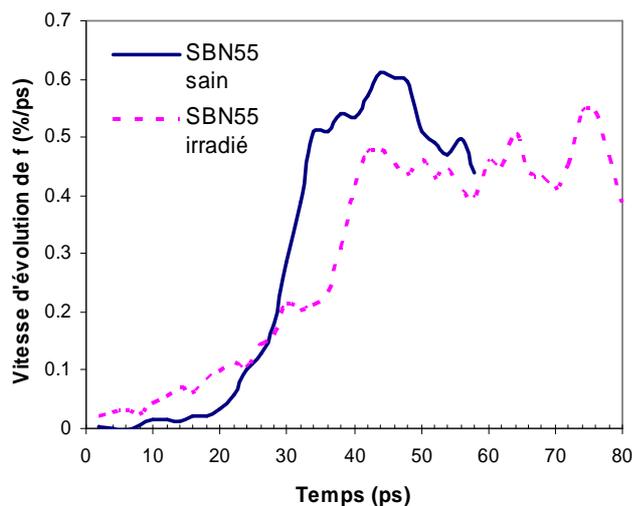
Sur la *Figure V.38*, on observe l'effet de l'irradiation dans le verre SBN55 : la nucléation des cavités est plus rapide, la croissance des cavités plus lente et la coalescence est retardée.

Comme pour le verre SBN12, la frontière entre la phase de coalescence et la phase de décohésion est floue sur les courbes d’évolution de la porosité. C’est pourquoi, nous avons utilisé les courbes de la vitesse d’évolution de la porosité (**Figure V.39**). Durant la phase de coalescence, la vitesse augmente jusqu’à sa valeur maximale correspondant au seuil de décohésion (47ps), puis diminue dans la phase de décohésion. Cette évolution n’est pas aussi nette dans le verre irradié. Il semble que la décohésion se passe de façon plus complexe conjointement à la coalescence.

Dans le verre irradié, une phase de stabilisation de la vitesse d’évolution est observée entre 30 et 35 ps. Cette phase, similaire dans les verres CJ1 et SBN12 irradiés, joue un rôle important dans le retard de la coalescence sous irradiation.



**Figure V.38 :** Évolution de la porosité des verres SBN55 sain et irradié

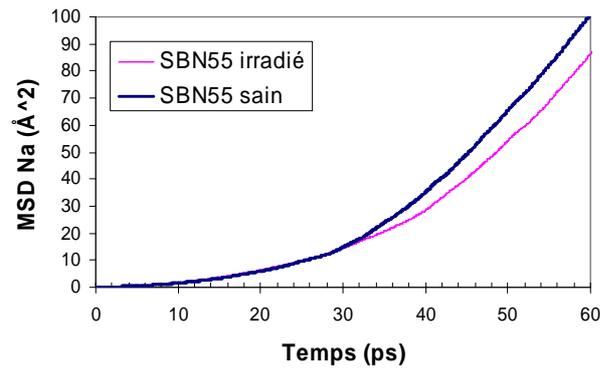


**Figure V.39 :** Vitesse d’évolution de la porosité des verres SBN55 sain et irradié

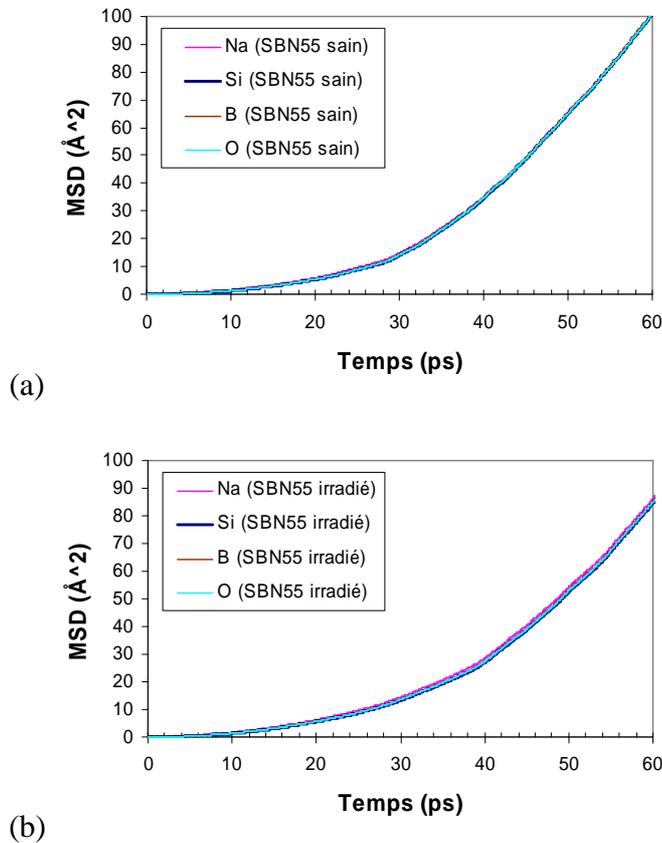
2.3.3.3 Diffusion des atomes de sodium

La **Figure V.40** représente l’évolution du déplacement carré moyen (MSD) des sodiums dans les verres sain et irradié. On n’observe aucune différence entre 0 à 30 picosecondes. Une différence apparaît dans la phase de coalescence. D’autre part, le déplacement des atomes de sodium est couplé à celui du réseau polymérisé comme le montre la figure **Figure V.41**.

Une telle coïncidence entre le déplacement des sodiums et des autres atomes n’apparaissait pas dans les verres CJ1 et SBN12. L’effet des clusters de sodiums jouent un rôle important dans ces types de verre, essentiellement dans le verre CJ1 irradié.



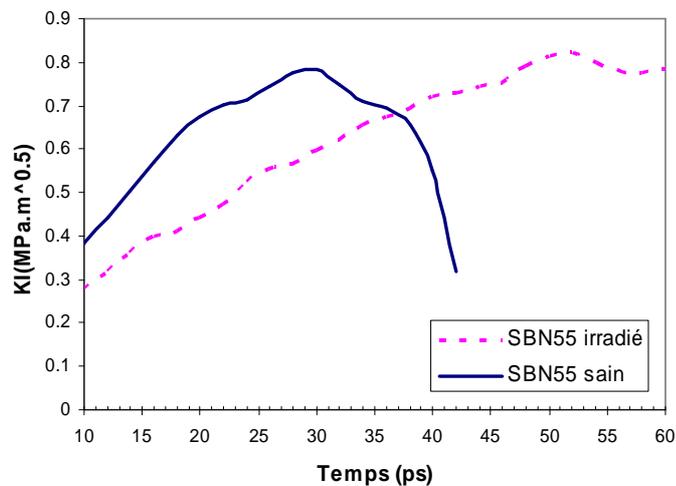
**Figure V.40 :** Déplacement carré moyen des sodiums dans les verres SBN55 sain et irradié



**Figure V.41 :** Déplacement carré moyen des atomes (a) dans le verre SBN55 sain et (b) SBN12 irradié

### 2.3.4 La ténacité

Le facteur d’intensité de contrainte du verre SBN55 calculé par la méthode  $G\theta$  est représenté sur la **Figure V.42**. On observe que la courbe des valeurs instantanées augmente et présente une petite fluctuation. Après avoir atteint sa valeur maximale, le facteur d’intensité de contrainte du verre SBN55 sain diminue brusquement, contrairement au verre irradié. Cela signifie que le verre SBN55 sain est plus fragile que le verre irradié. Sous irradiation, la ténacité du verre SBN55 augmente de 4 à 5% (**Tableau V.10**). L’augmentation de la ténacité du verre SBN55 sous irradiation est plus faible que dans le verre CJ1.



**Figure V.42 :** Comparaison du facteur d’intensité de contrainte (valeur moyenne temporelle) des verres SBN55 sain et irradié

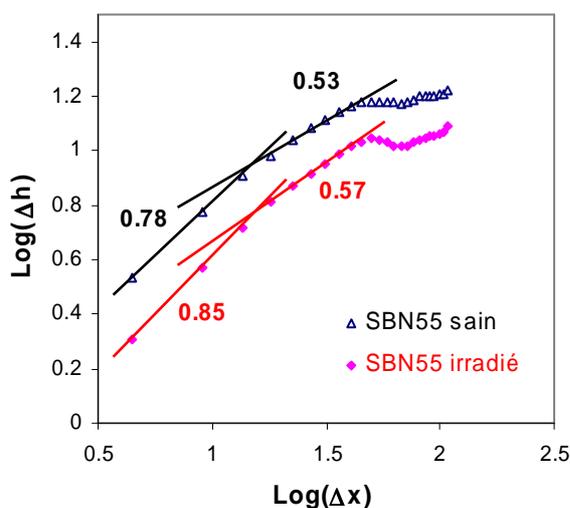
	SBN55 sain	SBN55 irradié	Évolution
Valeur instantanée	$K_{IC} = 0.81 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 0.84 \text{ MPa.m}^{1/2}$	4%
Valeur moyenne temporelle	$K_{IC} = 0.78 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 0.82 \text{ MPa.m}^{1/2}$	5%

**Tableau V.10 :** Comparaison de la ténacité des verres SBN55 sain et irradié

### 2.3.5 La rugosité

Sur la **Figure V.43**, deux régimes de rugosité ont été observés sur la surface de rupture du verre SBN55. Par comparaison avec le verre CJ1, la première valeur (0.78) est plus grande que pour le verre CJ1 (0.71), et la deuxième valeur est plus petite (SBN55 : 0.53, CJ1 : 0.61). Dans le verre SBN55 sain, les cavités sont réparties de façon plus diffuse que dans le verre CJ1 sain. Cette répartition influence la surface de rupture issue de la coalescence. Il est possible que l’évolution de la première valeur de la rugosité provienne de la distribution des cavités.

Sous irradiation, on observe une augmentation de la rugosité. Ce phénomène est similaire à ce qui a été observé dans le verre CJ1.



**Figure V.43 :** Comparaison de la rugosité de la surface de rupture des verres SBN55 sain et irradié ( $\Delta x$  et  $\Delta h$  en Å)

## 2.4 Discussion

### 2.4.1 Effet de la composition

À l'échelle atomistique, l'effet de la composition affecte le mécanisme du bris des liaisons. Si les réseaux boraté et silicaté sont séparés comme pour les verres SBN12 et SBN55, les liaisons B-O se brisent beaucoup plus que les liaisons Si-O. La rupture des liaisons se passe majoritairement dans les zones riches en bore. Au contraire, en cas de mélange des unités  $\text{SiO}_4$  et  $\text{BO}_4$  comme dans le verre CJ1, les ruptures des liaisons Si-O et B-O sont plus équilibrées.

Verre	Composition des verres (% molaire)			Pourcentage de $^{13}\text{B}$ (%)	E (GPa)	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$			
CJ1	67.73	18.04	14.23	30	74.05	0.83
SBN12	59.66	28.14	12.20	69	57.31	0.96
SBN55	55.30	14,71	29.99	39	50.26	0.81

**Tableau V.11 :** La composition et les propriétés des verres simulés

Concernant la diffusion des atomes de sodium, l'effet de la mobilité des Na modificateurs a été observé dans les verres CJ1 et SBN12, mais le cas du verre SBN55 est différent. A. Tilocca [13] en utilisant la méthode ab initio Car-Parrinello, a trouvé que la diffusivité des Na dépend de leur coordinence. Si la coordinence d'un Na est trop grande, il ne diffuse pas facilement. Le verre SBN55 possède une grande teneur en sodium modificateurs. Il est

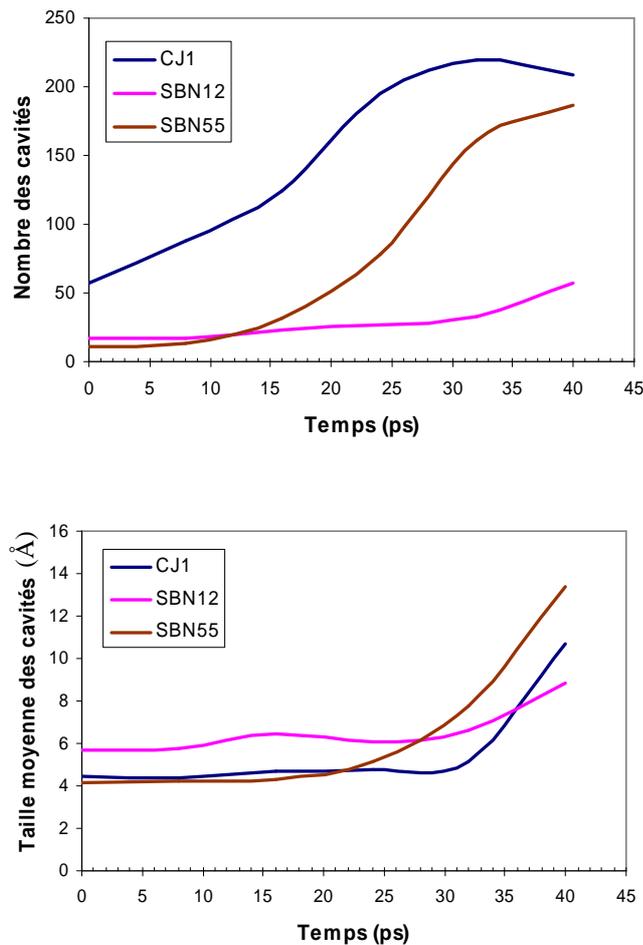
possible qu’une coordinence plus grande des Na modificateurs soit à l’origine d’une réduction de leur mobilité.

Concernant le comportement des cavités, la nucléation des cavités se déroule par deux processus : élargissement des anneaux par le bris des liaisons et déformation des clusters de Na modificateurs. Donc, la nucléation dépend du nombre des liaisons brisées et de la concentration en Na modificateurs. Dans le **Tableau V.12**, plus les modificateurs sont nombreux, plus le nombre de liaisons brisées est faible et plus la ténacité est faible. La présence des Na modificateurs permet la nucléation et la croissance des cavités en remplacement des liaisons brisées et réduit ainsi l’énergie nécessaire à la rupture du verre. La teneur en atomes de sodium modificateurs joue un rôle important pour limiter le bris des liaisons entre les formateurs et l’oxygène.

D’autre part, on trouve une corrélation entre la concentration en Na modificateurs, le nombre maximal de liaisons brisées et la vitesse d’évolution (la nucléation et la croissance) des cavités. Définissons la vitesse de nucléation  $V_N$  et de croissance  $V_C$  des cavités à partir de 16 ps et jusqu’à la phase de coalescence (zone de fort bris des liaisons) par :

$$V_N = \Delta N_{cavité} / \Delta t ; V_C = \Delta T_{cavité} / \Delta t$$

Où  $N_{cavité}$  et  $T_{cavité}$  sont respectivement le nombre et la taille moyenne des cavités.



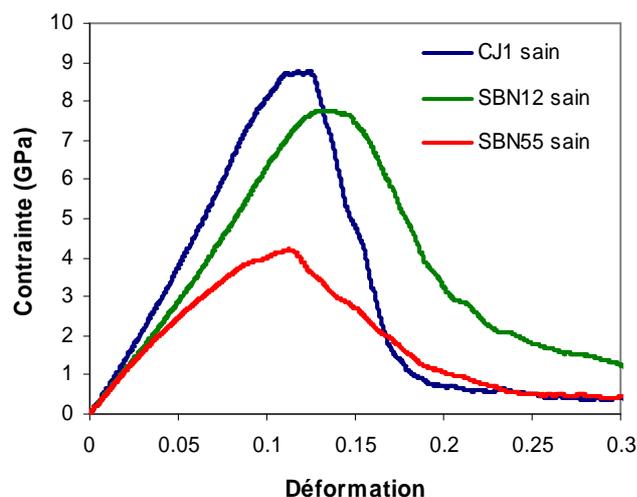
**Figure V.44 :** Évolution du nombre et de la taille moyenne des cavités dans les verres

	Nombre maximal des liaisons (Si, B-O) brisées	Nombre de Na modificateur	Vitesse de nucléation des cavités	Vitesse de croissance des cavités	Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )
CJ1	904	806	5.2	0.25	0.83
SBN12	964	606	1.4	0.1	0.96
SBN55	263	12732	9.6	0.38	0.81

**Tableau V.12** : Corrélation entre évolution atomistique, comportement des cavités et ténacité

Lorsque les réseaux boraté et silicaté sont imbriqués comme dans le verre CJ1, la rupture des liaisons est équilibrée autour des Si et des B. C'est pourquoi les cavités se concentrent davantage autour de la section centrale pour permettre une rupture plus fragile du verre. Dans les verres SBN12 et SBN55, les espèces mobiles ou déformables (clusters de Na modificateurs, BO<sub>3</sub>) sont plus nombreuses. La répartition des cavités est plus diffuse car la formation des cavités est privilégiée autour de ces entités. Les verres deviennent plus ductiles.

Sur la courbe contrainte-déformation, la plasticité du verre est caractérisée par la longueur du plateau plastique. Le verre SBN12 est plus plastique que le verre CJ1 tandis que le verre SBN55 est aussi plastique que le verre CJ1. Il semble que la plasticité dépende du nombre de bore tri-coordonné (**Tableau V.13**). Puisque les contraintes topologiques autour des bores tricoordonnés sont moins nombreuses, les groupements BO<sub>3</sub> se déforment plus facilement que les espèces tétraédriques (SiO<sub>4</sub>, BO<sub>4</sub>). C'est une origine importante de la plasticité des verres borosilicatés. D'autre part, la conversion de bore tétra-coordonnés en bore tri-coordonnés aide à transformer des atomes de sodium compensateurs en modificateurs. L'énergie d'activation pour la diffusion des Na modificateurs est inférieure à celle des Na compensateurs, c'est pourquoi les modificateurs diffusent plus rapidement. La diffusion des atomes de sodium est donc un phénomène qui affecte également la plasticité, comme cela a déjà été souligné lors de la discussion sur les cavités.



**Figure V.45** : Courbe contrainte-déformation des verres CJ1, SBN12, SBN55

	SBN12	SBN55	CJ1
Nombre de <sup>13</sup> B	9260	3520	3354
Durée de la phase plastique	14ps	10ps	10ps

**Tableau V.13** : Corrélation entre le nombre de <sup>13</sup>B et la plasticité

Pour les matériaux fragiles, la ténacité est corrélée au module d’Young car l’énergie dissipée au cours de la rupture est purement élastique. Ici, on n’observe pas de corrélation entre ténacité et module d’Young (**Tableau V.11**).

L’énergie au cours de la fracturation des verres borosilicatés est dissipée par deux processus : l’énergie consommée par le bris des liaisons et la dissipation plastique autour des cavités. La plasticité autour des cavités joue un rôle important pour limiter leur croissance. Ainsi la ténacité est corrélée avec le nombre des liaisons brisées et la vitesse de croissance des cavités. Sur le **Tableau V.12**, la ténacité la plus faible (SBN55) correspond au nombre de liaisons brisées le plus faible et à une vitesse de croissance des cavités la plus grande. Les clusters d’atomes de sodium sont nombreux dans le verre SBN55. Donc malgré une plasticité identique des verres SBN55 et CJ1, la croissance des cavités se passe plus rapidement dans le verre SBN55.

Le cas contraire est observé pour le verre SBN12. La forte teneur en atomes de bore tri-coordonnés et la faible concentration en Na modificateurs sont deux causes importantes de la réduction de la vitesse de croissance des cavités. C’est pourquoi la ténacité du verre SBN12 est la plus grande.

#### 2.4.2 Effet de l’irradiation

Concernant l’effet de l’irradiation, la diminution du module d’Young a été observée sur les trois types de verre. Cette diminution s’accompagne d’un gonflement et d’une dépolymérisation du réseau vitreux. Dans le **Tableau V.14**, on trouve une corrélation entre le gonflement, l’augmentation du pourcentage d’atomes de bore tri-coordonnés et la diminution du module d’Young. Le module d’Young du verre, comme pour les autres matériaux, dépend de la porosité [14, 15, 16]. Lorsque le matériau devient plus poreux, le module d’Young décroît systématiquement. D’autre part, la dépolymérisation du réseau induit une réduction du nombre des liaisons formateur - oxygène. Ces liaisons assurent la cohésion du réseau vitreux. Leur diminution est directement liée à l’évolution du module d’Young.

Type de verre	Gonflement (%)	Augmentation de la porosité initiale (%)	Augmentation du pourcentage de <sup>13</sup> B (%)	Diminution du module d’Young (%)
CJ1	7	2.1	10	30
SBN12	2.4	1.1	3	12
SBN55	6	0.3	11	33

**Tableau V.14** : Corrélation entre le gonflement, l'augmentation du pourcentage de  $^{13}\text{B}$  et la diminution du module d'Young

Dans le verre CJ1, l'augmentation de la plasticité aide à limiter le bris des liaisons. Cette augmentation de la plasticité après irradiation provient de la croissance de la concentration en bore tri-coordonnés. La conversion d'atomes de bore tétra-coordonnés en atomes de bore tri-coordonnés libère des atomes de sodium qui se rassemblent dans les clusters enrichis en modificateurs. Ceux-ci se déforment facilement sous la contrainte pour générer des pores. C'est pourquoi le nombre des cavités est élevé dans le verre irradié. L'écoulement plastique autour des cavités limite leur croissance dans le verre irradié, ce qui explique une coalescence plus lente et un retard de la décohésion. Une augmentation de la ténacité sous irradiation en découle. D'autre part, les pores repartis de façon plus diffuse dans le verre irradié sont à l'origine de l'augmentation de la rugosité.

Dans le verre SBN12, la croissance du pourcentage de  $^{13}\text{B}$  et la libération des atomes de sodium sous irradiation est marginale (l'augmentation du pourcentage de  $^{13}\text{B}$  n'est que de 3%). Le changement structural sous irradiation est faible, c'est pourquoi la plasticité évolue peu entre les verres sain et irradié. En absence d'évolution de la plasticité sous irradiation, la modification du module élastique induit une décroissance de la ténacité.

Dans le verre SBN55, la forte teneur en atomes de sodium modificateur permet de former des zones enrichies en sodium. Le nuage des Na influence le bris des liaisons et brouille les différentes phases menant à la décohésion. Comme pour le verre CJ1, l'augmentation du pourcentage de  $^{13}\text{B}$  (11%) après irradiation conduit à retarder la coalescence et la décohésion. C'est pourquoi, on observe une légère augmentation de la ténacité.

### 2.4.3 La rugosité

Sur les courbes de rugosité, il existe toujours deux régimes auto-affines : une grande valeur à petite échelle, et une valeur plus petite à plus grande échelle. Il semble que l'évolution de la rugosité soit corrélée à celle de la plasticité.

En analysant la courbe contrainte-déformation, nous observons que le plateau plastique pur correspond à la phase de croissance des cavités. Dans le **Tableau V.15**, il apparaît que plus la phase est longue, plus la rugosité à grande échelle est grande. Dans les verres CJ1 et SBN55 irradié, l'augmentation de cette rugosité correspond bien à l'élargissement du plateau plastique. Dans le verre SBN12, la durée du plateau change peu sous irradiation, c'est pourquoi elle n'affecte pas la valeur de la rugosité à grande échelle. En comparaison avec la **Figure V.44**, on observe que la rugosité à grande échelle dépend de la taille moyenne des cavités. La surface des cavités est moins rugueuse si leur taille moyenne est plus grande.

L'évolution de la rugosité à petite échelle est corrélée à la durée de la phase de coalescence. Cette dernière est influencée par la répartition des cavités. Si les cavités sont réparties de façon plus diffuse, une surface de rupture plus rugueuse se forme. C'est la raison pour laquelle la rugosité augmente avec la durée de la phase de coalescence.

Au vu des corrélations entre la durée des phases et la rugosité, il est logique d'en déduire que la rugosité à petite échelle correspond à la région inter-cavités, et la rugosité à grande échelle correspond à la région intra-cavités.

Verre	Durée de la phase plastique	Rugosité à grande échelle	Durée de la phase de coalescence	Rugosité à petite échelle
<b>CJ1 sain</b>	<b>10ps</b>	<b>0.61</b>	<b>8ps</b>	<b>0.71</b>
CJ1 irradié	13ps	0.64	12ps	0.75
<b>SBN12 sain</b>	<b>14ps</b>	<b>0.68</b>	<b>19ps</b>	<b>0.83</b>
SBN12 irradié	15ps	0.68	15ps	0.80
<b>SBN55 sain</b>	<b>10ps</b>	<b>0.53</b>	<b>15ps</b>	<b>0.78</b>
SBN55 irradié	15ps	0.57	21ps	0.85

*Tableau V.15 : Corrélation entre la durée des phases de la courbe contrainte-déformation et la rugosité*

### 3 Fracturation de grands systèmes

Afin de tester l'effet de taille, nous avons fracturé des échantillons plus grands du verre CJ1. Tout d'abord, des structures d'un million d'atomes sont équilibrées à 5000K. Ensuite, elles sont trempées progressivement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de  $2 \times 10^{13}$  K/s et relaxées à pression nulle. En raison de temps de calcul très longs, nous ne pouvons pas tremper à la même vitesse que pour l'échantillon de 100 000 atomes ( $5 \times 10^{12}$  K/s). C'est pourquoi, on observe une petite différence sur la coordinence du bore entre les échantillons de 100 000 et 1 000 000 d'atomes (verre sain : 3.70 et 3.66 ; verre irradié : 3.60 et 3.59).

La structure du verre relaxée à faible température (5K) est utilisée pour la fracturation. Après la découpe d'une encoche, ces échantillons contiennent 996 000 atomes. Les dimensions sont listées dans le tableau ci-dessous.

Type de verre	Vitesse de déformation ( $\text{fs}^{-1}$ )	Dimensions (Å)			Coordinence de Bore
		$L_X$	$L_Y$	$L_Z$	
CJ1 sain	$4 \times 10^{-6}$	537.5	107.5	215.0	3.66
CJ1 irradié	$4 \times 10^{-6}$	545.2	109.0	218.1	3.59

*Tableau V.16 : Paramètres des grands échantillons des verres CJ1 sain et irradié*

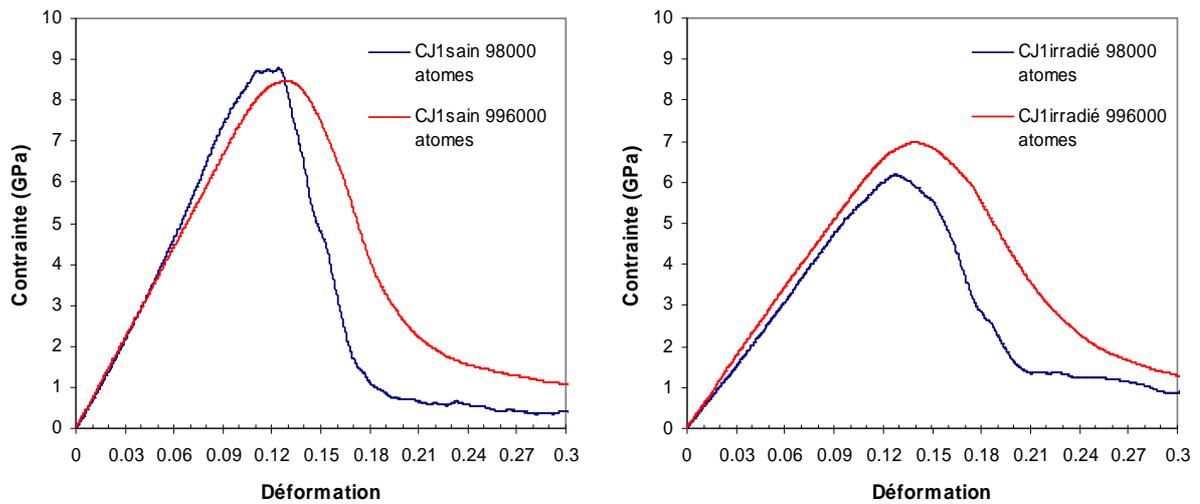
### 3.1 Comportement mécanique

Sur la courbe contrainte-déformation (*Figure V.46*), on observe une différence des phases élastiques entre le système de 98 000 et de 996 000 atomes. Cette différence provient des écarts de densité et de coordinence du bore entre les systèmes. Dans le verre CJ1 sain, le grand système se caractérise par une densité et une coordinence du bore plus faible, c’est pourquoi son module d’Young (73.6 GPa) est légèrement inférieur à celui du petit système (74.05 GPa). Au contraire, la densité plus grande du système de 996 000 atomes irradié explique que son module d’Young soit plus grand que celui du petit système. L’évolution de la phase élastique vient plutôt d’un effet de densité que d’un effet de taille.

L’effet de taille affecte la phase plastique et la coalescence. La durée de ces phases s’allonge dans le grand système (*Tableau V.17*). Ce dernier est plus plastique. On retrouve ce phénomène dans les deux cas (sain et irradié). La ruine du grand système est plus lente que celle du petit système, ce qui se traduit par un retard du seuil de décohesion.

	98 000 atomes	996 000 atomes
Densité		
- CJ1 sain	2.49 g/cm <sup>3</sup>	2.46 g/cm <sup>3</sup>
- CJ1 irradié	2.31 g/cm <sup>3</sup>	2.36 g/cm <sup>3</sup>
Limite élastique		
- CJ1 sain	R <sub>e</sub> = 7.87 GPa	R <sub>e</sub> = 7.68 GPa
- CJ1 irradié	R <sub>e</sub> = 5.49 GPa	R <sub>e</sub> = 6.06 GPa
Module d’Young		
- CJ1 sain	E = 74.05 GPa	E = 73.67 GPa
- CJ1 irradié	E = 51.63 GPa	E = 57.78 GPa
Plateau plastique		
- CJ1 sain	ε = 9.6-13.6% (Δε=4%)	ε = 10.4-15.6% (Δε=5.2%)
- CJ1 irradié	ε = 10.8-16% (Δε=5.2%)	ε = 10.8-16.8% (Δε=6%)
Phase de coalescence		
- CJ1 sain	ε = 13.6-16.8% (Δε=3.2%)	ε = 15.6-20% (Δε=4.4%)
- CJ1 irradié	ε = 16-20.8% (Δε=4.8%)	ε = 16.8-24.4% (Δε=7.6%)
Seuil de décohesion		
- CJ1 sain	ε = 16.8%	ε = 20%
- CJ1 irradié	ε = 20.8%	ε = 24.4%

*Tableau V.17 : Effet de taille sur le comportement mécanique des verres CJ1 sain et irradié*

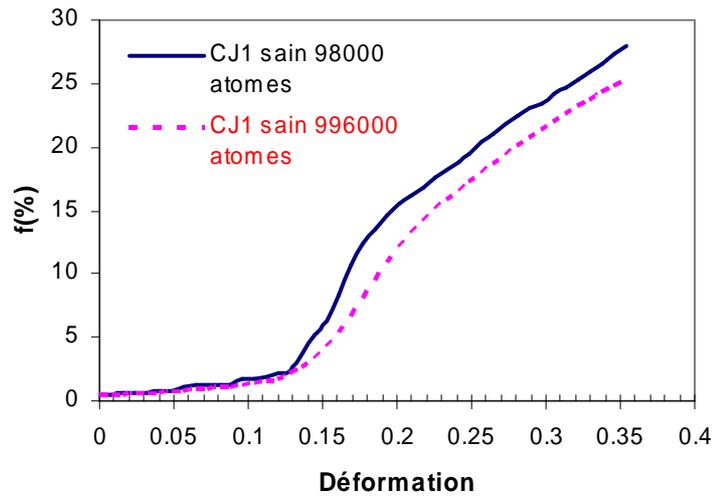


*Figure V.46 : Effet de taille sur la courbe de contrainte-déformation du verre CJ1*

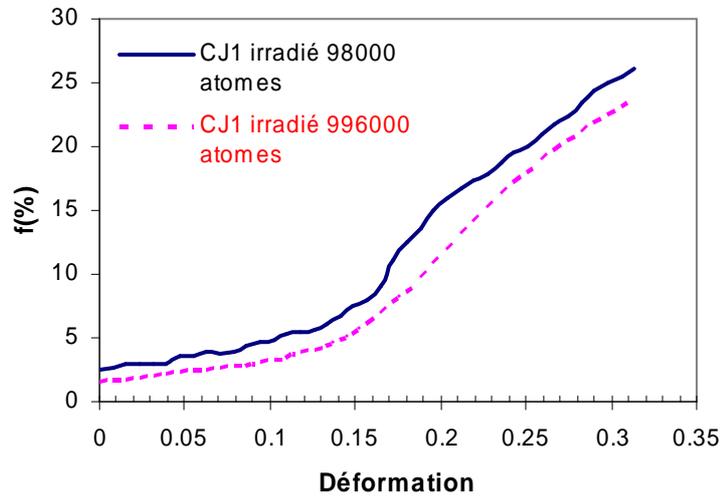
### 3.2 Évolution de la porosité

Dans le verre CJ1 sain, la porosité initiale vaut 0.4% pour le petit système et 0.45% pour le grand système. La différence est donc faible. Sur la courbe d'évolution de la porosité (*Figure V.47a*), on observe un comportement similaire dans la phase de nucléation des cavités. On ne constate pas d'effet de taille marqué sur la nucléation des cavités. Dans la phase de croissance et de coalescence des cavités, la vitesse d'évolution de la porosité est plus faible dans le grand système en cohérence avec l'élargissement de la phase plastique et de la phase de coalescence sur la courbe contrainte-déformation. Après la première décohésion, la porosité évolue avec une vitesse constante.

Dans les verres irradiés, la porosité initiale vaut respectivement 2.54% (petit système) et 1.57% (grand système). Cette différence est liée à celle de la densité. Aucune différence majeure n'est observée sur la vitesse d'évolution de la porosité dans la phase de nucléation (*Figure V.47b*). On trouve un effet similaire aux verres sains sur la phase de croissance et de coalescence des cavités.



(a)

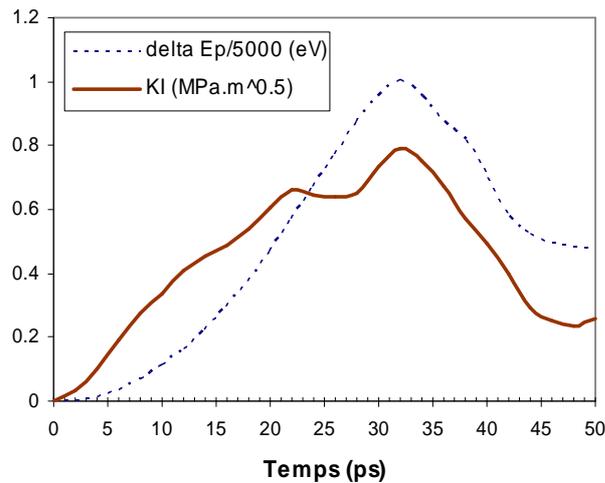


(b)

**Figure V.47 :** Effet de taille sur l'évolution de la porosité des verres CJ1 (a) sain et (b) irradié

### 3.3 La ténacité

En raison du nombre d'atomes trop grand du système de 996 000 atomes, nous avons rencontré une difficulté liée au temps de calcul des contraintes sur chaque atome dans la boîte de simulation au cours de la fracturation. Ici, nous proposons, pour calculer la ténacité du grand système, une démarche basée sur la corrélation entre l'énergie potentielle et le facteur d'intensité de contrainte. Lorsque l'énergie potentielle atteint sa valeur maximale, le facteur d'intensité de contrainte est égal à la ténacité [17]. Nous avons vérifié cette corrélation dans le système de 98 000 atomes. Sur la **Figure V.48**, on trouve que la valeur maximale de l'énergie potentielle coïncide avec le maximum du facteur d'intensité de contrainte ( $\Delta E_p(t)$  = énergie potentielle à l'instant t – énergie potentielle initiale).



**Figure V.48 :** Corrélation entre l’évolution de l’énergie potentielle et du facteur d’intensité de contrainte (valeur moyenne temporelle). L’énergie potentielle est divisée par 5000 pour une question d’échelle.

Avec le grand système, on va déterminer l’instant où l’énergie potentielle est maximale. Pour le verre CJ1 sain, cet instant est atteint après 36 ps. Sur la configuration atomique à 36 ps, nous allons donc déterminer la ténacité. La **Figure V.49** représente l’évolution du facteur d’intensité de contrainte en fonction de la hauteur de la couronne (la largeur est fixée à 330 Å). Le facteur d’intensité de contrainte diminue puis se stabilise dans la région la plus éloignée à une valeur autour de 0.93-0.96 MPa.m<sup>1/2</sup>. Comme le palier de stabilisation est assez court, nous avons ajusté une fonction pour modéliser l’évolution du facteur d’intensité de contrainte :

$$K_I = A.(1/H) + B$$

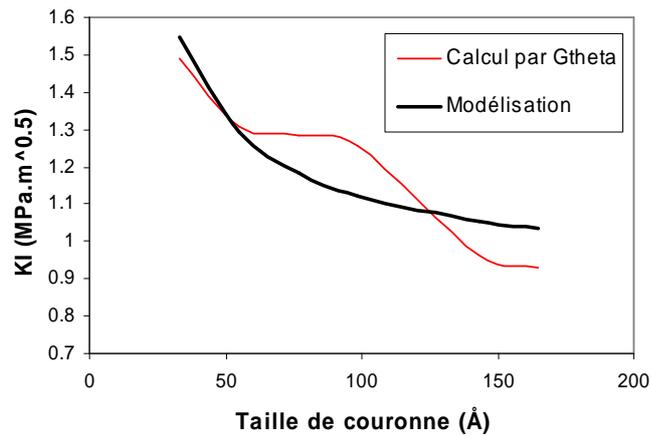
Où H est la hauteur de la couronne, A et B sont les paramètres de la fonction.

En utilisant cette fonction pour reproduire l’évolution du facteur d’intensité de contrainte, nous pouvons extrapoler sa valeur à longue distance. Pour H = 1000 et 2000 Å, la valeur de K<sub>I</sub> vaut 0.93 et 0.92 MPa.m<sup>1/2</sup> respectivement.

Rappelons que la ténacité du petit système valait 0.83 MPa.m<sup>1/2</sup>. L’effet de taille sur la ténacité reste donc faible.

	Zone de calcul	Ténacité
98 000 atomes	Couronne la plus éloignée	0.83 MPa.m <sup>1/2</sup>
996 000 atomes	Couronne la plus éloignée	0.93 MPa.m <sup>1/2</sup>
	Modélisation	0.92-0.93 MPa.m <sup>1/2</sup>

**Tableau V.18 :** Effet de taille sur la ténacité du verre CJ1 sain



**Figure V.49 :** Évolution du facteur d’intensité de contrainte du verre CJ1 en fonction de la taille de la couronne à 36 ps

### 3.4 La rugosité

Sur la courbe de rugosité du grand système (voir la **Figure V.50**), on observe deux régimes de rugosité. Dans le petit système, la partie correspondant à la première valeur est très courte, mais dans le grand système, on observe clairement cette partie. Une légère augmentation de la rugosité est observée pour le grand système. L’origine de cette augmentation provient soit de sa plasticité plus grande, soit d’un effet statistique (pour le petit système, le nombre des points sur la courbe de rugosité était assez faible). D’autre part, l’effet de l’irradiation sur la rugosité est confirmé. La rugosité augmente sous irradiation.

	1 <sup>ère</sup> valeur	2 <sup>ème</sup> valeur
CJ1 sain 98000 atomes	0.71	0.61
CJ1 sain 996000 atomes	0.74	0.65
CJ1 irradié 98000 atomes	0.75	0.64
CJ1 irradié 996000 atomes	0.77	0.67

**Tableau V.19 :** Effet de taille sur la rugosité des verres CJ1 sain et irradié

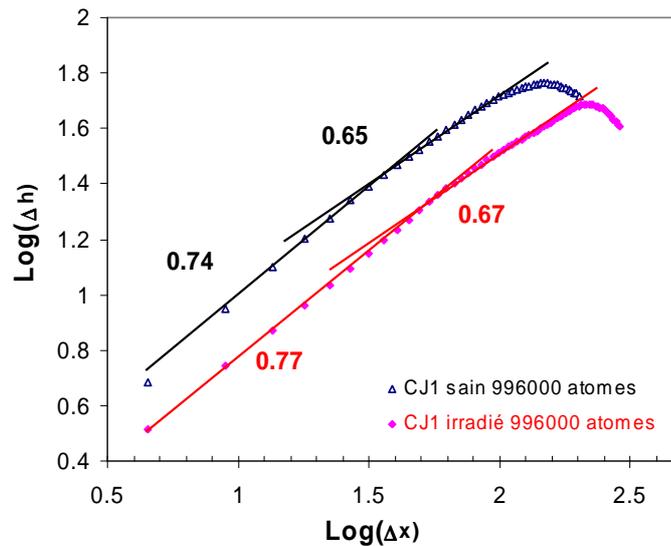


Figure V.50 : Rugosité des grands systèmes sain et irradié ( $\Delta x$  et  $\Delta h$  en Å)(verre CJ1)

## 4 Comparaison à l’expérience

### 4.1 La ténacité

Afin de valider les résultats des simulations, la ténacité des verres CJ1 sain et irradié a été mesurée par R. Caraballo et M. Gennisson (LMPA, CEA Marcoule). Ce verre est irradié par la réaction de capture des neutrons thermiques sur les atomes de  $^{10}\text{B}$  (voir l’annexe). L’énergie nucléaire déposée sur ce verre est équivalente à celle d’un verre dopé au curium avec le dose  $6.11 \times 10^{19}$   $\alpha/\text{g}$ . En utilisant l’indentation Vickers, la ténacité est déterminée à l’aide de la formule [18] :

$$K_{\text{IC}} = 0,057 H \sqrt{a_1} \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \left( \frac{c}{a_1} \right)^{-3/2}$$

Où  $a_1$  est la demie longueur diagonale de l’empreinte d’indentation,  $E$  le module d’Young,  $H$  la dureté et  $c$  la longueur moyenne des fissures. La démarche expérimentale sera présentée dans l’annexe.

Pour le verre CJ1 sain, la ténacité vaut  $0.76 \pm 0.06 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . L’écart avec le résultat de la simulation ( $0.83\text{-}0.93 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) est acceptable (10-22%). Cet écart provient de la différence des vitesses de déformation. La vitesse de déformation, en simulation, est plus grande que la vitesse expérimentale pour des raisons de temps de calcul.

D’autres explications peuvent être avancées pour expliquer la différence entre la simulation et l’expérience, notamment les différences des structures atomiques, et les effets des champs de force empiriques.

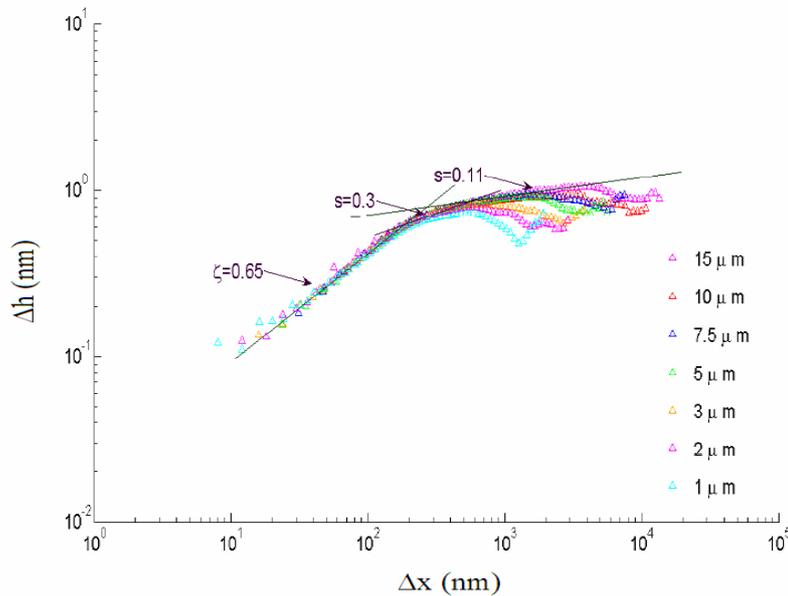
D’autre part, la ténacité du verre CJ1 irradié vaut  $0.88 \pm 0.06 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . L’augmentation de 16% sous irradiation confirme le résultat simulé (27-32%). À noter que l’on ne peut pas comparer exactement la simulation et l’expérience car on ne connaît ni le gonflement ni les modifications structurales (coordinence du bore) du verre irradié réel.

## 4.2 La rugosité

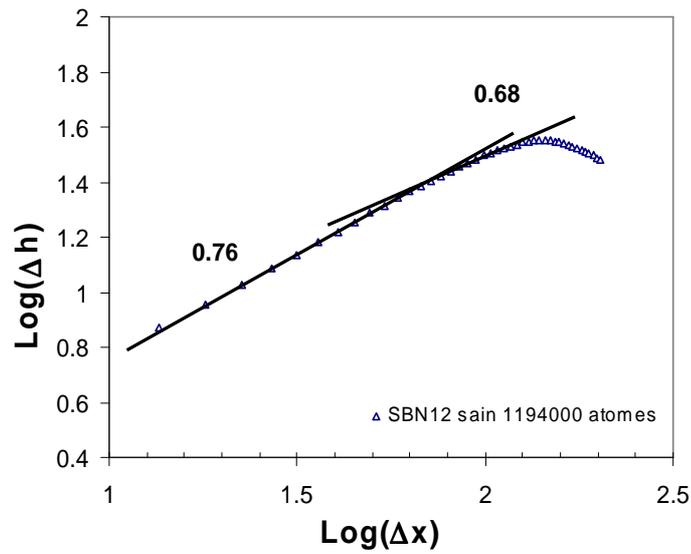
La surface de rupture des verres CJ1 et SBN12 sain a été étudiée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). Cette expérience (voir la démarche dans la partie annexe) a été réalisée par C. Rountree et T. Taurines (SPCSI, CEA Saclay).

Sur la surface de rupture du verre CJ1, on trouve une rugosité de 0.65 suivant la direction de propagation de la fissure (voir la **Figure V.51**). Cette valeur est proche de la valeur universelle (0.6) [19]. Dans la simulation, nous avons déterminé une rugosité de 0.65 à plus grande échelle (4.5-8 nm) sur l’échantillon de 996 000 atomes pour le verre CJ1. L’écart entre les valeurs simulée et expérimentale est donc faible. D’autre part, la rugosité de 0.75 à plus petite échelle (< 4 nm) obtenue en simulation n’a pas été détectée par AFM car l’analyse à cette échelle est impossible par cette technique.

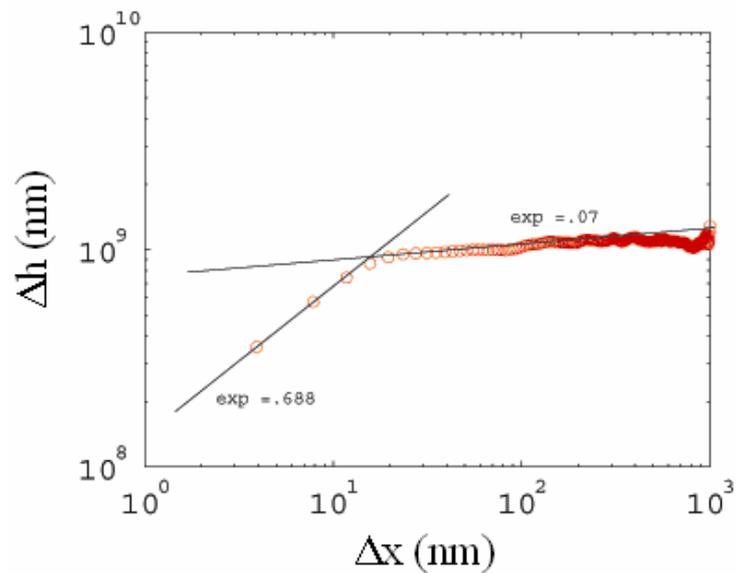
Un échantillon de 1 194 000 atomes du verre SBN12 ( $L_X \times L_Y \times L_Z = 494.4 \times 148.3 \times 197.8 \text{ \AA}$  ;  $C_B=3.40$ ) a été fracturé pour déterminer la rugosité de la surface de rupture. Cette valeur vaut 0.68 à grande échelle (6-9 nm) (**Figure V.52a**). Elle reproduit bien la valeur expérimentale 0.688 (**Figure V.52b**). Cette valeur s’éloigne de la valeur universelle de 0.6. D’autre part, une valeur de 0.76 a été mesurée à petite échelle (< 6 nm) en simulation.



**Figure V.51** : Rugosité expérimentale du verre CJ1



a) Rugosité du verre SBN12 simulé ( $\Delta x$  et  $\Delta h$  en Å)



(b) Rugosité expérimentale

Figure V.52 : La rugosité du verre SBN12

## 5 Modèle d'endommagement des verres à l'échelle nanométrique

À l'échelle nanométrique, la rupture du verre passe par la nucléation, la croissance et la coalescence des cavités. Ce comportement caractérise un matériau ductile. Dans ce paragraphe, nous avons essayé de développer un modèle qui permette de modéliser

l'endommagement du verre à l'échelle nanométrique. Ce modèle est basé sur le modèle de Gurson-Needleman-Tvergaard (GNT). Dans ce dernier, l'endommagement du matériau est couplé à l'écoulement plastique au cours de la fracturation. C'est pourquoi seules sont considérées la nucléation et la croissance des cavités dans la phase plasticité-coalescence de la courbe contrainte-déformation.

### 5.1 Application du modèle GNT classique au cas du verre

Tout d'abord, nous avons appliqué le modèle GNT classique. L'équation d'écoulement plastique s'écrit [20, 21] :

$$\Psi(\sigma) = \frac{\sigma_{eq}^2}{\sigma_o^2} + 2f^* \cdot q_1 \cdot ch \left( \frac{3}{2} q_2 \frac{\sigma_m}{\sigma_o} \right) - (1 + (q_1 f^*)^2) = 0$$

$$f^* = \begin{cases} f & , f \leq f_c \\ f_c + K(f - f_c) & , f > f_c \end{cases}$$

Le paramètre  $K = \frac{f_U^* - f_c}{f_F - f_c}$  avec  $f_c$  la fraction volumique poreuse critique à partir de laquelle

la coalescence entre cavités commence à apparaître dans le matériau.  $f_F$  est la fraction volumique poreuse au moment de la rupture totale.  $f_U^*$  est la valeur de  $f^*$  quand la fraction  $f$  est égale à  $f_F$ .

L'état d'endommagement est décrit par le taux d'évolution de la fraction volumique. Ce taux est décomposé en 2 parties : une partie provenant des processus de nucléation des cavités et une partie provenant de la croissance des cavités.

$$\frac{df}{dt} = \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{nucléation}} + \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{croissance}}$$

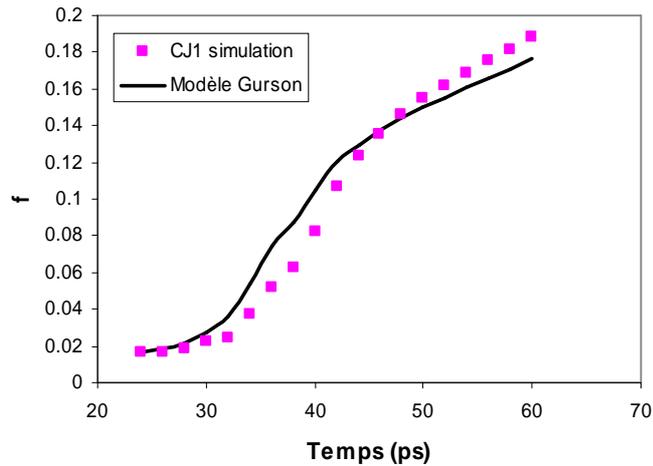
$$df_{\text{nucléation}} = Ad\varepsilon_{eq}^P ; \quad df_{\text{croissance}} = (1-f)d(\text{tr}\varepsilon^P)$$

La déformation plastique est calculée à l'aide de la formule :

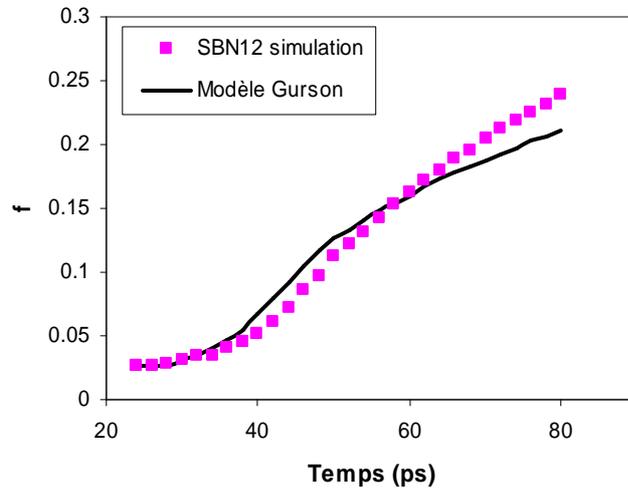
$$\varepsilon^P = \varepsilon - \varepsilon^e = \varepsilon - \frac{\sigma}{E}$$

Dans le modèle classique, le module élastique ne dépend pas du facteur d'endommagement.

Nous avons essayé d'utiliser le modèle GNT pour modéliser l'évolution de la porosité dans les verres (**Figure V.53**), mais il reste des écarts importants entre les valeurs simulées et le modèle, notamment dans la phase de décohésion. C'est pourquoi, une modification du modèle GNT classique est proposée dans le paragraphe suivant.



(a)



(b)

**Figure V.53 :** Modélisation de l’évolution de la porosité par le modèle GNT classique (a) verre CJ1 (b) verre SBN12 et comparaison à la simulation

## 5.2 Ajustement du modèle au cas du verre

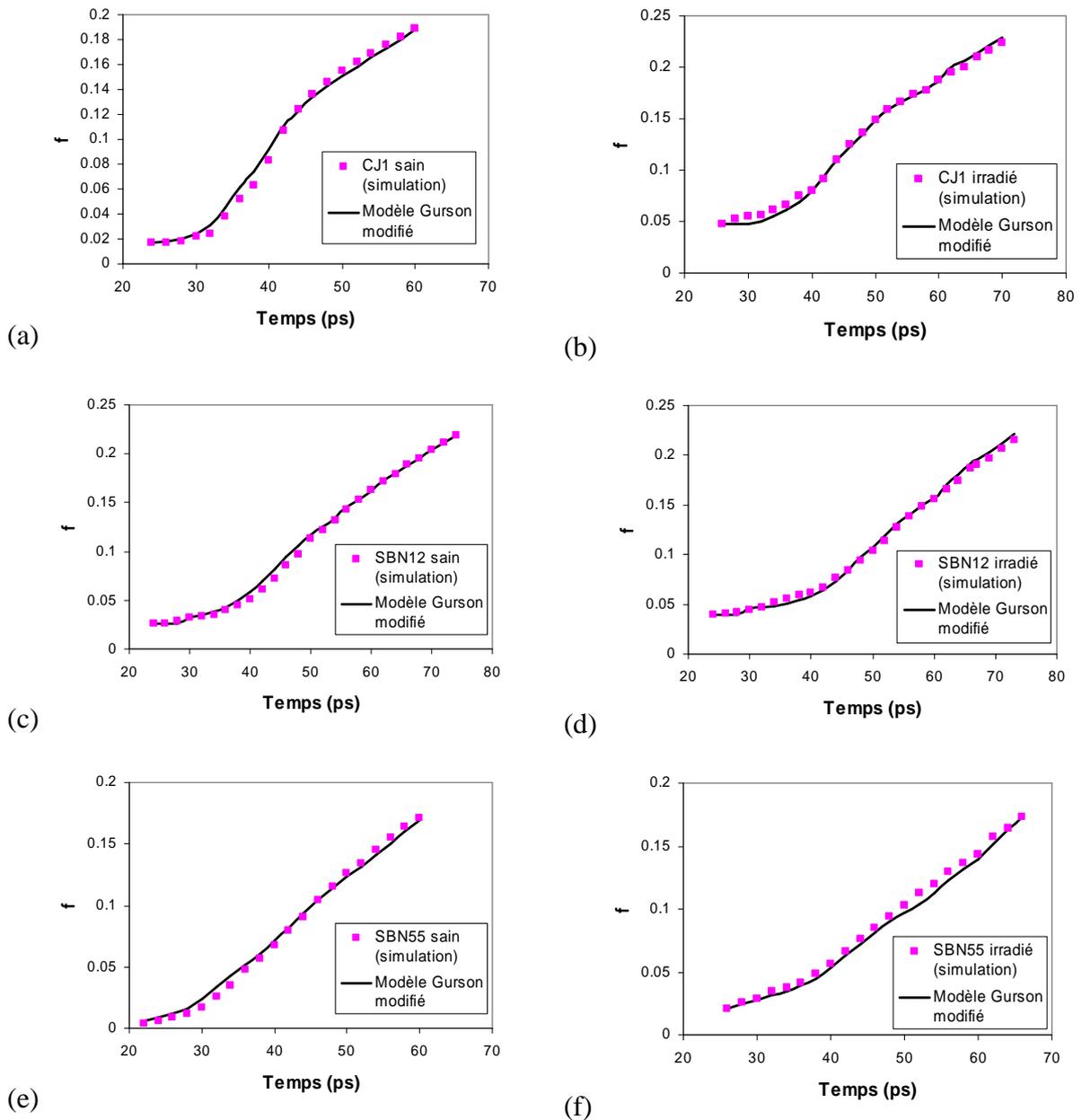
Le modèle GNT classique ne prend pas en compte la fermeture des cavités après la coalescence ou la décohésion (il suppose que le matériau reste parfaitement rigide). Dans le verre, les cavités qui ne sont pas proches de la zone de coalescence se referment dans la phase de coalescence-décohésion. N. Burlion et al. [22] ont modifié la formule du taux d’évolution de la porosité pour prendre en compte l’agrandissement et la fermeture des cavités dans un matériau sous un chargement cyclique de traction-compression :

$$df_{croissance} \approx f(1-f)d(tr\epsilon^P)$$

Ici, nous avons rajouté un paramètre supplémentaire comme suit :

$$df_{croissance} = K.f.(1-f)d(tr\epsilon^P)$$

En utilisant cette formule modifiée, on améliore la modélisation de l'évolution de la porosité en fonction de la contrainte et de la déformation (**Figure V.54**). Les paramètres du modèle correspondant à chaque type de verre sont listés dans le **Tableau V.20**. Le paramètre de nucléation plastique des cavités  $A$  évolue peu sous irradiation, alors que le paramètre de coalescence  $K$  suit les modifications des processus de coalescence obtenus en simulation. Dans les verres CJ1 et SBN55, la vitesse de coalescence est plus petite dans le verre irradié. Par contre, dans le verre SBN12, aucune modification n'a été observée sur la vitesse de coalescence.



**Figure V.54 :** Modélisation de l'évolution de la porosité par le modèle GNT classique (a,b) verre CJ1 (c,d) verre SBN12 (e,f) verre SBN55

	CJ1 sain	CJ1 irradié	SBN12 sain	SBN12 irradié	SBN55 sain	SBN55 irradié
<i>K</i>	4.7	3.7	4.2	4.2	4.5	4
<i>A</i>	0.6	0.59	0.55	0.52	0.65	0.65

*Tableau V.20 : Paramètres du modèle GNT modifié*

## 6 Références

- 
- [1] J.-M. Delaye, D. Ghaleb, *Physical Review B* 61 (2000) 14481.
- [2] G. Bureau, J.M. Delaye, S. Peugot, G. Calas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2707.
- [3] N. Deladerriere, J.M. Delaye, F. Augereau, G. Despaux, S. Peugot, *Journal of Nuclear Materials* 375 (2008) 120.
- [4] J. de Bonfils, Effets d'irradiation sur la structure de verres borosilicates – Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, PhD thesis, Université Lyon 1, 2007.
- [5] S. Peugot, J.N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, J.M. Bart, *Journal of Nuclear Materials* 354 (2006) 1.
- [6] H. Matzke, Alpha self-irradiation of waste glasses : state of the knowledge, Université d'été CEA Varlhô (1997).
- [7] Y. Inagaki, H. Furuya, Y. Ono, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, S. Muraoka, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 294 (1993) 191.
- [8] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2731.
- [9] A. Grandjean, M. Malki, V. Montouillout, F. Debruycker, D. Massiot, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1664.
- [10] Y.H. Yun, P.J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids* 27 (1978) 363.
- [11] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, *Journal of Non-Crystalline Solids* 58 (1983) 1.
- [12] S.K. Lee, P.J. Eng, H.K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M.Y. Hu, J. Shu, *Nature Materials* 4 (2005) 851.
- [13] A. Tilloca, *Journal of Chemical Physics* 133 (2010) 014701.

- [14] J.B. Walsh, W.F. Brace, A.W. England, *Journal of American Ceramic Society*, 48 (1965) 605.
- [15] K.K. Phani, S.K. Niyogi, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 257.
- [16] R.W. Rice, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 983.
- [17] W. Wunderlich, H. Awaji, *Materials and Design* 22 (2001) 53.
- [18] W.J. Weber, H. Matzke, J.L. Routbort, *Journal of Materials Science* 19 (1984) 2533.
- [19] D. Bonamy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 214014.
- [20] V. Tvergaard, A. Needleman, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 157.
- [21] A. Needleman, V. Tvergaard, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 32 (1984) 461.
- [22] N. Burlion, F. Gatuingt, G. Pijaudier-Cabot, L. Daudeville, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 183 (2000) 291.



# Chapitre VI

## Simulation multi-échelles des verres



Une limite de la technique de Dynamique Moléculaire est sa difficulté à simuler la fracturation de grands échantillons en raison du temps de calcul (plusieurs mois pour une boîte de plusieurs millions d'atomes). C'est pourquoi des méthodes multi-échelles couplant la méthode des Éléments Finis et la Dynamique Moléculaire classique (DM) ont été développées par certains auteurs pour résoudre ce problème. Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats de la simulation de fracturation de verres CJ1 sain et irradié en utilisant une approche multi-échelles.

Les méthodes multi-échelles sont classifiées sous les noms d'approche sans couture et d'approche avec recouvrement. Avec l'approche sans couture, la transition entre la zone continue et atomique est brutale. Cela engendre des forces fantômes sur les atomes près de la frontière entre les 2 zones du fait d'avoir négligé les conditions périodiques. D'autre part, la réflexion des ondes mécaniques sur la frontière n'est pas éliminée.

Dans le cadre de l'approche avec recouvrement, deux méthodes ont été développées : la « Bridging Scales » et la « Bridging Method ». La première méthode développée par G. Wagner et W.K. Liu [1] ne s'applique que pour les matériaux cristallins. Par contre, la seconde est applicable aux matériaux cristallins ou amorphes car l'organisation en réseau des atomes n'intervient pas. La présence d'une zone de recouvrement permet de limiter à la fois l'influence des forces fantômes et la réflexion des ondes. Nous allons maintenant décrire la « Bridging Method » dans ses grandes lignes avant de présenter les résultats obtenus pour les verres.

## 1 Bridging Method

La « Bridging Method » développée par T. Belytschko et S. Xiao [2] est une méthode basée sur l'approche avec recouvrement. Dans la zone de recouvrement, les deux modèles (continu traité par la méthode des éléments finis et atomique traité par la dynamique moléculaire) sont considérés simultanément avec une pondération énergétique calculée selon la position du point considéré. La cohérence entre les deux modèles est assurée par des multiplicateurs de Lagrange qui impose l'identité entre le déplacement d'un atome (vision atomistique) et le déplacement du point du maillage correspondant (vision continue) calculé à l'aide des fonctions de forme et du déplacement des nœuds du maillage qui l'entourent.

Selon cette méthode, les zones atomistiques et continues sans interaction (les zones  $\Omega^A$  et  $\Omega^C$  sur la **Figure VI.1**) sont traitées respectivement par la méthode de la Dynamique Moléculaire classique et par la méthode des Éléments Finis.

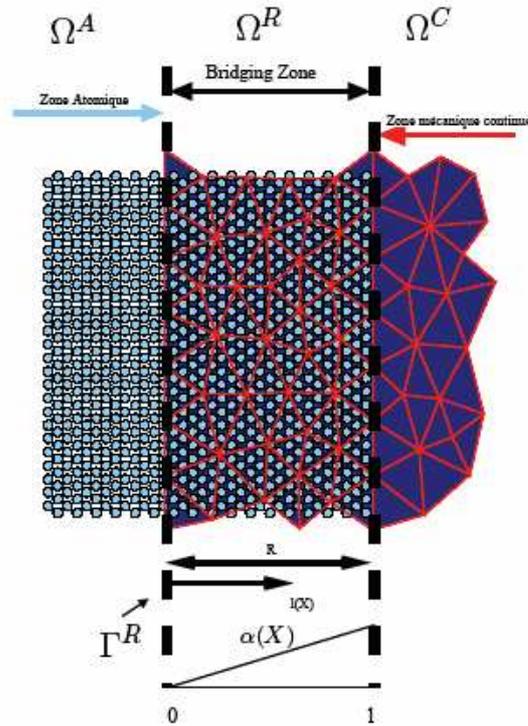


Figure VI.1. Le modèle de recouvrement

## 1.1 La zone atomique

Dans la zone atomique, l'Hamiltonien atomistique  $H^A$  est calculé à l'aide des grandeurs atomiques :

$$H^A = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i \cdot v_i + W^A(x_i(t))$$

Où  $m_i$  est la masse de l'atome  $i$ ,  $v_i$  sa vitesse,  $x_i$  sa position,  $x_i = X_i + d_i$  ( $X_i$  sa position initiale et  $d_i$  son déplacement),  $W^A(x_i(t))$  la fonction de potentiel.

Ici, nous supposons que l'énergie potentielle  $w_A$  est définie par des potentiels de paires et des interactions électrostatiques :

$$W_A = -W_A^{ext} + W_A^{int} = -\sum_i f_i^{ext} d_i + \sum_{i,j>i} w_A(x_i, x_j) ; \text{ où } f_i^{ext} \text{ est la force externe.}$$

En différenciant l'Hamiltonien, on obtient les équations de mouvement dans la zone atomique :

$$\begin{cases} m_i \dot{v}_i = -\frac{\partial W_A}{\partial x_i} \\ \dot{x}_i = \dot{d}_i \end{cases} \rightarrow m_i \ddot{d}_i = -\frac{\partial W_A}{\partial x_i} = -\frac{\partial W_A^{ext}}{\partial x_i} + \frac{\partial W_A^{int}}{\partial x_i} = f_i^{ext} - f_i^{int}$$

## 1.2 La zone continue

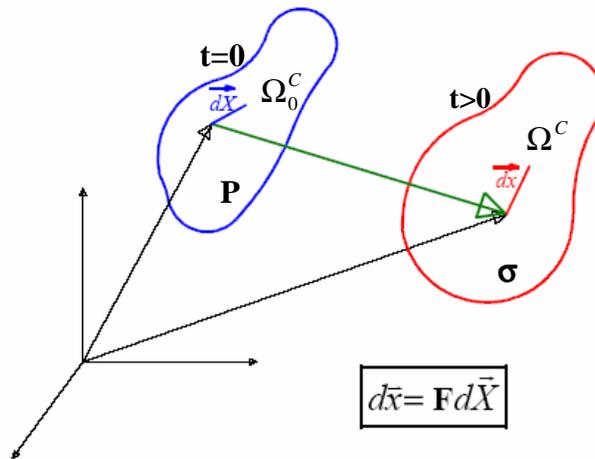
L'Hamiltonien  $H^C$  dans la zone continue a été déterminé grâce à la théorie de la mécanique des milieux continus:

$$H^C = K^C + W^C = \int_{\Omega_0^C} \frac{1}{2} \rho v^T v d\Omega_0^C + W^C$$

$$W^C = -W_C^{ext} + W_C^{int} = -\sum_I f_I^{extC} u_I + \int_{\Omega_0^C} w_C(F) d\Omega_0^C$$

Où  $\rho$  est la densité,  $u$  le déplacement,  $v$  la vitesse dans le domaine continu,  $w_C(F)$  l'énergie potentielle sur une unité volumique du matériau. En différenciant cette énergie suivant le tenseur gradient de déformation  $F$ , on obtient le tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff  $P = \frac{\partial w_C(F)}{\partial F}$  correspondant à la configuration initiale du matériau  $\Omega_0^C$ .

La figure ci-dessous exprime la transformation des vecteurs et des configurations suivant la mécanique des milieux continus :  $X \rightarrow x$ ,  $\Omega_0^C \rightarrow \Omega^C$ .



**Figure VI.2.** Schéma de transformation suivant la mécanique des milieux continus

Si le domaine continu est discrétisé par la méthode des éléments finis, la vitesse  $v$  dans ce domaine devient  $v(X,t) = \sum_I N_I(X) v_I(t)$  où  $N_I(X)$  est une fonction d'interpolation et  $I$  représente les nœuds du maillage.

$$\text{L'équation de mouvement sur le nœud } I: M_I \ddot{u}_I = -\frac{\partial W^C}{\partial X_I} = \frac{\partial W_C^{ext}}{\partial X_I} - \frac{\partial W_C^{int}}{\partial X_I} = f_I^{extC} - f_I^{intC}$$

Dans cette équation,  $M_I$  est la masse condensée sur le nœud  $I$ :  $M_I = \rho_0 V_I^0$ ,  $f_I^{extC}$  et  $f_I^{intC}$  sont respectivement la force externe et interne sur le nœud  $I$ .

$$f_I^{\text{int } C} = \int_{\Omega_0^C} \frac{\partial N_I(X)}{\partial X} \frac{\partial w_C(F)}{\partial F} d\Omega_0^C = \int_{\Omega_0^C} \frac{\partial N_I(X)}{\partial X} P d\Omega_0^C = \int_{\Omega^C} \frac{\partial N_I(x)}{\partial x} \sigma \cdot d\Omega^C$$

À noter que  $\sigma$  est le tenseur des contraintes de Cauchy correspondant à la configuration  $\Omega^C$  du matériau (voir la **Figure VI.2**).

### 1.3 La zone de recouvrement

Dans la zone de recouvrement (la zone  $\Omega^R$  sur la **Figure VI.1**), on applique un Hamiltonien qui correspond à une pondération des Hamiltoniens atomistiques et continus :

$$H^R = (1 - \alpha(X))H^A + \alpha(X)H^C$$

La fonction de pondération passe de 0 à 1 au fur et à mesure du passage de la zone atomique au domaine continu.

Le facteur  $\alpha = \frac{l(X)}{R}$  est défini sur la **Figure VI.1**. Donc,

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{dans } \Omega^C \\ [0,1] & \text{dans } \Omega^R \\ 0 & \text{dans } \Omega^A \end{cases}$$

Cet Hamiltonien seul ne garantit pas que les déplacements atomiques dans la zone de recouvrement seront identiques aux déplacements dans la zone continue. Des contraintes supplémentaires sont donc introduites. Si  $d_I$  représente le déplacement d'un atome  $I$  dans la zone de recouvrement et si  $u(X_I)$  représente le déplacement à la position  $X_I$  de l'atome  $I$  vu selon l'approche continue, il faut imposer que les déplacements soient identiques, soit :

$$g_I = \{u(X_I) - d_I\} = 0$$

Il y a donc autant de contraintes à prendre en compte qu'il y a d'atomes dans la zone de recouvrement.

L'application des contraintes s'effectue par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Un terme supplémentaire est rajouté à l'Hamiltonien :

$$H^L = H^R + \sum_I \lambda_I^T g_I$$

Les contraintes sont appliquées pour recoller ensemble les deux modèles atomique et continu. En différenciant l'Hamiltonien total, on obtient des équations du mouvement cette fois ci contraintes par les multiplicateurs de Lagrange dans la zone de recouvrement :

$$\begin{cases} M_I \ddot{u}_I = \sum f_I (\text{continu}) \\ m_i \ddot{d}_i = \sum f_i (\text{atomique}) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \overline{M}_I \ddot{u}_I = \sum f_I^R + \sum_k \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial u_I} \\ \overline{m}_i \ddot{d}_i = \sum f_i^R + \sum_k \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial d_i} \end{cases}$$

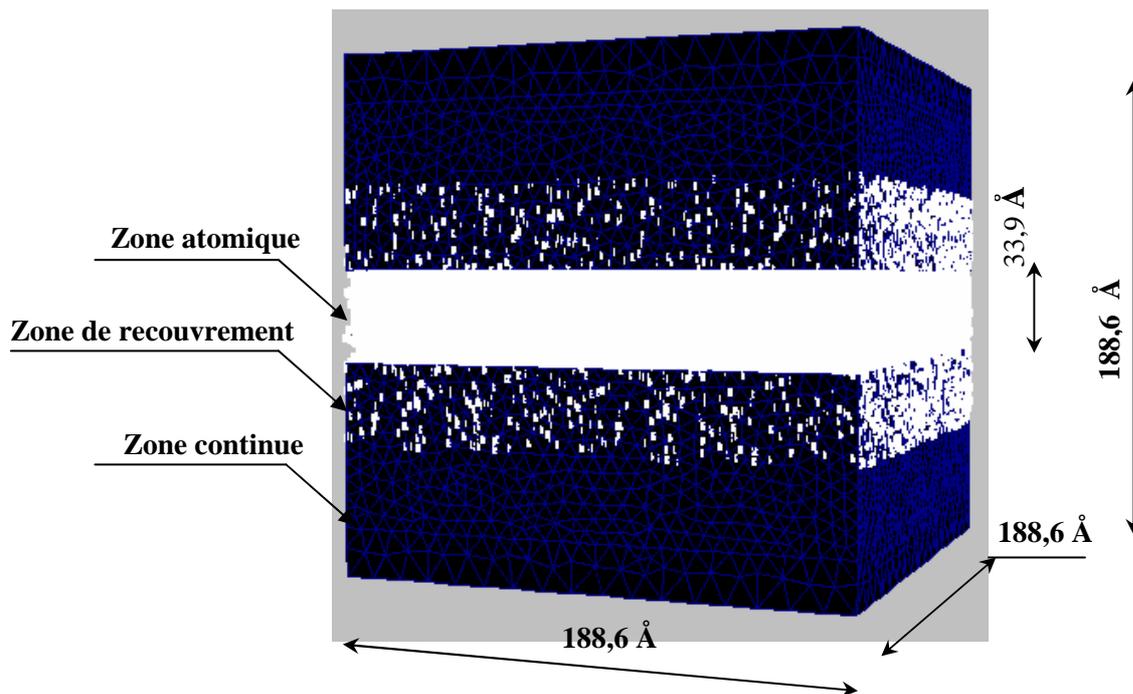
Avec  $\overline{M}_I = \alpha(X_I)M_I$  ;  $\overline{m}_i = (1 - \alpha(X_I))m_i$  ,  $M_I$  est la masse condensée sur le nœud  $I$  et  $m_i$  est la masse de l'atome  $i$ ,  $\sum f_I^R$  et  $\sum f_i^R$  sont respectivement la somme des forces sur l'élément  $I$  et sur l'atome  $i$ .

Il est possible de jouer à la fois sur l'épaisseur de la zone de recouvrement et sur la forme de la fonction de pondération  $\alpha(X)$  pour limiter au maximum le rebond des ondes mécaniques à l'interface entre les parties atomiques et continues.

## 2 Simulation de la propagation des ondes mécaniques

La Bridging Method a été utilisée pour simuler les matériaux ordonnés : le cristal d'argon [3], le graphène, le nanotube en carbone [4, 5] et le cristal de cuivre [6] mais aucun exemple n'a été trouvé sur un matériau désordonné. Donc tout d'abord nous avons construit un modèle simple pour un matériau amorphe. Ensuite, des premiers calculs ont été lancés pour observer la propagation des ondes mécaniques dans un verre de silice utilisé ici comme modèle d'un milieu désordonné. En se basant sur la « Bridging Method », la plateforme LibMultiScale [7] développée récemment par G. Anciaux au cours de sa thèse, a été utilisée pour la simulation multi-échelles des verres.

Un échantillon en forme de cube contenant un domaine continu et un domaine atomique a été construit (voir la **Figure VI.3**). L'arête de l'échantillon vaut  $188,6 \text{ \AA}$ . La zone atomique d'épaisseur  $33,9 \text{ \AA}$  contient 92 100 atomes. Chaque zone de recouvrement contient 46 100 atomes correspondant à une épaisseur de  $17 \text{ \AA}$ . Les maillages dans les domaines continus ont été construits à l'aide de GMSH [8].



*Figure VI.3. Echantillon du verre de silice*

Ici, le réseau atomique du verre de silice est fabriqué numériquement en utilisant les paramètres de potentiels présentés au chapitre 3. L'interaction coulombienne est calculée en utilisant la sommation d'Ewald partielle. Le rayon de coupure est égal à  $11 \text{ \AA}$ . Le module d'Young et de compressibilité du verre de silice vaut respectivement  $64.87 \text{ GPa}$  et  $37.85 \text{ GPa}$  (calculés par GULP).

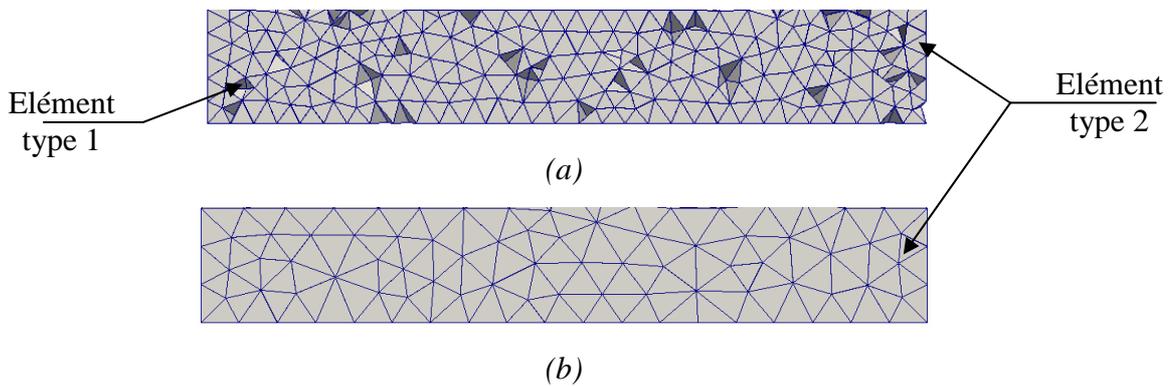
Dans la zone continue, une loi de l'élasticité linéaire a été utilisée. La relation entre la contrainte et la déformation s'écrit:

$$\sigma = 2\mu\varepsilon + \lambda tr(\varepsilon)I$$

Où  $\mu$  et  $\lambda$  sont les coefficients de Lamé. En utilisant les valeurs des modules élastiques ci-dessus, les coefficients de Lamé du verre de silice ont été calculés :

$$\mu = 26.71 \text{ GPa} ; \lambda = 20.04 \text{ GPa}$$

Avec ce modèle, plusieurs tailles de maillage ont été testées. Le meilleur couplage est obtenu lorsque chaque élément dans le domaine de recouvrement contient un atome. Il est difficile de satisfaire cette condition parce que notre matériau est amorphe, et qu'il ne possède pas d'ordre à longue distance. Dans la **Figure VI.4a**, les éléments en gris foncé ne contiennent aucun atome (type 1), les autres contiennent au moins un atome (type 2). Si la taille des éléments augmente (**Figure VI.4b**), chaque élément peut contenir de 2 à 3 atomes. Dans ce cas, le réseau des atomes dans la zone de recouvrement se rigidifie car on néglige de nombreux degrés de liberté. La taille des éléments doit donc être suffisamment petite pour que les atomes puissent se déplacer librement selon les forces moléculaires qu'ils subissent.

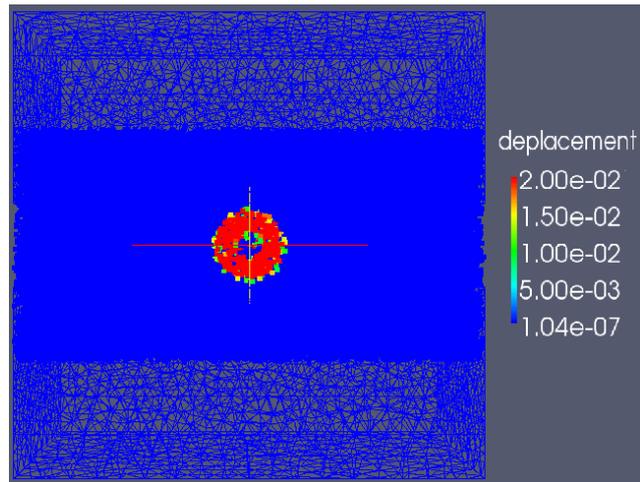


**Figure VI.4.** Couplage entre les éléments et les atomes dans la zone de recouvrement

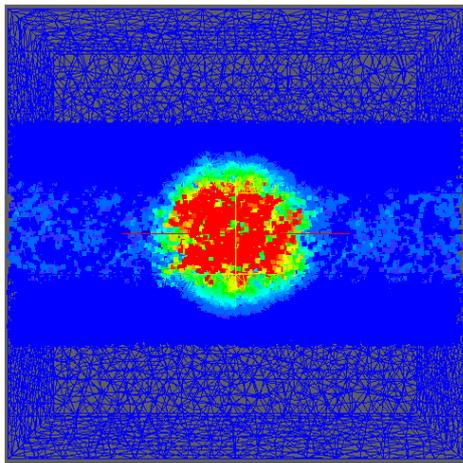
D'autre part, on peut utiliser une deuxième méthode pour tester la qualité du couplage dans la zone de recouvrement. Nous avons fait se propager une onde mécanique à travers cette zone pour quantifier l'énergie cinétique réfléchie et l'énergie cinétique transmise. Plusieurs études de propagation des ondes mécaniques ont été faites pour différentes tailles de maillage. Le meilleur maillage est celui qui minimise la réflexion des ondes.

Un champ de déplacement gaussien est mis en place tout d'abord au centre de la boîte. Le champ suit la loi  $A \cdot \exp\left(-\frac{2\pi \cdot (|x| - r)^2}{\tau}\right)$  avec  $A$  l'amplitude,  $r$  un rayon choisi, et  $\tau$  un

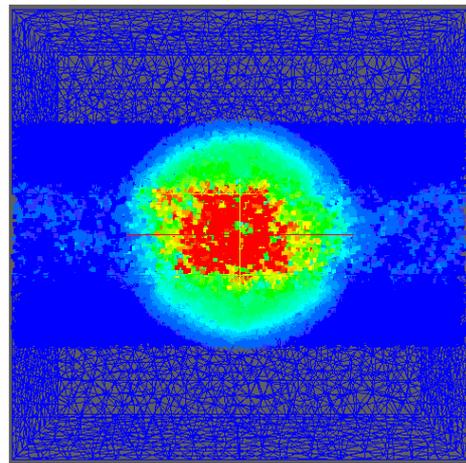
paramètre qui fixe la largeur de la gaussienne. Nous avons choisi  $A = 0,1 \text{ \AA}$ ,  $r = 10 \text{ \AA}$ ,  $\tau = 20 \text{ \AA}$ . L'onde se propage du centre de l'échantillon vers l'extérieur. Au bord de la boîte de simulation, des conditions périodiques sont appliquées.



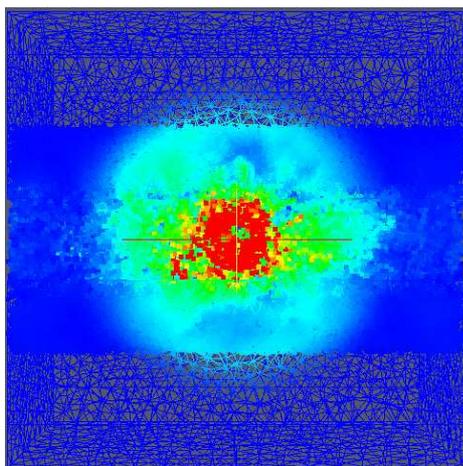
(a)  $t=0$  pas



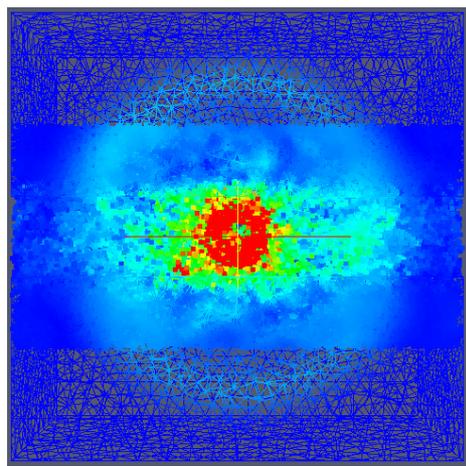
(b)  $t=500$  pas



(c)  $t=1000$  pas



(d)  $t = 1500$  pas

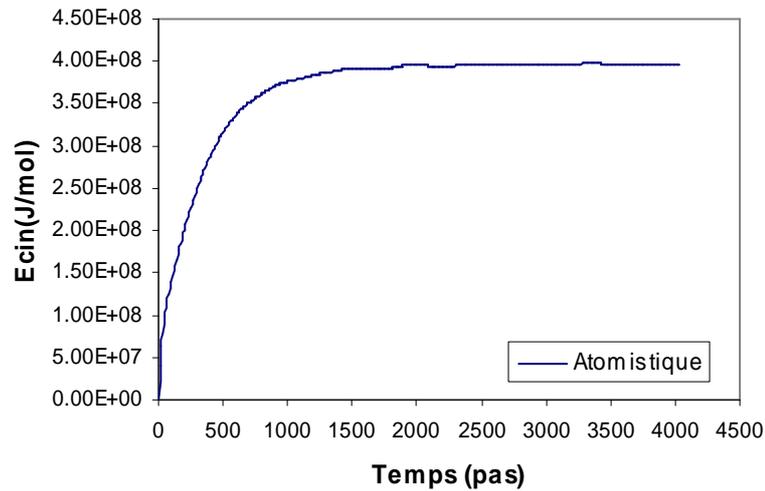


(e)  $t = 2000$  pas

*Figure VI.5. Propagation d'une onde mécanique dans un verre de silice*

Le processus de propagation de l'onde est observé sur la **Figure VI.5**. Après 500 pas, l'onde se propage jusqu'à la zone de recouvrement. Pendant l'étape où l'onde se déplace dans la zone de recouvrement (entre 500 et 1000 pas), on ne voit pas clairement de réflexion de l'onde. Après 1500 pas, une réflexion apparaît lorsque l'onde est transmise à la zone continue. La zone continue est plus rigide que la zone atomique, c'est pourquoi l'onde se déplace moins rapidement dans la zone continue. A la sortie de la zone de recouvrement, l'onde est séparée en deux parties : une partie transmise à la zone continue, et une partie réfléchiée vers la zone de recouvrement. La partie réfléchiée se propage dans un sens inverse à l'onde originale. Une conséquence de cette réflexion est une réduction de l'amplitude du déplacement dans la zone de recouvrement. En comparant les **Figure VI.5c** et **d**, les forts déplacements (en vert) dans la zone de recouvrement sur la figure c sont atténués et apparaissent plus faibles (en bleu) sur la figure d. Malgré cette réflexion, l'onde continue de se propager vers l'extérieur de la boîte. Lorsque l'onde atteint la frontière de la boîte, elle est perturbée par les conditions périodiques.

Ainsi, lorsque l'onde se propage vers la zone continue, une partie de l'énergie cinétique ne peut pas être transférée au domaine continu car elle est réfléchiée vers la zone atomique. Afin d'estimer l'amplitude de cette partie réfléchiée, nous avons comparé deux systèmes : un système atomistique pur et un système multi-échelles (avec maillage). Les deux systèmes ont les mêmes dimensions. Ils sont donc comparables l'un à l'autre. La même onde est initiée dans les deux cas et le même nombre d'atomes (volume atomique de  $1205822 \text{ \AA}^3$  avec 92100 atomes) est pris en compte pour mesurer l'énergie cinétique. Dans le premier cas (le cas de référence), il n'y a aucune réflexion puisque l'onde peut se propager librement en dehors du volume atomique de référence. Sur la **Figure VI.6**, en l'absence de maillage, on voit que l'énergie cinétique augmente entre les pas 0 et 2000 puis se stabilise. Dans le second cas, la présence du domaine continu et les réflexions associées induit un changement de l'énergie cinétique du volume atomique de référence.



**Figure VI.6.** Évolution de l'énergie cinétique dans le volume atomique de référence du système atomistique pur

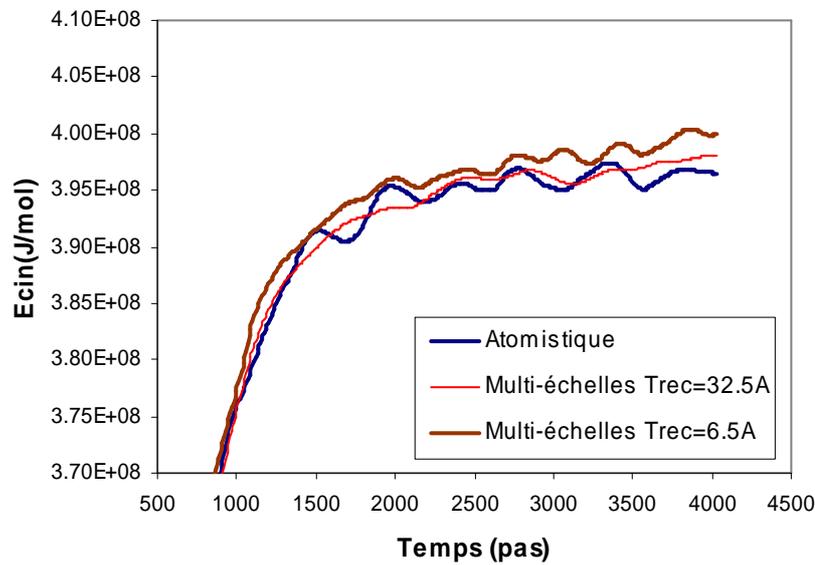
La **Figure VI.7** représente l'évolution de l'énergie cinétique dans le volume atomique de référence pour plusieurs épaisseurs de la zone de recouvrement avec une la taille constante des éléments ( $6.5 \text{ \AA}$ ). Les courbes d'évolution sont très proches avant 1000 pas puis différent au-

delà. L'onde n'est pas influencée par les conditions périodiques avant 2000 pas. La différence entre les deux courbes (atomistique pur et multi-échelles) permet de calculer le taux de réflexion de l'onde :

$$\text{Taux de réflexion} = \max \left( \frac{|E_{cin}^{ME}(t) - E_{cin}^A(t)|}{E_{cin}^A(t)} \right)_{t=1000-2000 \text{ pas}}$$

Où  $E_{cin}^{ME}(t)$  et  $E_{cin}^A(t)$  sont respectivement l'énergie cinétique à l'instant  $t$  dans le volume atomique de référence correspondant au cas multi-échelles et atomistique pur.

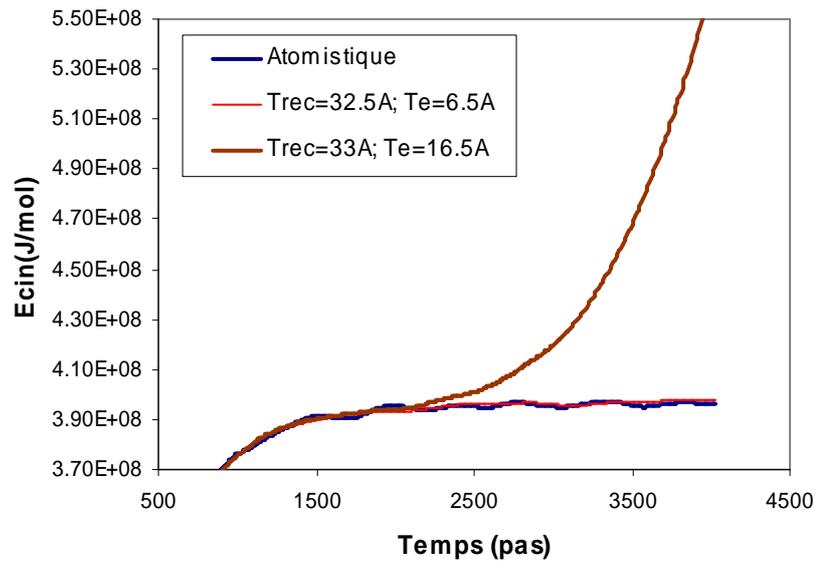
Sur la **Figure VI.7**, on observe que la courbe correspondant à l'épaisseur de recouvrement de 32.5 Å est proche du cas atomistique pur. Si la taille de recouvrement diminue, la différence entre les courbes atomistique pure et multi-échelles devient nette. Donc, le taux de réflexion dépend de l'épaisseur de la zone de recouvrement.



**Figure VI.7.** Évolution de l'énergie cinétique dans le volume atomique de référence avec des tailles de recouvrement différentes (Taille des éléments = 6.5 Å)

Le taux de réflexion dépend également de la taille des éléments dans la zone de recouvrement. La **Figure VI.8** compare l'évolution de l'énergie cinétique avec deux tailles d'éléments 6.5 Å et 16.5 Å. Dans le cas de 6.5 Å, l'énergie cinétique se stabilise d'une manière similaire à la courbe atomistique pure, mais dans le cas de 16.5 Å, on observe une perturbation de l'énergie après 2200 pas. On peut ainsi introduire un critère pour tester la stabilisation du modèle multi-échelles. Il est défini par :

$$\text{Critère de stabilisation} = \max \left( \frac{|E_{cin}^{ME}(t) - E_{cin}^A(t)|}{E_{cin}^A(t)} \right)_{t=2000-4000 \text{ pas}}$$



**Figure VI.8.** Évolution de l'énergie cinétique dans le volume atomique de référence avec des tailles d'éléments différentes ( $T_{rec}$  : taille de recouvrement,  $T_e$  : taille d'éléments)

Les valeurs des taux de réflexion et des critères de stabilisation sont listées dans les tableaux ci-dessous. Les taux de réflexion sont faibles ( $< 2\%$ ). Lorsque l'épaisseur de la zone de recouvrement augmente, le taux de réflexion diminue. Un phénomène similaire est observé avec la réduction de la taille des éléments.

Contrairement aux valeurs du taux de réflexion, le critère de stabilisation présente une variation notable lorsque l'épaisseur du recouvrement ou la taille des éléments évolue. Avec des éléments plus volumineux ( $16.5 \text{ \AA}$ ), le modèle multi-échelles ne peut pas atteindre une phase de stabilisation. Dans le cas de l'épaisseur de recouvrement et de la taille des éléments les plus petits ( $T_{rec}=T_e=6.5 \text{ \AA}$ ), on obtient une valeur plus élevée ( $6.72 \%$ ). Grâce aux deux critères de réflexion et de stabilisation, les valeurs optimales correspondent à une taille d'éléments de  $6.5 \text{ \AA}$  et à une zone de recouvrement d'épaisseur entre  $13$  et  $33 \text{ \AA}$ .

T éléments = $6.5 \text{ \AA}$		T éléments = $9 \text{ \AA}$		T éléments = $16.5 \text{ \AA}$	
$T_{rec} = 6.5 \text{ \AA}$	1.12 %	$T_{rec} = 9 \text{ \AA}$	1.19 %		
$T_{rec} = 13 \text{ \AA}$	0.59 %	$T_{rec} = 18 \text{ \AA}$	0.96 %	$T_{rec} = 16.5 \text{ \AA}$	1.01 %
$T_{rec} = 32.5 \text{ \AA}$	0.49 %			$T_{rec} = 33 \text{ \AA}$	0.46 %

**Tableau VI.1.** Taux de réflexion de l'énergie cinétique pour différentes épaisseurs de recouvrement  $T_{rec}$  et tailles d'éléments

T éléments = 6.5 Å		T éléments = 9 Å		T éléments = 16.5 Å	
$T_{\text{rec}} = 6.5 \text{ \AA}$	6.72 %	$T_{\text{rec}} = 9 \text{ \AA}$	2.74 %		
$T_{\text{rec}} = 13 \text{ \AA}$	0.42 %	$T_{\text{rec}} = 18 \text{ \AA}$	2.78 %	$T_{\text{rec}} = 16.5 \text{ \AA}$	83.1 %
$T_{\text{rec}} = 32.5 \text{ \AA}$	0.51 %			$T_{\text{rec}} = 33 \text{ \AA}$	41.76 %

**Tableau VI.2.** Critère de stabilisation de l'énergie cinétique pour différentes épaisseurs de recouvrement et tailles d'éléments

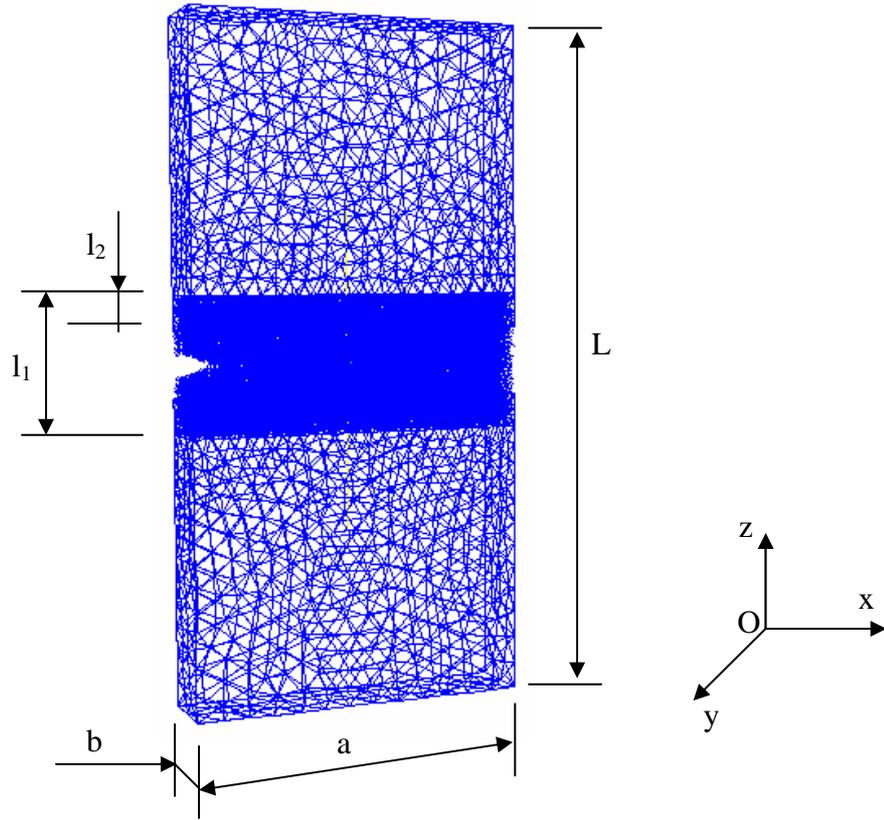
Pour le verre de silice utilisé ici, nous trouvons donc que les taux de réflexion des ondes sont faibles. L'absence d'ordre à longue distance et l'impossibilité pour les vibrations de se propager le long de directions préférentielles limite fortement la réflexion des ondes à l'interface entre le domaine atomique et le domaine continu.

### 3 Simulation de la fracturation des verres nucléaires par l'approche multi-échelles

#### 3.1 Démarche de simulation

Après avoir testé la faisabilité de la simulation multi-échelles sur le verre, un modèle du verre CJ1 a été construit. Les dimensions de l'échantillon multi-échelles valent  $a \times b \times L$  selon les trois axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  (voir la **Figure VI.9**). La taille de la zone atomique et de la zone de recouvrement selon l'axe  $Oz$  sont égales à  $l_1$  et  $l_2$  respectivement. Le nombre d'atomes dans la zone atomique vaut 100 000.

Tous les paramètres des échantillons du verre CJ1 sain et irradié sont listés dans le **Tableau VI.3**. Comme pour le verre de silice, le comportement mécanique dans la zone continue est élastique linéaire. Avec le modèle multi-échelles sans encoche, nous avons testé la propagation de l'onde mécanique. Le taux de réflexion d'onde et le critère de stabilisation sont inférieurs à 1 %.



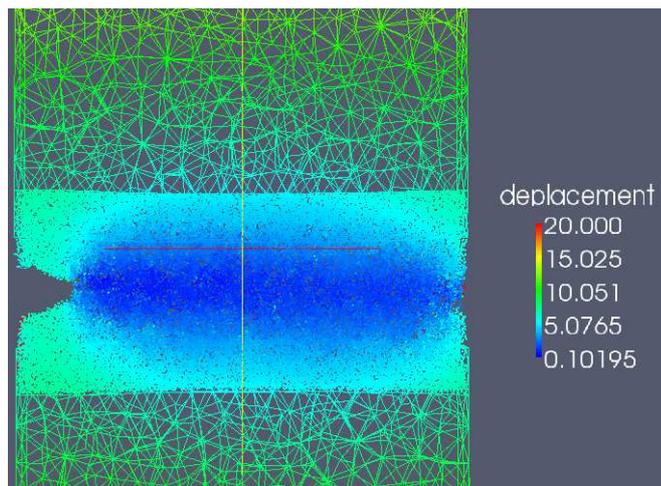
**Figure VI.9.** Modèle multi-échelles du verre CJ1

	a (Å)	b (Å)	L (Å)	$l_1$ (Å)	$l_2$ (Å)	$\lambda$ (GPa)	$\mu$ (GPa)
CJ1 sain	249	50	498	100	25	32.0	19.3
CJ1 irradié	255	51	510	102	25.5	23.7	10.9

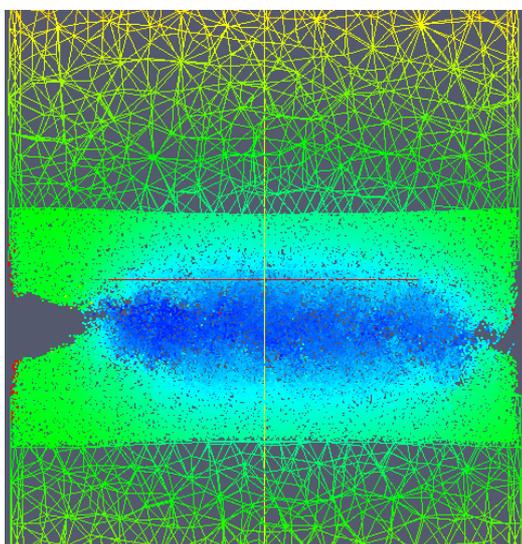
**Tableau VI.3.** Les paramètres des échantillons multi-échelles des verres CJ1 sain et irradié

Afin de fracturer un échantillon multi-échelles, une encoche de profondeur 30 Å et de hauteur 20 Å est taillée dans la partie atomique. Au bord de la boîte de simulation selon l'axe Ox et Oy, des conditions périodiques sont appliquées. Les surfaces en haut et en bas de l'échantillon ont été déplacées progressivement avec une vitesse de déformation de  $4 \cdot 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ . Un champ de déplacement est imposé loin de la zone atomique, à la différence des simulations de Dynamique Moléculaire pure dans lesquelles des couches d'atomes gelés en contact avec la zone atomique avaient été déplacées.

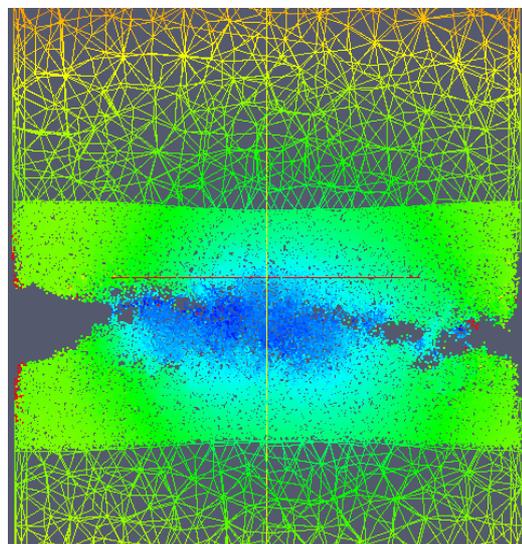
Sur la **Figure VI.10** et la **Figure VI.11**, on peut observer la fracturation des verres CJ1 sain et irradié. Après 24 picosecondes (**Figure VI.10b** et **Figure VI.11b**), certains petits pores apparaissent dans le volume du verre. À cet instant, la taille des pores dans le verre irradié est supérieure à celle dans le verre sain. Ces pores s'élargissent de plus en plus et on observe de grandes cavités après 25 picosecondes dans le verre sain (**Figure VI.10c**) et après 27 picosecondes dans le verre irradié (**Figure VI.11c**). Systématiquement ces cavités coalescent pour conduire à la décohérence de l'échantillon (**Figure VI.10d,e** et **Figure VI.11d,e**). Donc, le mécanisme de la fracturation du verre simulé par l'approche multi-échelles est similaire à celui observé en Dynamique Moléculaire pure.



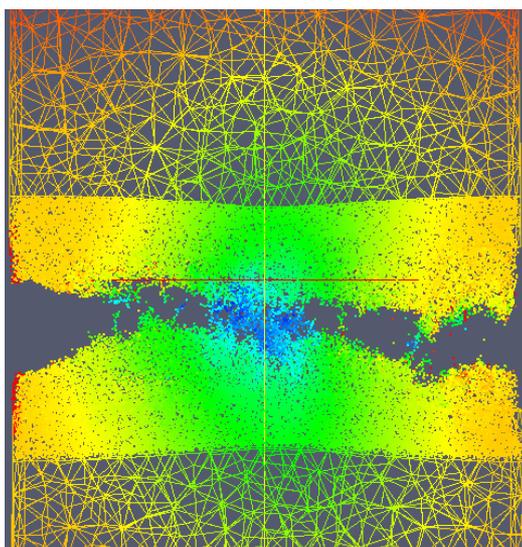
(a)  $t = 20$  ps



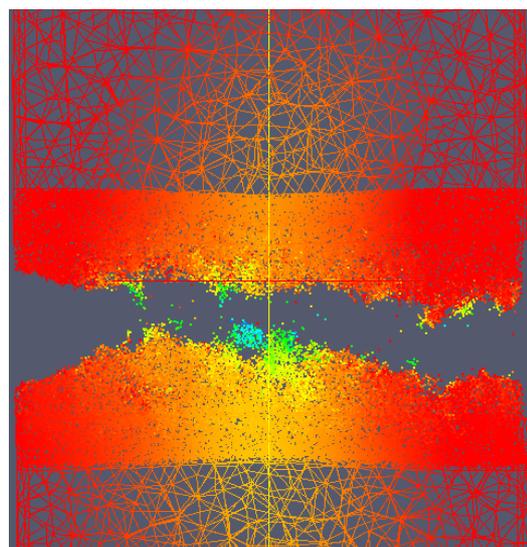
(b)  $t = 24$  ps



(c)  $t = 25$  ps

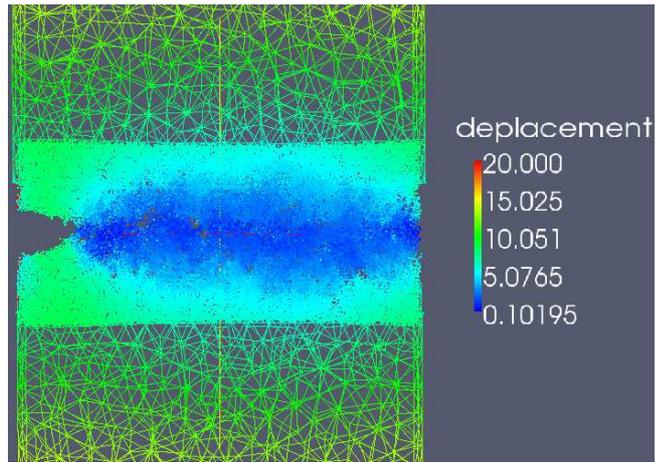


(d)  $t = 26$  ps

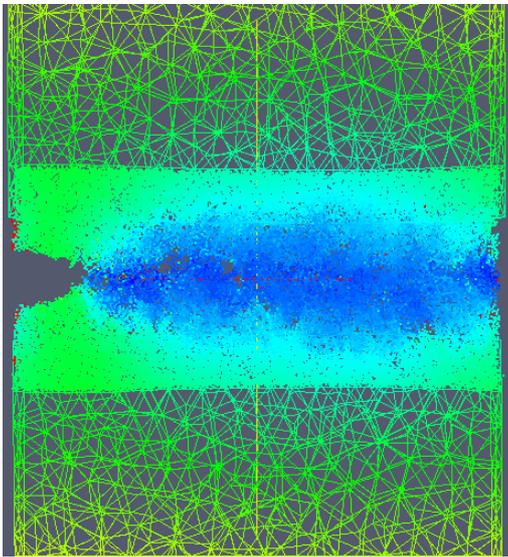


(e)  $t = 27$  ps

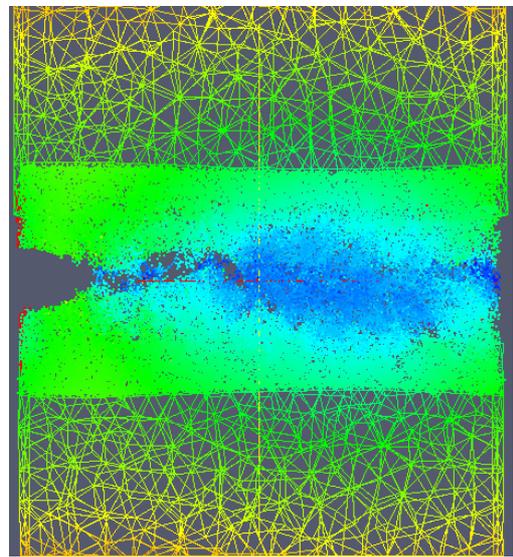
**Figure VI.10.** *Fracturation du verre CJ1 sain*



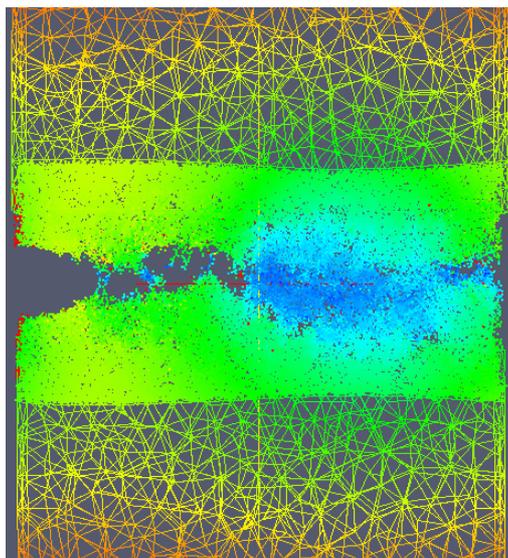
(a)  $t = 22$  ps



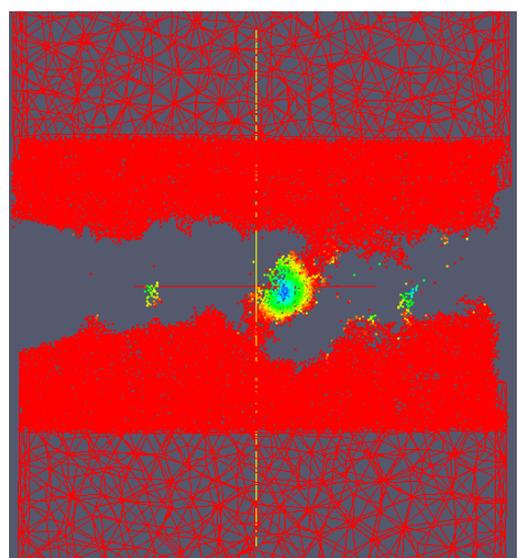
(b)  $t = 24$  ps



(c)  $t = 27$  ps



(d)  $t = 28$  ps



(e)  $t = 32$  ps

**Figure VI.11.** *Fracturation du verre CJI irradié*

## 3.2 Effet d'irradiation

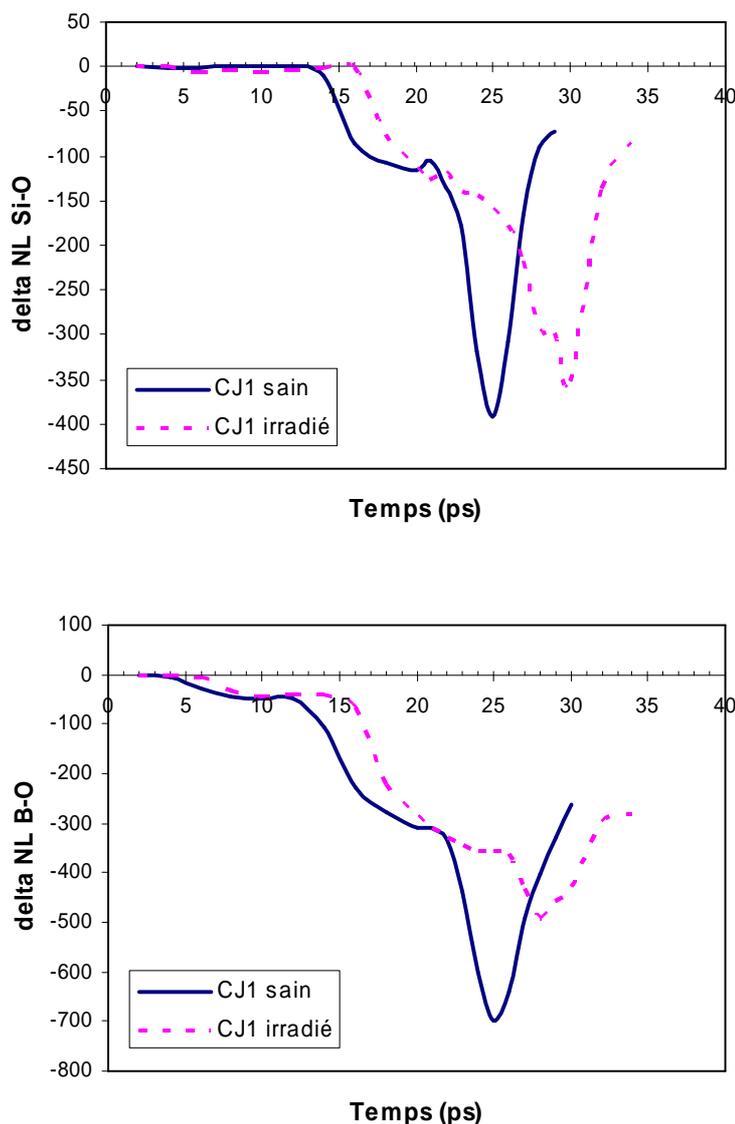
Dans le chapitre IV, on a montré que l'effet d'irradiation sur la fracturation des verres nucléaires s'exprime par la modification du comportement des cavités ainsi que des propriétés de rupture (ténacité, rugosité). C'est pourquoi ce schéma d'analyse basé sur quatre critères a été repris : bris des liaisons, évolution de la porosité, ténacité et rugosité.

### 3.2.1 Evolution du nombre des liaisons

La **Figure VI.12** représente l'évolution des liaisons Si-O, et B-O des verres CJ1 sain et irradié. Comme pour la fracturation en Dynamique Moléculaire pure, les courbes représentant le bris des liaisons présentent quatre parties : faible vitesse, puis vitesse moyenne, et enfin grande vitesse de bris des liaisons. Dans la première zone (0-12ps dans le verre sain, 0-15ps dans le verre irradié), le nombre des liaisons B-O évolue peu tandis que celui des liaisons Si-O reste quasi inchangé. Dans la deuxième phase (12-21ps dans le verre sain, 15-25ps dans le verre irradié), le bris de liaisons s'accélère jusqu'à un palier de stabilisation. L'accélération du bris de liaisons dans cette phase correspond à la nucléation des cavités. À noter que dans la fracturation par DM pure, on n'observait pas cette stabilisation. Il semble que cette dernière soit issue d'une nucléation limitée dans la zone de recouvrement.

Dans la troisième phase, la vitesse du bris de liaisons s'accélère jusqu'à un seuil de reformation des liaisons. Cette phase correspond à la croissance et à la coalescence des cavités. Suite à cette coalescence, les liaisons se reforment rapidement simultanément à la décohesion.

En comparant les verres sain et irradié, aucune différence majeure n'a été observée sur la vitesse de bris des liaisons dans la première et la deuxième phase. Dans la troisième phase, le bris des liaisons est plus rapide dans le verre sain, ce qui traduit une croissance et une coalescence des cavités plus rapides.



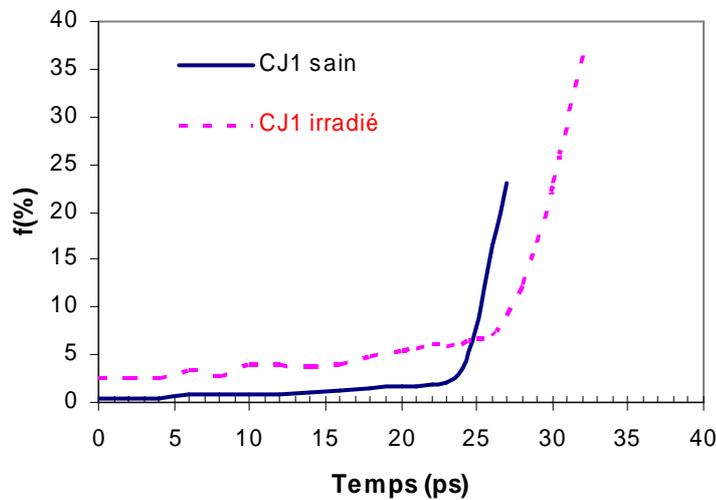
*Figure VI.12. Évolution du nombre des liaisons des verres CJ1 sain et irradié durant la fracturation par la méthode multi-échelles*

### 3.2.2 Évolution de la porosité

Sur l'évolution de la porosité, on observe deux phases principales : la nucléation des cavités et la coalescence. Entre ces phases apparaît une phase intermédiaire dans laquelle la nucléation et la croissance des cavités se déroulent en même temps.

En comparant les verres sain et irradié, l'effet de l'irradiation sur l'évolution de la porosité est similaire avec ceux obtenus en Dynamique Moléculaire pure. L'évolution de la phase de nucléation des cavités est plus rapide dans le verre irradié (voir le **Tableau VI.4**). Cela signifie que les cavités sont plus nombreuses. Par contre, la croissance et la coalescence des cavités dans le verre irradié sont plus lentes. C'est la raison pour laquelle on observe dans le verre

irradié un retard du seuil de coalescence (verre sain : 25ps, verre irradié : 28ps) ainsi que du seuil de décohéSION (verre sain : 27ps, verre irradié : 32ps).



**Figure VI.13.** Évolution de la porosité du verre CJ1 sain et irradié durant la fracturation par la méthode multi-échelles

	CJ1 sain	CJ1 irradié
Nucléation des cavités		
- Multi-échelles	$V_{\text{moy}} = 0.07 \text{ \%/ps}$ (t=0-22ps)	$V_{\text{moy}} = 0.16 \text{ \%/ps}$ (t=0-24ps)
- DM pur	$V_{\text{moy}} = 0.06 \text{ \%/ps}$	$V_{\text{moy}} = 0.09 \text{ \%/ps}$
Nucléation+Croissance des cavités		
- Multi-échelles	$V_{\text{moy}} = 2.02 \text{ \%/ps}$ (t=22-25ps)	$V_{\text{moy}} = 1.57 \text{ \%/ps}$ (t=24-28ps)
- DM pur	$V_{\text{moy}} = 0.39 \text{ \%/ps}$	$V_{\text{moy}} = 0.23 \text{ \%/ps}$
Coalescence des cavités		
- Multi-échelles	$V_{\text{moy}} = 7.6 \text{ \%/ps}$ (t=25-27ps)	$V_{\text{moy}} = 5.86 \text{ \%/ps}$ (t=28-32ps)
- DM pur	$V_{\text{moy}} = 0.87 \text{ \%/ps}$	$V_{\text{moy}} = 0.66 \text{ \%/ps}$

**Tableau VI.4.** Vitesses d'évolution de la porosité au cours de la fracturation par la méthode multi-échelles et par Dynamique Moléculaire pure du verre CJ1 sain et irradié

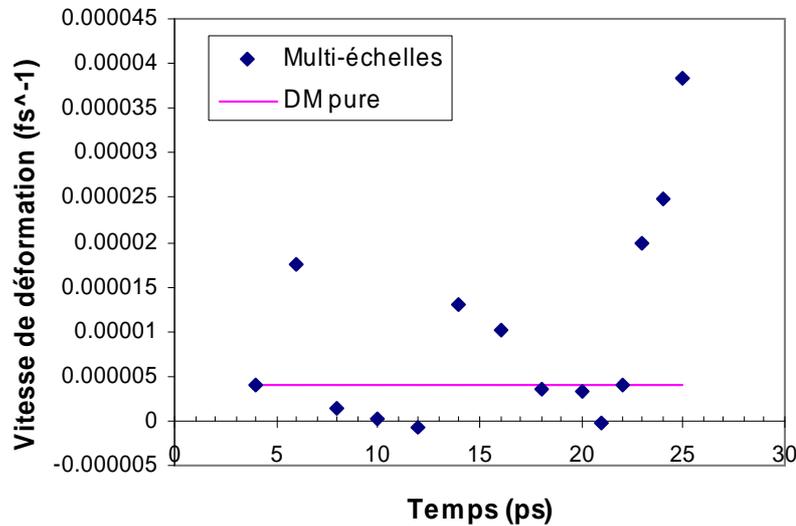
Dans le **Tableau VI.4**, on trouve une différence notable entre la vitesse d'évolution de la porosité durant la fracturation par la méthode multi-échelles et par Dynamique Moléculaire pure. Dans le cas multi-échelles, le verre présente un comportement fragile s'exprimant par une vitesse de coalescence très rapide. Cette différence est issue du champ de déplacement appliqué aux bords de l'échantillon. Le champ de déplacement, dans la simulation en DM pure, est appliqué sur les couches d'atomes gelés proches de la zone de la fissure, tandis que dans la simulation multi-échelles, les déplacements appliqués sont plus éloignés de la fissure.

Pour comparer les deux cas, nous avons estimé la vitesse de déformation instantanée au bord de la zone atomique de l'échantillon multi-échelles du verre CJ1 sain (voir la **Figure VI.14**):

$$V_{def} = \frac{\epsilon(t_2) - \epsilon(t_1)}{t_2 - t_1}$$

Où  $\epsilon(t_2)$  et  $\epsilon(t_1)$  sont les déformations aux instants  $t_2$  et  $t_1$ .

Entre 4 et 22 picosecondes, la vitesse de déformation fluctue autour de sa valeur utilisée en DM pure ( $4 \cdot 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ ). À partir de 23 ps, la taille des cavités est suffisamment grande pour modifier le comportement de la zone atomique. La dégradation progressive de la section centrale par la croissance des cavités est à l'origine de l'accélération de la vitesse de déformation. Donc, la forme du champ de déplacement plus ou moins éloigné de la fissure joue un rôle important sur la vitesse de coalescence.



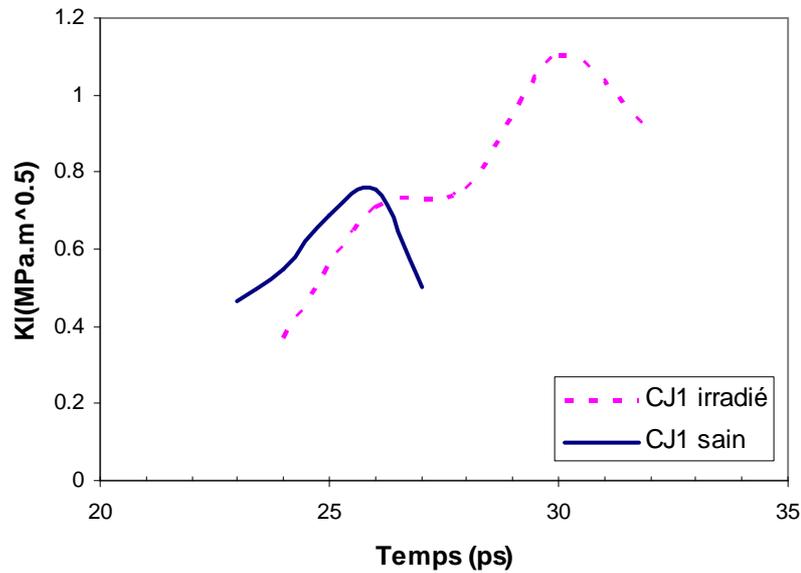
**Figure VI.14.** Comparaison de la vitesse de déformation du verre CJ1 sain au bord de la zone atomique par la méthode multi-échelles et par DM pure

D'autre part, la taille de la zone atomique pure est d'environ 50 Å dans le cas multi-échelles. Cette taille est moins large que celle dans le cas de DM pure (80 Å). Au cours de la fracturation, l'élargissement des cavités est limité par la zone de recouvrement et la plasticité reste confinée dans la zone atomique pure. C'est pourquoi les cavités qui sont davantage concentrées dans la section centrale conduisent systématiquement à une coalescence très rapide.

### 3.2.3 La ténacité

En utilisant la méthode  $G\theta$ , nous avons calculé la ténacité des verres CJ1 sain et irradié. Afin de comparer les deux approches (multi-échelles et DM pure), nous avons choisi une couronne de calcul identique. La différence entre les valeurs obtenues par les deux approches est faible (<10%). La ténacité dépend donc peu de la méthode utilisée. Sous irradiation, l'augmentation de la ténacité (47%) a été également confirmée.

Au cours de la fracturation, la force au bord de l'échantillon est connue. On peut donc déterminer la valeur de la contrainte critique (maximale) conduisant à la rupture. La contrainte de rupture du verre irradié est plus grande que celle du verre sain (*Tableau VI.5*). D'autre part, nous avons obtenu un résultat contraire si on calcule la contrainte maximale sur la zone atomique par la formule du viriel. La contrainte maximale dans la zone atomique du verre irradié est moins grande que celle du verre sain. Ce résultat est similaire avec le cas de la fracturation en Dynamique Moléculaire pure. Donc la valeur de la contrainte maximale dépend de la zone considérée. Dans la zone atomique, cette grandeur est affectée par la concentration de la contrainte autour de la fissure. L'utilisation de l'approche multi-échelles permet d'obtenir une valeur de la contrainte critique plus conforme à sa définition dans la théorie de la mécanique linéaire de la rupture.



*Figure VI.15. Évolution du facteur d'intensité de contrainte du verre CJ1 sain et irradié durant la fracturation par la méthode multi-échelles*

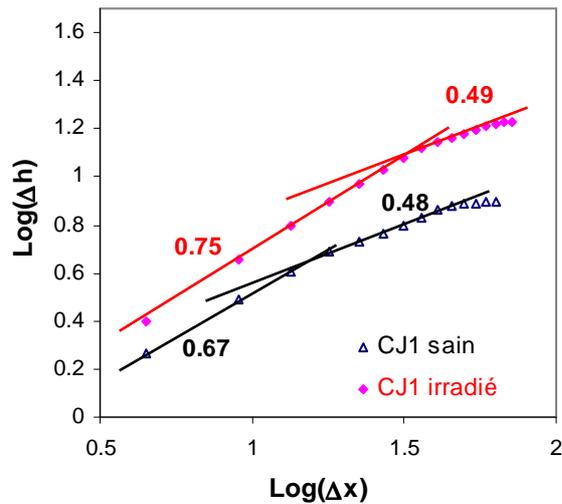
	CJ1 sain	CJ1 irradié
Ténacité		
- Multi-échelles	$K_{IC} = 0.75 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 1.10 \text{ MPa.m}^{1/2}$
- DM pur	$K_{IC} = 0.83 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 1.05 \text{ MPa.m}^{1/2}$
Contrainte maximale		
- Bords de l'échantillon	$\sigma_{\max} = 8.94 \text{ GPa}$	$\sigma_{\max} = 11.59 \text{ GPa}$
- La zone atomique	$\sigma_{\max} = 9.59 \text{ GPa}$	$\sigma_{\max} = 6.38 \text{ GPa}$

*Tableau VI.5. Ténacité et contrainte de rupture des verres CJ1 sain et irradié*

### 3.2.4 La rugosité

Sur la surface de rupture des verres CJ1 sain et irradié, deux régimes de rugosité ont été détectés : une grande valeur proche de 0.7 et une petite valeur proche de 0.5. Sous irradiation, on retrouve l'augmentation de la rugosité.

En comparant avec les valeurs de rugosité obtenues par Dynamique Moléculaire pure, les rugosités dans le cas multi-échelles sont inférieures. La taille de la zone atomique pure dans la simulation multi-échelles est plus petite que celle de DM pure, c'est pourquoi la plupart des cavités sont concentrées autour de la section centrale. La surface de rupture est donc systématiquement moins rugueuse dans le cas multi-échelles.



*Figure VI.16. Rugosité de la surface de rupture des verres CJ1 sain et irradié après fracturation par la méthode multi-échelles*

	CJ1 sain	CJ1 irradié
Grande valeur		
- Multi-échelles	0.67	0.75
- DM pure	0.71	0.75
Petite valeur		
- Multi-échelles	0.48	0.49
- DM pure	0.61	0.64

*Tableau VI.6. Rugosité de la surface de rupture des verres CJ1 sain et irradié par la méthode multi-échelles et par DM pure*

### 3.3 Conclusion

L'effet d'irradiation sur la fracturation du verre CJ1 par la méthode multi-échelles est similaire avec celui obtenu par Dynamique Moléculaire pure : retard du seuil de coalescence et de décohésion, augmentation de la ténacité et de la rugosité.

En utilisant la méthode multi-échelles, le verre a été fracturé avec une condition de chargement éloigné de la fissure. Cette condition se rapproche de la condition expérimentale. C'est un des avantages de cette approche. Dans la simulation multi-échelles, le verre devient plus fragile. La plasticité davantage confinée dans la zone proche de la fissure (les autres régions éloignées de la fissure restent élastiques) est à l'origine de cette fragilité. La visualisation de la fracturation du verre par l'approche multi-échelles permet de se rapprocher de l'image traditionnelle d'un verre fragile telle que vue par l'expérience en réduisant le volume relatif des phénomènes plastiques à la proximité immédiate de l'encoche initiale.

## 4 Références

- 
- [1] G.J. Wagner, W.K. Liu, *Journal of Computational Physics* 190 (2003) 249.
  - [2] T. Belytschko, S. Xiao, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 193 (2004) 1645.
  - [3] G. Anciaux, PhD thesis, *Simulation multi-échelles des solides par une approche couplée dynamique moléculaire/éléments finis. De la modélisation à la simulation haute performance*, Université de Bordeaux 1, 2007.
  - [4] S. Zhang, R. Khare, Q. Lu, T. Belytschko, *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 70 (2007) 913.
  - [5] R. Gracie, T. Belytschko, *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 78 (2009) 354.
  - [6] G. Anciaux, J.F. Molinari, *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 83 (2010) 1255
  - [7] LibMultiScale, <http://libmultiscale.gforge.inria.fr/>
  - [8] C. Geuzaine, J.-F. Remacle, *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 79 (2009) 1309.



# Conclusion



Ce travail de thèse s'est attaché à comprendre les mécanismes de fracturation dans des verres nucléaires simplifiés sain et irradié. Du fait de l'impossibilité de simuler un verre nucléaire complexe, riche de plus de trente de constituants, des verres ternaires à base de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  sont choisis. Ces verres simplifiés restent intéressants à étudier car de nombreuses études ont montré des analogies entre le comportement de ces verres, en particulier le verre ternaire appelé CJ1, et celui du verre nucléaire complexe R7T7.

La première étape a consisté à développer des potentiels empiriques pour modéliser précisément les propriétés structurales et mécaniques des systèmes sodo-borosilicatés. L'environnement des atomes de bore est complexe à modéliser du fait de l'existence de deux entités locales  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ . D'autre part, les concentrations relatives de ces deux types d'entités évoluent de façon non linéaire avec la composition du verre. Il n'a donc pas été possible avec un seul jeu de paramètres de modéliser l'évolution des propriétés structurales et mécaniques des verres  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  sur une large gamme de composition. Une dépendance des charges avec la composition vitreuse a du être introduite pour pallier ce problème. Le modèle final modélise correctement l'évolution non-linéaire de la coordinence du bore sur une large gamme de composition et les propriétés mécaniques (densité, modules d'élasticité) sont proches des valeurs expérimentales. La dépendance des champs de force avec la composition des verres a une réalité physique, car les charges moyennes des ions évoluent quand leur environnement moyen change. Les potentiels empiriques proposés ici reproduisent cette réalité.

De grands échantillons de verre ont été simulés pour tester l'effet de taille. On n'observe aucune modification majeure de la structure lorsque le nombre d'atomes varie de 10 000 à 100 000.

Des systèmes de 100 000 atomes ont été utilisés pour simuler la fracturation des verres. Une démarche classique identique à celle utilisée précédemment par L. Van Brutzel et C. Rountree est appliquée. Elle consiste à imposer une traction sur les surfaces de l'échantillon pour provoquer sa rupture. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour analyser les mécanismes de fracturation. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la taille et de la concentration des pores, aux contraintes et aux déformations, aux bris des liaisons définis sur la base d'un critère géométrique, à la taille de la process zone. Sur le plan macroscopique, des valeurs de la ténacité et des exposants de rugosité sur les surfaces de fracture ont été acquises.

Une fois les méthodes d'analyse mises en place, un processus de fracturation du verre CJ1 sain a été simulé. Le mécanisme de fracturation passe par la nucléation, la croissance, puis la coalescence des cavités. La courbe contrainte-déformation est divisée en quatre phases : la phase élastique, la phase plastique, la phase de coalescence et la phase de décohésion. Ici on considère que le verre est élastique si, sur la base des fonctions de distribution radiale, la majorité des liaisons présentent un allongement, les liaisons rompues représentant une faible part du total. Dans la phase élastique, la nucléation des cavités est prédominante, tandis que la croissance des cavités joue un rôle important dans la phase plastique. La nucléation des cavités, provient d'une part de l'élargissement des anneaux (des anneaux de taille 6, 7, 8, puis 9 se forment au cours de la fracturation), et d'autre part de la déformation des clusters d'atomes de sodium modificateurs.

Les fonctions de distribution radiale nous renseignent sur le comportement de chaque type de liaison ( $\text{Si-O}$ ,  $^{[3]}\text{B-O}$ ,  $^{[4]}\text{B-O}$ ,  $\text{Na-O}$ ) sous la déformation. Le décalage des pics vers des

distances plus grandes montre un allongement des liaisons Si-O et  $^{14}\text{B-O}$  dans la phase élastique, suivi d'une stabilisation dans la phase plastique. Ensuite les pics retournent vers leurs positions initiales dans la phase de décohésion. Un allongement est caractéristique d'un comportement élastique pour les liaisons Si-O ou  $^{14}\text{B-O}$ . Au contraire, les pics  $^{13}\text{B-O}$  et Na-ONP se stabilisent sous la déformation. Ces liaisons présentent donc un caractère plus plastique.

On observe une évolution de la process zone durant la fracturation. L'existence d'une zone plastique au front de la fissure a été confirmée. Au cours de la fracturation, l'énergie est dissipée sous deux formes : l'énergie consommée par les ruptures des liaisons, et l'énergie consommée par les phénomènes plastiques dans la process zone et autour des cavités.

À l'échelle nanométrique, les cavités affectent le comportement mécanique de l'échantillon. Lorsque leur taille est suffisamment grande, elles aident à relâcher les contraintes dans leur voisinage. C'est pourquoi l'avancée du front de fissure est limitée par la présence des cavités. Pour le calcul de la ténacité, la méthode  $G\theta$  a ainsi été mise en place pour mesurer le taux d'énergie relâchée et par suite la ténacité des verres.

L'existence d'un régime auto-affine pour la rugosité des surfaces de rupture a été montrée. Les valeurs de la rugosité ainsi déterminées ont été comparées à l'expérience.

L'effet de composition sur la fracturation a été abordé en traitant le cas des verres SBN12 et SBN55. Dans les verres SBN12 et SBN55, la plupart des liaisons formateur-oxygène (F-O) brisées se produit dans les zones riches en bore, au contraire du verre CJ1 dont la structure présente un mélange plus grand des espèces  $\text{SiO}_4$  et  $\text{BO}_4$ . La concentration en atomes de sodium modificateurs influence le bris des liaisons F-O. Plus les atomes de sodium modificateurs sont nombreux, et moins les liaisons F-O sont brisées. Cela provient du mécanisme de nucléation des cavités. Dans un verre de faible concentration en Na modificateur (SBN12), la nucléation provient majoritairement de l'élargissement des anneaux par le bris des liaisons F-O. En revanche, dans le verre SBN55, les clusters d'atomes de sodium se déforment plus facilement que les anneaux. Les cavités naissent dans ces régions enrichies en sodium, ce qui limite le bris des liaisons F-O. La vitesse de nucléation et de croissance des cavités augmente avec la concentration en Na modificateur. Concernant la phase plastique, une corrélation entre la concentration en atomes de bore tri-coordonnés apparaît. Les liaisons  $^{13}\text{B-O}$  en particulier, donnent à la structure vitreuse des degrés de liberté supplémentaires qui facilitent les phénomènes plastiques.

La ténacité est associée à la partie de l'énergie élastique perdue lors de la déformation et du bris des liaisons (elles-mêmes fonction du nombre de Na modificateurs) et de l'énergie plastique dissipée (fonction du nombre de bore tri-coordonnés). La ténacité diminue quand la concentration en atomes de sodium modificateurs augmente ou quand la concentration en atomes de bore tri-coordonnés diminue. Cette corrélation se vérifie pour les trois verres SBN55, CJ1, SBN12.

Devant la difficulté à simuler un verre irradié de grande taille par la méthode des cascades de déplacements, une approche fondée sur l'analogie entre l'effet de trempe et l'effet d'irradiation a été utilisée. Cette approche permet de simuler qualitativement l'effet de l'irradiation en utilisant un schéma de traitement thermique accéléré. La structure du verre pseudo-irradié obtenu par cette approche a servi pour la simulation de la fracturation. Il convient de garder à l'esprit que l'effet de trempe utilisé pour modéliser les effets d'irradiation ne reproduit pas exactement les conséquences des cascades de déplacements. En particulier, la formation possible de régions différentes dans les traces des cascades de déplacements n'est

pas autorisée par cette méthode. Nous avons étudié ici l'influence de la mise en désordre du verre sur les processus de fracturation, mais il est possible que les effets structuraux particuliers des processus balistiques aient d'autres conséquences inaccessibles par notre approche.

Les effets d'irradiation sur la fracturation des verres pseudo-irradiés ont été analysés. Les effets dépendent de la composition du verre. Pour un verre dont la densité et la coordinence du bore évoluent peu (SBN12), la diminution du module élastique est moindre et la modification de la phase plastique est négligeable. Au final, on observe une diminution de la ténacité sous la pseudo irradiation essentiellement due au changement de l'élasticité. Dans les verres CJ1 et SBN55, la concentration en atomes de bore tri-coordonnés augmente fortement sous l'effet de la pseudo irradiation, ce qui explique la croissance de leur plasticité. La coalescence est plus lente, conduisant à un retard du seuil de décohésion. Malgré la diminution de l'élasticité, l'évolution de leur plasticité induit une augmentation de la ténacité.

Concernant la rugosité, deux valeurs de rugosité ont été détectées : une valeur d'environ 0.7-0.8 à petite échelle et une valeur d'environ 0.6-0.7 à plus grande échelle. La valeur à petite échelle correspond aux régions inter-cavités et celle à grande échelle correspond aux régions intra-cavités. Les régions inter-cavités sont créées par la coalescence des cavités. La distribution des cavités affecte donc la rugosité à petite échelle. Une distribution plus concentrée des cavités abaisse la valeur de la rugosité (CJ1). D'autre part, on retrouve une corrélation entre la rugosité des régions intra-cavités et la taille moyenne des cavités.

Pour tester l'effet de taille sur la fracturation, de grands échantillons d'un million d'atomes ont été fracturés. Pour une même vitesse de déformation, un grand échantillon présente un comportement plus plastique. L'existence de plusieurs sites plastiques locaux permet de ralentir la croissance et la coalescence des cavités pour conduire à un retard de la décohésion.

Les résultats de la simulation pour le verre CJ1 ont été validés par la mesure de la ténacité avant et après irradiation. Une augmentation de la ténacité du verre irradié confirme les résultats obtenus par la simulation. D'autre part, deux surfaces de rupture des verres CJ1 et SBN12 sains ont été analysées par AFM pour déterminer leurs rugosités. Les valeurs sont très proches de celles de la simulation.

Une seconde approche multi échelles a été utilisée pour étudier la fracturation. Cette approche couple les Éléments Finis et la Dynamique Moléculaire classique. Une phase de test a permis de montrer l'efficacité de la méthode pour un matériau amorphe (verre de silice). Les taux de réflexion d'une onde mécanique aux interfaces de la zone de recouvrement entre les parties continue et atomistique restent faibles. Ensuite, la fracturation par la méthode multi-échelles sur des verres CJ1 sain et irradié a donné des résultats similaires à ceux obtenus par Dynamique Moléculaire pure. Néanmoins, il est apparu une concentration plus importante des cavités dans la section atomistiques centrale, ce qui influence la fracturation des verres (les verres deviennent plus fragiles). La rugosité de la surface de rupture est également modifiée (la rugosité diminue).

### **Perspectives**

Des observations préliminaires ont été faites concernant la diffusion des espèces. Dans le verre CJ1 pseudo irradié, on observe une diffusion notable des atomes de sodium par rapport aux autres types d'atomes. En revanche, dans le verre SBN55 ce phénomène n'a pas été observé. L'origine de cette différence, sans doute liée à la concentration en atomes de sodium modificateurs, n'est pas encore bien comprise. Il est possible que la diffusion des atomes de

sodium dépende du champ de contrainte locale. Ce point pourra être éclairci dans les études à venir.

Suite à la simulation multi-échelles des verres, plusieurs voies de développements ultérieurs sont possibles : simulation d'un système multi-fissuré avec plusieurs zones atomiques plongées dans un milieu continu, introduction d'une loi de plasticité plus fine entre les parties atomique et continue, etc. Cette méthode encore à l'état embryonnaire offre de nombreuses possibilités de développements futurs pour aller progressivement vers la modélisation à l'échelle macroscopique de la fracturation des colis de verres.

# Annexe



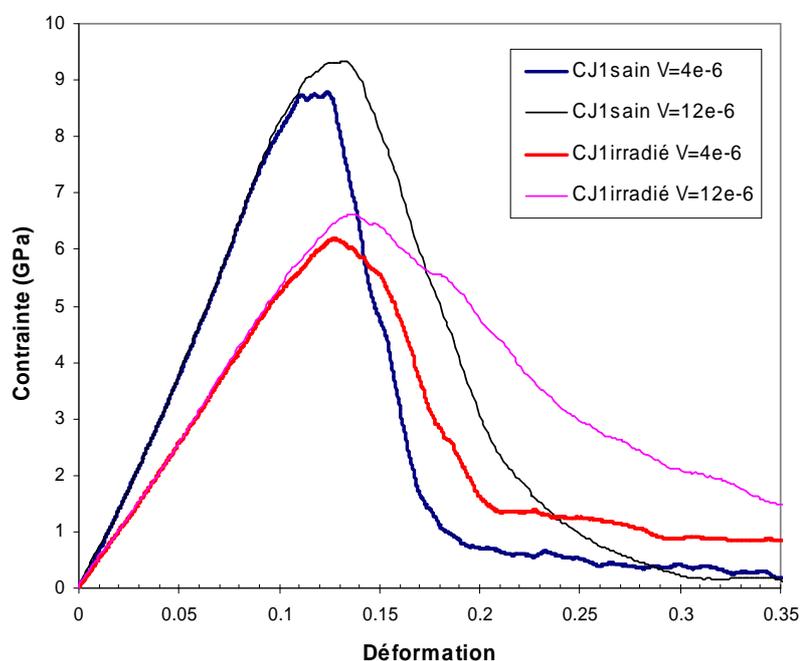
# 1 Influence de la vitesse de déformation sur la fracturation par Dynamique Moléculaire

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur la fracturation, nous avons comparé le processus de fracturation des verres CJ1 sain et irradié à deux vitesses de déformation :  $4 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$  et  $12 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ .

## 1.1 Comportement mécanique

Sur la **Figure A.1**, on observe une modification des courbes contrainte-déformation des verres CJ1 sain et irradié lorsque la vitesse de déformation évolue. Dans la phase élastique, les deux courbes coïncident. Le module d'Young augmente légèrement avec la vitesse de déformation (+3%). La phase élastique dépend peu de la vitesse de traction. Une croissance de la limite élastique avec la vitesse de déformation est observée dans les verres sain et irradié.

Lorsque la vitesse de déformation augmente, les durées de la phase plastique et de la phase de coalescence s'allongent. Ce qui traduit une forte dépendance du comportement plastique avec la vitesse de déformation. Le verre devient plus plastique, et on observe un retard du seuil de décohesion pour la vitesse de  $12 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ .



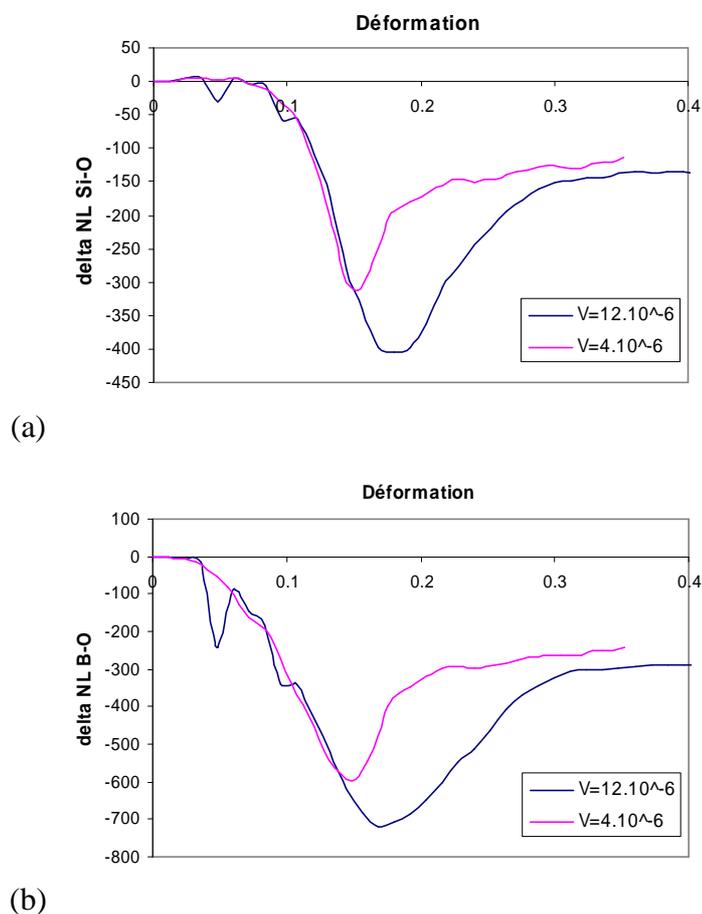
**Figure A.1** : Courbe contrainte-déformation des verres CJ1 sain et irradié en fonction de la vitesse de déformation

	$V=4\times 10^{-6}$ 1/fs	$V=12\times 10^{-6}$ 1/fs
Limite élastique		
- CJ1 sain	$R_e = 7.87$ GPa	$R_e = 8.27$ GPa
- CJ1 irradié	$R_e = 5.49$ GPa	$R_e = 5.75$ GPa
Module d'Young		
- CJ1 sain	$E = 74.05$ GPa	$E = 76.65$ GPa
- CJ1 irradié	$E = 51.63$ GPa	$E = 53.28$ GPa
Plateau plastique		
- CJ1 sain	$\epsilon = 9.6-13.6\%$ ( $\Delta\epsilon=4\%$ )	$\epsilon = 10-16.2\%$ ( $\Delta\epsilon=6.2\%$ )
- CJ1 irradié	$\epsilon = 10.8-16\%$ ( $\Delta\epsilon=5.2\%$ )	$\epsilon = 11-18\%$ ( $\Delta\epsilon=7\%$ )
Phase de coalescence		
- CJ1 sain	$\epsilon = 13.6-16.8\%$ ( $\Delta\epsilon=3.2\%$ )	$\epsilon = 16.2-21\%$ ( $\Delta\epsilon=4.8\%$ )
- CJ1 irradié	$\epsilon = 16-20.8\%$ ( $\Delta\epsilon=4.8\%$ )	$\epsilon = 18-26.4\%$ ( $\Delta\epsilon=8.4\%$ )
Seuil de décohesion		
- CJ1 sain	$\epsilon = 16.8\%$	$\epsilon = 21\%$
- CJ1 irradié	$\epsilon = 20.8\%$	$\epsilon = 26.4\%$

**Tableau A.1** : Comparaison du comportement mécanique des verres CJ1 sain et irradié en fonction de la vitesse de déformation

## 1.2 Évolution du nombre de liaisons

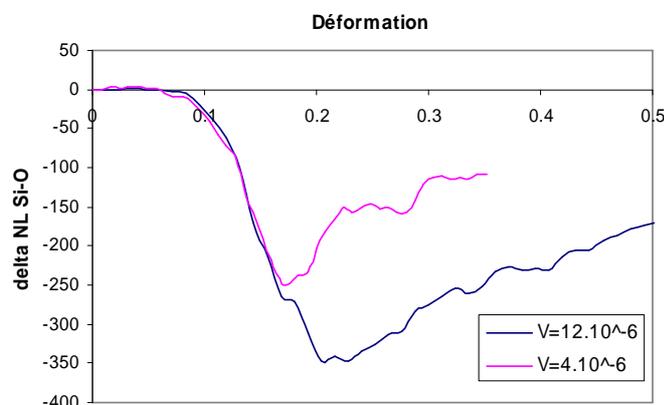
Dans le verre sain, certaines différences ont été observées dans la phase élastique sur l'évolution du nombre des liaisons Si-O et B-O, puis les courbes redeviennent similaires dans la phase plastique jusqu'à 14% de déformation (**Figure A.2**). Cette déformation correspond au seuil de coalescence pour la vitesse de  $4\times 10^{-6}$ . Les courbes évoluent d'une manière différente dans la phase de reformation des liaisons car les seuils de coalescence sont différents. La vitesse de reformation des liaisons est plus grande pour le verre déformé à faible vitesse, ce qui signifie une coalescence plus rapide. Après la décohesion, la vitesse de reformation des liaisons ralentit et la structure du verre et le nombre des liaisons se stabilise. Ce palier apparaît à partir de 30% de déformation et de 22% de déformation respectivement pour les vitesses de traction rapide et lente.



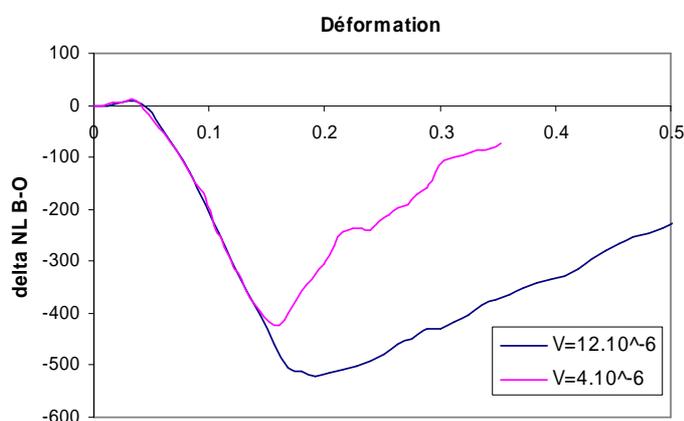
**Figure A.2 :** Évolution du nombre des liaisons (a) Si-O, (b) B-O dans le verre CJI sain en fonction de la vitesse de déformation

Dans le verre irradié (**Figure A.3**), le nombre des liaisons évolue d'une manière similaire dans les phases élastique et plastique. Une faible vitesse de reformation des liaisons est observée dans le cas de la fracturation rapide, et aucun palier de stabilisation n'apparaît clairement après la décohésion.

Dans les verres sain et irradié, l'effet de la vitesse de déformation est similaire : aucune différence majeure n'est observée sur la vitesse de bris de liaisons, mais la vitesse de reformation des liaisons ralentit dans la phase de coalescence si le verre est fracturé plus rapidement.



(a)

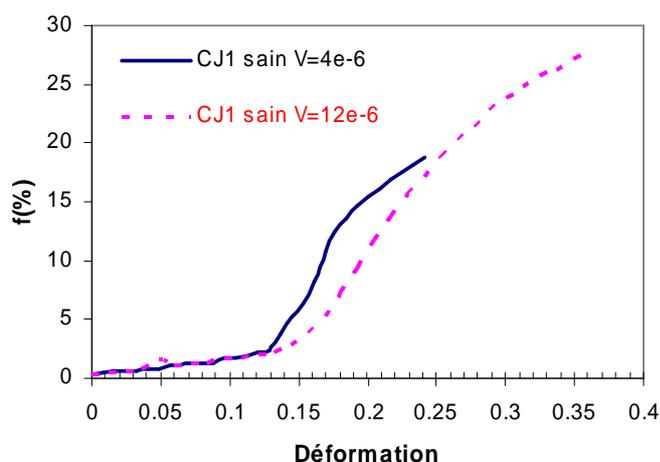


(b)

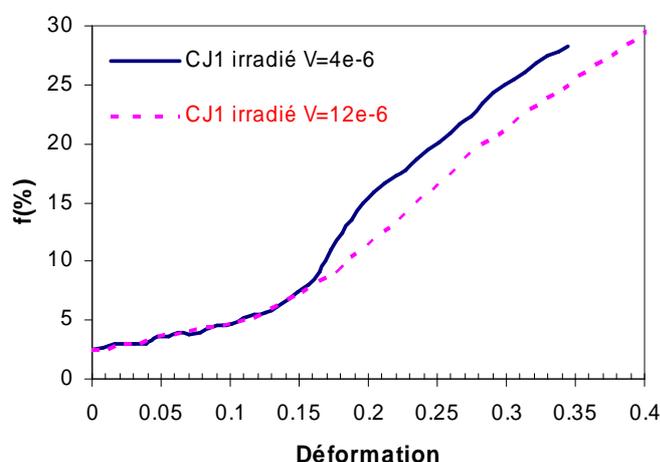
**Figure A.3** : Évolution du nombre des liaisons (a) Si-O, (b) B-O dans le verre CJ1 irradié en fonction de la vitesse de déformation

### 1.3 Évolution de la porosité

Concernant la porosité, on observe une même vitesse de nucléation des cavités lorsque la vitesse de déformation évolue dans les verres sain et irradié. La nucléation des cavités ne dépend pas de la vitesse de fracturation. D'autre part, une coalescence plus lente et un retard de la décohésion ont été observés sur le verre fracturé à grande vitesse. Cela provient de la plus grande plasticité de ce verre.



(a)



(b)

**Figure A.4 :** Évolution de la porosité des verres CJ1 (a) sain, (b) irradié en fonction de la vitesse de déformation

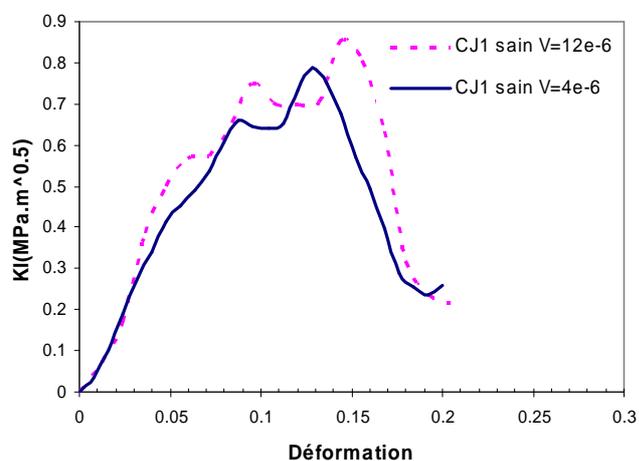
## 1.4 La ténacité

Sur la **Figure A.5**, on trouve que l'évolution du facteur d'intensité de contrainte évolue d'une manière similaire pour les deux vitesses de déformation. En raison du retard de la coalescence, le maximum est décalé. D'autre part, le facteur d'intensité de contrainte diminue lentement après le maximum dans le verre irradié fracturé à grande vitesse. Cela est dû à une phase de décohésion lente jusqu'à la rupture totale.

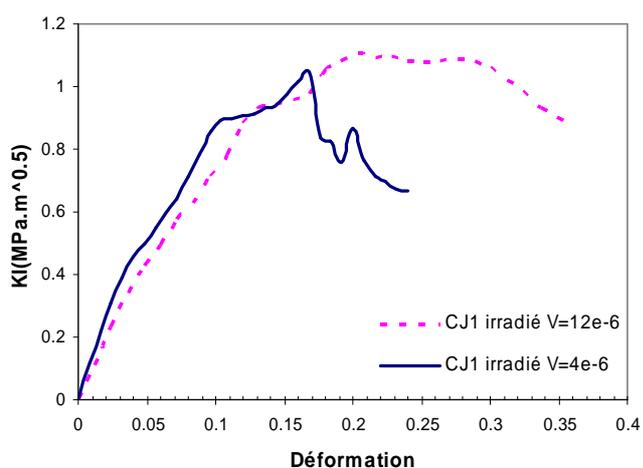
La ténacité du verre CJ1 sain fracturé à grande vitesse vaut  $0.95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Elle augmente donc avec la vitesse de déformation ( $K_{IC} = 0.83 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  à faible vitesse). Un phénomène similaire est observé sur le verre irradié. Sa ténacité ( $1.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) pour une fracturation rapide est supérieure à celle correspondant à une fracturation lente ( $1.05 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). L'évolution de la ténacité suivant la vitesse de déformation est entre 8 et 14%. L'augmentation de la ténacité sous irradiation est confirmée dans le cas de la fracturation rapide.

	$V = 4 \times 10^{-6} \text{ 1/fs}$	$V = 12 \times 10^{-6} \text{ 1/fs}$	Evolution
Verre CJ1 sain :			
- Valeur instantanée	$K_{IC} = 0.83 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 0.95 \text{ MPa.m}^{1/2}$	14 %
- Valeur moyenne temporelle	$K_{IC} = 0.79 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 0.85 \text{ MPa.m}^{1/2}$	8 %
Verre CJ1 sain :			
- Valeur instantanée	$K_{IC} = 1.05 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 1.12 \text{ MPa.m}^{1/2}$	7 %
- Valeur moyenne temporelle	$K_{IC} = 1.04 \text{ MPa.m}^{1/2}$	$K_{IC} = 1.11 \text{ MPa.m}^{1/2}$	7 %

**Tableau A.2 :** Ténacité des verres CJ1 sain et irradié en fonction de la vitesse de déformation



(a)

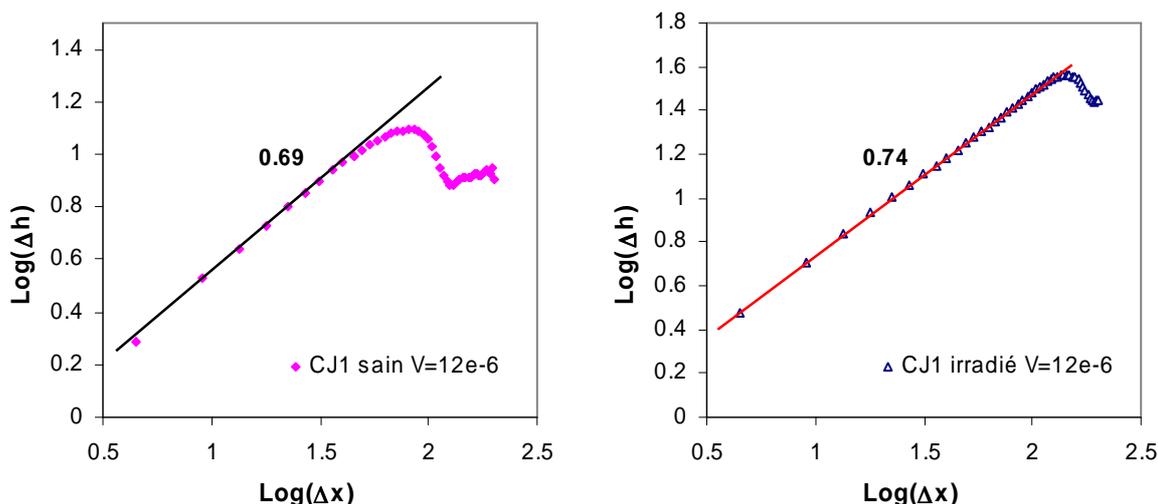


(b)

**Figure A.5 :** Évolution du facteur d'intensité de contrainte (valeur moyenne temporelle) des verres CJ1 sain et irradié en fonction de la vitesse de déformation

## 1.5 La rugosité

Sur la courbe de rugosité du verre fracturé à grande vitesse, on n'observe plus les deux régimes de rugosité. Pour comparer l'effet de la vitesse de traction sur la rugosité, nous avons utilisé la pente moyennée tout le long de la partie de la courbe de rugosité correspondant aux deux régimes. Ces valeurs valent 0.63 (CJ1 sain), et 0.69 (CJ1 irradié) pour une vitesse de traction de  $4 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ . La rugosité augmente donc avec la vitesse de déformation.



*Figure A.6 : Rugosité des verres CJ1 sain et irradié pour une vitesse de déformation de  $12 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$  ( $\Delta x$  et  $\Delta h$  en Å)*

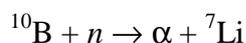
L'effet de la vitesse de déformation présente des similarités avec l'effet d'irradiation : augmentation de la plasticité, retard de la coalescence, croissance de la ténacité et de la rugosité. La relation entre plasticité, rugosité et ténacité est confirmée.

## 2 Mesure de la ténacité des verres sains et irradiés

### 2.1 Irradiation du verre

Le verre CJ1 a été irradié par la réaction de capture des neutrons thermiques sur les atomes de  $^{10}\text{B}$ . L'oxyde de bore naturel contient déjà une proportion suffisante de  $^{10}\text{B}$  (19.9% de  $^{10}\text{B}$  et 80.1% de  $^{11}\text{B}$ ). L'échantillon du verre, un disque de 5 mm de diamètre et 0.5 mm d'épaisseur, est disposé dans le réacteur ORISIS (CEA Saclay) pour l'irradiation. La procédure d'irradiation est présentée dans la thèse de T. Fares [1].

Sous l'action des neutrons thermiques, le  $^{10}\text{B}$  se scinde en un noyau de recul  $^7\text{Li}$  et une particule  $\alpha$  :

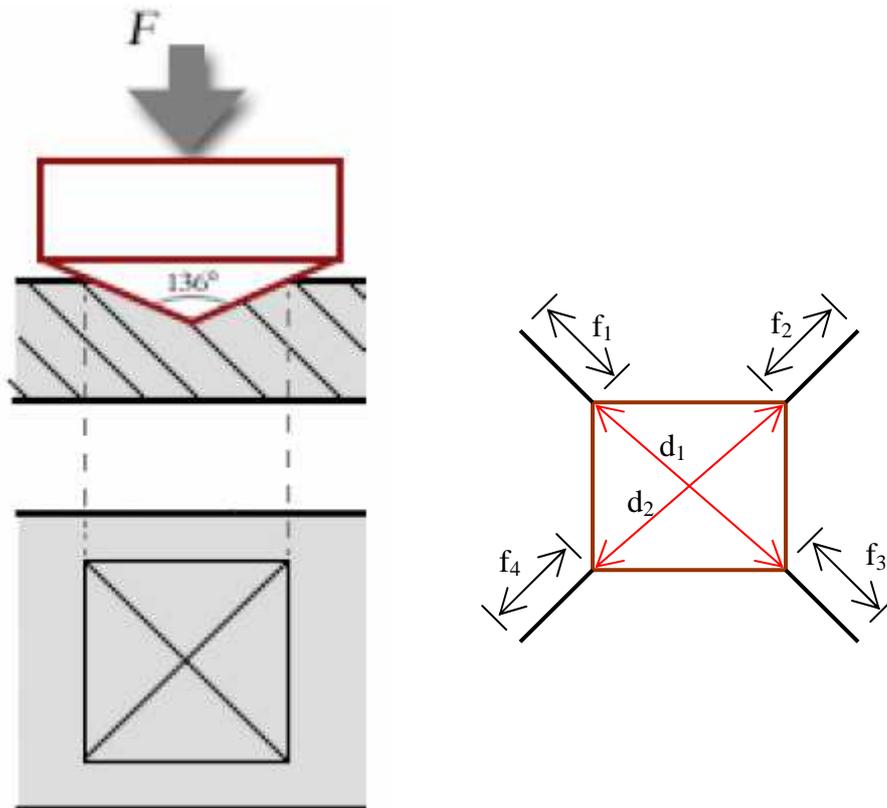


À l'aide du code SRIM, l'énergie balistique associée à l'irradiation a été calculée, connaissant les caractéristiques énergétiques des différentes particules. Cette énergie est exprimée en

déplacement par atome (dpa). Elle vaut 2.38dpa soit une dose équivalente à  $6.11 \times 10^{19} \alpha/g$  pour un verre dopé au curium [1]. Pour cette dose, la densité, la dureté et le module d'Young des verres nucléaires ont atteint les seuils de saturation (voir le chapitre I). Ce verre a été utilisé pour mesurer l'évolution de la ténacité sous irradiation.

## 2.2 Démarche expérimentale et résultats

Afin de mesurer la ténacité du verre, l'indentation Vickers a été utilisée avec différentes valeurs de charges entre 10 et 400 g. L'empreinte de l'indentation Vickers a une forme carrée comme le montre la **Figure A.7**. Pour chaque mesure, on peut déterminer les diagonales de l'empreinte ( $d_1, d_2$ ) et la longueur des fissures ( $f_1, f_2, f_3, f_4$ ).



*Figure A.7 : Indentation Vickers*

Initialement, la face polie de l'échantillon a été observée par microscopie pour vérifier son état avant la réalisation des mesures. Ensuite, plusieurs essais d'indentation Vickers ont été faits sur différentes zones de la surface. Les diagonales de l'empreinte et les longueurs des fissures ont été mesurées au microscope optique. Connaissant la charge appliquée et les longueurs des diagonales de l'empreinte, la micro dureté  $H$  a été déterminée à l'aide de la formule :

$$H = \frac{1.854F}{d^2}$$

Où  $F$  est la force appliquée,  $d$  est la diagonale moyenne de l'empreinte,  $d = (d_1 + d_2)/2$

Sur le verre CJ1 sain, les fissures au coin de l’empreinte apparaissent pour des valeurs de charge entre 75 et 200 g. D’autre part, dans le verre CJ1 irradié, aucune fissure n’a été détectée pour des charges inférieures à 150 g. C’est pourquoi on ne considère que les charges entre 200 et 400 g.

La ténacité a été déterminée par la mesure des longueurs de fissure [2] (voir la **Figure A.7**):

$$K_{IC} = 0,057 H \sqrt{a} \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \left( \frac{c}{a} \right)^{-3/2}$$

Où  $a$  est la demie longueur de la diagonale moyenne ( $a = d/2$ ),  $E$  est le module d’Young et  $c$  est la longueur moyenne de la fissure :

$$c = \text{moyenne}(f_1, f_2, f_3, f_4) + d/2$$

Charge (g)	Nombre moyen de fissure	H (MPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
75	1.3	7189	0.78
100	3.1	7112	0.76
150	3.8	7501	0.74
200	4.0	7292	0.75

**Tableau A.3** : Micro-dureté et ténacité du verre CJ1 sain en fonction de la charge

Charge (g)	Nombre moyen de fissure	H (MPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
200	1.2	4284	1.01
300	2.2	4394	0.85
400	2.4	4406	0.90

**Tableau A.4** : Micro-dureté et ténacité du verre CJ1 irradié en fonction de la charge

Les tableaux ci-dessus représentent le nombre moyen de fissures, la micro-dureté et la ténacité des verres CJ1 sain et irradié. On trouve que la dureté et la ténacité dépendent peu de la valeur de la charge. La valeur finale a été moyennée sur l’ensemble des essais (une vingtaine).

	CJ1 sain	CJ1 irradié	Évolution
Dureté (MPa)	7188 ± 573	4358 ± 79	- 39 %
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	0.76 ± 0.06	0.88 ± 0.06	+ 16 %

**Tableau A.5** : Évolution de la dureté et de la ténacité sous irradiation du verre CJ1

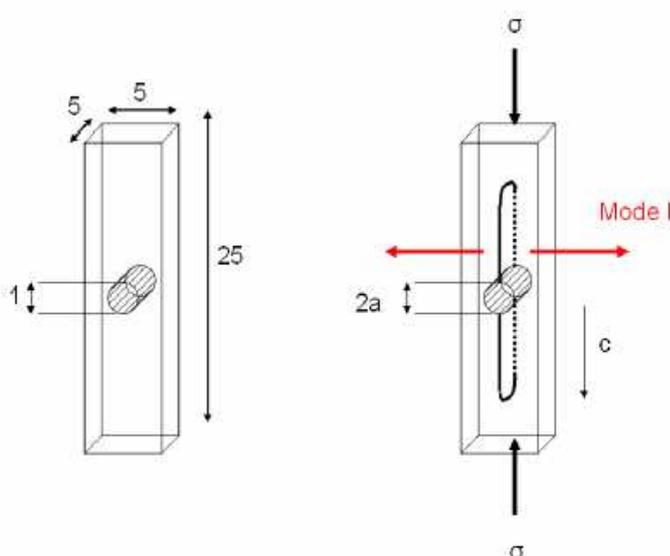
Sous une charge de 200 g, le nombre moyen de fissure vaut 4.0 dans le verre sain et 1.2 dans le verre irradié. Donc avec une même force appliquée, la probabilité de fissuration du verre

irradié est plus faible que celle du verre sain. La ténacité du verre irradié est donc systématiquement supérieure à celle du verre sain. D'autre part, la dureté diminue sous irradiation (voir le **Tableau A.5**). L'évolution de la dureté et de la ténacité sous irradiation du verre CJ1 est similaire à celle du verre complexe R7T7 [3, 4, 5].

### 3 Mesure de la rugosité

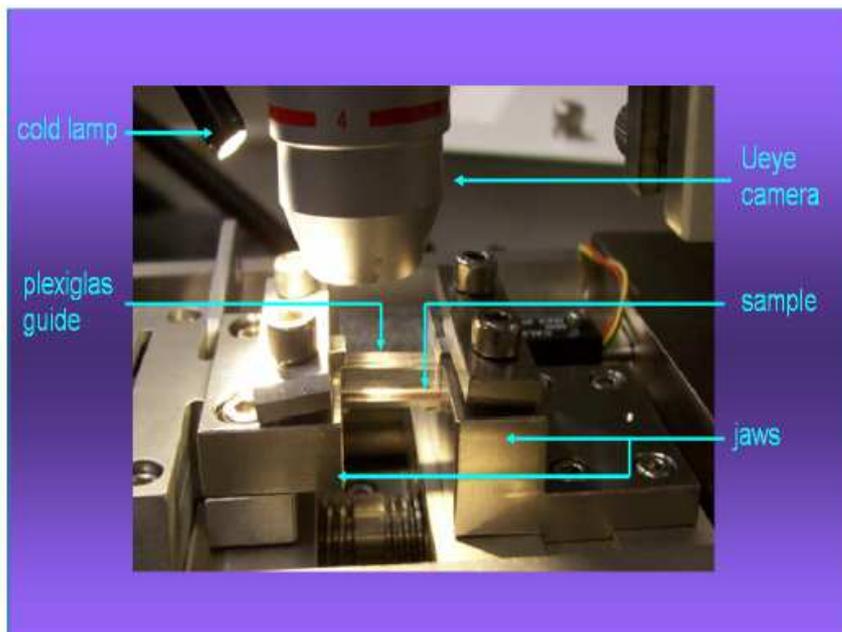
#### 3.1 Démarche expérimentale

Afin de mesurer la rugosité, on a utilisé les échantillons de type DCDC (Double Cleavage Drilled Compression). Les dimensions de l'échantillon sont de  $25 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  avec un trou central de diamètre 1 mm (voir la **Figure A.8**).



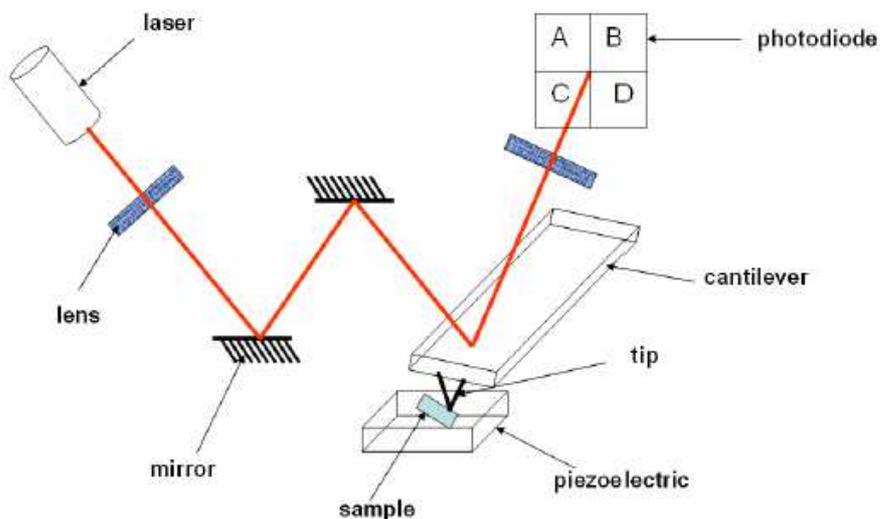
**Figure A.8** : Échantillon de type DCDC

Sous l'effet de la compression, la rupture de l'échantillon se passe en mode I. Au cours de la compression, la vitesse de déplacement des deux mâchoires a été contrôlée et la force appliquée sur l'échantillon a été mesurée. On a estimé la position du front de fissure à l'aide d'une caméra numérique (**Figure A.9**). La vitesse de propagation de la fissure est de l'ordre de  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ m/s}$ .



*Figure A.9 : Fracturation d'un échantillon de type DCDC*

Après la rupture de l'échantillon, la surface de rupture a été analysée en utilisant la Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode contact, c'est-à-dire que le bout ('tip' sur la **Figure A.10**) est directement en contact avec la surface de rupture. Dans ce mode, la force appliquée sur la surface est maintenue constante.



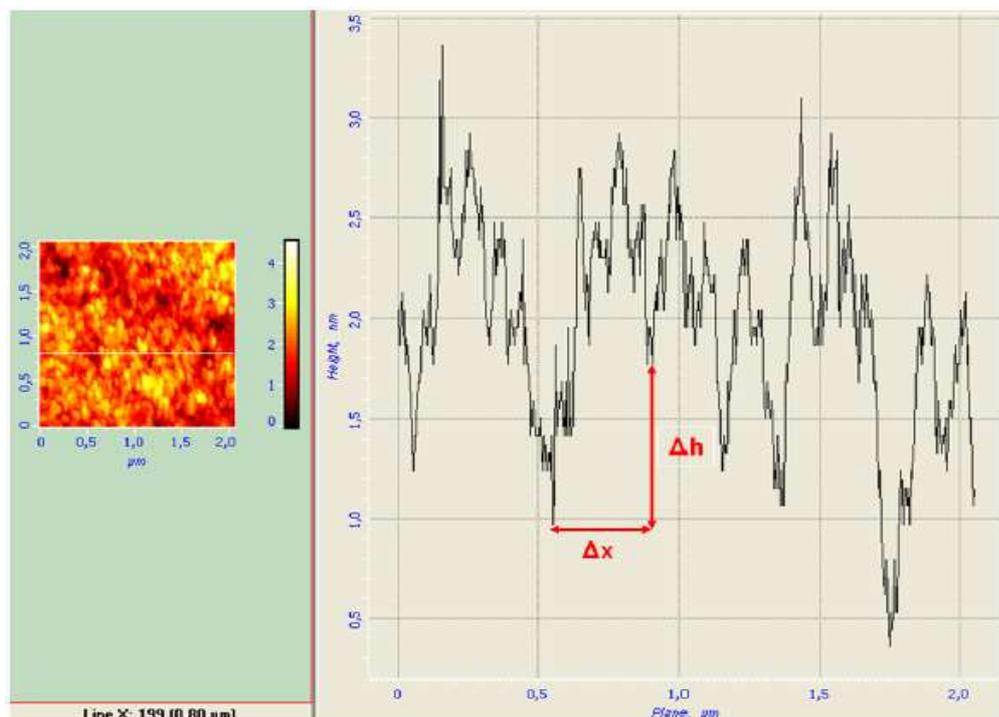
*Figure A.10 : Principe de la Microscopie à Force Atomique*

### 3.2 Résultats

L'AFM a permis d'obtenir le profil de la surface de rupture (**Figure A.11**). Le coefficient de rugosité de ce profil est déterminé à l'aide de la méthode de corrélation des hauteurs suivant laquelle la différence d' hauteur  $\Delta h$  entre 2 points quelconque est fonction de la distance  $\Delta x$  [6]:

$$\sqrt{\langle [h(x + \Delta x) - h(x)]^2 \rangle_x} \propto \Delta x^\zeta$$

Les signes < et > signifient qu'une moyenne est faite le long de l'axe x.

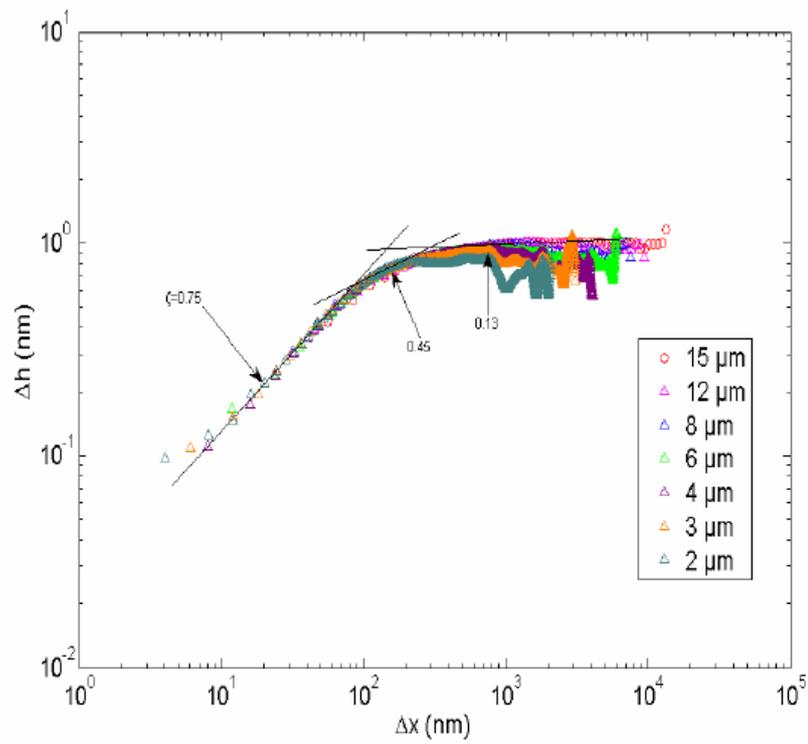


*Figure A.11 : Un profil extrait par une ligne sur la surface de rupture*

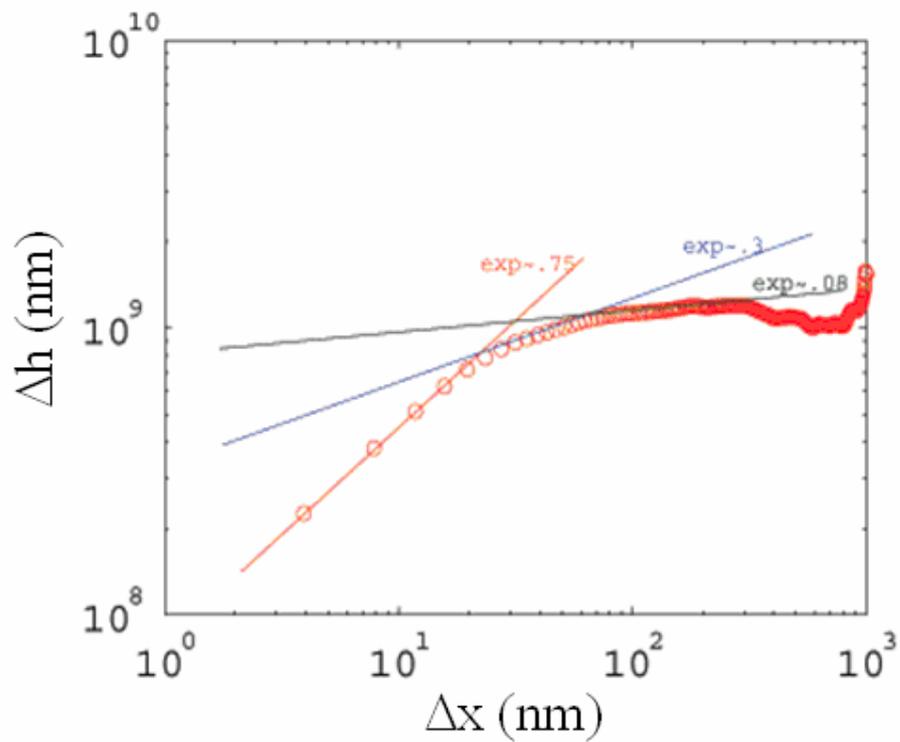
La **Figure A.12** représente  $\log(\Delta h)$  en fonction de  $\log(\Delta x)$  d'un profil de la surface de rupture du verre CJ1 suivant la direction parallèle du front de fissure. Les valeurs de rugosité suivant la direction de propagation de la fissure et parallèlement au front de fissure ont été déterminées (**Tableau A.6**).

	Direction de propagation de fissure	Direction parallèle du front de fissure
CJ1	$\zeta_x = 0.75$	$\zeta_y = 0.65$
SBN12	$\zeta_x = 0.75$	$\zeta_y = 0.69$

*Tableau A.6 : Rugosités de la surface de rupture des verres CJ1 et SBN12*



(a) Verre CJ1



(b) Verre SBN12

**Figure A.12** : Détermination de la rugosité sur la surface de rupture des verres suivant la direction parallèle du front de fissure

## 4 Références

---

- [1] T. Fares, Comportement de l'hélium dans les verres nucléaires de type R7T7, PhD thesis, Université Montpellier II, 2011.
- [2] H. Matzke, Alpha self-irradiation of waste glasses : state of the knowledge, Université d'été CEA Varlhô (1997).
- [3] S. Peugot, J.N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, J.M. Bart, Journal of Nuclear Materials 354 (2006) 1.
- [4] Y. Inagaki, H. Furuya, Y. Ono, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, S. Muraoka, Materials Research Society Symposium Proceedings 294 (1993) 191.
- [5] W.J. Weber, H. Matzke, European Applied Research Report 7 (1987) 1221.
- [6] E. Bouchaud, G. Lapasset, J. Planès, Europhysics Letters 13 (1990) 73.

# Liste de publications

## Articles:

L-H. Kieu, J-M. Delaye, L. Cormier, C. Stolz, Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems, **Journal of Non-Crystalline Solids** 357 (2011) 3313–3321

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Modeling Radiation Effects on the Fracture Process in Simplified Nuclear Glass, **Key Engineering Materials** 488-489 (2012) 154-157

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Simulation by classical molecular dynamics of the influence of radiation effects on the fracture behavior of simplified nuclear glasses, **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 2011 (submitted).

## Rapport technique:

L.-H. Kieu, J-M. Delaye, **Note technique DTCD/SECM/2010/15**, 2010.

## Communications:

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Simulation by classical molecular dynamics of the influence of radiation effects on the fracture behavior of simplified nuclear glasses (présentation orale), XXXV International Symposium “Scientific Basis for Nuclear Waste Management”, Buenos Aires, 2011.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Simulation by classical molecular dynamics of the radiation effects influence on the fracture behavior in silicate glasses (poster), **CECAM Workshop - MultiScale Modelling of Amorphous Materials: from Structure to Mechanical Properties**, Dublin, 2011.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Modeling Radiation Effects on the Fracture Process in Simplified Nuclear Glass (présentation orale), 10th International Conference on Fracture and Damage Mechanics (**FDM 10**), Dubrovnik, 2011.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Compréhension de l’origine de l’évolution sous irradiations de la ténacité des verres nucléaires (présentation orale), Journée Scientifique de Marcoule 2011 (**JSM 2011**), Marcoule, 2009.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Simulation of simplified nuclear glass fracture by Molecular Dynamics (présentation orale), 5th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (**FFAG 5**), Saint Malo, 2011.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Développement des potentiels empiriques pour les systèmes SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O (présentation orale), Simulation des Matériaux Désordonnés IV (**SiMaDes IV**), Paris, 2011.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Simulation des verres nucléaires simplifiés par Dynamique Moléculaire : de l’ajustement des potentiels à la fracturation (présentation orale), Journée de Simulation Numérique - 14e édition (**JSNUM 14**), Paris, 2010.

L-H.Kieu, J-M. Delaye, C. Stolz, Développement des potentiels pour les verres nucléaires (poster), Journée Scientifique de Marcoule 2009 (**JSM 2009**), Marcoule, 2009.





## **Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiations de la ténacité des verres nucléaires**

**Mots-clefs :** Fracturation, irradiation, ténacité, simulation atomistique, verres borosilicatés

### **Résumé :**

Dans l'industrie nucléaire, un verre borosilicaté complexe est utilisé pour confiner les produits de fission et les actinides mineurs. Sous irradiation, la structure et les propriétés mécaniques du verre évoluent. Dans cette étude, les simulations atomistiques et multi-échelles des trois verres borosilicatés simplifiés ont été lancées pour comprendre l'origine de l'évolution de leur comportement à la fracturation sous irradiation. Sous l'irradiation, l'élasticité diminue tandis que la plasticité augmente. La fracturation se produit suite à la formation et à la coalescence de cavités. Les modifications de structure sous l'irradiation conduisent à un retard de la coalescence et de la décohésion du verre irradié. Plusieurs phénomènes complexes se superposent pour expliquer ce comportement, notamment les modifications de la répartition des cavités, la mobilité des sodiums, et l'organisation des réseaux boratés et silicatés. Selon la nature du phénomène prépondérant, la ténacité peut augmenter ou diminuer sous irradiation.

## **Understanding the origin of the fracture toughness evolution of nuclear glasses under irradiation**

**Keyword:** Fracture, Irradiation, Fracture toughness, Atomistic simulation, borosilicate glass

### **Abstract:**

In the nuclear industry, complex borosilicate glasses are used for the confinement of fission products and long-life minor actinides. Under irradiations, the structure and the mechanical properties of these glasses evolve. In this work, atomistic and multi-scale simulations of three simplified borosilicate glasses were run to understand the origin of their fracture behavior change under irradiation. Under the radiation effects, elasticity decreases and plasticity increases. Fracture happens due to the formation and coalescence of nanocavities. The structural modifications under the radiation effects lead to a delay of the coalescence and of the irradiated glass rupture. Several phenomena overlay to explain this behavior, especially the cavities distribution modifications, the sodium mobility, and the borate and silicate entities organization in the glassy network. Depending on the nature of the more important mechanism, the fracture toughness can increase or decrease under radiation.